



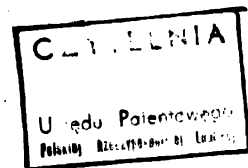
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.09.73 (P. 165265)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979



Int. Cl.²
A01N 9/14

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut; Regents of the University of California, Berkeley (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy o wysokiej aktywności, zawierający jako substancję czynną nowe sulfotlenkowe i sulfonowe pochodne tiokarbaminianów.

Tiokarbaminiany o właściwościach chwastobójczych i sposoby ich wytwarzania przedstawiono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2913327, 2983747, 3133947, 3175897 i 3185720. Na przykład z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2913326 znany jest N,N-dwuetylotiokarbaminian propylu i jego chwastobójcze właściwości, natomiast z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3175897 i 3185720 znane są tiokarbaminiany o wzorze $R_1-S-CO-NR_2R_3$, w którym R_1 oznacza grupę etylową lub n-propylową, R_2 oznacza grupę etylową a R_3 oznacza grupę butylową lub cykloheksylową. Ogólnie, tiokarbaminiany przedstawione w powyższych opisach patentowych należą do tej grupy związków, które są związkami wyjściowymi do otrzymania pochodnych sulfonowych i sulfotlenkowych.

Stwierdzono, że te nowe pochodne stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, posiadają o wiele silniejsze działanie chwastobójcze niż znane tiokarbaminiany, zwłaszcza w odniesieniu do chwastów szerokolistnych.

Środek chwastobójczy według wynalazku zawiera jako substancję czynną związek o wzorze 1, w którym n oznacza 1 lub 2, R oznacza niższą

2

grupę alkilową, grupę chlorowcoalkilową, alkoksyalkenylową lub alkenylową, a R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają niższą grupę alkilową, grupę cykloalkilową, zwłaszcza zawierającą 3—8 atomów węgla, grupę alkilocykloalkilową, alkenylową lub alkinyłową.

Określenie niższa grupa alkilowa oznacza grupy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierające 1—6 atomów węgla.

10 Związek o wzorze 1 wytwarza się poddając reakcji środek utleniający, taki jak kwas nadoctowy lub kwas m-chloronadbenzoesowy z tiokarbaminianem o wzorze 4, w którym R , R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak chloroform, chlorek metylenu, benzen lub toluen w temperaturze (—25)—60°C. Ilość użytego 15 środka utleniającego musi wynosić co najmniej jeden równoważnik molowy w przypadku wytwarzania pochodnej sulfotlenkowej i co najmniej dwa równoważniki molowe w przypadku wytwarzania pochodnej sulfonowej. Reakcja jest zakończona jeżeli w masie reakcyjnej nie pozostaje 20 środek utleniający.

25 Środek chwastobójczy według wynalazku może być stosowany w każdej dogodnej postaci, takiej jak ciecz do emulgowania lub koncentrat do emulgowania, ciecz, zwilżalny proszek, proszek, granulki itp.

Środek w postaci koncentratu do emulgowania zawiera zwykle 10—90% wagowych substancji czynnej, 1—15% wagowych emulgatora oraz 3—90% wagowych rozpuszczalnika. Koncentrat

rozcieńcza się wodą i stosuje w dawkach zawierających 0,06 do około 0,9 g aktywnego składnika na m².

Tablica I

Numer związku	Znaczenie podstawników wzoru 1				Stała fizyczna n_D^{20} lub °C
	R	R ₁	R ₂	n	
1	2	3	4	5	6
1	—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,4834
2	—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	2	1,4718
3	—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	2	1,4574
4	—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4834
5	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	1	1,4847
6	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	2	1,4657
7	—C ₂ H ₅	wzór 2	—C ₂ H ₅	2	1,4911
8	—C ₂ H ₅	wzór 2	—C ₂ H ₅	1	1,5122
9	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,4842
10	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	2	1,4652
11	—C ₂ H ₅	—CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂	1	1,5015
12	n—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	1	1,4888
13	n—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	wzór 2	1	1,5099
14	—C ₂ H ₅	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	1	1,5144
15	—C ₂ H ₅	—CH ₂	—CH(CH ₂)—C=CH	1	1,5147
16	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	2	żółty olej
17	n—C ₂ H ₅ —Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	1	1,5107
18	n—C ₂ H ₅ —Cl	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,5032
19	—CH=CHO—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,5082
20	n—C ₂ H ₅ —Cl	—CH ₂	wzór 2	1	82—90
21	n—C ₂ H ₅ —Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	1	1,5107
22	n—C ₂ H ₅ —Cl	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,5032
23	n—C ₂ H ₅ —Cl	—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,5019
24	n—C ₂ H ₅ —Cl	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,5065
25	n—C ₂ H ₅ —Cl	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,4986
26	n—C ₂ H ₅ —Cl	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4977
27	n—C ₂ H ₅ —Cl	—C ₂ H ₅	wzór 2	1	1,5250
28	n—C ₂ H ₅	—CH ₂	wzór 3	1	1,5088
29	izo—C ₂ H ₅	—CH ₂	wzór 3	1	68,5—74,0°C
30	II rz. —C ₂ H ₅	—CH ₂	wzór 3	1	1,5122
31	n—C ₂ H ₅ —Cl	—CH ₂	wzór 3	1	1,5272
32	—CH ₂ —CHCl—CH ₂ Cl	—CH ₂	wzór 3	1	ciastowate ciało stałe
33	—CH(CH ₂ Cl) ₂	—CH ₂	wzór 3	1	1,5346
34	n—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4901
35	—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,4861
36	n—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4821
37	—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4839
38	izo—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4840
39	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4829
40	n—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	1	1,4791
41	—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	1	1,4801
42	n—C ₂ H ₅	izo—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	1	1,4828
43	—CH ₂	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5130
44	izo—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5062
45	n—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5040
46	izo—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5049
47	n—C ₂ H ₅ —Cl	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5168
48	—CH ₂ —CHCl—CH ₂ Cl	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5288
49	izo—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5063
50	n—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5009
51	izo—C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5035
52	II rz. —C ₂ H ₅	n—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5042
53	n—C ₂ H ₅ —Cl	n—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5142
54	—CH ₂ —CHCl—CH ₂ Cl	n—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5255
55	n—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	wzór 3	1	1,5068

Środek w postaci granuliek zawiera zwykle 0,5–25% wagowych aktywnego składnika oraz 75–99,5% wagowych nośnika jak np. glinika attapulgitowa. Granulki stosuje się w jakikolwiek dogodny sposób, przy dawkach aktywnego składnika wynoszących 0,06 do około 0,9 g na m².

Środek według wynalazku ma korzystne właściwości ograniczania rozwoju różnych gatunków roślin.

Środek chwastobójczy jako substancję czynną zawiera przykładowo następujące związki o wzorze 1 ujęte w tablicy I.

Jak podano, związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku posiadają korzystniejsze właściwości niż znane tiokarbaminiany. W tablicy II przedstawiono porównanie działania chwastobójczego różnych sulfotlenków karbamoilu ze znanymi tiokarbaminianami. Jak wskazują wyniki przedstawione w tablicy II, środek według wynalazku wykazuje znacznie silniejsze działanie, zwłaszcza w przypadku gorczycy i szczawiu kędzierzawego, a więc chwastów szero-

Tablica II

Związek aktywny	Działanie chwastobójcze przed wejściem przy dawce 0,22 g/m ²							Średnio % Próba porównawcza
	CG	FT	WG	RO	PW	MD	CD	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
dwupropylotiokarbaminian S-etylu (znany herbicyd)	99	100	97	100	80	20	0	71
sulfotlenek dwupropylotiokarbaminianu S-etylu (związek 1)	100	100	100	100	100	95	100	99
butyloetylotiokarbaminian S-propylu (znany herbicyd)	brak danych							
sulfotlenek butyloetylotiokarbaminianu S-propylu (związek 5)	100	100	100	100	100	90	90	97
cykloheksyloetylotiokarbaminian S-etylu (znany herbicyd)	100	99	97	10	97	0	0	58
sulfotlenek cykloheksyloetylotiokarbaminianu S-etylu (związek 7)	100	100	100	99	100	97	100	99
dwupropylotiokarbaminian S-propylu (znany herbicyd)	99	75	97	100	100	40	20	76
sulfotlenek dwupropylotiokarbaminianu S-propylu (związek 9)	100	100	100	100	100	98	100	99,7
dwuizobutyloetylotiokarbaminian S-etylu (znany herbicyd)	90	60	95	100	97	10	0	65
sulfotlenek dwuizobutyloetylotiokarbaminianu S-etylu (związek 2)	100	100	100	100	100	80	100	97
CG — palusznik krwawy WG — chwastnica jednostronna PW — szarłat CD — szczaw kędzierzawy FT — włośnica RO — owies purpurowy MD — gorczyca 1, 2, 5, 7, 9 — numery związków podane według tablicy 1								

Przykład I. Środek w postaci koncentratu do emulgowania zawiera 78,05% wagowych sulfotlenku dwupropylotiokarbaminianu S-etylu (związek o numerze 1), 6,21% wagowych emulgatora takiego jak produkt handlowy zawierający dodecylobenzenosulfonian wapnia zmieszany z oksyetylowanymi alkilofenolami oraz 15,86% wagowych ksyleny jako rozpuszczalnika.

Przykład II. Środek w postaci koncentratu do emulgowania zawiera 11,04% wagowych sulfotlenku dwupropylotiokarbaminianu S-etylu, 6,30% wagowych emulgatora z przykładu I oraz 82,66% wagowych ksyleny jako rozpuszczalnika.

Przykład III. Środek w postaci koncentratu

do emulgowania zawiera 81,12% wagowych związku 3 z tablicy I, 6,41% wagowych emulgatora z przykładu I oraz 12,47% wagowych dioksanu jako rozpuszczalnika. Środek sporządzony według przykładów I–III rozcieńcza się wodą i stosuje przy dawce substancji czynnej 0,06 do około 0,9 g/m².

Przykład IV. Środek w postaci granuliek zawiera 10,57% wagowych sulfotlenku dwupropylotiokarbaminianu S-etylu oraz 89,43% wagowych glinki attapulgitowej. Granulki stosuje się w jakikolwiek dogodny sposób przy dawce substancji czynnej 0,06 do około 0,9 g/m².

Próbie chwastobójczego działania środka według

wynalazku przed wzejściem roślin przeprowadza się w ten sposób, że na wadze analitycznej odważa się 20 mg substancji czynnej środka umieszczonej na kawałku celofanu. Celofan wraz z zawartością umieszcza się w butli o pojemności 30 ml i dodaje się 3 ml. acetonu zawierającego 1% preparatu Tween 20 w celu rozpuszczenia substancji. Jeżeli nie jest ona rozpuszczalna w acetonie, stosuje się inny rozpuszczalnik, taki jak woda, alkohol lub dwumetyloformamid. Dwumetyloformamid stosuje się w ilości 0,5 ml lub mniejszej, a następnie dodaje się inny rozpuszczalnik, tak aby objętość roztworu wynosiła 3 ml. W drugim dniu po zasadzeniu nasion w małych płaskich miskach ze styropianu zawierających ziemię, spryskuje się ją równomiernie środkiem chwastobójczym. Spryskiwanie przeprowadza się rozpylaczem Devibissa nr 152 za pomocą sprężonego powietrza pod ciśnieniem 0,35 atm. Środek chwastobójczy stosuje się w ilości 0,13 l/m², a ilość substancji czynnej środka wynosi 0,89 g/m².

W dniu poprzedzającym spryskiwanie miski ze styropianu o długości 18 cm, szerokości 13 cm i głębokości 7 cm napełnia się do wysokości 5 cm ziemią gliniasto-piaszczystą. Nasiona siedmiu różnych gatunków chwastów sadi się w osobnych rzędach w poprzek szerokości miski, po jednym gatunku w każdym rzędzie. Nasiona pokrywa się ziemią, tak aby znajdowały się na głębokości 1,25 cm. Stosuje się następujące nasiona: palusznik krwawy (*Digitaria sanguinalis*), włosnica żółta (*Setaria glauca*), chwastnica jednostronna (*Echinochloa crusgalli*), owies purpurowy (*Avena sativa*), szkarłat (*Amarantus retroflexus*), gorczyca indyjska (*Brassica juncea*) i szczaw kędzierzawy (*Rumex crispus*). Sadi się taką ilość nasion, aby po ich wzejściu ilość siewek w rzędzie wynosiła 20–50, zależnie od wielkości roślin.

Po spryskaniu rośliny umieszcza się w cieplarni w temperaturze 21–29,5°C i podlewa się przez zraszanie. Po dwóch tygodniach sprawdza się stopień uszkodzenia lub ograniczenia rozwoju roślin, porównując je z niespryskiwanymi roślinami kontrolnymi, zasadzonymi w tym samym czasie. Notuje się 0–100% uszkodzenia każdego gatunku roślin, przy czym 0% oznacza brak uszkodzenia, zaś 100% — całkowite zniszczenie.

Próbę chwastobójczego działania po wzejściu roślin przeprowadza się w ten sam sposób. Nasiona sześciu gatunków roślin: paluszniaka krwawego, chwastnicy jednostronnej, owsa purpurowego, gorczycy, szczawiu kędzierzawego i fasoli zwykłej (*Phaseolus vulgaris*) sadi się w miskach ze styropianu o wyżej podanych wymiarach. Miski umieszcza się w cieplarni w temperaturze 21–29,5°C i podlewa codziennie zraszaczem. Po upływie 10–14 dni od zasadzenia, gdy pierwsze listki fasoli są już prawie całkowicie rozwinięte, a pierwsze listki trójdzielne zaczynają się kształtować, rośliny spryskuje się roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 20 mg substancji czynnej chwastobójczo w 5 ml acetonu zawierającego 1% preparatu Tween 20 i dodanie 5 ml wody. Do spryskiwania używa się rozpylacza Devibissa nr 152 pod ciśnieniem 0,35 atm. Środek stosuje się w ilości

0,44 l/m², a ilość substancji czynnej wynosi 0,89 g/m².

Stopień uszkodzenia odblicza się po 14 dniach od spryskiwania w taki sam sposób, jak w poprzedniej próbie.

Tablica III

Substancja czynna środka (numer związku)	% uszkodzenia przy dawce 0,89 g/m ²	
	przed wzejściem	po wzejściu
1	2	3
1	99,7	63
2	74	35
3	0	33
4	99	71
5	99	64
6	0	43
7	0	30
8	95	50
9	98	47
10	90	49
11	99,9	78
12	99,7	75
13	100	85
14	88	62
15	39	23
16	0	30
17	81	57
18	90	84
19	44	20
20	67	67
21	81	57
22	90	84
23	87	70
24	92	47
25	99	28
26	97	64
27	91	74
28	60	52
29	58	60
30	47	53
31	46	0
34	91	83
35	96	76
36	95	82
37	94	74
38	98	84
39	99	73
40	93	78
41	99	71
42	100	79
43	64	27
44	99	66
45	97	78
46	91	67
47	71	25
48	63	61
50	81	65
51	82	68
52	73	63
53	63	20
54	95	77

Wyniki działania chwastobójczego zestawiono w tablicy III i IV, przy czym przy badaniu działania chwastobójczego przed wzejściem wynik w tablicy jest średnią dla siedmiu gatunków roślin, a przy badaniu działania chwastobójczego po wzejściu wynik w tablicy jest średnią dla sześciu gatunków roślin.

Tablica IV

Substancje czynne środka (numer związku)	% uszkodzenia przy dawce 2,2 g/m ²	
	przed wzejściem	po wzejściu
2	56	—
3	19	—
4	13	—
7	0	—
10	3	—
32	0	10
33	0	10
48	0	15
54	0	18

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowy związek o wzorze 1, w którym n oznacza 1 lub 2, R oznacza niższą grupę alkilową, grupę chlorowcoalkilową, alkoksyalkenylną lub alkenylną, a R₁ i R₂ są takie same lub różne i oznaczają niższą grupę alkilową, grupę cykloalkilową, alkilocykloalkilową, alkenylną lub alkinylną.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ i R₂ oznaczają grupy n—C₃H₇, a n oznacza 1.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ i R₂ oznaczają grupy izo—C₄H₉, a n oznacza 2.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ i R₂ oznaczają grupy n—C₃H₇, a n oznacza 2.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ i R₂ oznaczają grupy izo—C₄H₉, a n oznacza 1.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇, R₁ oznacza grupę n—C₄H₉, R₂ oznacza grupę —C₂H₅, a n oznacza 1.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇, R₁ oznacza grupę n—C₄H₉, R₂ oznacza grupę —C₂H₅, a n oznacza 2.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ oznacza grupę o wzorze 2, R₂ oznacza grupę —C₂H₅, a n oznacza 2.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ oznacza grupę o wzorze 2, R₂ oznacza grupę —C₂H₅, a n oznacza 1.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇, R₁ i R₂ oznaczają grupy n—C₃H₇, a n oznacza 1.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇, R₁ i R₂ oznaczają grupy n—C₃H₇, a n oznacza 2.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ oznacza grupę —CH₂—CH=CH₂, R₂ oznacza grupę —CH₂—CH₂—CH₃, a n oznacza 1.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇, R₁ i R₂ oznaczają grupy —C₂H₅, a n oznacza 1.

14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇, R₁ oznacza grupę —C₂H₅, R₂ oznacza grupę o wzorze 2, a n oznacza 1.

15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę o —C₂H₅, R₁ i R₂ oznaczają grupy —CH₂—CH=CH₂, a n oznacza 1.

16. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —C₂H₅, R₁ oznacza grupę —CH₃, R₂ oznacza grupę —CH(CH₃)—C=CH, a n oznacza 1.

17. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —CH₂—CH=CH₂, R₁ i R₂ oznaczają grupy —CH₂—CH=CH₂, a n oznacza 2.

18. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇—Cl, R₁ i R₂ oznaczają grupy —C₂H₅, a n oznacza 1.

19. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇—Cl, R₁ i R₂ oznaczają grupy n—C₃H₇, a n oznacza 1.

20. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —CH=CHO—C₂H₅, R₁ i R₂ oznaczają grupy n—C₃H₇, a n oznacza 1.

21. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę n—C₃H₇—Cl, R₁ oznacza grupę —CH₃, R₂ oznacza grupę o wzorze 2, a n oznacza 1.

22. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —n—C₃H₇—Cl, R₁ i R₂ oznaczają grupy —C₂H₅, a n oznacza 1.

23. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

rze 1, w którym R oznacza grupę —izo—C₃H₇, R₁ oznacza grupę —n—C₃H₇, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.

51. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —n—C₄H₉, R₁ oznacza grupę —n—C₃H₇, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.

52. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —izo—C₄H₉, R₁ oznacza grupę —n—C₃H₇, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.

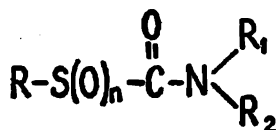
53. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza —Hrz.—C₄H₉, R₁ ozna-

cza grupę —n—C₃H₇, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.

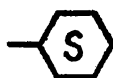
54. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —n—C₃H₇—Cl, R₁ oznacza grupę —n—C₃H₇, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.

55. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —CH₂—CHCl—CH₂Cl, R₁ oznacza grupę —n—C₃H₇, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.

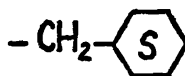
56. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę —n—C₃H₇, R₁ oznacza grupę —C₂H₅, R₂ oznacza grupę o wzorze 3, a n oznacza 1.



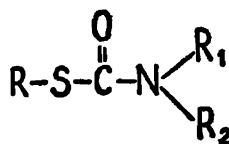
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4