



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.04.71 (P. 147637)

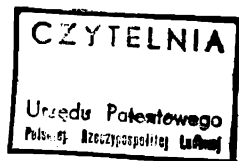
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30. 09. 1977

MKP A01n 9/20

Int. Cl.² A01N 9/20



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka
(Japonia)

Środek do zwalczania mikroorganizmów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania mikroorganizmów, nie mający charakteru środka leczniczego, zawierający oprócz znanych nośników ewentualnie składników pomocniczych jako substancję czynną co najmniej jedną nową pochodną kwasu iminowęglowego o ogólnym wzorze 1, w którym Y i Z są jednakowe lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, Ar oznacza aromatyczny rodnik węglowodorowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub 1—3 niższymi rodnikami alkilowymi, albo rodnik pirydynowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub 1—3 niższymi rodnikami alkilowymi, R² oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony w łańcuchu grupą wodorotlenową lub alkoksykarbonylową albo też R² oznacza rodnik alkenylowy, lub alkinyłowy albo rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny może zawierać 1—4 atomów chlorowca, 1—4 niższych rodników alkilowych, grupę nitrową, lub grupę fenoksyłową podstawioną chlorowcem lub niższym rodnikiem alkilowym, a R³ oznacza rodnik alkilowy podstawiony w łańcuchu grupą wodorotlenową lub alkoksykarbonylową, albo R³ oznacza rodnik alkenylowy, lub alkinyłowy, albo rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny może zawierać 1—4 atomów chlorowca, 1—4 niższych rodników alkilowych, grupę nitrową lub niższy rodnik alkilenowy, przy czym jeżeli Ar oznacza niepodstawiony pierścień benzenowy, a R² i R³ oznaczają rodniki aralkilowe, wówczas pierścień

2

aromatyczny przynajmniej jednego z tych rodników aralkilowych zawiera podstawnik.

Związki o wzorze 1, w którym Y, Z, Ar, R² i R³ mają wyżej podane znaczenie, wytwarzają się przez reakcję estru kwasu tionokarbaminowego lub dwutionokarbaminowego o ogólnym wzorze 2, w którym Ar, R² i Y mają wyżej podane znaczenie, z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 3, w którym R³ ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca.

Inny sposób polega na tym, że dwuchlorek kwasu izocyjanowego o ogólnym wzorze 4, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z alkoholem lub merkaptidem o ogólnym wzorze 5, w którym R² i Y mają wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom metalu alkalicznego.

Związki o wzorze 1 wytwarzają się również w ten sposób, że chlorek kwasu iminowęglowego o ogólnym wzorze 6, w którym Ar i R² mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z alkoholem lub merkaptidem o ogólnym wzorze 7, w którym R³, Z i M mają wyżej podane znaczenie, albo sól kwasu iminodwutięwęglowego z metalem alkalicznym o ogólnym wzorze 8, w którym Ar i M mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 9, w którym R² i X mają wyżej podane znaczenie.

Niektóre pochodne kwasu iminowęglowego, iminomonotięwęglowego i iminodwutięwęglowego są znane, ale związki o wzorze ogólnym 1, w którym

3

Y, Z, A, R² i R³ mają wyżej podane znaczenie, są związkami nowymi i są skuteczne przeciwko wielu mikroorganizmom, np. powodującym schorzenia u roślin, takim, jak *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Pellicularia sasakii*, *Xanthomonas oryzae*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia fructigena*, *Botrytis cinerea*, *Alternaria mali*, *Sclerotinia mali*, *Erysiphe cichoracearum*, *Alternaria brassicae*, *Pythium debaryanum*, *Corynebacterium michiganense*, *Glomerella cingulata*, *Corticium rolfsii* i inne szkodniki roślin oraz mikroorganizmy szkodliwe dla magazynowanych produktów rolnych i organicznych produktów przemysłowych. Należy podkreślić, że wiele związków o wzorze 1 ma zdolność zwalczania kilku mikroorganizmów równocześnie, a przy tym związki te są w wyjątkowo niskim stopniu szkodliwe dla ssaków i ryb.

Pierwszy z wyżej podanych sposobów wytwarzania związków o wzorze 1 polega na tym, że do roztworu 1 mola estru o wzorze 2 w metanolu, etanolu, czterowodorofuranie, dioksanie, sulfotlenku dwumetylu lub dwumetyloformamidzie dodaje się 1–2 mole chlorowcozwiązku o wzorze 3 i 1–1,5 mola zasady, np. wodorotlenku metalu alkalicznego lub wodorotlenku metalu ziem alkalicznych, takiego jak wodorotlenek sodowy, potasowy lub wapniowy, albo alkoholany metalu alkalicznego, takiego, jak metanolan lub etanolan sodowy lub metanolan potasowy, w celu związania chlorowcowodoru powstającego w czasie reakcji. Można też prowadzić proces w ten sposób, że do roztworu chlorowcozwiązku dodaje się ester, a następnie zasadę. Reakcję prowadzi się mieszając w temperaturze 0–100°C w ciągu 1–4 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa się do nadmiaru wody i krystaliczny lub oleisty produkt oddziela w znany sposób, np. przez odsączanie lub przez ekstrakcję organicznym rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z wodą, takim jak benzen, toluen, octan etylu, eter itp.

Drugi z wyżej wymienionych sposobów polega na tym, że roztwór lub zawiesinę 2–3 mole alkoholu lub merkaptidu metalu alkalicznego o wzorze 5 w alkoholu, takim jak metanol lub etanol, albo w eterze, takim jak eter dwuetylowy, dioksan lub czterowodorofuran, albo w węglowodorze, takim, jak benzen, toluen, miesza się z 1 molem dwuchloru kwasu izocyjanowego o wzorze 6 i prowadzi reakcję w temperaturze -10° do -100°C. Ponieważ reakcja ta jest egzotermiczna, przeto zwykle stosuje się reagenty o temperaturze obniżonej, korzystnie wynoszącej -10°C do 40°C i utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze w ciągu 3–4 godzin, albo w temperaturze 40–100° w ciągu 1–2 godzin. Wytworzoną sól metalu alkalicznego odsącza się lub rozpuszcza w wodzie, rozdziela warstwy i warstwę organiczną ekstrahuje organicznym rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z wodą. Otrzymany produkt oczyszcza się przez destylację lub ponowną krystalizację.

Trzeci z podanych wyżej sposobów różni się od pierwszego tym, że na 1 mol chloru kwasu iminowęglowego o wzorze 6 stosuje się 1–1,5 mola alkoholu lub merkaptidu metalu alkalicznego o wzorze 7, dobierając reagenty tak, aby otrzymać związek o wzorze 1, w którym Y i Z lub R² i R³ są

4

jednakowe lub różne. Warunki reakcji i dalsze operacje są analogiczne do podanych przy omawianiu pierwszej odmiany.

Ostatni z wymienionych sposobów polega na tym, że 1 mol soli kwasu iminodwutlenowęglowego z metalem alkalicznym o wzorze 8 poddaje się reakcji z 2–3 molami chlorowcozwiązku o wzorze 9. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku takim, jak woda, alkohol, aceton, dwumetyloformamid, dioksan, czterowodorofuran lub ich mieszaniny. Oczywiście można stosować gotowy związek o wzorze 8, ale można też wytwarzać go w środowisku reakcji, stosując 1 mol odpowiedniej aminy, 1 mol dwusiarczku węgla i 2 mole wodorotlenku metalu alkalicznego. Jeżeli jako chlorowcozwiązek o wzorze 9 stosuje się chlorek o małej zdolności reakcyjnej, wówczas można reakcję prowadzić w obecności katalizatora, takiego, jak bromek sodowy lub potasowy, jodek sodowy lub potasowy, trójetyleaminy itp. Reakcję prowadzi się w temperaturze 0–100°C, a korzystnie w temperaturze 0–70°C, przy czym reakcja trwa zwykle 1–4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną wlewa się do wody, w celu rozpuszczenia powstałego halogenku metalu alkalicznego i krystaliczny lub oleisty produkt wyosabia przez odsączanie lub ekstrakcję.

Związki o wzorze 1 stosować można do zwalczania mikroorganizmów w postaci preparatów zawierających znane dodatki, mianowicie w postaci granulatów, proszków do opylania, proszków dających się zwilżać i koncentratów dających się emulgować. Jako nośniki lub rozcieńczalniki stosuje się znane substancje stałe lub ciekłe, takie jak talk, bentonit, glina, kaolin, ziemia okrzemkowa, wermikulit, benzen, alkohole, aceton, ksylene, dioksan, metylonaftalen, cykloheksanon itp., jak również substancje powierzchniowe czynne, zwilżające, emulgujące, a także substancje wiążące, takie jak alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany, etery glikolu polietylenowego, estry alkoholi wielowodorotlenowych, lignosulfoniany metali alkalicznych, sole metali alkalicznych kwasów alkilobenzenosulfonowych. Środki według wynalazku mogą też zawierać znane substancje grzybobójcze, owadobójcze, nicieniobójcze, chwastobójcze, jak również można je stosować razem z nawozami.

Wytwarzanie związków o wzorze 1 jest dokładniej wyjaśnione w niżej podanych przykładach, przy czym przykład I dotyczy pierwszego z podanych wyżej sposobów, przykłady II, III i IV dotyczą kolejno dalszych sposobów, a w tablicy 1 podano wzory i właściwości fizyczne innych związków, wytwarzanych w sposób analogiczny do opisanych w przykładach I–IV.

Przykład I. W roztworze 5,6 g (0,1 mola) wodorotlenku potasowego w 50 ml metanolu rozpuszcza się w temperaturze pokojowej 23,6 g (0,1 mol) N-3,4-dwuchlorofenylo-O-metylotionokarbaminianu i do otrzymanego roztworu wkrapla w temperaturze 10–20°C 16,1 g (0,1 mola) chloru p-chlorobenzylowego, po czym miesza się w ciągu 2 godzin. Mieszaninę poreakcyjną wlewa się do 300 ml wody i otrzymaną oleistą warstwę ekstrahuje octanem etylu i przemycza wodą. Wyciąg suszy się bezwodnym siarczanem sodowym i odparowuje rozpuszczalnik,

otrzymując 33,0 g oleistej substancji. Produkt ten miesza się w temperaturze pokojowej z 50 ml n-heksanu, przy czym tworzą się kryształy w postaci igieł. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 31,4 g N-3,4-dwuchlorofenylloimino-monotiowęglanu O-metylo-S-p-chlorobenzylu (podany w tablicy 1 pod nr 58). Wydajność reakcji wynosi 87% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do zawiesiny 30,8 g (0,22 mola) soli sodowej estru etylowego kwasu α -hydroksypropionowego w 300 ml bezwodnego eteru wkrapla się mieszając w temperaturze pokojowej 24,3 g (0,1 mola) dwuchlorku kwasu 2,5-dwuchlorofenylizocyjanowego. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym wlewa do 200 ml wody, w celu rozpuszczenia otrzymanego chlorku sodowego. Warstwę eterową przemycza się wodą, suszy siarczanem sodowym i oddestylowuje ester pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 32,9 g N-2,5-dwuchlorofenylloiminowęglanu 0,0'-dwo-(α -etoksykarbonyloetyl) (podany w tablicy 1 pod nr 63). Wydajność procesu wynosi 87% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do roztworu 0,12 mola soli sodowej 3,4-dwuchlorobenzylomerkaptydu w 200 ml metanolu wkrapla się mieszając w temperaturze 0–5°C w ciągu 1 godziny 21,2 g (0,1 mola) chlorku N-3-pirydyloiminowęglanu O-butylu i mieszaninę pozostawia w temperaturze pokojowej w ciągu

3 godzin. Następnie mieszaninę wlewa się do 650 ml wody i ekstrahuje 200 ml benzenu, wyciąg benzenowy przemycza się wodą, suszy bezwodnym siarczanem sodowym i odparowuje benzen pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 30,1 g N-3-pirydyloimino-monotiowęglanu O-butylu-8-3,4-dwuchlorobenzylu (podany w tablicy 1 pod nr 38) mającego konsystencję oleju.

Przykład IV. Do roztworu 11,2 g (0,2 mola) wodorotlenku potasowego w mieszaninie 60 ml etanolu i 20 ml wody dodaje się 9,4 g (0,1 mola) 3-aminopirydyny, po czym do otrzymanej mieszaniny dodaje się 7,6 g (0,1 mola) dwusiarczku węgla i miesza w temperaturze 10–20°C w ciągu 1,5 godziny. Następnie mieszaninę wlewa się do 200 ml wody i otrzymaną warstwę oleistą ekstrahuje octanem etylu. Wyciąg przemycza się wodą, suszy bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 35,5 g N-3-pirydyloiminodwutiowęglanu S,S'-dwo-2-chlorobenzylu (podany w tablicy pod nr 14). Wydajność procesu wynosi 85% wydajności teoretycznej.

W tablicy 1 podano związki wytwarzane sposobami analogicznymi do opisanych w przykładach I–IV. W tablicy tej podano również wyniki elementarnej analizy otrzymanych produktów, przy czym wartości podane w górnych wierszach są wartościami obliczonymi z odpowiedniego wzoru, a w wierszach dolnych podano wartości znalezione.

Tablica 1

Numer kolejny związku	Wzór związku	Właściwości fizyczne	Wyniki analizy elementarnej %					
			C	H	N	S	Cl	Br (F)
1	Wzór 10	$n_D^{19,5} = 1,6535$	54,42	4,25	9,07	20,76	11,48	—
			54,02	4,02	8,90	20,42	11,14	
2	Wzór 11	$n_D^{26} = 1,6380$	55,79	4,69	8,68	19,86	10,98	—
			55,52	4,71	8,63	19,63	11,18	
3	Wzór 12	$n_D^{24} = 1,6303$	55,45	5,28	8,62	19,73	10,91	—
			55,42	4,95	8,26	19,01	10,56	
4	Wzór 13	$n_D^{31} = 1,6200$	58,17	5,46	7,98	18,27	10,10	—
			57,96	5,46	7,84	17,97	9,92	
5	Wzór 14	$n_D^{20} = 1,6220$	58,17	5,46	7,98	18,27	10,10	—
			58,10	5,52	7,97	18,28	10,13	
6	Wzór 15	$n_D^{18} = 1,6237$	58,34	5,20	8,01	18,32	10,13	—
			58,30	5,19	8,21	18,20	10,09	
7	Wzór 16	$n_D^{21} = 1,6214$	58,18	5,47	7,98	18,27	10,10	—
			57,90	5,50	7,82	18,19	10,23	
8	Wzór 17	$n_D^{18} = 1,6161$	59,23	5,81	7,68	17,57	9,71	—
			59,45	5,96	7,69	17,32	9,69	
9	Wzór 18	$n_D^{20} = 1,6165$	59,23	5,81	7,68	17,57	9,71	—
			59,50	5,85	7,52	17,60	9,60	
10	Wzór 19	$n_D^{23} = 1,5200$	60,21	6,13	7,39	16,92	9,35	—
			60,10	6,05	7,47	16,32	9,25	
11	Wzór 20	$n_D^{21} = 1,6178$	60,21	6,13	7,39	16,92	9,35	—
			60,30	6,15	7,32	16,80	9,20	
12	Wzór 21	$n_D^{20} = 1,6223$	61,11	6,42	7,13	16,31	9,02	—
			61,35	6,50	7,15	16,20	8,93	
13	Wzór 22	$n_D^{20} = 1,5980$	61,96	6,70	6,88	15,75	8,71	—
			61,83	6,67	6,90	15,80	8,73	
14	Wzór 23	$n_D^{19} = 1,6504$	57,27	3,85	6,68	15,29	16,91	—
			56,99	3,73	6,67	15,31	17,0	
15	Wzór 24	$n_D^{21} = 1,6638$	52,93	3,34	6,17	14,13	23,43	—
			53,02	3,41	6,15	14,10	23,38	
16	Wzór 25	$n_D^{23} = 1,6461$	62,73	3,96	7,32	16,74	9,26	—
			62,54	3,85	7,40	16,55	9,38	

Numer kolejny związku	Wzór związku	Właściwości fizyczne	Wyniki analizy elementarnej %					
			C	H	N	S	Cl	Br (F)
17	Wzór 26	$n_D^{21} = 1,6402$	57,27 57,25	3,85 3,90	6,68 6,75	15,29 15,23	16,91 16,82	—
18	Wzór 27	$n_D^{18} = 1,6440$	57,27 57,30	3,85 3,85	6,68 6,67	15,29 15,30	16,91 16,93	—
19	Wzór 28	$n_D^{26} = 1,6509$	54,44 54,30	4,25 4,07	9,07 8,90	20,76 20,50	11,48 11,62	—
20	Wzór 29	$n_D^{24} = 1,6570$	54,43 54,54	4,25 4,30	9,07 8,97	20,76 21,05	11,48 11,76	—
21	Wzór 30	$n_D^{26} = 1,6556$	48,98 48,70	3,53 3,48	8,16 8,26	18,68 18,81	20,65 20,15	—
22	Wzór 31	$n_D^{26} = 1,6508$	48,98 48,90	3,53 3,52	8,16 8,50	18,68 18,72	20,65 19,01	—
23	Wzór 32	Temperatura topnienia 105-106°C	48,98 48,95	3,53 3,52	8,16 8,10	18,68 18,79	20,65 20,68	—
24	Wzór 33	Temperatura topnienia 76-77,5°C	52,64 52,50	4,11 4,08	13,16 13,17	20,07 20,10	—	—
25	Wzór 34	$n_D^{23} = 1,6396$	62,45 62,53	5,60 5,72	9,71 9,61	22,23 22,15	—	—
26	Wzór 35	$n_D^{23} = 1,6487$	61,29 61,30	5,15 5,23	10,21 10,10	23,37 23,29	—	—
27	Wzór 36	$n_D^{21} = 1,6300$	52,98 52,46	4,72 4,61	7,27 6,97	16,64 16,50	18,40 18,74	—
28	Wzór 37	$n_D^{23} = 1,6370$	51,74 51,66	4,35 4,32	7,55 7,61	17,27 17,32	19,09 19,14	—
29	Wzór 38	$n_D^{21} = 1,6448$	50,39 50,23	4,50 4,45	7,35 7,40	16,81 16,78	—	20,95 20,72
30	Wzór 39	$n_D^{20} = 1,6130$	59,96 60,05	5,36 5,32	8,74 8,66	20,01 20,00	—	(F) 5,93 5,80
31	Wzór 40	$n_D^{21} = 1,6213$	64,51 64,62	6,38 6,53	8,85 8,72	20,26 20,10	—	—
32	Wzór 41	$n_D^{21} = 1,6425$	55,30 55,20	4,94 4,83	12,10 12,32	18,45 18,38	—	—
33	Wzór 42	Temperatura topnienia 62-63,5°C	66,98 67,00	7,32 7,28	7,81 7,63	17,88 17,98	—	—
34	Wzór 43	$n_D^{23} = 1,6293$	55,45 55,43	5,28 5,30	8,62 8,61	19,73 19,67	10,91 10,83	—
35	Wzór 44	$n_D^{18} = 1,6209$	54,12 54,25	5,06 5,04	7,02 7,10	16,05 16,02	17,75 17,72	—
36	Wzór 45	$n_D^{26} = 1,6020$	58,71 58,50	4,94 4,93	9,13 9,10	10,45 10,63	11,55 11,55	—
37	Wzór 46	Temperatura topnienia 91,5-93°C	59,89 60,08	5,35 5,48	8,73 8,67	9,99 9,95	11,05 11,01	—
38	Wzór 47	$n_D^{20} = 1,5962$	61,15 60,97	5,45 5,41	8,39 8,24	9,60 9,68	10,62 10,55	—
39	Wzór 48	$n_D^{23} = 1,6610$	44,51 44,60	2,94 2,98	7,42 7,41	16,97 16,83	28,15 28,11	—
40	Wzór 49	Temperatura topnienia 55-57,5°C	54,43 54,59	4,25 4,08	9,07 8,78	20,76 20,37	11,48 11,72	—
41	Wzór 50	$n_D^{21} = 1,6244$	52,98 52,92	4,72 4,70	7,27 7,39	16,64 16,52	18,40 18,45	—
42	Wzór 51	$n_D^{21} = 1,6250$	52,98 52,80	4,72 4,72	7,27 7,14	16,64 16,44	18,40 13,37	—
43	Wzór 52	Temperatura topnienia 65-67°C	54,43 54,01	4,25 4,22	9,07 9,16	20,76 20,38	11,48 11,21	—
44	Wzór 53	Temperatura topnienia 92-93,5°C	48,98 49,34	3,53 3,61	8,16 8,02	18,68 18,48	20,65 20,22	—
45	Wzór 54	$n_D^{23} = 1,6740$	48,98 48,73	3,53 3,46	8,16 8,09	18,68 18,55	20,65 20,88	—
46	Wzór 55	$n_D^{23} = 1,6724$	48,98 48,96	3,53 3,51	8,16 8,06	18,68 18,29	20,65 19,75	—
47	Wzór 56	$n_D^{24} = 1,6428$	64,51 64,41	6,38 6,24	8,85 8,73	20,26 19,98	—	—
48	Wzór 57	$n_D^{24} = 1,6555$	64,92 65,28	5,78 5,94	8,91 8,55	20,39 19,98	—	—
49	Wzór 58	$n_D^{26} = 1,6465$	55,79 56,04	4,69 4,81	8,68 9,10	19,86 19,70	10,98 10,41	—

Numer kolejny związku	Wzór związku	Właściwości fizyczne	Wyniki analizy elementarnej w %					
			C	H	N	S	Cl	Br (F)
50	Wzór 59	$n_D^{27} = 1,6080$	61,74 61,38	4,85 4,70	4,80 4,75	10,99 11,02	12,15 12,18	—
51	Wzór 60	temperatura topnienia 79-80,5°C	50,44 50,21	3,99 4,00	3,46 3,48	7,92 7,86	26,28 26,19	—
52	Wzór 61	temperatura topnienia 83,5-84,5°C	47,82 48,11	3,22 3,30	3,72 3,79	17,02 16,93	28,23 27,98	—
53	Wzór 62	temperatura topnienia 52-54,5°C	47,82 48,23	3,22 3,25	3,72 3,58	17,02 17,76	28,23 27,89	—
54	Wzór 63	$n_D^{26} = 1,6472$	43,81 44,00	2,70 2,81	3,41 3,45	15,59 15,98	34,49 34,63	—
55	Wzór 64	temperatura topnienia 94,5-96,5°C	43,81 43,53	2,70 2,62	3,41 3,66	15,59 15,40	34,49 34,23	—
56	Wzór 65	temperatura topnienia 70,5-71,5°C	43,81 43,68	2,70 2,73	3,41 3,31	15,59 15,68	34,49 34,17	—
57	Wzór 66	$n_D^{20} = 1,6103$	49,95 49,62	3,36 3,49	3,88 3,98	8,89 8,90	29,49 29,25	—
58	Wzór 67	temperatura topnienia 43,5-45°C	49,95 49,80	3,36 3,35	3,88 3,92	8,89 9,10	29,49 29,14	—
59	Wzór 68	$n_D^{20} = 1,6103$	49,95 49,32	3,36 3,49	3,88 3,98	8,89 8,90	29,49 29,25	—
60	Wzór 69	temperatura topnienia 43-44,5°C	55,20 55,03	5,49 5,32	5,85 5,87	13,40 13,63	— —	—
61	Wzór 70	$n_D^{19,3} = 1,5777$	48,26 47,94	4,43 4,30	5,12 5,21	11,71 11,86	12,95 13,08	—
62	Wzór 71	temperatura topnienia 43,5-45°C	49,95 49,80	3,36 3,35	3,88 3,92	8,89 9,10	29,49 29,14	—
63	Wzór 72	$n_D^{21} = 1,5071$	47,13 46,87	5,55 5,43	3,66 3,59	—	18,55 19,02	—
64	Wzór 73	temperatura topnienia 62-64°C	47,81 47,41	3,22 3,27	3,72 3,89	17,03 16,88	28,22 27,93	—
65	Wzór 74	$n_D^{22} = 1,6311$	60,77 60,60	5,41 5,17	4,19 4,00	19,08 18,93	10,55 10,82	—
66	Wzór 75	$n_D^{22} = 1,6440$	60,77 60,65	5,41 5,42	4,19 4,16	19,08 19,01	10,55 10,19	—
67	Wzór 76	$n_D^{20,5} = 1,6084$	53,50 53,90	5,61 5,60	5,20 5,13	23,81 23,17	—	—
68	Wzór 77	$n_D^{26} = 1,6039$	60,71 60,25	6,37 6,29	5,90 5,99	27,02 26,84	—	—
69	Wzór 78	$n_D^{20} = 1,6109$	62,60 62,48	6,07 6,03	5,62 5,56	25,71 26,13	—	—
70	Wzór 79	$n_D^{20,5} = 1,6297$	59,70 59,53	5,02 5,11	4,35 4,43	19,92 19,85	11,01 11,53	—
71	Wzór 80	$n_D^{22} = 1,5690$	57,46 57,36	7,41 7,11	4,47 4,05	20,46 19,98	—	—
72	Wzór 81	$n_D^{26} = 1,6343$	45,87 45,58	4,62 4,53	5,35 5,40	24,50 25,01	13,54 13,48	—
73	Wzór 82	$n_D^{26,5} = 1,6252$	45,87 45,39	4,62 4,60	5,35 5,20	24,50 24,33	13,54 12,98	—
74	Wzór 83	$n_D^{21} = 1,6219$	39,19 39,13	3,96 3,92	4,57 4,53	20,94 20,89	—	26,09 26,38
75	Wzór 84	$n_D^{25,5} = 1,6070$	56,42 56,41	6,72 6,68	5,49 5,40	25,10 24,92	—	—
76	Wzór 85	$n_D^{20} = 1,6073$	56,42 56,38	6,72 6,70	5,49 5,26	25,10 25,23	—	—
77	Wzór 86	$n_D^{24,5} = 1,5971$	56,42 56,43	6,72 6,78	5,49 5,37	25,10 25,08	—	—
78	Wzór 87	$n_D^{25,5} = 1,6127$	56,42 56,71	6,72 6,81	5,49 5,39	25,10 24,83	—	—
79	Wzór 88	$n_D^{21} = 1,5703$	59,31 59,20	7,48 7,39	4,94 4,86	22,62 23,03	—	—
80	Wzór 89	$n_D^{21} = 1,5703$	59,31 59,30	7,48 7,45	4,94 4,91	22,62 22,86	—	—
81	Wzór 90	$n_D^{25,5} = 1,6004$	56,42 56,16	6,72 6,67	5,49 5,38	25,10 25,97	—	—
82	Wzór 91	$n_D^{24} = 1,5882$	59,31 58,99	7,48 7,32	4,94 4,86	22,62 23,03	—	—
83	Wzór 92	$n_D^{24} = 1,6100$	65,40 65,31	6,72 6,70	8,48 8,51	19,40 19,50	—	—

Numer kolejny związku	Wzór związku	Właściwości fizyczne	Wyniki analizy elementarnej w %					
			C	H	N	S	Cl	Br (F)
84	Wzór 93	$n_D^{24} = 1,6173$	66,22 66,31	7,03 7,10	8,13 8,15	18,61 18,53	—	—
85	Wzór 94	$n_D^{26,5} = 1,5969$	67,68 67,87	7,59 7,49	7,52 7,59	17,21 19,31	—	—
86	Wzór 95	$n_D^{22} = 1,5887$	67,68 67,61	7,59 7,57	7,52 7,59	17,21 17,30	—	—
87	Wzór 96	$n_D^{25} = 1,5969$	67,88 67,68	7,59 7,63	7,52 7,44	17,21 17,15	—	—
88	Wzór 97	temperatura topnienia 89,5-90,5°C	67,68 67,75	7,59 7,49	7,52 7,50	17,21 17,18	—	—
89	Wzór 98	$n_D^{23} = 1,5896$	68,39 68,21	7,84 7,69	7,25 7,35	16,58 16,62	—	—
90	Wzór 99	$n_D^{21} = 1,5944$	68,33 68,41	7,84 7,90	7,25 7,15	16,58 16,50	—	—
91	Wzór 100	$n_D^{25} = 1,5830$	68,94 68,79	8,07 7,97	6,99 6,68	16,00 16,51	—	—
92	Wzór 101	$n_D^{31} = 1,5855$	68,94 68,85	8,07 8,13	6,89 6,72	16,00 15,89	—	—
93	Wzór 102	$n_D^{25} = 1,5816$	69,50 69,45	8,28 8,18	6,76 6,73	15,46 15,53	—	—
94	Wzór 103	temperatura topnienia 77-78°C	69,46 69,55	7,38 7,42	8,53 8,39	9,76 9,01	—	—
95	Wzór 104	$n_D^{25} = 1,5670$	70,12 70,08	7,67 7,65	8,18 8,23	9,36 9,33	—	—
96	Wzór 105	temperatura topnienia 50,5-52°C	70,12 70,11	7,67 7,65	8,18 8,23	9,36 9,30	—	—
97	Wzór 106	temperatura topnienia 50-51°C	70,73 70,69	7,93 7,86	7,86 7,92	8,99 9,01	—	—
98	Wzór 107	$n_D^{26} = 1,5490$	70,73 70,56	7,93 7,86	7,86 7,90	8,99 9,03	—	—
99	Wzór 108	$n_D^{25} = 1,5560$	70,73 70,63	7,93 7,96	7,86 7,81	8,99 9,10	—	—
100	Wzór 109	temperatura topnienia 49,5-50,5°C	71,30 71,31	8,18 8,20	7,56 7,40	8,65 8,53	—	—
101	Wzór 110	$n_D^{25} = 1,5526$	71,30 71,21	8,18 8,15	7,56 7,48	8,65 8,78	—	—
102	Wzór 111	$n_D^{31} = 1,5541$	71,30 71,23	8,18 8,17	7,56 7,55	8,65 8,69	—	—
103	Wzór 112	$n_D^{26} = 1,5480$	71,30 71,41	8,18 8,25	7,56 7,60	8,65 8,45	—	—
104	Wzór 113	$n_D^{25} = 1,5418$	72,75 72,50	8,81 8,73	7,79 7,68	7,77 7,81	—	—
105	Wzór 114	$n_D^{26} = 1,6200$	64,51 64,48	6,38 6,37	8,85 8,61	20,26 20,13	—	—
106	Wzór 115	$n_D^{25,5} = 1,6141$	65,40 65,31	6,72 6,71	8,48 8,45	19,40 19,61	—	—
107	Wzór 116	$n_D^{25,5} = 1,5700$	68,94 68,83	8,07 8,01	6,99 6,73	16,00 15,91	—	—
108	Wzór 117	$n_D^{23} = 1,6162$	71,83 71,79	6,97 6,88	6,45 6,53	14,75 14,80	—	—
109	Wzór 118	temperatura topnienia 77-80°C	72,67 72,18	7,42 7,35	6,05 6,10	13,86 13,71	—	—
110	Wzór 119	$n_D^{22} = 1,5788$	60,97 60,63	5,73 5,71	8,37 8,31	9,57 9,55	10,59 10,70	—
111	Wzór 120	temperatura topnienia 52-53°C	60,97 61,07	5,73 5,81	8,37 8,29	9,57 9,53	10,59 10,61	—
112	Wzór 121	temperatura topnienia 64,5-65,5°C	53,82 53,90	5,06 5,10	7,30 7,41	8,45 8,31	—	21,06 20,92
113	Wzór 122	$n_D^{22} = 1,6370$	51,64 51,58	4,85 4,90	7,09 7,01	16,22 16,10	—	20,21 20,38
114	Wzór 123	$n_D^{21} = 1,5740$	64,82 64,75	7,63 7,55	6,05 6,01	13,84 13,92	7,65 7,51	—
115	Wzór 124	$n_D^{22} = 1,5701$	66,01 66,10	8,02 8,15	5,70 5,63	13,05 13,12	7,22 7,13	—
116	Wzór 125	$n_D^{23} = 1,5610$	67,07 67,23	8,36 8,44	5,40 5,39	12,35 12,38	6,83 6,71	—
117	Wzór 126	$n_D^{23} = 1,5560$	68,02 68,11	8,67 8,59	5,12 5,30	11,71 11,62	6,48 6,53	—

13

Wynalazek jest dokładniej określony w następujących przykładach:

Przykład V. W celu określenia skuteczności związków o wzorze 1 przy zwalczaniu grzyba zarazy ryżowej (*Pyricularia oryzae*), rośliny ryżu odmiany Waseasachi w stadium 3 liści, rosące w doniczkach o średnicy 9 cm, opryskuje się wodnym roztworem badanego związku, stosując po 7 ml roztworu na doniczkę i następnego dnia zaraża zawieszoną zarodników grzyba. Po upływie 4 dni oblicza się miejsca wykazujące schodzenia i ustala w procentach zdolność danego związku do zapobiegania rozwojowi grzyba. Wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Badany związek (numer z tablicy 1)	Stężenie bada- nego związku w częściach na 1 milion	Zdolność zapo- biegania w procentach
62	500	68,9
1	500	74,5
81	500	96,8
59	500	73,5
63	500	83,4
67	500	69,5
70	500	80,6
71	500	82,7
72	500	96,5
74	500	98,2
75	500	90,3
76	500	97,6
80	500	83,7
81	500	96,5
3	500	95,2
19	500	98,4
20	500	94,1
21	500	93,6
22	500	91,5
23	500	95,2
25	500	97,3
26	500	99,1
36	500	99,2
49	500	98,6
55	500	97,4
57	500	97,4
Znany związek o wzorze 127	500	12,4
Znany związek o wzorze 128	500	19,5
Znany związek o wzorze 129	500	23,4
Bez zraszania	—	0

Zdolność zapobiegania wyrażoną w procentach oblicza się ze wzoru:

$$\text{zdolność zapobiegania w procentach} = \frac{\text{liczba plam na powierzchni nie traktowanej} - \text{liczba plam na powierzchni traktowanej}}{\text{liczba plam na powierzchni nie traktowanej}} \times 100$$

Przykład VI. W celu określenia zdolności środków według wynalazku do zwalczania grzyba *Pellicularia filamentosa*, doniczki o średnicy 9 cm napienia się ziemią z pola i powierzchnię posypuje 10 ml ziemi zarażonej tym grzybem. Następnie ziemię zrasza się roztworem badanego związku zawierającym 500 części tego związku na 1 milion

14

części roztworu, stosując na każdą doniczkę 15 ml roztworu. Po upływie 2 godzin w każdej z doniczek zasiewa się 10 nasion ogórka odmiany Kairyo Aodaicho i po 5 dniach określa stopień uszkodzenia roślin. Wyniki podano w tablicy 3. Stopień zabezpieczenia roślin przed działaniem grzyba określa się w procentach z wzoru:

$$\text{stopień zabezpieczenia w procentach} = \frac{\text{liczba zdrowych sadzonek w traktowanej powierzchni} - \text{liczba wykielkowanych nasion w powierzchni nie traktowanej badanym środkiem}}{\text{liczba wykielkowanych nasion w powierzchni nie traktowanej badanym środkiem}} \times 100$$

Tablica 3

Badany związek (numer z tablicy 1)	Stężenie bada- nego związku w częściach na milion	Stopień zabez- pieczenia w procentach
61	500	78,9
1	500	98,6
60	500	97,3
64	500	70,5
65	500	68,4
68	500	72,4
69	500	71,1
73	500	98,4
77	500	99,5
78	500	89,6
79	500	82,7
Znany związek o wzorze 128	500	8,7
Znany związek o wzorze 130	500	13,8
Znany związek o wzorze 129	500	15,0
Bez zraszania i zakażenia	—	100
Bez zraszania, zakażona	—	0

Związki o wzorze 1 zwalczają również skutecznie i inne szkodliwe mikroorganizmy, np. w stężeniu 2000 części na 1 milion części wagowych są skuteczne przeciwko *Pellicularia sasakii*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Xanthomonas oryzae*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Corticium rolfsii*, a także przeciwko szkodnikom drzew owocowych, takim, jak *Alternaria mali* i innym szkodnikom grusz oraz winnej latorośli. Niektóre z tych związków przejawiają właściwości mikrobójcze przy stężeniu nawet niższym niż 8 części na 1 milion (na pożywcze agarowej).

Przykład VII. Po 2 rośliny ogórka odmiany Kaga Aonagafusinari hoduje się w polietylenowych doniczkach o średnicy 9 cm i w stadium 1—2 liści opryskuje wodnym roztworem badanego związku, stosując po 10 ml roztworu na 1 doniczkę. Roztwór zawiera 500 części wagowych badanego związku na 1 milion części roztworu. Po upływie 24 i 48 godzin rośliny zrasza się zawieszoną zarodników *Sphaerotheca fuliginea* i po 10—15 dniach określa wskaźnik zakażenia, stosując skalę o 6 stopniach, w której 0 oznacza brak plam lub kolonii grzyba na liściach, a 5 oznacza, że cała powierzchnia liści

15

jest zaatakowana. Do każdego badania stosuje się po 3 doniczki. Stopień uszkodzenia roślin określa się z wzoru:

$$\text{Stopień uszkodzenia w procentach} = \frac{\Sigma (\text{Wskaźniki zakażenia} \times \text{liczba liści})}{\text{liczba badanych liści} \times 5} \times 100$$

Wyniki podane w tablicy 4 wykazują znaczną wyższość związków o wzorze 1 w porównaniu ze znanymi związkami.

Tablica 4

Badany związek (numer z tablicy 1)	Stężenie badanej substancji w częściach na milion	Stopień uszkodzenia w procentach
5	500	9,0
6	500	6,1
7	500	7,0
8	500	5,0
9	600	8,2
17	500	4,5
29	500	9,5
3	500	7,3
4	500	5,4
20	500	3,5
21	500	5,0
22	500	10,8
23	500	3,0
27	500	2,5
43	500	2,0
Znany związek o wzorze 127	500	67,5
Znany związek o wzorze 128	500	59,6
Znany związek o wzorze 129	500	70,1
Bez zraszania	—	100
Znany związek o wzorze 131	200	12,2

Przykład VIII. Rośliny ogórka odmiany Ochłai Fusinari w stadium pierwszego liścia, hoduje się w doniczkach o średnicy 9 cm, zawierających po 400 g ziemi. Gdy rośliny osiągną długość około 7 cm ziemię w doniczkach zrasza się wodnym roztworem badanego związku, stosując na każdą doniczkę 20 ml roztworu zawierającego 1000 części związku na 1 milion części roztworu. Następnie po upływie 24 godzin i 48 godzin rośliny zaraża się zawiesiną *Sphaerotheca fuliginea* i po upływie dalszych 10 dni określa stopień szkód w sposób opisany w przykładzie VII. Do każdej próby stosuje się 3 doniczki. Wyniki podane w tablicy 5 świadczą o tym, że właściwości grzybobójcze związków o wzorze 1 są znacznie silniejsze od właściwości znanych związków grzybobójczych.

Przykład IX. W celu określenia toksyczności związków o wzorze 1 przy stosowaniu doustnym, samcom myszy o masie ciała około 20 g podaje się doustnie badane związki w postaci koncentratów dających się emulgować, stosując w ciągu 7 dni dawkę dzienną 0,2 ml na 10 g masy ciała. Dawka LD₅₀ oznaczona metodą Litchfielda i Wilcozona podana w tablicy wskazuje, że związki o wzorze 1 są w bardzo nikłej mierze trujące dla ssaków.

16

Tablica 5

Badany związek (numer z tablicy 1)	Zawartość badanego związku w częściach na 1 milion	Stopień szkód w %
3	1000	9,5
4	1000	8,7
20	1000	6,1
21	1000	7,5
22	1000	10,3
23	1000	4,8
27	1000	5,9
43	1000	6,2
35	1000	3,6
Znany związek o wzorze 127	1000	40,7
Znany związek o wzorze 128	1000	43,3
Znany związek o wzorze 129	1000	50,5
Znany związek o wzorze 132	1000	9,8
Nie traktowano	—	67,0

Tablica 6

Badany związek (numer z tablicy 1)	Dawka LD ₅₀ w mg/kg przy stosowaniu doustnym
23	>1000
3	600
20	1000
36	700
27	800

Przykład X. Skuteczność związków o wzorze 1 przeciwko *Aspergillus niger* ATCC 9642 bada się metodą agarową.

Wyniki podane w tablicy 7.

Tablica 7

Badany związek (numer z tablicy 1)	Stężenie skuteczne części na milion
1	1000>
81	1000>
60	1000>

Określenie 1000> oznacza, że związek jest skuteczny przy stężeniu 1000 części na milion i że nie badano skuteczności przy stężeniach niższych.

Przykład XI. Sadzonki ogórka, odmiana Kagaanagafusinari, po jednej w doniczkę, zrasza się w stadium 3 liści emulsją związków wymienionych w tablicy 8, stosując 15 ml emulsji na 1 doniczkę. Następnie rośliny pozostawia się w cieplarni i po upływie 24 godzin i 48 godzin zrasza się zawiesiną zarodników *Sphaerotheca fuliginea*. Po 15 dniach bada się stan schorzenia każdego liścia i ocenia według skali 0—5, w której 0 oznacza, że nie zaobserwowano na liściach żadnych plam chorobowych, a wskaźnik 5 oznacza obecność takich plam, przy czym stopień uszkodzenia oblicza się w procentach. Do każdej próby stosuje się 3 doniczki. Wyniki podane w tablicy 8 świadczą o tym, że związki o wzorze 1 nawet w małych stężeniach mają silne działanie grzybobójcze, znacznie większe niż znane środki.

Badania wykazały, że związek podany w tablicy pod nr 33, to jest związek o wzorze 42, jest szczególnie aktywny przeciwko pleśniam.

17
Tablica 8

Badany związek (numer z tablicy 1)	Stężenie substancji czynnej w częściach na milion	Stopień uszkodzenia w procentach	Skuteczność zapobiegania w procentach
33	50	11,0	89,0
83	50	28,0	72,0
84	50	25,0	75,0
85	50	0,0	100,0
86	50	15,0	85,0
87	50	0,0	100,0
88	50	3,0	97,0
89	50	12,0	88,0
90	50	0,0	100,0
91	50	2,0	98,0
92	50	0,0	100,0
93	50	12,0	88,0
94	50	32,0	68,0
95	50	25,0	75,0
96	50	15,0	85,0
97	50	11,0	89,0
98	50	2,0	98,0
99	50	8,0	92,0
100	50	5,0	95,0
101	50	5,0	95,0
102	50	9,0	91,0
103	50	3,0	97,0
104	50	5,0	95,0
105	50	30,0	70,0
106	50	26,0	74,0
107	50	15,0	85,0
108	50	20,0	80,0
109	50	15,0	85,0
110	50	25,0	75,0
111	50	21,0	79,0
112	50	15,0	85,0
113	50	18,0	82,0
114	50	15,0	85,0
115	50	28,0	72,0
116	50	31,0	69,0
117	50	29,0	71,0
Znany związek o wzorze 132	50	40,0	60,0
Znany związek o wzorze 133	50	100,0	—
Bez zraszania	50	100,0	—

Przykład XII. Bada się skuteczność środka według wynalazku przy zwalczaniu A) grzyba *Erysiphe cichoracearum* na roślinach bakłazana, B) grzyba *Umicinula nocator* na winorośli i C) grzyba *Podosphaera leucotricha* na liściach jabłoni.

A. Rośliny bakłazana odmiany Kanaikoobaishimasoshin zaraża się 20 grudnia grzybem *Erysiphe cichoracearum*, przesadza rośliny 23 marca następnego roku i hoduje pod osłoną z sztucznego tworzywa na trzech obszarach o powierzchni po 2,4 m² dla każdej próby. Próbkę badanych związków w postaci proszków dających się zwilżyć rozcieńczając wodą tak, aby stężenie substancji czynnej wynosiło 50 części na milion i roztworami tymi w ilości 50 litrów/ha zrasza badane rośliny 4 maja, 11 maja i 18 maja. Stopień zarażenia określa się 28 maja, określając w procentach liczbę liści zarażonych. Wyniki podano w tablicy 9.

B. Rośliny winorośli odmiany Golden muscat, mające po 15 lat, na polu zwykle zarażonym grzybem *Umicinula necator*, na 3 obszarach o powierzchni 3 m × 20 m = 60 m² dla każdej próby,

zrasza się roztworami badanych związków o stężeniu 200 części na milion. Pierwsze zraszanie przeprowadza się 14 czerwca, a drugie 25 czerwca, stosując na 1 ha 62,5 litra roztworu oraz trzecie zraszanie 8 lipca, stosując na 1 ha 87,5 litra roztworu. W dniu 9 sierpnia ustala się wyniki prób, dla każdej próby liczbę gron zarażonych na 100 gron w próbie i na 300 gron na polu poddanym badaniu. Wyniki podano w tablicy 9.

C. Badaniom poddaje się osiemnastoletnie jabłonie odmiany Kogyoku, stosując do każdej próby jedno drzewo zarażone grzybem *Podosphaera leucotricha*. Badane drzewa zrasza się roztworami badanych związków o stężeniu 300 części na milion. Zrasza się trzykrotnie: 4 maja, 14 maja i 24 maja, stosując po 25 litrów roztworu na każde drzewo. Ocenę przeprowadza się obliczając liczbę całkowitą liści na 25 dowolnie wybranych świeżych gałązkach i ustalając liczbę liści zarażonych na tych gałązkach. Wyniki podano w tablicy 9.

Tablica 9

Badany związek	% liści zarażonych bakłazanów	% zarażonych gron winnych	% zarażonych liści jabłoni
83	13,5	12,9	10,5
84	12,6	12,6	10,6
85	0	0	0
86	0	0	0
87	0	0	0
88	0	0	0
89	0	0	0
90	0	0	0
91	0	0	0
92	0	0	0
93	0	0	0
94	19,7	18,5	17,6
95	17,6	16,2	16,0
96	18,5	16,1	15,7
97	10,6	11,3	10,8
98	13,1	13,0	12,5
99	12,8	12,4	12,0
100	14,2	13,8	14,1
101	14,7	13,5	14,6
102	14,0	14,1	14,5
103	13,9	13,3	14,6
104	15,2	14,8	15,7
Znany środek grzybobójczy A	26,5	23,6	48,6
Znany środek grzybobójczy B	—	40,2	—
Znany środek grzybobójczy C	—	—	18,8
Próba kontrolna	100,0	100,0	100,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania mikroorganizmów, **znamienny tym**, że oprócz znanych nośników i ewentualnie składników pomocniczych jako substancję czynną zawiera nową pochodną kwasu iminowęglowego o ogólnym wzorze 1, w którym Y i Z są jednakowe lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, Ar oznacza aromatyczny rodnik węglowodorowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub 1—3 niższymi rodnikami alkilowymi,

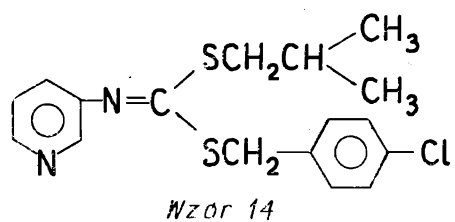
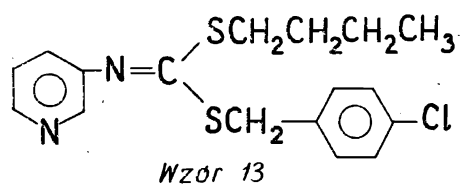
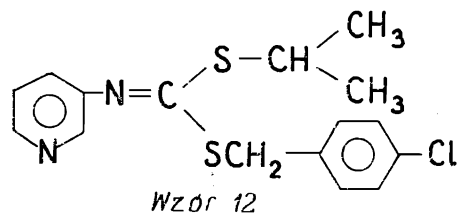
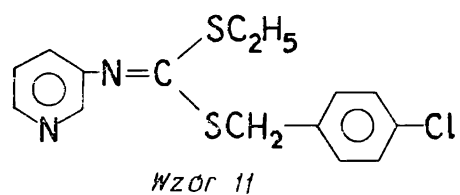
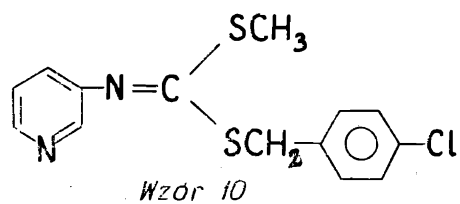
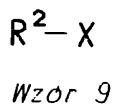
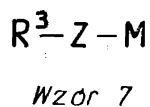
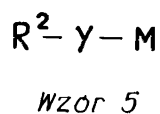
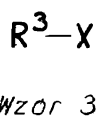
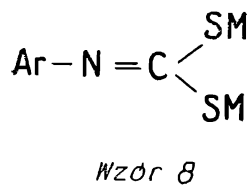
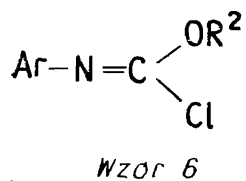
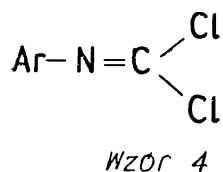
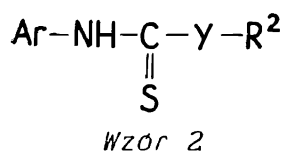
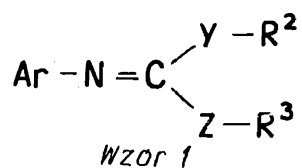
albo rodnik pirydynowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub 1—3 niższymi rodnikami alkilowymi, R^2 oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony grupą wodorotlenową lub alko-
 5 ksykarbonylową, albo R^2 oznacza rodnik alkenylowy lub alkinylowy albo rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny może zawierać 1—4 atomów chlorowca, 1—4 niższych rodników alkilowych, grupę nitrową lub grupę fenoksylową podstawioną chlorowcem lub niższym rodnikiem alkilowym, a
 10 R^3 oznacza rodnik alkilowy podstawiony grupą wodorotlenową lub alkoksykarbonylową, rodnik alke-

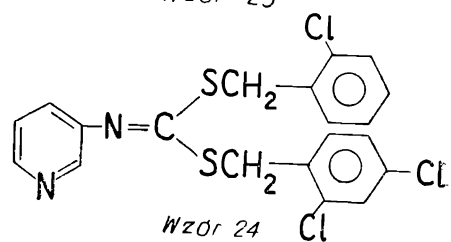
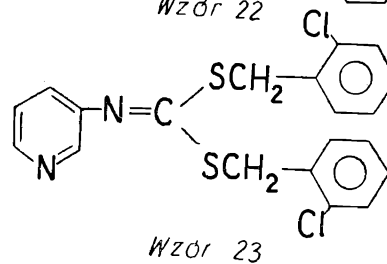
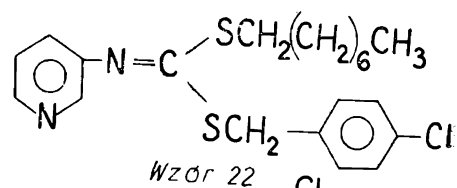
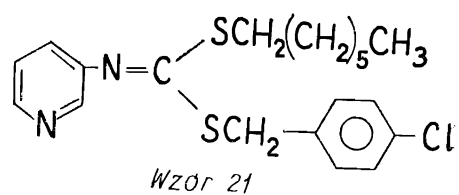
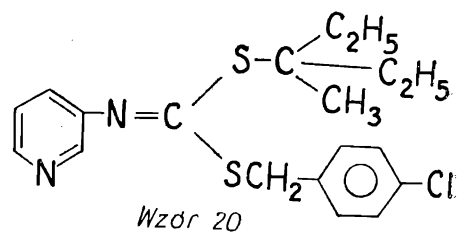
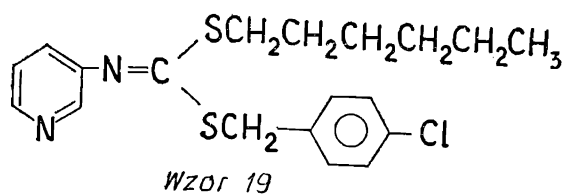
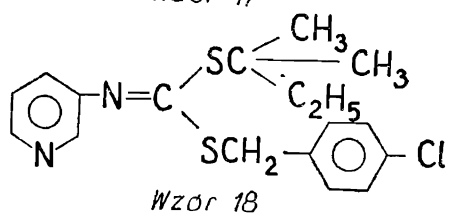
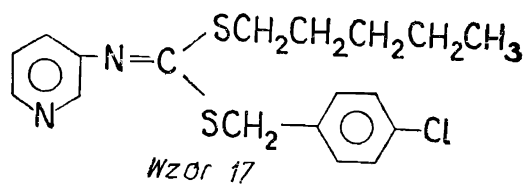
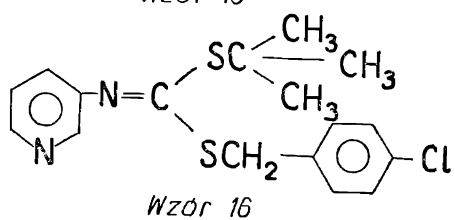
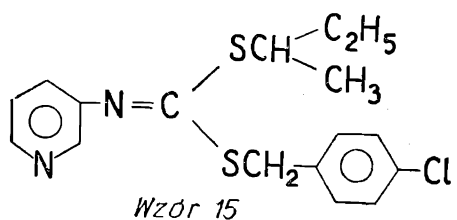
nylowy lub alkinylowy, albo rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny może zawierać 1—4 atomów chlorowca, 1—4 niższych rodników alkilowych, grupę nitrową lub niższy rodnik alkilenowy,
 5 przy czym jeżeli Ar oznacza nie podstawiony pierścień benzenowy, a R^2 i R^3 oznaczają rodniki aralkilowe, wówczas pierścień aromatyczny przynajmniej jednego z tych rodników aralkilowych jest podstawiony.

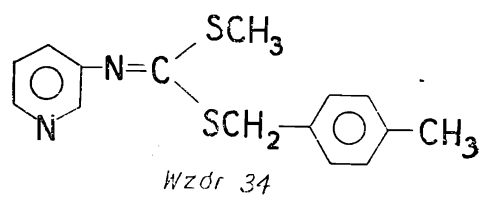
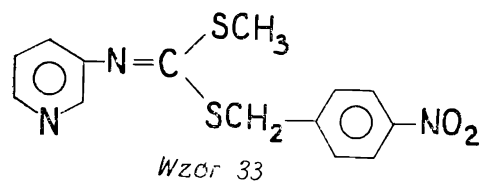
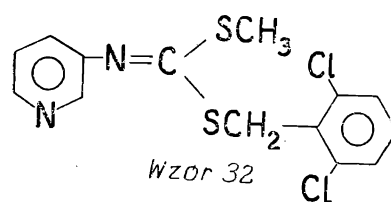
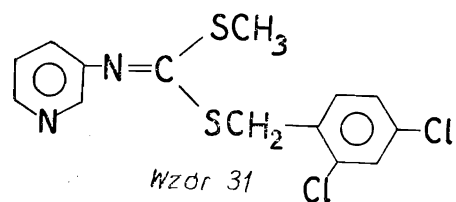
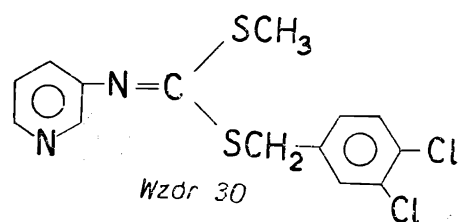
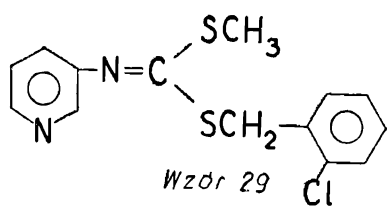
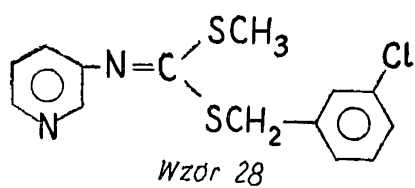
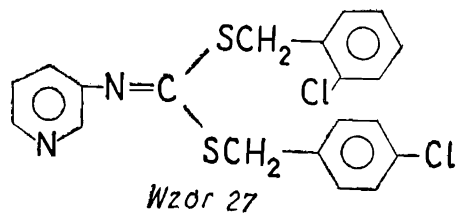
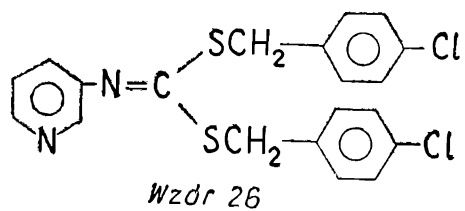
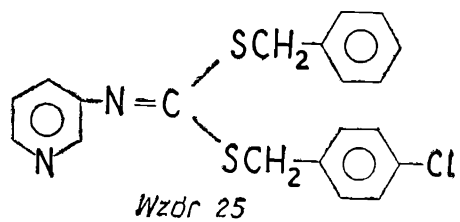
10 2. Środek według zastrz. 1, znamieny tym, że zawiera związek o wzorze 42.

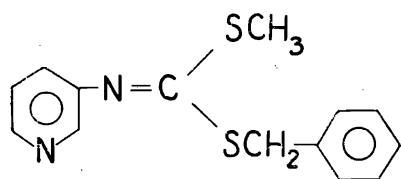
Errata

W tablicy I na 4 str. w rubryce 4, pozycja 7 od końca
 jest: 48, 96
 powinno być: 48, 69

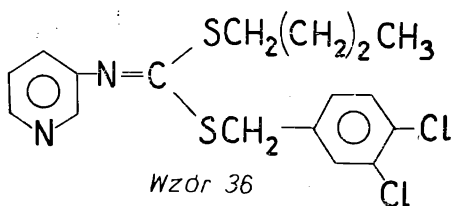




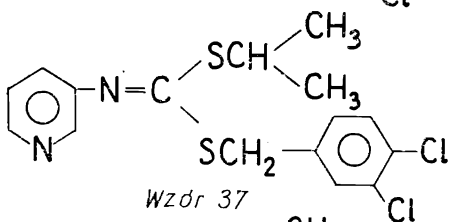




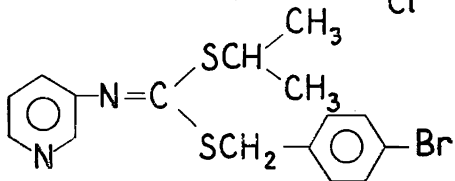
Wzór 35



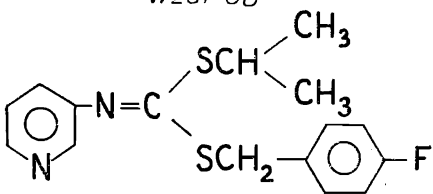
Wzór 36



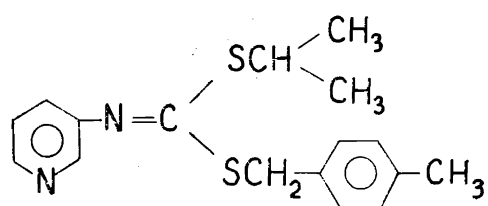
Wzór 37



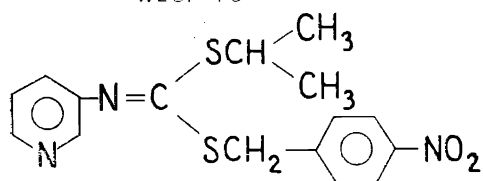
Wzór 38



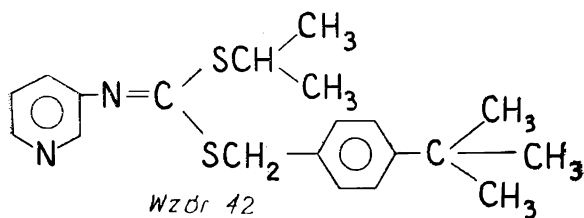
Wzór 39



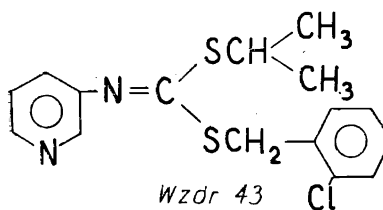
Wzór 40



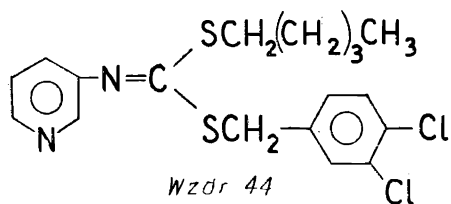
Wzór 41



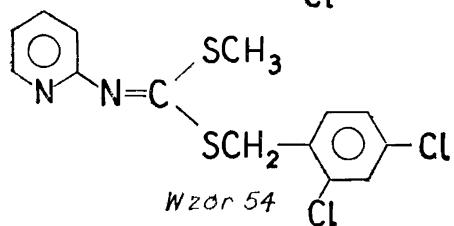
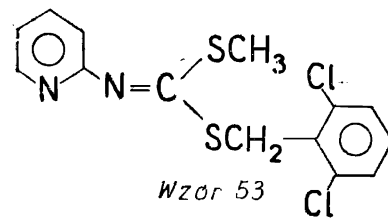
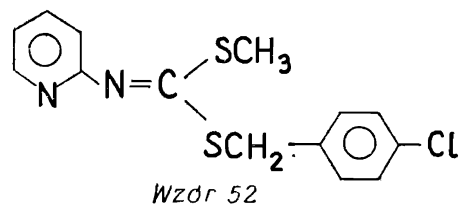
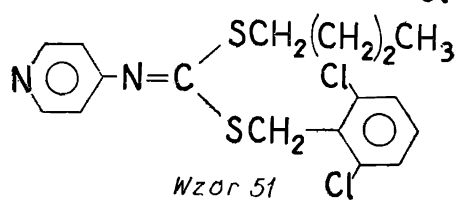
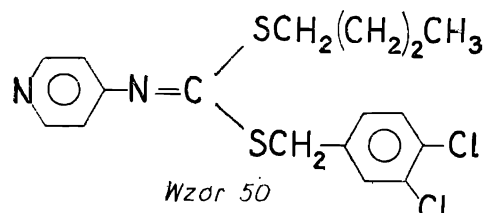
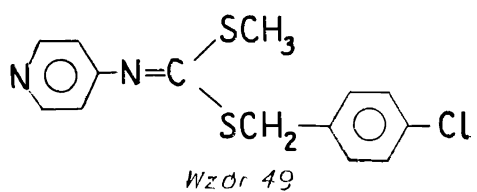
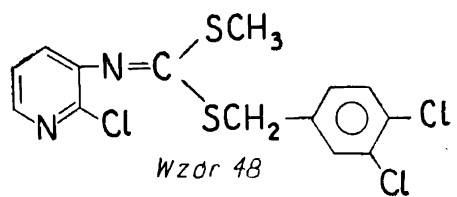
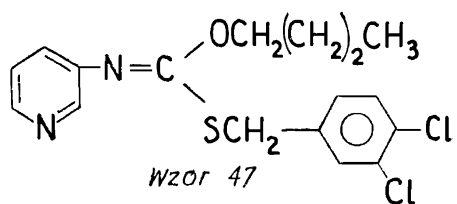
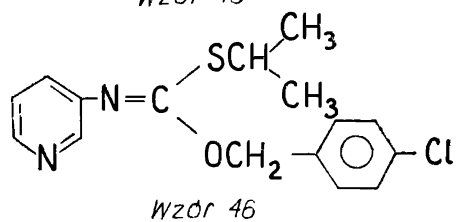
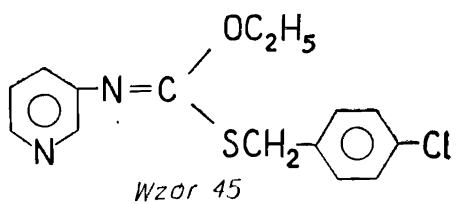
Wzór 42

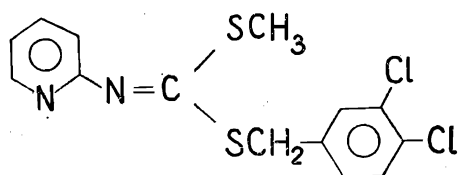


Wzór 43

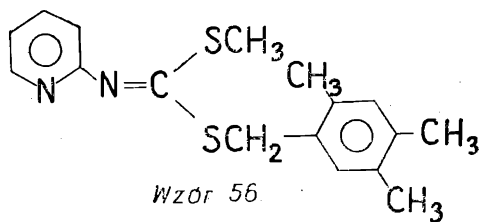


Wzór 44

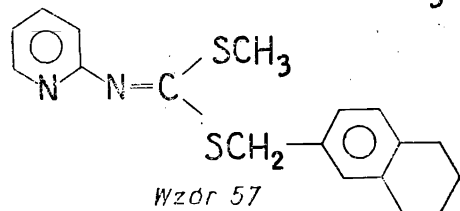




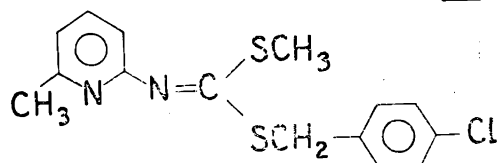
Wzór 55



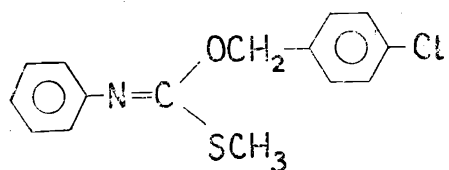
Wzór 56



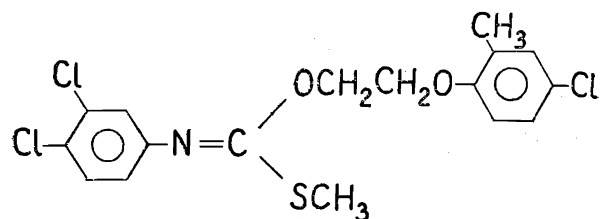
Wzór 57



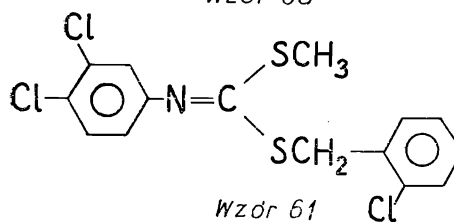
Wzór 58



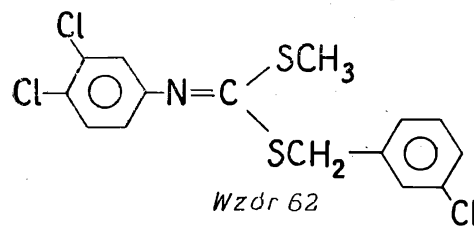
Wzór 59



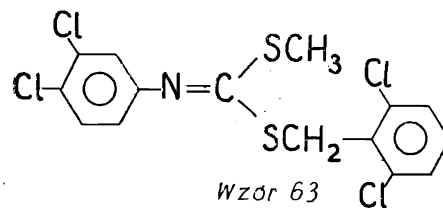
Wzór 60



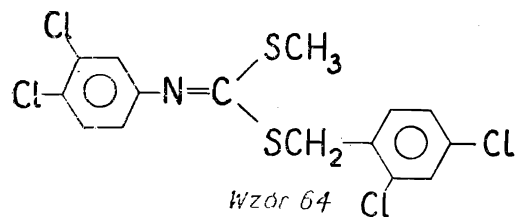
Wzór 61



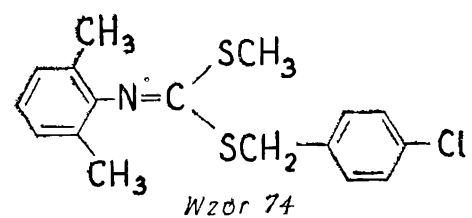
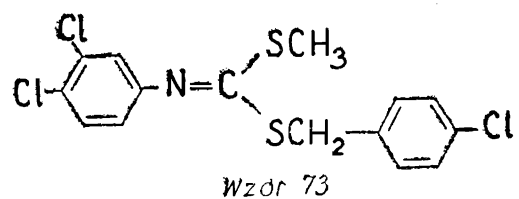
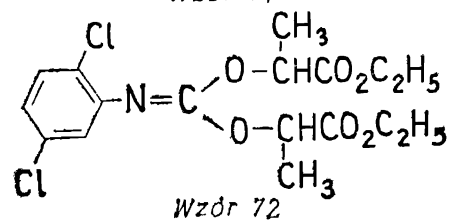
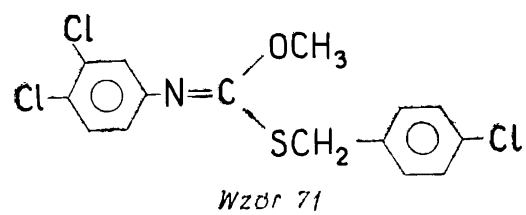
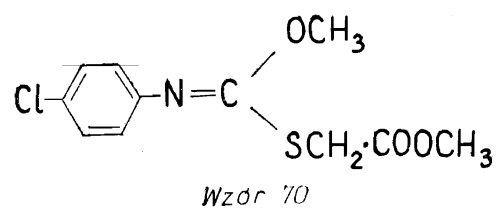
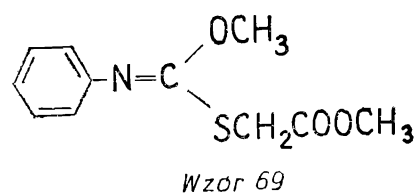
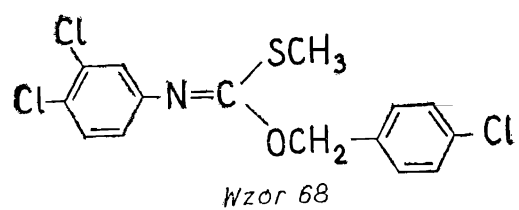
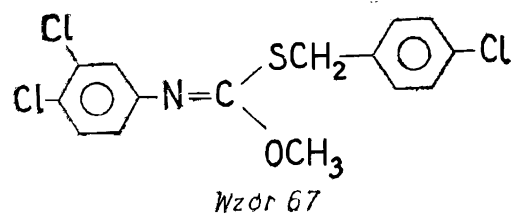
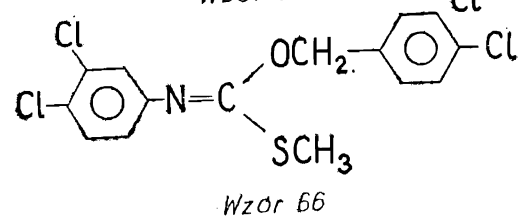
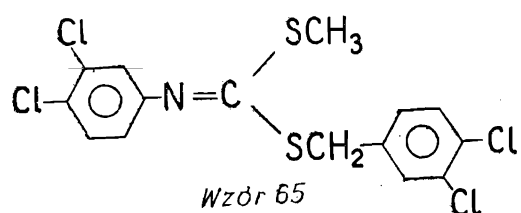
Wzór 62

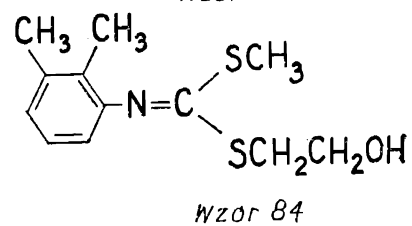
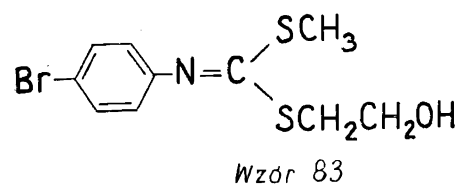
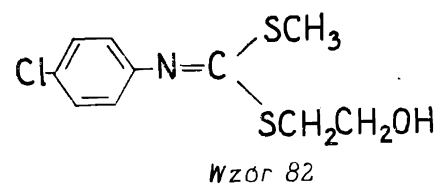
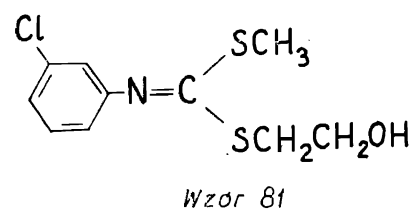
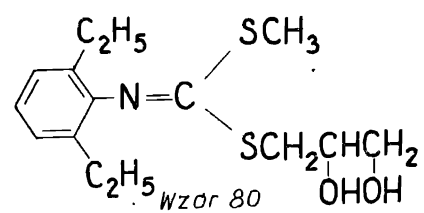
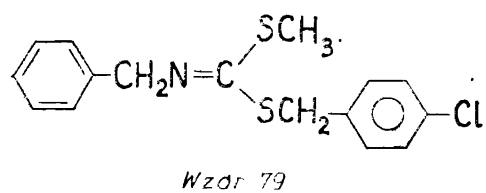
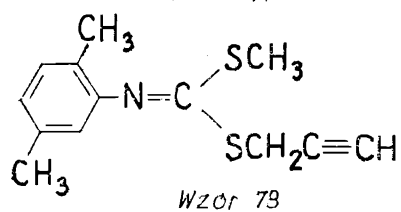
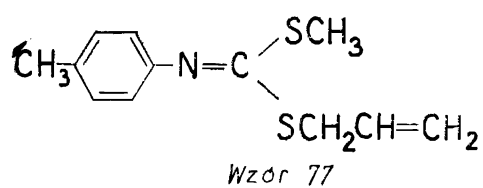
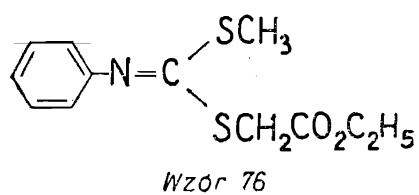
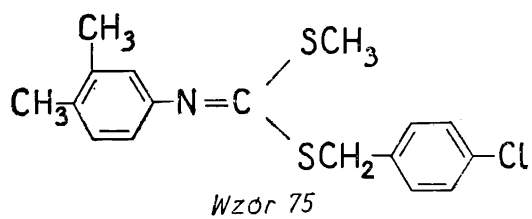


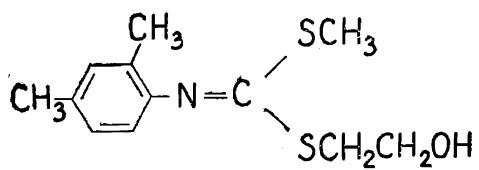
Wzór 63



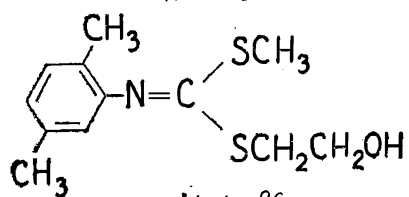
Wzór 64



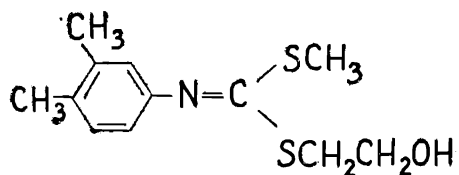




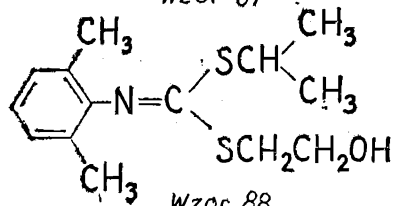
Wzór 85



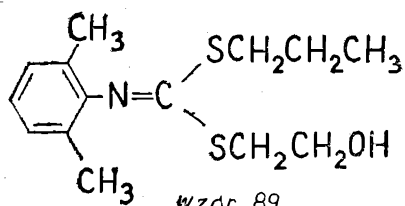
Wzór 86



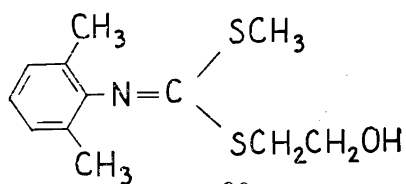
Wzór 87



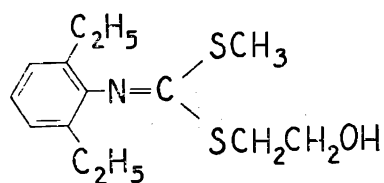
Wzór 88



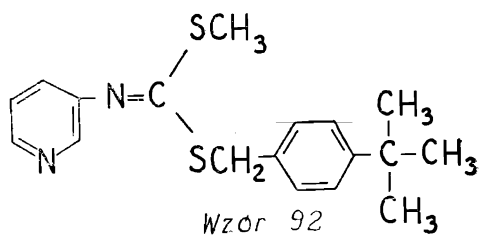
Wzór 89



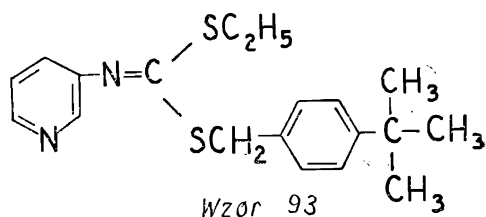
Wzór 90



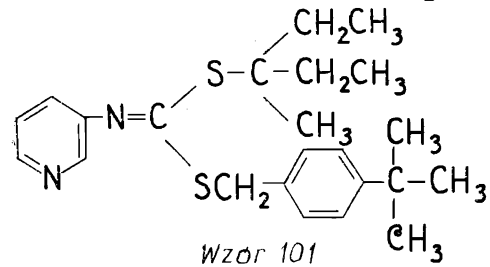
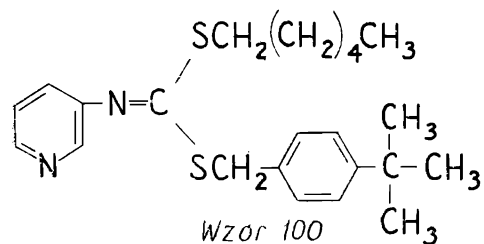
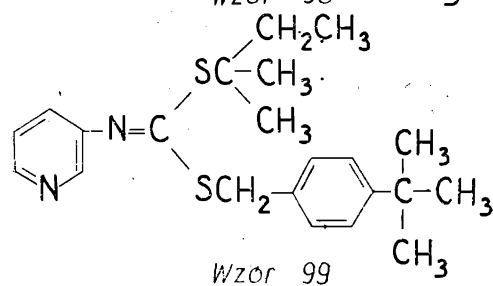
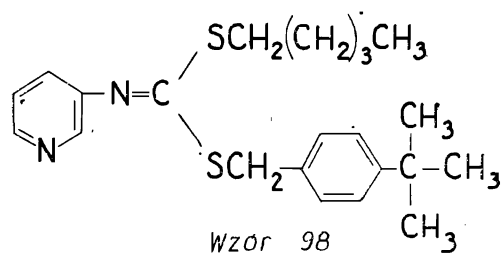
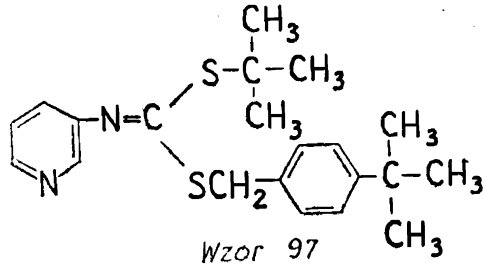
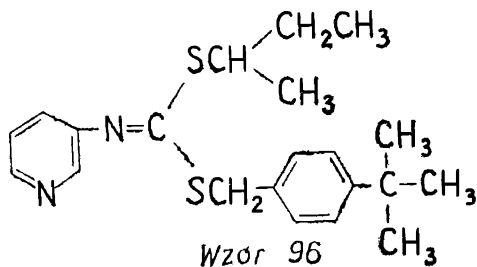
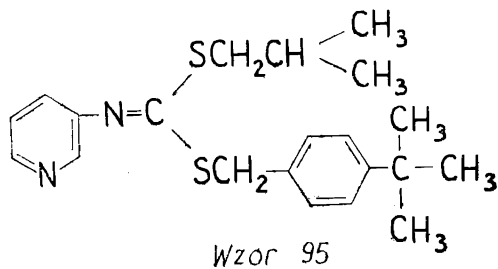
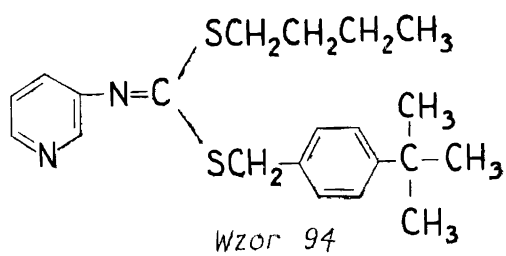
Wzór 91

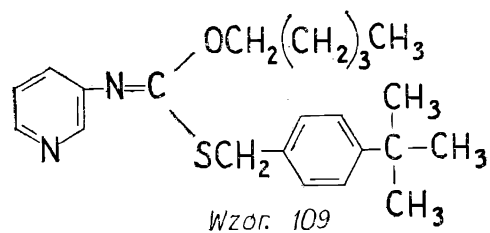
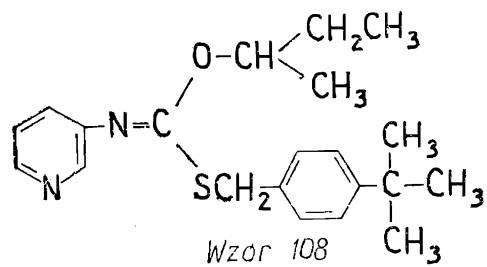
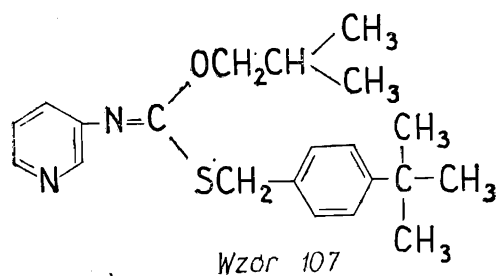
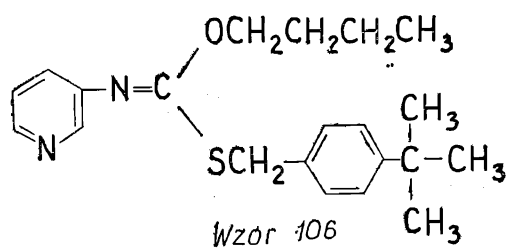
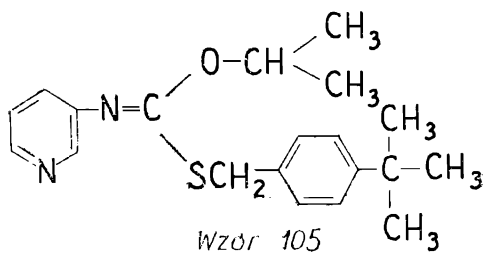
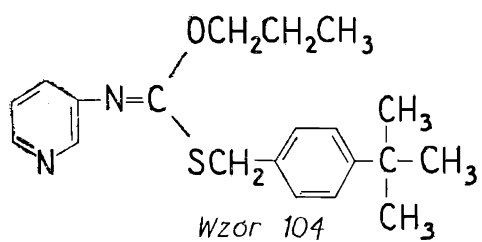
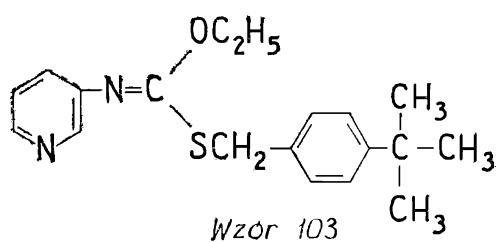
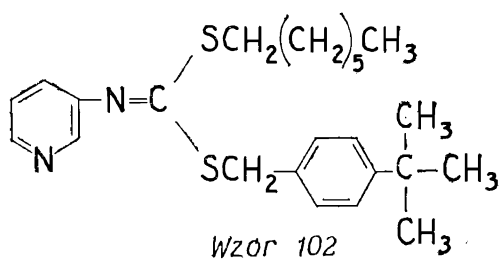


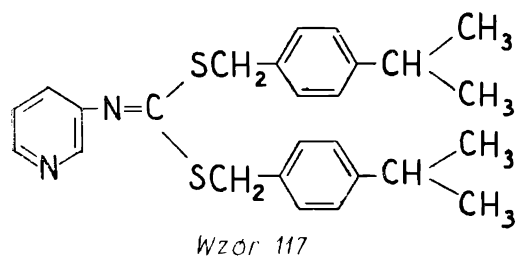
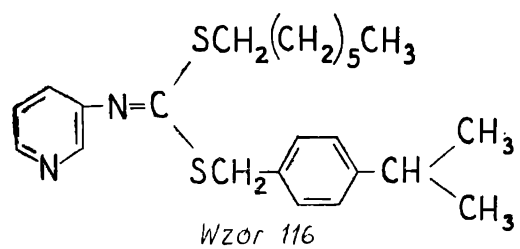
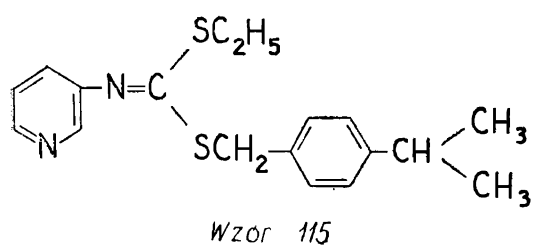
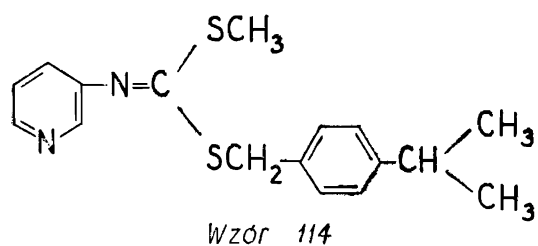
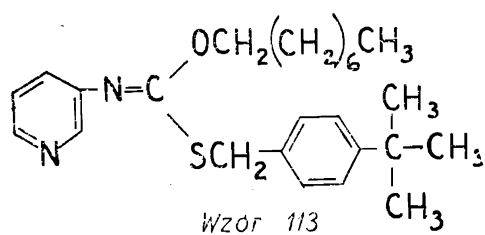
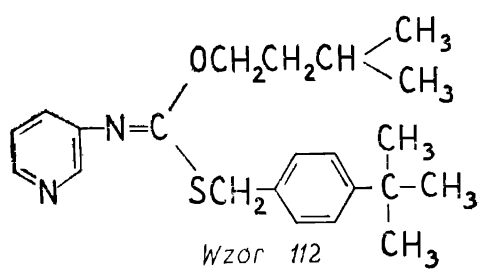
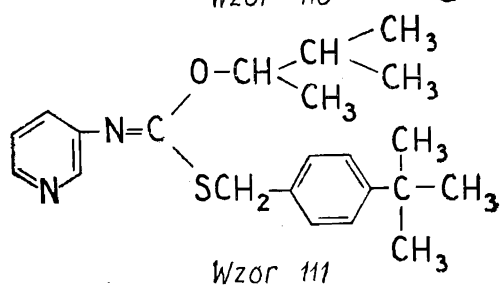
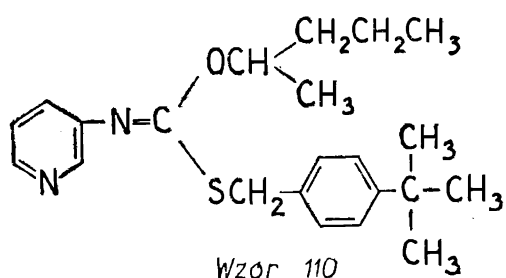
Wzór 92

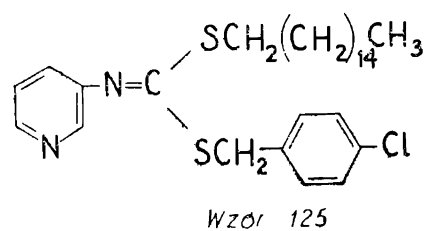
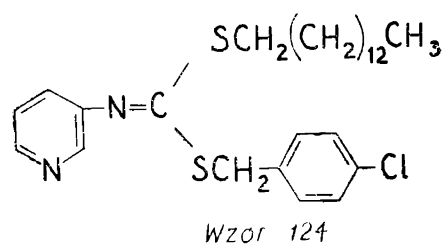
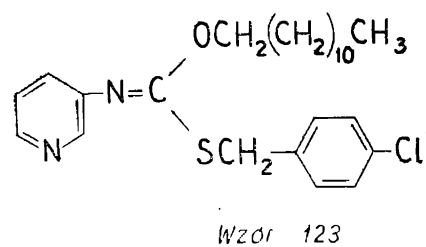
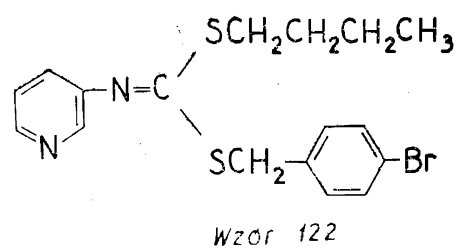
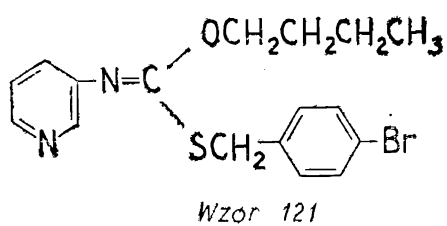
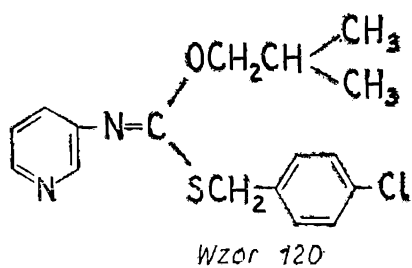
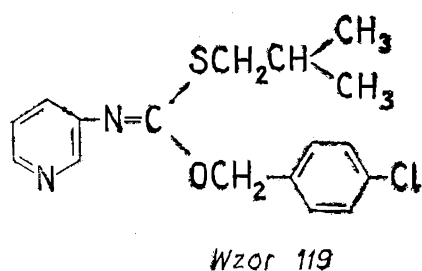
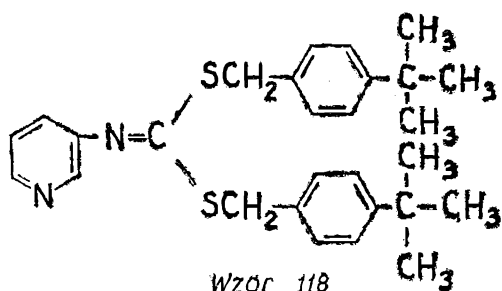


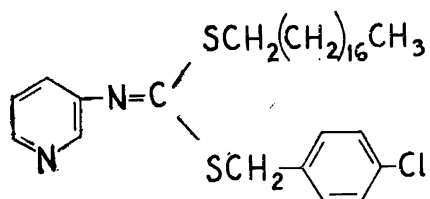
Wzór 93



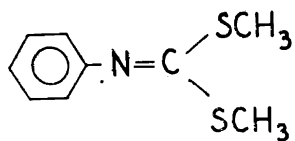




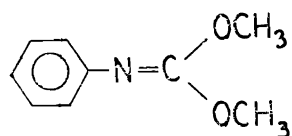




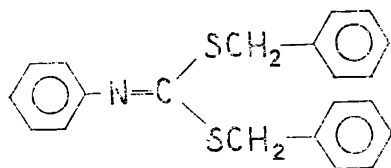
Wzór 126



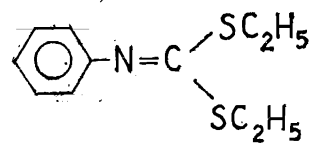
Wzór 127



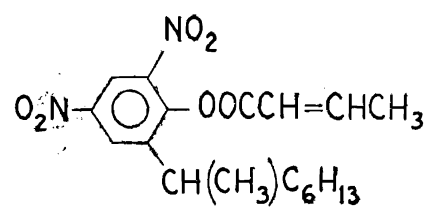
Wzór 128



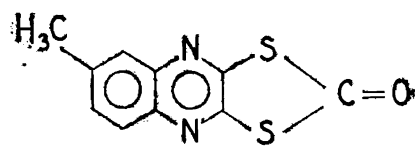
Wzór 129



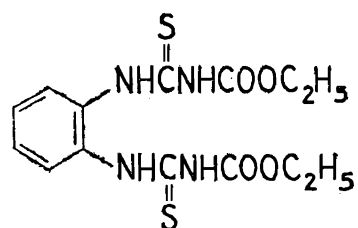
Wzór 130



Wzór 131



Wzór 132



Wzór 133

