



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.01.76 (P. 186817)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² A01N 9/12

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Srodek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, stosowany zwłaszcza w rolnictwie do zabezpieczania środowiska roślin uprawnych przed chwastami.

Ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 430 323 znane są pochodne kwasu karbaminowego, a mianowicie tioetyloarylomoczniki, w których pierścien benzenowy jest podstawiony atomem chlorowca.

Obecnie stwierdzono, że tiometyloarylomoczniki, w których pierścien benzenowy jest podstawiony grupą trójfluorometylową mają lepszą aktywność w porównaniu z produktami wchodzącymi w zakres wymienionego szwajcarskiego opisu patentowego. Ponadto należy zauważyć, że w związkach wchodzących w zakres wynalazku pierścien benzenowy oprócz grupy metylowej jest podstawiony atomem chloru lub korzystnie atomem wodoru. Dodatkowo podstawnik grupy tiometylowej, tj. R jest również całkowicie różny od przedstawionego w szwajcarskim opisie patentowym.

Srodek według wynalazku zawiera więc obok nośnika i/lub rozcieńczalnika i/lub substancji wspomagającej działanie środka skuteczną chwastobójczą ilość podstawionego tiometyloarylomocznika, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—12 atomach węgla, grupę alkenylową o 2—4 atomach węgla, grupę o wzorze 2, w którym R₂ oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę o wzorze 3, w którym R₃ oznacza grupę alkilową o

2

1—6 atomach węgla, a n jest liczbą całkowitą 1 lub 2, grupę o wzorze 4, w którym Z oznacza atom chloru, bromu, jodu lub grupę CF₃, a n jest liczbą całkowitą w zakresie 1—3, grupę o wzorze 5, w którym Y oznacza atom wodoru, a n jest liczbą 1 lub 2, albo grupę o wzorze 6, a X we wzorze 1, oznacza atom wodoru lub chloru. Najkorzystniejsze jako substancja czynna środka według wynalazku są związki o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—8 atomach węgla, a X oznacza atom wodoru.

Srodek według wynalazku kontaktuje się z roślinami, które trzeba zniszczyć lub z ich środowiskiem wzrostowym, przy czym stosuje się skuteczną chwastobójczą ilość środka.

Stwierdzono doświadczalnie, że środek według wynalazku jest doskonałym herbicydem, a ponadto jest bardzo dobrze tolerowany przez wartościowe rośliny uprawne, np. bawełnę. Środek można stosować bezpośrednio na przeznaczone do zniszczenia gatunki roślin, albo wprowadzać go do środowiska wzrostowego, które ma być zabezpieczone przed chwastami. W każdym przypadku należy dostarczyć skuteczną dawkę środka, czyli dawkę wystarczającą do zniszczenia lub zahamowania wzrostu niepożądanych gatunków roślin.

Substancję czynną środka stosuje się zazwyczaj w połączeniu z odpowiednim nośnikiem przygotowując środek w postaci pyłu, preparatu nadającego

30

go się do rozpylania lub zraszania albo aerozolu. Tak więc, substancję czynną stosuje się w połączeniu z rozpuszczalnikami, rozcieńczalnikami, różnymi środkami powierzchniowo-czynnymi, takimi jak detergenty, mydła lub inne preparaty emulgujące lub zwilżające, albo gliny powierzchniowo-czynne, z nośnikami, spoiwami, środkami powlekającymi, pochłaniającymi wilgoć itp. Ponadto substancję czynną środka według wynalazku można stosować w połączeniu z innymi środkami aktywnymi biologicznie, takimi jak inne środki chwastobójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze, algobójcze, owadobójcze, środki stymulujące wzrost, środki niszczące roztocze, mięczaki itd., a poza tym wraz z nawozami sztucznymi, środkami poprawiającymi strukturę gleby itp. Substancję czynną środka według wynalazku stosuje się w mieszaninie z obojętnym nośnikiem i środkiem powierzchniowo-czynnym lub emulgującym, jak również w połączeniu z innymi środkami aktywnymi biologicznie oraz nośnikiem i środkiem powierzchniowo-czynnym lub emulgatorem. Preparaty w postaci stałej lub ciekłej przygotowuje się dowolnym, znanym fachowcom sposobem. Określenie optymalnego stężenia skutecznego dla konkretnego celu jest łatwe i może być dokonane szybko przez znawców przedmiotu. Jak wspomniano, dawka stosowana w konkretnym przypadku musi być skuteczna, czyli musi zapewniać pożądaną efekt chwastobójczy.

W celu dokładniejszego wyjaśnienia wynalazku podano następujące przykłady, które będą dla fachowców wystarczającą informacją co do metod syntezy substancji czynnej.

Przykład I. Wytwarzanie chlorowodoru N-/IIIr.-butylotiometylo/-N-metyloaminy.

Do trójszyjnej, okrągłodennej kolby o pojemności 500 ml, wyposażonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 200 ml acetonitrylu i 6,45 g /0,05 mola/ 1,3,5-trójmetylosześciowodoro-s-triazyny. Zawartość kolby miesza się i chłodzi do temperatury -30°C w łaźni z suchego lodu i acetonu. Dodaje się 6 g gazowego chlorowodoru, a następnie powoli wprowadza się 13,5 g /0,15 mola/ merkaptanu IIIr.-butylu rozpuszczonego w 50 ml acetonitrylu. Mieszaninę pozostawia się do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie na okres nowy.

Następnego dnia rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem i wykrystalizowuje się produkt dodając 500 ml zimnego eteru etylowego. Osad odsąca się, przemywa 200 ml eteru etylowego i suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się 23,6 g /92,8% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku.

Przykład II. Wytwarzanie N-metylo-N-/IIIr.-butylotiometylo/-N'-/3-trójfluorometylofenylo/mocznika.

W kolbie Erlenmeyera o pojemności 250 ml umieszcza się 2 g produktu z przykładu I /0,0118 mola/, 2,2 g /0,0118 mola/ izocyjanianu 3-trójfluorometylofenylo i 100 ml acetonitrylu. Zawartość kolby miesza się mieszadłem magnetycznym i do-

daje się 1,9 g /0,0118 mola/ trójetyloaminy. Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a następnie wylewa do 300 ml lodowatej wody. Krystaliczny produkt odsąca się i suszy, przy czym otrzymuje się 2,0 g /53% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku o temperaturze topnienia $96-99^{\circ}\text{C}$. Budowę związku potwierdza widmo w podczerwieni i magnetyczny rezonans jądrowy.

Przykład III. Wytwarzanie chlorowodoru N-metylo-N-etylotiometyloaminy.

W sposób opisany w przykładzie I poddaje się reakcji 200 ml acetonitrylu, 6,45 g /0,05 mola/ 1,3,5-trójmetylosześciowodoro-s-triazyny, 9,5 g /0,15 mola/ merkaptanu etylu i 6 g gazowego chlorowodoru. Otrzymuje się 20 g /95% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku.

Przykład IV. Wytwarzanie N-/3-trójfluorometylo/-fenylo-N'-metylo-N'-etylotiometylomocznika.

W sposób opisany w przykładzie II poddaje się reakcji 5 g /0,0353 mola/ produktu otrzymanego w przykładzie III, 6,55 g /0,0353 mola/ izocyjanianu 3-trójfluorometylofenylo i 3,57 g /0,0353 mola/ trójetyloaminy. Otrzymuje się 9,2 g /90% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku; $N_D^{30} = 1,4846$. Budowę związku potwierdza widmo w podczerwieni i magnetyczny rezonans jądrowy.

Przykład V. Wytwarzanie N-metylo-N-/izopropylomerkaptometylo/-N'-/3-trójfluorometylofenylo/mocznika.

W kolbie Erlenmeyera o pojemności 125 ml umieszcza się 3 g produktu z przykładu III /0,02 mola/, 3,7 g /0,02 mola/ izocyjanianu 3-trójfluorometylofenylo i 25 ml acetonitrylu. Zawartość kolby miesza się mieszadłem magnetycznym i dodaje się 2,0 g /0,02 mola/ trójetyloaminy. Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a następnie wylewa do 300 ml lodowatej wody. Krystaliczny produkt odsąca się i suszy, przy czym otrzymuje się 5 g /82,78% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku o temperaturze topnienia $76-78^{\circ}\text{C}$. Budowę związku potwierdza widmo w podczerwieni i magnetyczny rezonans jądrowy.

Przykład VI. Wytwarzanie chlorowodoru N-metylo-N-izopropylotiometyloaminy.

W sposób opisany w przykładzie I poddaje się reakcji 300 ml acetonitrylu, 12,9 g /0,1 mola/ 1,3,5-trójmetylosześciowodoro-s-triazyny, 22,8 g /0,3 mola/ merkaptanu izopropylu i 12 g gazowego chlorowodoru. Otrzymuje się 24,7 g /52,95% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku.

Przykład VII. Wytwarzanie chlorowodoru N-metylo-N-IIIr.-oktylotiometyloaminy.

W sposób opisany w przykładzie I poddaje się reakcji 300 ml acetonitrylu, 12,9 g /0,1 mola/ 1,3,5-trójmetylosześciowodoro-s-triazyny, 43,8 g /0,3 mola/ IIIr.-oktylotiometyloaminy i 12 g gazowe-

go chlorowodoru. Otrzymuje się 43,7 g /64,6% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku.

Przykład VIII. Wytwarzanie N-metylo-N-
-IIIrż.-oktylotiometylo-N'-/3-trójfluorometylofenylo/mocznika.

W kolbie Erlenmeyera o pojemności 250 ml umieszcza się 5 g produktu z przykładu III /0,02 mola/, 4,15 g /0,02 mola/ izocyjanianu 3-trójfluorometylofenylu i 100 ml acetonitrylu. Zawartość kol-

by miesza się mieszałem magnetycznym i dodaje się 2,24 g /0,02 mola/ trójetyloaminy. Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a następnie wylewa do 300 ml lodowatej wody. Krystaliczny produkt odsącza się i suszy, przy czym otrzymuje się 5 g /59,9% wydajności teoretycznej/ tytułowego związku, o temperaturze topnienia 52–54°C. Budowę związku potwierdza widmo w podczerwieni i chromatografia cienkowarstwowa.

Tablica I

Numer związku	R	X	Właściwości fizyczne
1	2	3	4
1	C_2H_5-	Cl-	$N_D^{30}-1,5387$
2	$/CH_3/2CH-$	H-	temp. topnienia 76–78°C
3	$/CH_3/3C-$	H-	temp. topnienia 96–99°C
4	$/CH_3/3CCH_2/OH/2C$	H-	$N_D^{30}-1,4760$
5	$CH_3/CH_2/6CH_2-$	H-	$N_D^{30}-1,4712$
6	wzór 7	H-	
7	$/C_2H_5/2NCH_2CH_2-$	H-	$N_D^{30}-1,4760$
8	$CH_3OCCH_2CH_2-$	H-	$N_D^{30}-1,4820$
9	C_2H_5-	H-	$N_D^{30}-1,4846$
10	wzór 10	H-	$N_D^{30}-1,4843$
11	$n-C_8H_7-$	H-	temp. topnienia 60–64°C
12	$i-C_8H_7$	Cl-	$N_D^{30}-1,4752$
13	$/CH_3/3C$	Cl-	$N_D^{30}-1,4883$
14	C_8H_{17}	Cl-	$N_D^{30}-1,4718$
15	$/CH_3/3CCH_2/CH_3/2C$	Cl-	$N_D^{30}-1,4848$
16	wzór 10	Cl-	$N_D^{30}-1,4878$
17	CH_3	H-	$N_D^{30}-1,4760$
18	$n-C_8H_7$	Cl-	$N_D^{30}-1,4970$
19	wzór 11	Cl-	$N_D^{30}-1,4914$
20	wzór 11	H-	$N_D^{30}-1,4750$
21	CH_3-	Cl-	$N_D^{30}-1,5030$

Tablica I /ciąg dalszy/

1	2	3	4
22	$/CH_3/2CHCH_2CH_2-$	H—	$N_D^{30}-1,4743$
23	$/CH_3/2CHCH_2CH_2-$	Cl—	$N_D^{30}-1,4885$
24	$CH_3/CH_2/10CH_2-$	H—	temp. topnienia 34—37°C
25	$CH_3/CH_2/10CH_2-$	Cl—	$N_D^{30}-1,4780$

Srodek według wynalazku badano pod kątem skuteczności poszczególnych, zawartych w nim substancji czynnych. Badania te przedstawiono w następujących przykładach.

Przykład IX. Badanie działania chwastobójczego przed wejściem roślin.

W płaskich naczyniach o wymiarach 18 cm długości, 12 cm szerokości i 6 cm głębokości wypełnionych warstwą ilasto-piaszczystej gleby o głębokości 5 cm wysiewa się nasiona siedmiu gatunków chwastów. W jednym rzędzie, w poprzek naczynia wysiewa się ten sam gatunek. Nasiona pokrywa się warstwą gleby o grubości 1,3 cm. Stosuje się następujące nasiona: palusznik krwawy /*Digitaria sanguinalis*/, włósnica /*Setaria spp.*/, trawa wodna /*Echinochloa crusgalli*/, owies purpurowy /*Avena sativa*/, szarłat /*Amaranthus retroflexus*/, gorczyca indyjska /*Brassica juncea*/ i szczaw kędzierzawy /*Rumex Crispus*/. W zależności od wielkości rośliny wysiewa się 20—50 nasion w rzędzie.

Następnego dnia waży się około 20 mg badanego związku i umieszcza się w butli o pojemności 300 ml z szeroką szyją. W celu rozpuszczenia związku dodaje się około 3 ml acetonu zawierającego

1% Tween 20^R, a w przypadku gdy związek jest nierozpuszczalny w acetonie stosuje się inny rozpuszczalnik, np. wodę, alkohol lub dwumetyloformamid. Jeżeli stosuje się dwumetyloformamid to bierze się tylko 0,5 ml lub mniej dwumetyloformamidu, a do uzupełnienia objętości rozpuszczalnika do 3 ml stosuje się inny związek. Otrzymanym roztworem o objętości 3 ml spryskuje się równomiernie glebę w naczyniach z siewkami. Do spryskiwania stosuje się atomizer De Vilbisa nr 152 ze sprężonym powietrzem o ciśnieniu 1,35 kg/cm². Dawka wynosi 0,9 g/m², a objętość roztworu 0,13 l/m². Postępowanie powtarza się przy badaniu każdego związku.

Po opryskaniu naczynia przenosi się do cieplarni o temperaturze 21—29°C i zrasza się wodą. Dwa i pół tygodnia po opryskaniu określa się stopień uszkodzenia lub ograniczenia wzrostu przez porównanie z roślinami nieopryskiwanymi w tym samym wieku. Stopień uszkodzenia w granicach od 0 do 100% określa się dla każdego gatunku jako procent ograniczenia wzrostu, przy czym 0% oznacza brak uszkodzeń, a 100% oznacza całkowite zniszczenie rośliny. Wyniki badań zestawione są w tablicy II.

Tablica II
Gatunki chwastów

Nr związku	Palusznik krwawy	Włósnica	Trawa wodna	Owies purpurowy	Szarłat	Gorczyca indyjska	Szczaw kędzierzawy
1	2	3	4	5	6	7	8
1	100	98	70	60	98	100	80
2	98	100	100	98	100	100	100
3	100	100	100	90	100	90	90
4	90	90	95	80	90	100	98
5	95	95	100	90	100	100	98
6	100	100	100	100	100	100	100

Tablica II /ciąg dalszy/

1	2	3	4	5	6	7	8
7	30	0	20	10	0	50	0
8	80	80	70	60	70	80	80
9	80	90	100	70	80	90	90
10	60	70	80	50	50	100	60
11	90	95	100	80	70	80	70
12	70	60	50	40	90	100	80
13	20	0	20	20	80	100	80
14	0	0	0	0	40	20	20
15	10	50	40	70	80	100	80
16	0	0	10	20	0	50	0
17	20	0	50	40	80	90	20
18	20	20	20	40	100	100	70
19	0	0	0	0	0	60	0
20	50	50	70	70	0	100	70
21	90	100	80	80	100	100	100
22	100	100	100	60	80	100	100
23	70	80	40	0	80	100	100
24	60	60	20	20	0	70	60

Przykład X. Badanie działania chwastobójczego po wejściu roślin.

Nasiona sześciu gatunków roślin: palusznika krwawego, trawy wodnej, owsa purpurowego, gorczyicy indyjskiej, szczawiu kędzierzawego i fasoli zwykłej /*Phaseolus vulgaris*/ zasiewa się w płaskich naczyniach w sposób opisany w przykładzie IX. Naczynia przenosi się do cieplarni o temperaturze 21–29°C i codziennie zrasza się wodą przy

użyciu spryskiwacza. W około 8–12 dni po wysianiu, kiedy pierwsze liście fasoli są prawie całkowicie rozwinięte, a pierwsze trójlistki zaczynają się formować rośliny opryskuje się. Preparat do opryskiwania przygotowuje się przez rozpuszczenie 20 mg badanego związku w 5 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20 i dodanie 5 ml wody. Roztworem opryskuje się listowie przy użyciu atomizera De Vilbissa nr 152 przy ciśnieniu powietrza 1,35 kg/cm². Stężenie roztworu wynosi 0,2, dawka 0,9 g/m², a objętość roztworu 0,45 l/m². Wyniki badań zestawione są w tablicy III.

Tablica III

Nr związku	Palusznik krwawy	Trawa wodna	Owies purpurowy	Gorczyca indyjska	Szczaw kędzierzawy	Fasola zwykła
1	99	99	100	100	99	100
2	100	100	95	100	100	100
3	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100	80
8	100	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100	100
11	100	100	100	100	100	100
12	98	100	100	100	100	100
13	100	100	100	100	100	100
14	100	100	100	100	100	100
15	98	100	100	100	100	100
16	100	100	100	100	100	100
17	100	100	100	100	100	100
18	100	100	100	100	100	100
19	100	100	100	100	100	100
20	98	100	100	100	100	100
21	100	100	100	100	100	100
22	100	100	100	100	100	100
23	100	100	100	100	100	100
24	100	100	100	100	100	100
25	100	100	70	100	100	100

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, składający się z nośnika i/lub rozcieńczalnika i/lub substancji wspomagającej działanie środka **znamienny tym**, że zawiera skuteczną chwastobójczą ilość substancji czynnej o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1–12 atomach węgla, grupę alkenylową o 2–4 atomach węgla, grupę o wzorze 2, w którym R₂ oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, grupę o wzorze 3, w którym R₃ oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, a m oznacza liczbę 1 lub 2, grupę o wzorze 4, w którym Z oznacza atom chloru, bromu, jodu lub grupę –CF₃, a n oznacza liczbę całkowitą w zakresie 1–3, grupę o wzorze 5, w którym Y oznacza atom wodoru, chloru, bromu lub jodu, a n oznacza liczbę 1 lub 2, albo grupę o wzorze 6, a X we wzorze 1 oznacza atom wodoru lub chloru.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę C₂H₅–, a X oznacza atom chloru.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę /CH₃/₂CH–, a X oznacza atom wodoru.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę /CH₃/₃C–, a X oznacza atom wodoru.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $/CH_3/3CCH_2/CH_3/2C-$, a X oznacza atom wodoru.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $CH_3/CH_2/6CH_2-$, a X oznacza atom wodoru.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o wzorze 7, a X oznacza atom wodoru.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $/C_2H_5/2NCH_2CH_2-$, a X oznacza atom wodoru.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o wzorze 8, a X oznacza atom wodoru.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę C_2H_5- , a X oznacza atom wodoru.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o wzorze 9, a X oznacza atom wodoru.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $n-C_3H_7-$, a X oznacza atom wodoru.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $izo-C_3H_7-$, a X oznacza atom chloru.

14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $/CH_3/3C-$, a X oznacza atom chloru.

15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $C_8H_{17}-$, a X oznacza atom chloru.

16. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $/CH_3/3CCH_2/CH_3/2C-$, a X oznacza atom chloru.

5 17. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o wzorze 9, a X oznacza atom chloru.

10 18. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę CH_3- , a X oznacza atom chloru.

15 19. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $n-C_3H_7-$, a X oznacza atom chloru.

20 20. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o wzorze 10, a X oznacza atom chloru.

25 21. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o wzorze 10, a X oznacza atom wodoru.

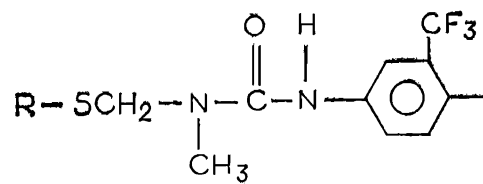
30 22. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę CH_3- , a X oznacza atom chloru.

35 23. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $/CH_3/2CHCH_2CH_2-$, a X oznacza atom wodoru.

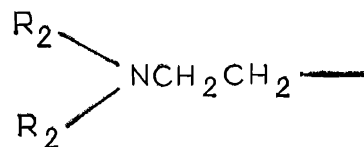
40 24. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $/CH_3/2CHCH_2CH_2-$, a X oznacza atom chloru.

45 25. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $CH_3/CH_2/10CH_2-$, a X oznacza atom wodoru.

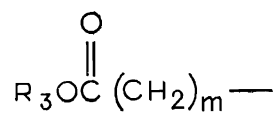
26. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną o wzorze 1, w którym R oznacza grupę $CH_3/CH_2/10CH_2-$, a X oznacza atom chloru.



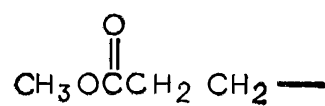
Wzór 1



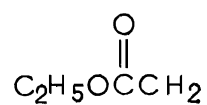
Wzór 2



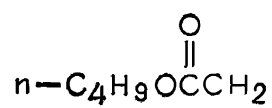
Wzór 3



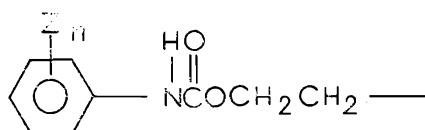
Wzór 8



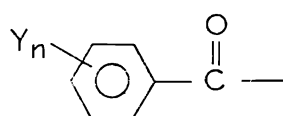
Wzór 9



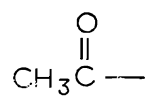
Wzór 10



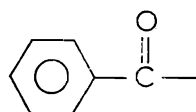
Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7