

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 889

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.V.1968 (P 129 210)

Pierwszeństwo: 17.V.1967
dla zastrz. 2—12
Szwajcaria

Opublikowano: 15.III.1973

Kl. 451,9/24

MKP A01n 9/24

UKD

Właściciel patentu: Agripat S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek roztaczobójczy i owadobójczy

1

Wynalazek dotyczy środka szkodnikobójczego opartego na estrach kwasu 4,4'-dwuchlorowcobenzyloвого.

Przedmiotem wynalazku jest środek roztaczobójczy i owadobójczy oparty na estrach kwasu 4,4'-dwuchlorowcobenzyloвого, który jako substancję czynną zawiera ester kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, rodnik metallilowy, ewentualnie chlorowcowany rodnik allilowy lub rodnik propargilowy, a n oznacza wartość liczbowa 0 lub 1, w mieszaninie ze stosowanymi w ochronie roślin nośnikami i/lub wypełniaczami.

Nowe estry kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o wzorze ogólnym 1, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie można wytworzyć drogą przeprowadzenia odpowiedniego bromochlorobenzylu za pomocą zasady w kwas bromochlorobenzylowy lub jego sól i poddanie otrzymanego związku estryfikacji w postaci reaktywnej pochodnej. W tym drugim etapie procesu kwasy bromochlorobenzylowe lub ich pochodne o wzorze ogólnym 2 poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym 3, w którym X i Y są grupami zdolnymi do odszczepienia z pozostawieniem jednego atomu tlenu, a R i n mają znaczenie jak podano dla wzoru 1.

W podanych wyżej związkach symbol R może oznaczać niższy rodnik alkilowy, na przykład metylowy, etylowy, n- lub izopropylowy, n- lub izo-

2

butylowy, metallilowy albo ewentualnie chlorowcowany rodnik allilowy lub propargilowy.

W związkach o wzorach ogólnych 2 i 3 symbole X i Y mogą oznaczać grupy wodorotlenowe, albo jeden z symboli może oznaczać grupę wodorotlenową, a drugi atom chlorowca, lub jeden z symboli X lub Y może oznaczać grupę OMe, w której Me jest podstawnikiem o charakterze kationu, takim jak atom metalu, na przykład metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, a drugi oznacza atom chlorowca, X może oznaczać grupę wodorotlenową, a Y grupę dwuazową.

Proces przemiany bromochlorobenzylu w kwas bromochlorobenzylowy prowadzi się w warunkach zwykle stosowanych w reakcji przegrupowania benzyloвого, najlepiej w alkoholowym roztworze zasad, w podwyższonej temperaturze.

Korzystne jest prowadzenie ostatniego etapu syntezy, to znaczy estryfikacji, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. W tym charakterze stosować można węglowodory i ich pochodne chlorowcowe, amidy, na przykład dwualkiloamidy kwasów karboksylowych i etery. Jeżeli X i Y oznaczają grupy wodorotlenowe stosować można także odpowiedni alkohol. W przypadkach, gdy X i Y oznaczają grupy wodorotlenowe, lub jeden z nich oznacza grupę wodorotlenową, a drugi atom chlorowca, reakcję prowadzi się w obecności bezwodnego kwasu lub zasady, na przykład kwasów chlorowcowodorowych lub

siarkowego albo zasad nieorganicznych, takich jak wodorotlenki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, bądź zasad organicznych, takich jak trzeciorzędowe aminy.

Stwierdzono, że estry o wzorze ogólnym 1 odznaczają się dobrymi właściwościami roztoczobójczymi i owadobójczymi. Mogą być one stosowane do zwalczania pajęczaków i owadów, a także ich wcześniejszych form rozwojowych. Związki te wykazują nieznaczną toksyczność w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych, nie są one także fitotoksyczne.

W szwajcarskim opisie patentowym nr 294 599 opisano estry kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego oraz wskazano na możliwość ich stosowania do zwalczania pajęczaków i owadów. Związki te są jednakże, w porównaniu z estrami o wzorze ogólnym 1, bardziej toksyczne dla zwierząt ciepłokrwistych, a także są fitotoksyczne w odniesieniu do wielu roślin uprawnych. Ponadto u wielu pajęczaków wytwarza się odporność na działanie tych związków.

Estry kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o wzorze ogólnym 1 mogą być stosowane do zwalczania normalnie czułych i uodpornionych roztozczy, należących do podrzędów pasożytniczych, Tetrabodili, Trombidiformes i Sarcophagiformes. Szczególnie skuteczne jest ich działanie wobec Tetrabodili, a zwłaszcza *Phylloxera vitifoliae* Ashm. (szkodnik roślin cytrusowych), oraz Trombidiformes, na przykład przedziorkowatych, których zarówno stadia żyjące (larwy, protonimy, deutonymfy, osobniki dojrzałe), jak i spoczynkowe (*Nymphochrysalis*, *Deutochrysalis*, *Teleiochrysalis*), a także jaja giną po upływie krótkiego czasu.

W doświadczeniach z przedziorkowatymi (*Tetranychus urticae*) normalnie czułymi i uodpornionymi na działanie znanych estrów kwasu benzylowego i fosforowego uzyskano, stosując substancję czynną, środka według wynalazku, w ilości 0,005%, całkowite zniszczenie osobników w stadium żywionym po upływie krótkiego okresu czasu, a osobników w stadium spoczynkowym i jaj — po upływie kilku dni. Efektów takich nie osiągnięto przy stosowaniu w takich samych stężeniach znanych estrów kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego. Przy traktowaniu drzew owocowych, na przykład brzoskwinii, śliw i jabłoni zawieszoną zawierającą 0,05% substancji czynnej środka według wynalazku, nie stwierdzono działania fitotoksycznego.

Stwierdzono, że nowe estry kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o wzorze 1 odznaczają się dużą aktywnością w stosunku do owadów żywiących się pokarmem roślinnym, a zwłaszcza owadów należących do rodziny Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae i Chrysomelidae, takich jak wolek zbożowy (*Sitophilus granarius*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius obtectus*), skórnikowate (*Dermestes vulpinus*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), stonka ziemniaczana (*Lepidotarsa decemlineata*) oraz ich larw.

Przez stosowanie dodatków synergetyków lub podobnie działających substancji pomocniczych, takich jak ester dwubutyłowy kwasu bursztynowego,

butoksyd piperonylu, oliwa, olej z orzeszków ziemnych, a także estrów i amidów kwasu fosforowego, fosfonowego, tio- i dwutiofosforowego, estrów kwasu karbaminowego, substancji o działaniu podobnym do DDT, pyretrum i jego synergetyków można w znacznym stopniu zwiększyć skuteczność działania roztoczobójczego i owadobójczego związków o wzorze ogólnym 1, rozszerzyć zakres ich działania i ułatwić stosowanie w różnych warunkach. Związki te mogą być także stosowane w mieszaninie z substancjami o działaniu bakteriobójczym, grzybobójczym lub nicieniobójczym. Rozszerza to zakres skuteczności biologicznej tych związków.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku mogą być na przykład stosowane w mieszaninie z następującymi substancjami takimi jak:

ester 2-allylo-4-hydroksy-3-metylo-2-cyklopenten-1-onu z kwasem 2,2-dwumetylo-3-/2'-metylopropylo/-cyklopropanokarboksylowym;

1, 2, 3, 4, 10, 10 - sześciochloro-6,7-epoksy-1,4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - ośmiowodoro-1,4-endo-exo-5,8-dwumetanonaftalen;

6, 7, 8, 9, 10, 10-sześciochloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a — sześciowodoro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatieniny-3-tlenek;

1, 2, 3, 4, 10, 10—sześciochloro-6,7-epoksy-1,4-4a, 5, 6, 7, 8, 8a-ośmiowodoro-1,4-endo, endo-5,8-dwumetanonaftalen;

1, 1, 1-trójchloro-2, 2-bis-/p-metoksyfenilo/-etan, chlorowane terpeny i kamfeny lub ich mieszaniny;

0,0-dwuetylo-S- [p-chlorofenylotio/-metylo] — dwutiofosforan;

0,0-dwuetylo-0 /S/-/2'-etylomerkaptotio/-tiofosforan;

0,0-dwuetylo-0-/2-izopropilo-6-metylo-4-pirydylo/-tiofosforan;

amid kwasu 3-/dwumetoksyfosforylo/-N,N-dwumetylo-cis-krotonowego;

0,0-dwumetylo-S-/N-metylokarbamylometylo/-tiofosforan;

bis-/0,0-dwuetylotiofosforylo/-dwutiolometan;

0,0-dwumetylo-S-[4-keto-1,2,3-benzotriazyno-3/4 H/-ylometylo]-dwutiofosforan;

0,0-dwumetylo-S-/1,2-dwukarboetoksyetylo/-dwutiofosforan;

0,0-dwuetylo-0-/p-nitrofenilo/-tiofosforan;

0,0-dwumetylo-0-/2-karbometoksy-1-metylowinylo/-fosforan;

0,0-dwumetylo-0-[2-chloro-2-/N,N-dwuetylo-karbonylo/-1-metylowinylo]-fosforan;

czteroetylopirofosforan; 1-naftylo-N-metylokarbaminian;

1-izopropilo-3-metylopirazolilo- 5-dwumetylokarbaminian;

arseniany wapniowe i ołowiane;

eter glikolu 3, 4-metylenodwuoksy-6-propylobenzyl-1-butylo-2-dwuetylenowego i 2-/3, 4-metylenodwuoksyfenoksy/-3, 6, 9-trioksaundekanu.

Estry kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o wzorze ogólnym 1 stosować można w postaci ciekłej lub stałej, a mianowicie w postaci środków do rozpylania i rozsypywania granulatów

oraz wodnych zawiesin sporządzanych z proszków zawieszinowych, past lub koncentratów emulsyjnych, a także roztworów lub aerozoli.

Środek według wynalazku sporządza się znany-
mi metodami, przez zmieszanie i zmielenie sub-
stancji czynnych z odpowiednimi nośnikami
i ewentualnie dodanie obojętnych środków dysper-
gujących lub rozpuszczalników. Stężenie substan-
cji czynnych w preparacie może na przykład wy-
nosić 0,01—80%. Preparaty te zawierać mogą tak-
że inne substancje o działaniu szkodnikobójczym,
nawozy, pierwiastki śladowe i inne dodatki.

Sposób wytwarzania nowych substancji biolo-
gicznie aktywnych ilustrują poniżej podane przy-
kłady. W przykładach tych opisano także sposób
w jaki substancje te mogą być stosowane do ochro-
ny roślin.

Jeżeli nie zaznaczono inaczej dane liczbowe
przytoczone w przykładach odnoszą się do części
wagowych.

Przykład I. A. Wytwarzanie substancji wy-
ściowych:

a) Do roztworu 23,4 części chlorku kwasu 4-bro-
mofenylooctowego w 200 częściach objętościowych
chlorobenzenu dodaje się porcjami, w temperaturze
5—10°C, 20,5 części suchego chlorku glinowe-
go. Całość miesza się następnie w temperaturze
pokojowej do momentu, w którym przestaje wy-
dzielać się chlorowódór. Do mieszaniny poreak-
cyjnej dodaje się lodu i wytrząsa ją z eterem.
Ekstrakt eterowy przemywa się roztworem wodo-
rowęglaanu sodowego i wodą do uzyskania obo-
jętnego odczynu, a następnie suszy, po czym eter
oddestylowuje się. Pozostałość stanowi keton
4-bromobenzyl-4'-chlorofenyloowy, topiący się w
temperaturze 70—75°C.

b) 45 części ketonu 4-bromobenzyl-4'-chlorofe-
nyloвого rozpuszcza się w 436 częściach objętoś-
ciowych bezwodnika kwasu octowego i dodaje
24,1 części dwutlenku selenu. Całość ogrzewa się
następnie w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą
zwrotną, w ciągu 4 godzin. Wytrącony po ochłó-
dzeniu osad odsacza się, oddziela od tlenu selenu
i przekrystalizowuje z benzenu. Uzyskuje się
4-bromo-4'-chlorobenzyl o temperaturze topnienia
200—203°C.

W analogiczny sposób wytwarza się 4-bromo-3',
4'-dwuchlorobenzyl o temperaturze topnienia 164,5
—165,5°C.

B. Wytwarzanie estru izopropylowego kwasu
4-bromo-4'-chlorobenzylowego.

a) 16 części 4-bromo-4'-chlorobenzylu dodaje się
do roztworu 4,3 części wodorotlenku potasowego
w 12 częściach objętościowych wody i 10 częściach
objętościowych etanolu. Mieszaninę ogrzewa się w
temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną,
w ciągu godziny, a następnie rozcieńcza 100 częś-
ciami objętościowymi wody i dodaje eteru. Całość
zakwasza się wobec papierka Kongo stężonym
kwasem solnym, intensywnie ją przy tym chłó-
dząc. Warstwę eterową oddziela się, przemywa
wodą i suszy. Po oddestylowaniu eteru uzyskuje
się kwas 4-bromo-4'-chlorobenzylowy w postaci
brązowego oleju.

b) Do mieszaniny 12 części kwasu 4-bromo-4'-

-chlorobenzylowego i 1,6 części wodorotlenku pota-
sowego w 150 częściach objętościowych dwumetylo-
formamidu dodaje się kroplami 5 części bromku
izopropylu, a następnie całość utrzymuje w ciągu
6 godzin w temperaturze 50—60°C, w stanie wrze-
nia. Po ochłodzeniu mieszaniny dodaje się 500 czę-
ści objętościowych wody i ekstrahuje mieszaninę
eterem. Ekstrakt eterowy przemywa się 2 n roz-
tworem wodorotlenku sodowego do odczynu obo-
jętnego, po czym suszy i zateża. Po krystalizacji
z eteru naftowego uzyskuje się ester izopropylowy
kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o temperatu-
rze topnienia 64—70°C.

Przykład II. Do roztworu 25 części kwasu
4-bromo-4'-chlorobenzylowego w 150 częściach o-
bjętościowych bezwodnego benzenu dodaje się 15
części alkoholu metylowego i 1,5 części stężo-
nego kwasu siarkowego. Roztwór utrzymuje się w
stanie wrzenia w ciągu 25 godzin, odbierając przy
tym wodę. Do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się
wody, roztwór benzenowy przemywa się wodą do
odczynu obojętnego, a następnie suszy nad siar-
czanem sodowym. Po oddestylowaniu rozpuszczal-
ników pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskuje się
oleistą pozostałość, którą oczyszcza się przez de-
stylację. Otrzymuje się ester metylowy kwasu
4-bromo-4'-chlorobenzylowego o temperaturze wrze-
nia 161—162°C pod ciśnieniem 0,001 mm Hg.

W sposób analogiczny do opisanego wyżej wy-
tworza się następujące estry:

ester metylowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilo-
wego o temperaturze topnienia 61—63°C,

ester etylowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowe-
go o temperaturze wrzenia 165—167°C pod ciśnie-
niem 0,005 mm Hg,

ester n-propylowy kwasu 4-bromo-4'-chloroben-
zylowego o temperaturze wrzenia 170—175°C pod
ciśnieniem 0,001 mm Hg,

ester n-butyloowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzi-
lowego o temperaturze wrzenia 187—190°C pod ci-
śnieniem 0,001 mm Hg,

ester II-rzęd.-butyloowy kwasu 4-bromo-4'-chlo-
robenzylowego o temperaturze topnienia 55—56°C,

ester izobutyloowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzi-
lowego o temperaturze topnienia 66—67°C,

ester allilowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilo-
wego o temperaturze wrzenia 173—176°C pod ci-
śnieniem 0,001 mm Hg,

ester dwuchloroallilowy kwasu 4-bromo-4'-chlo-
robenzylowego,

ester propargilowy kwasu 4-bromo-4'-chloroben-
zylowego o współczynniku załamania światła n_D^{20}
1,6006,

ester etylowy kwasu 4-bromo-3',4'-dwuchloroben-
zylowego o temperaturze wrzenia 200°C pod ciśnie-
niem 0,01 mm Hg,

ester izopropylowy kwasu 4-bromo-3',4'-dwuchlo-
robenzylowego o temperaturze wrzenia 152°C pod
ciśnieniem 0,08 mm Hg.

Przykład III. W celu sporządzenia 50% pro-
szku zawieszinowego stosuje się następujące skład-
niki:

a) 50 części estru izobutyloowego kwasu 4-bromo-
4'-chlorobenzylowego

- 5 części soli sodowej N-oleinometylotauryny
 25 części soli dwusodowej kwasu dwunaftaleno-
 metanodwusulfonowego
 25 części naturalnego nośnika (kreda, glina,
 krzemiany)
 17 części kaolinu
 b) 10 części estru etylowego kwasu 4-bromo-4'-
 chlorobenzylowego
 3 części emulgatora — mieszaniny soli sodowych
 sulfonowanych nasyconych alkoholi tłuszczowych
 (o liczbie atomów w cząsteczce 8—18)
 5 części soli dwusodowej kwasu dwunaftaleno-
 metanodwusulfonowego
 82 części kaolinu

Substancję czynną miesza się dokładnie z sub-
 stancjami pomocniczymi i miele w urządzeniach
 mielących i walcujących. Otrzymuje się proszki za-
 wieszinowe, które można rozprowadzać w wodzie
 do uzyskania zawiesiny o żądanym stężeniu. Za-
 wiesziny takie stosować można przede wszystkim do
 zwalczania przedziorkowatych na drzewach pest-
 kowych i ziarnkowych, drzewach cytrusowych,
 różnych roślin ozdobnych, warzyw, krzewów ozdoba-
 nych i jagodowych.

Przykład IV. Koncentrat emulgujący.

W celu sporządzenia 25% koncentratu emulgują-
 cego miesza się następujące składniki:

- 25 części estru izopropylowego kwasu 4-bromo-
 4'-chlorobenzylowego
 10 części alkoholu dwuacetonowego
 2 części izooktylofenoksypolioksyetylenoetanolu
 3 części emulgatora, stanowiącego mieszaninę soli
 wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego
 i nonylofenolopolioksyetylenu (na przykład pro-
 duktu 140 HFP wytwarzanego przez Union Chi-
 mique Belge, S. A. Bruksela)
 60 części ksylenu

Otrzymany koncentrat można rozcieńczać wodą
 do uzyskania emulsji o dowolnym stężeniu. Emul-
 sje takie stosować można do zwalczania na przy-
 kład *Tetranychus Urticae*, *Metatetranychus ulmi*
 i *Bryobia pretiosa* na różnych gatunkach śliwy.

Przykład V. Pasta.

W celu sporządzenia 45% pasty stosuje się na-
 stępujące składniki:

- 45 części estru metylowego kwasu 4-bromo-4'-
 chlorobenzylowego
 5 części krzemianu sodowo-glinowego
 14 części eteru cetylopiliglikolowego (produkt
 kondensacji nasyconych alkoholi tłuszczowych o 8
 —18 atomach węgla w cząsteczce z tlenkiem etyle-
 nu w stosunku molowym 1:8)
 1 część eteru oleilopoliglikolowego (produkt kon-
 densacji alkoholu oleinowego z tlenkiem etylenu w
 stosunku molowym 1:5)
 2 części oleju wrzecionowego
 10 części glikolu polietylenowego (Carbowax)
 23 części wody

Składnik czynny miesza się i miele z substancja-
 mi pomocniczymi w odpowiednich urządzeniach.
 Otrzymuje się pastę, którą rozcieńczyć można wo-
 dą do uzyskania zawiesiny o żądanym stężeniu.
 Zawiesziny takie mogą być stosowane przede wszy-
 stkim do zwalczania przedziorkowatych na roślinach

użytkowych i ozdobnych, a także drzewach
 owocowych.

Przykład VI. Środek do rozpylania.

W celu sporządzenia 10% środka do rozpylania
 miesza się następujące składniki:

- 10 części estru izopropylowego kwasu 4-bromo-4'-
 chlorobenzylowego
 5 części wysoko zdyspergowanego kwasu krze-
 mowego
 85 części talku

Preparat taki stosować można na przykład do
 zwalczania przedziorkowatych na warzywach i ro-
 ślinach ozdobnych oraz krzewach ozdobnych i ja-
 godowych.

Przykład VII. W celu określenia aktywności
 roztoczobójczych związków, stanowiących substan-
 cję czynną środka według wynalazku, emulsję za-
 wierającą 0,005% tych związków traktowano liście
 fasoli, na których znajdowały się formy imago
 i spoczynkowe oraz jaja przedziorka chmielowca
 (*Tetranychus urticae*). Po upływie 6 dni określono
 stopień uśmiercenia zwierząt. W badaniach stosowa-
 no następujące związki:

- I — ester etylowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzi-
 lowego
 II — ester izopropylowy kwasu 4-bromo-4'-chloro-
 benzylowego
 III — ester allilowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzi-
 lowego
 IV — ester izopropylowy kwasu 4-bromo-3',4'-dwo-
 chlorobenzylowego
 VI — ester etylowy kwasu 4,4'-dwuchlorobenzilo-
 wego (znany z opisu patentowego szwajcarskiego nr
 294 599).

Wyniki

Związek	% uśmierconych zwierząt		
	imago	stadium spoczynkowe	jaja
I	100	100	96
II	100	100	98
III	100	100	100
IV	100	100	97
V	100	0	0

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek roztoczobójczy i owadobójczy oparty na
 estrach kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego, **zna-
 mienny tym**, że jako substancję czynną zawiera
 ester kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego o wzo-
 rze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alki-
 lowy, rodnik metylowy, ewentualnie chlorowco-
 wany rodnik allilowy lub rodnik propargilowy, a
 n oznacza wartość liczbowa 0 lub 1, w miesza-
 nie ze stosowanymi w ochronie roślin nośnikami
 i/lub wypełniaczami.
 2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
 jako substancję czynną zawiera ester metylowy
 kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego.
 3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
 jako substancję czynną zawiera ester etylowy
 kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzylowego.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester n-propylo-
wy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester izopropy-
lowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

6. Środek według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera ester n-butylo-
wy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera ester II-rzęd-
-butylowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

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

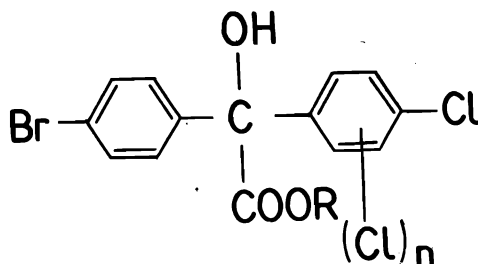
jako substancję aktywną zawiera ester izobutylo-
wy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera ester allilowy
kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

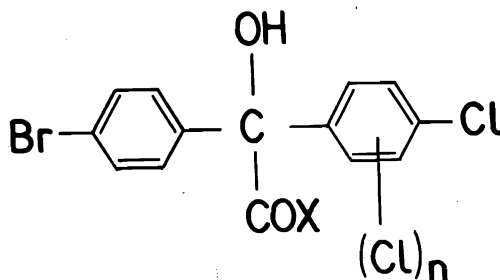
10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera ester dwuchlo-
roallilowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera ester metallilo-
wy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera ester propargi-
lowy kwasu 4-bromo-4'-chlorobenzilowego.



Wzór 1



Wzór 2

R—Y

Wzór 3