



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.12.75 (P. 198721)

Pierwszeństwo: 26.12.74 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

Int. Cl.³ C07F 7/22

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Uniroyal Inc., Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób wytwarzania podstawionych pochodnych organocyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych pochodnych organocyny.

Niektóre podstawione związki organiczne cyny są znane. Na przykład opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 966813 przedstawia sposób otrzymywania podstawionych związków organicznych cyny użytecznych jako polimery lecz nie daje żadnych sugestii dotyczących zastosowania tych związków do zwalczania owadów lub innych szkodników albo właściwości chwastobójczych i grzybobójczych.

Znane są również inne podstawione organiczne związki cyny stosowane jako substancje szkodnikobójcze, roztoczobójcze, bakteriobójcze, grzybobójcze i chwastobójcze lub tworzące powłokę ochronną.

Na przykład opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3642845 przedstawia związki bistrójalkilocyny o wzorze $(R)_2\text{SNR}'\text{Sn}(R)_2$, w którym R oznacza grupę alkilową, a R' oznacza dwu-rodnik węglowodorowy, zawierający minimum 8 atomów węgla. Związki te wykazują systemiczne działanie szkodnikobójcze zwłaszcza przeciw larwom owadów rodzaju lepidoptera, takim jak szkodniki roślin uprawnych w Ameryce Południowej.

Innym przykładem jest opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3206489 przedstawiający podstawione związki cyny o ogólnym wzorze 6, w którym R₁, R₂, R₃ i R₄ mogą być rodnikami alkilowymi o 1—12 atomach węgla, rodnikami węglowodorów aromatycznych, przy czym co najmniej jeden z podstawników R oznacza rodnik alkilowy

2

występujący na końcu niższej alifatycznociokwasowej grupy, która jest scharakteryzowana obecnością funkcji tiokarboksylowej. Związki te stosuje się jako substancje chwastobójcze.

Ponadto opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3591614 dotyczy związków o wzorze 7, w których R oznacza grupę 2-cyanoetylową, 2-karboksylową, lub 2-karbo-niższą alkoksyoetylową. Te podstawione etylowe pochodne trójcykloheksylucyny są stosowane jako substancje roztoczobójcze do zwalczania roztoczy i kleszczy.

Oprócz tego opis patentu dodatkowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3641097 dotyczy związków o wzorze 7, w którym R oznacza grupę 2-furylową, 2-pirydylową, 3-pirydylową, 1-indenylową lub 2-(2-pirydylo)etylową. Związki te są stosowane jako substancje szkodnikobójcze, zwłaszcza do zwalczania roztoczy i kleszczy.

Innym przykładem jest opis patentowy RFN nr 2231814, który dotyczy związków o wzorze $(R)_2\text{SnCH}_2$, w którym X oznacza grupę alkilo- lub arylosulfonylową, alkilo- lub arylo- albo dwu-alkiloaminową, R oznacza grupę alkilową o 1—14 atomach węgla. Związki te są stosowane do zabezpieczenia powierzchni przed bakteriami, grzybami, termitami oraz wąsogami.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3725466 zastrzega się tę samą grupę związków o wzorze $R-S-CH_2-SnR'_3$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—14 atomach węgla, arylową lub

podstawioną grupę arylową, a R' oznacza grupę alkilową o 1—14 atomach węgla. Związki te wykazują działanie chwastobójcze zarówno przed wschodem jak i po wschodzie roślin.

Opis patentowy RFN nr 2106040 odpowiadający opisowy patentowemu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3784580 dotyczy również związków o wzorze $(R)_3SnCH_2-X$, w którym X oznacza grupę alkilosulfonową, arylosulfonową lub dwualkilosulfamimidową. Związki te stosuje się jako substancje szkodnikobójcze i roztoczobójcze.

Związki, przedstawione w dwóch wymienionych niemieckich opisach patentowych, różnią się od związków wytwarzanych sposobem według wynalazku tym, że reszta X jest liniowo przyłączona do atomu cyny przez pojedynczy dwurodnik metylowy zamiast dwurodnika o co najmniej 2 atomach węgla.

Peterson jest autorem publikacji pod tytułem „Preparation and Reactions of some Sulfur-Substituted Tetroorganotin Compounds” J. Organometal Chem. 26, 215—223 (1971). Na stronie 218 znajduje się następujący ustęp: „[(fenylosulfonylo)metylo]trójbutylocyna (IV) jest nie reaktywna w stosunku do dwutlenku węgla oraz tlenu w temperaturze pokojowej, przy czym umieszczenie jej (IV) na cienkiej warstwie na powietrzu powoduje w ciągu czterech dni 50% rozkład do fenylometylosulfonu oraz tlenu trójbutylocyny. To stwierdzenie jest zależne od połączenia zgodnego z hydrolizą, która ma miejsce ze względu na wrażliwość związku (IV) na powietrzu”.

Peterson w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3794670 przedstawił sposób wytwarzania pochodnych (organosulfonylometylo)trójorganocyny na drodze reakcji trójorganocynominy oraz pochodnej organosulfonylometylowej.

Ayrey i współpracownicy opublikowali w J. Organometal Chem. 35, 105—109 (1972) sposób wytwarzania 3-(trójalkilostannilo)-propyloarylosiarczków o wzorze $R_3SnCH_2CH_2CH_2SR'$. Jednakże nie przedstawiono żadnego zastosowania tych związków.

Koopmans w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki przedstawił budowę związków o wzorze 8, w którym R_1 , R_2 i R_3 są takie same lub różne i oznaczają grupy alkilowe o 1—12 atomach węgla, grupy fenyłowe lub chlorowcofenyłowe, a Q oznacza grupę o wzorze 9. Związki te wykazują właściwości grzybobójcze i bakteriobójcze.

Sposobem według wynalazku wytwarza się czteropodstawione pochodne cyny o wzorze 1, w którym R' oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową, metoksyłową lub etoksyłową, a jeżeli R' oznacza atom wodoru X oznacza:

(a) grupę o wzorze $-SO_2R_1$, w którym R_1 oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—18 atomach węgla, cykloheksylową, benzyłową, fenyłową ewentualnie podstawioną co najmniej jedną grupą o 1—20 atomach węgla, cykloalifatyczną o 4—6 atomach węgla, prostą lub rozgałęzioną grupą alkenylową o 2—20 atomach węgla, alkoksylową o 1—8 atomach węgla, alkilotio o 1—8 atomach węgla, atomem chlorowca, grupą nitrową, acetylową, acetylamidową, karboksylową, alkoksylkarbonyłową, kar-

bamoidową, cyjanową, hydroksylową, trójfluorometylową, benzyłową, naftyłową lub norbornylową, grupę naftyłową, grupę dwufenyloilową, grupę piperidynoetylometiodynową, grupę o wzorze $-R_2Sn(CH_3)_3$, w którym R_2 oznacza grupę polimetylenową o 2—11 atomach węgla lub grupę o wzorze $-R_4SO_2R_5Sn(CH_3)_3$, w którym R_4 oznacza grupę etylenową, a R_5 ma znaczenie podane dla R_2 .

(b) grupę o wzorze $-OR_7$, w którym R_7 oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 8—16 atomach węgla, aryłową, alkoksyaryłową, alkiloaryłową, chlorowcoalkilową, N,N-dwualkiloaminoalkilową, grupę o wzorze $-R_8Sn(CH_3)_3$, w którym R_8 oznacza grupę alkilenową o 2—11 atomach węgla, cykloalifatyczną o 4—6 atomach węgla, czterowodoro-1,1-dwuketo-3-tienylową; grupę o wzorze $-SR_{10}$, w którym R_{10} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—16 atomach węgla, fenyłową, chlorowcofenyloilową, III-rz.-butylofenyloilową lub grupę o wzorze $-R_2Sn(CH_3)_3$;

(d) grupę o wzorze $-COR_{11}$, w którym R_{11} oznacza grupę o wzorze $-NHR_{12}$, w którym R_{12} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—12 atomach węgla lub grupę aryłową; grupę o wzorze $-NHCH_2OH$, grupę o wzorze $-NHNH_2$; grupę o wzorze $-NHCH_2NHCOR_2Sn(CH_3)_3$; grupę o wzorze $-OR_{13}$, w którym R_{13} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 8—15 atomach węgla, grupę o wzorze $-(CH_2)_mOH$, w którym m oznacza liczbę 2—4; grupę o wzorze $-(CH_2)_pN(R_{14})_2$, w którym p oznacza liczbę 2—4, a R_{14} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla; grupę o wzorze $-(CH_2)_qOCOR_2Sn(CH_3)_3$, w którym q ma znaczenie podane dla p; grupę o wzorze $-(CH_2)_sN^+(CH_3)_3$, w którym s ma znaczenie podane dla p;

(e) grupę o wzorze $-NHCONH_2$;

(f) grupę o wzorze $-NHCSNH_2$;

(g) grupę 1-imidazolilową;

(h) grupę N-2-ketopirolidynylową;

(i) grupę o wzorze $-OCOR_{17}$, w którym R_{17} oznacza grupę o wzorze $-NHR_{18}$, w którym R_{18} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla; grupę 2-furyłową; i grupę o wzorze $-O(CH_2)_tSn(CH_3)_3$, w którym t oznacza liczbę 2—11, jeżeli R' oznacza atom wodoru lub grupę etoksyłową X oznacza

(j) grupę o wzorze $-PO(OR_{20})_2$, w którym R_{20} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, gdy R' oznacza grupę hydroksylową X oznacza

(k) grupę czterowodoro-1,1-dwuketo-2-tienylową, jeżeli R' oznacza atom wodoru to X oznacza

(l) grupę o wzorze $-Si(OR_{21})_3$, w którym R_{21} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, jeżeli R' oznacza grupę metylową X oznacza

(m) grupę o wzorze 2; zaś gdy R' oznacza atom wodoru to X oznacza

(n) grupę o wzorze 3,

(o) grupę 2-pirydyłową,

(p) grupę 4-pirydyłową lub

(q) grupę 2-alkilo-5-pirydyłową, a n oznacza liczbę 1—10.

Określenie „grupa aryłowa” obejmuje grupę fenyloilową i podstawioną grupę fenyloilową, np. grupę

fenyłową podstawioną atomem lub atomami chlorowca albo grupą lub grupami alkilowymi o 1—4 atomach węgla, X może również oznaczać grupę o wzorze $-S(O)R_{28}$, w której R_{28} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—18 atomach węgla, cykloheksyłową, benzyłową, fenyłową, III rz.-butylofenyłową lub chlorofenyłową.

Jeżeli X oznacza grupę o wzorze $-SO_2R_1$, korzystną grupą związków jest taka, której R_1 oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—18 atomach węgla, cyklopentyłową, cykloheksyłową, dwucyklo-(2,2,1)-heptyłową, benzyłową, fenyłową, alkoksyfenyłową o 1—3 atomach węgla w reszcie alkoksylowej, chlorowcofenyłową, piperidynoetylo-metiodydową, grupę o wzorze $-R_2Sn(CH_3)_3$, w którym R_2 oznacza grupę polimetylenową o 2—11 atomach węgla lub $R_4SO_2R_5Sn(CH_3)_3$, w którym R_4 oznacza grupę etylenową, a R_5 ma wyżej podane znaczenie.

Obecnie stwierdzono, że nowe pochodne organocyny wykazują szeroki zakres aktywności, np. stwierdzono, że są użyteczne jako substancje owadobójcze, roztoczobójcze i chwastobójcze.

Stwierdzono, że aktywność owadobójcza, roztoczobójcza i chwastobójcza związków wytwarzanych sposobem według wynalazku zależy od układu trójmetylocyny cząsteczki, to jest $(CH_3)_3Sn-$. Stopień i charakter działania tych związków jest także zależny od tej części cząsteczki, która zawiera grupę o wzorze 5, jak na przykład fitotoksyczność w stosunku do roślin użytkowych, działanie chwastobójcze w stosunku do roślin szkodliwych, absorbowanie i rozmieszczenie w roślinach, pozostawanie w ziemi, toksyczność doustna lub skórna w stosunku do ssaków, właściwości fizyczne, takie jak lotność, rozpuszczalność, stabilność hydrolityczna i/lub oksydacyjna, wrażliwość na działanie ultrafioletowych promieni słonecznych, łatwość przechodzenia do łańcucha odżywczego, rozkład przez mikroorganizmy i/lub wyższe postacie organizmów, praktyczność i łatwość stosowania.

Ogólnie związki te można otrzymać według jednego etapu reakcji opisanych przez R.Sommer'a i H.G.Kuivila w J. Org. Chem. 33, 802 (1968), który obejmuje reakcje związku zawierającego resztę olefinową z wodorkiem trójmetylocyny zgodnie z reakcją przedstawioną na schemacie 1.

W związkach przedstawionych na tym schemacie X ma wyżej podane znaczenie, R' oznacza atom wodoru, prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—5 atomach węgla, R'' oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową lub alkilową o 1—5 atomach węgla, a m oznacza liczbę 0—9.

W syntezie tej podstawione pochodne olefinowe i równoważną ilość wodorku organocyny wprowadza się do konwencjonalnego szklanego naczynia reakcyjnego w atmosferze gazu obojętnego w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika i ewentualnie miesza. Mieszaninę reakcyjną naświetla się lampą rtęciową aż do stwierdzenia nieobecności wodorku organocyny, którego obecność oznacza się analizą widma potwierdzającego brak dodatkowej absorpcji Sn-H. Czas tej reakcji zależy od stosowanej pochodnej olefinowej i wynosi około 4—48 godz., lecz

jeśli n oznacza liczbę 3 lub wyższą może on być tak długi, że wynosi 232 godz. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się zazwyczaj w temperaturze około 0—50°C. W przypadku gdy reagenty tworzą fazy heterogeniczne i/lub gdy substrat jest w postaci stałej do zmieszania reagentów stosuje się rozpuszczalniki eterowe, takie jak benzen i toluen, estrowe i nitrylowe, takie jak octan etylu i acetonitryl, alkoholowe, takie jak metanol i etanol, amidowe takie jak dwumetyloformamid itp.

Jeden mól nienasyconego sulfonu wytwarza się przez dodanie jednego mola wodorku organocyny do jednego mola sulfonu zawierającego dwie nienasycone grupy ($-C=C-$). Na przykład zgodnie ze schematem 1 dwuwinylosulfon poddaje się reakcji z reagentami, takimi jak merkaptyny, aminy, alkohole i fenole.

Stosując zasadniczo ten sam sposób jak opisano powyżej dla otrzymania pochodnej organocyny według schematu 1, można poddać reakcji dwa równoważniki wodorku organocyny, przy czym wytwarza się addukt zawierający dwie reszty organocyny. Reakcję tę przedstawiono na schemacie 2. We wzorach występujących na tym schemacie R' , R'' i m mają wyżej podane znaczenie. W oznacza dwurodnik sulfonylowy ($-SO_2-$) analogiczny jak w związkach nr 1 i 2 przedstawionych poniżej w tabelicy 9, dwurodnik oksy ($-O-$) jak w związkach nr 25 i 26 przedstawionych poniżej w tabelicy 9, dwurodnik tio ($-S-$) jak w związku nr 36 przedstawionym poniżej w tabelicy 9, dwurodnik N,N'-metylenobiskarbamoilowy ($-C(O)-(NHCH_2NHC)O(-)$) jak w związku nr 41 przedstawionym poniżej w tabelicy 9, dwurodnik 1,2-etylenodioksydwukarbonylowy ($-C(=O)-O-CH_2CH_2-O-C(=O)-$) jak w związku nr 45 przedstawionym poniżej w tabelicy 9, dwurodnik karbonylodioksy ($-O-C(=O)-C(=O)-$) jak w związku nr 52 przedstawionym poniżej w tabelicy 9, dwurodnik fenylenowy o wzorze 10 jak w związku nr 60 przedstawionym poniżej w tabelicy IX, oraz dwurodnik 2,4,8,10-czterooksaspiro[5,5] undecylenowy-3,9 o wzorze 1 jak w związku nr 63 przedstawionym poniżej w tabelicy 9. Ten sposób wytwarzania jest taki sam jak przedstawiony na schemacie 1, z wyjątkiem tego, że stosuje się dwa równoważniki wodorku organocyny, a pozostały reagent zawiera dwie reszty olefinowe.

Ewentualnie oczyszczanie związków organocyny może być przeprowadzane z zastosowaniem standardowych metod, takich jak destylacja, chromatografowanie kolumnowe lub rekrytalizacja.

Alternatywnie, związki te mogą być wytwarzane sposobem przedstawionym w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 966813 Karla Ziegler'a z zastosowaniem związków wytwarzających wolne rodniki, takich jak azobisisobutyronitryl, azotrójfenylo-metan itp.

W ten sposób do wytwarzania związków wchodzących w zakres wynalazku mogą być stosowane rozmaite podstawione pochodne. Przykłady tych związków przytoczono poniżej i zgrupowano je zgodnie z ich pierwszorzędową funkcją. Ponadto pewne związki oznaczono numerami. Związki te są reprezentatywne i są bardziej szczegółowo przedstawione również poniżej w tabelicy IX.

Sulfony	Numer związku
1	2
dwuwinylo-sulfon	1, 2, 16
metylowinylo-sulfon	3
etylowinylo-sulfon	4
n-propylowinylo-sulfon	
izopropylowinylo-sulfon	5
n-butylo-winylo-sulfon	
II.rz.-butylowinylo-sulfon	6
III.rz.-butylowinylo-sulfon	
n-pentylowinylo-sulfon	
izopentylowinylo-sulfon	
II.rz.-pentylowinylo-sulfon	
III.rz.-pentylowinylo-sulfon	7
n-heksylowinylo-sulfon	
cykloheksylowinylo-sulfon	11
4-metylocykloheksylowinylo-sulfon	
metalilowinylo-sulfon	
n-oktylowinylo-sulfon	8
III.rz.-oktylowinylo-sulfon	
benzylowinylo-sulfon	12
4-chlorobenzylowinylo-sulfon	
fenylo-winylo-sulfon	13
p-tolilowinylo-sulfon	66
o-etylofenylowinylo-sulfon	
p-etylofenylowinylo-sulfon	67
p-n-propylofenylowinylo-sulfon	
p-izo-propylofenylowinylo-sulfon	68
p-n-butylofenylowinylo-sulfon	
p-II.rz.-butylofenylowinylo-sulfon	
p-III.rz.-butylofenylowinylo-sulfon	14
p-izo-butylofenylowinylo-sulfon	
p-n-amylofenylowinylo-sulfon	69
p-II.rz.-amylofenylowinylo-sulfon	70
p-n-heksylofenylowinylo-sulfon	
p-n-heptylofenylowinylo-sulfon	
p-n-oktylofenylowinylo-sulfon	71
p-III.rz.-oktylofenylowinylo-sulfon	
p-nonylofenylowinylo-sulfon	
p-decylofenylowinylo-sulfon	
p-dodecylofenylowinylo-sulfon	72
p-n-dodecylofenylowinylo-sulfon	73
p-trójdecylofenylowinylo-sulfon	74
p-cyklopentylowinylo-sulfon	79
p-cykloheksylowinylo-sulfon	80
p-bicyklo 2,2,1 -hept-2-ylofenylowi- nylo-sulfon	81
3,4-dwumetylofenylowinylo-sulfon	
2,4-dwumetylofenylowinylo-sulfon	75
2,5-dwumetylofenylowinylo-sulfon	76
2,4-dwuetylofenylowinylo-sulfon	77
2,5-dwuetylofenylowinylo-sulfon	
2,4-dwuizopropylofenylowinylo- -sulfon	
2,5-dwuizopropylofenylowinylo- -sulfon	78
2,5-dwu-II.rz.-butylofenylowinylo- -sulfon	
2,5-dwuicykloheksylofenylowinylo- -sulfon	
2,4,6-trójmetylofenylowinylo-sulfon	
2,4,6-trójetylofenylowinylo-sulfon	

Sulfony	Numer związku
1	2
2,4,6-trójizopropylofenylowinylo- -sulfon	
2,3,5,6-czterometylofenylowinylo- -sulfon	
2,3,4,5,6-pięciometylofenylowinylo- -sulfon	
p-allilofenylo-winylo-sulfon	
p-propenylofenylowinylo-sulfon	
p-krotylofenylowinylo-sulfon	
p-metalilofenylo-winylo-sulfon	
p-4-pentenylofenylowinylo-sulfon	15
p-3-metylokrotylofenylowinylo- -sulfon	
p-oleilofenylo-winylo-sulfon	
p-metoksyfenylowinylo-sulfon	82
p-etoksyfenylowinylo-sulfon	
p-butoksyfenylowinylo-sulfon	
p-oktoksyfenylowinylo-sulfon	
2,4-dwumetoksyfenylowinylo-sulfon	
2,5-dwumetoksyfenylowinylo-sulfon	
3,4-dwumetoksyfenylowinylo-sulfon	25
p-metyltiofenylowinylo-sulfon	
p-butylo-tiofenylowinylo-sulfon	
p-oktylo-tiofenylowinylo-sulfon	
5-chloro-2-metoksyfenylowinylo- -sulfon	30
2-chloro-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	
3-chloro-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	
5-bromo-2-metoksyfenylowinylo- -sulfon	35
2-bromo-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	
3-bromo-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	40
3-acetamido-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	
5-acetamido-2-metoksyfenylowiny- lo-sulfon	
5-nitro-2-metoksyfenylowinylo- -sulfon	45
2-nitro-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	
3-nitro-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	50
2-metylo-4-metoksyfenylowinylo- -sulfon	
2-metylo-5-metoksyfenylowinylo- -sulfon	55
2-metylo-5-chlorofenylo-winylo- -sulfon	
2-metylo-5-bromofenylo-winylo- -sulfon	
p-fluorofenylo-winylo-sulfon	84
p-bromofenylo-winylo-sulfon	83
p-chlorofenylo-winylo-sulfon	15
2,5-dwuchlorofenylo-winylo-sulfon	
3,4-dwuchlorofenylo-winylo-sulfon	85
2,4,5-trójchlorofenylo-winylo-sulfon	
trójfluorometylofenylowinylo-sulfon	65

1	2
4-chloro-3-nitrofenylowinylo-sulfon	
3-nitrofenylowinylo-sulfon	
2-nitrofenylowinylo-sulfon	
3,5-dwuchloro-2-hydroksyfenylo- winylo-sulfon	
p-acetamidofenylo-winylo-sulfon	
p-karboksyfenylowinylo-sulfon	
p-alkoksykarbonylofenylowinylo- -sulfon	
p-karbamoiłofenylo-winylo-sulfon	
p-cyjanofenylo-winylo-sulfon	
p-acetylofenylowinylo-sulfon	
2-naftylowinylo-sulfon	86
4-bifenylilowinylo-sulfon	
n-dodecylo-winylo-sulfon	9
n-oktadecylo-winylo-sulfon	10
1,2-etylenobis(winylo-sulfon)	17
1-etylo-1,2-etylenobis(winylo-sulfon)	
1,4-czterometylenobis(winylo-sulfon)	
1,6-sześciometylenobis(winylo- -sulfon)	
1,8-oktometylenobis(winylo-sulfon)	
2,2-propylidenobis(winylo-sulfon)	
1,1'-metylenobis(metylowinylo- -sulfon)	
12-(trójmetylocynnylo)etylowinylo- -sulfon	
metylo-3-butenylo-sulfon	
etylo-4-pentenylo-sulfon	
n-propylo-5-heksenylo-sulfon	
izopropylo-6-heptenylo-sulfon	
n-butylo-7-oktenylo-sulfon	
IIrz.-butylo-8-nonenylo-sulfon	
IIIrz.-butylo-9-decenylo-sulfon	
n-pentylo-10-undecenylo-sulfon	
izopentylo-3-butenylo-sulfon	
IIrz.-pentylo-4-pentenylo-sulfon	
IIIrz.-pentylo-5-heksenylo-sulfon	
n-heksylo-6-heptenylo-sulfon	
cykloheksylo-7-oktenylo-sulfon	
4-metylocykloheksylo-8-nonenylo- -sulfon	
metalilo-9-decenylo-sulfon	
n-oktylo-10-undecenylo-sulfon	
IIIrz.-oktylo-3-butenylo-sulfon	
benzylo-4-pentenylo-sulfon	
4-chlorobenzylo-5-heksenylo-sulfon	
6-heksenylofenylo-sulfon	
3-butenylo-p-tolilo-sulfon	87
3-butenylo-p-t-butylfenylo-sulfon	
4-pentenylo-p-etylofenylo-sulfon	88
5-heksenylo-p-tolilofenylo-sulfon	
6-heptenylo-p-propylofenylo-sulfon	
7-oktenenylo-p-izopropylofenylo- -sulfon	
8-nonenylo-p-n-butylfenylo-sulfon	
9-decenylo-p-IIrz.-butylfenylo- -sulfon	
10-undecenylo-p-tolilo-sulfon	89
4-pentenylo-p-izo-butylfenylo- -sulfon	
5-heksenylo-p-n-amylofenylo-sulfon	
6-heptenylo-t-amylofenylo-sulfon	

1	2
7-oktenylo-p-n-heksylofenylo- -sulfon	
8-nonenylo-p-n-heptylofenylo- -sulfon	5
9-decenylo-p-oktylofenylo-sulfon	
10-undecenylo-t-oktylofenylo-sulfon	
3-butenylo-p-nonylofenylo-sulfon	
4-pentenylo-p-decylofenylo-sulfon	10
5-heksenylo-p-n-dodecylofenylo- -sulfon	
6-heptenylo-p-dodecylofenylo- -sulfon	
7-oktenylo-p-trójdecylofenylo- -sulfon	15
8-nonenylo-p-cyklopentylofenylo- -sulfon	
9-decenylo-p-cykloheksylofenylo- -sulfon	20
10-undecenylo-bicyklo(2,2,1)hept- -2-ylfenylo-sulfon	
3-butenylo-3,4-dwumetylofenylo- -sulfon	25
4-pentylo-2,4-dwumetylofenylo- -sulfon	
5-heksenylo-2,5-dwumetylofenylo- -sulfon	30
6-heptenylo-2,4-dwumetylofenylo- -sulfon	
7-oktenylo-2,5-dwuetylofenylo- -sulfon	35
8-nonenylo-2,4-dwuizopropylofenylo- -sulfon	
9-decenylo-2,5-dwuizopropylofenylo- -sulfon	40
10-undecenylo-2,5-dwu-IIIrz.- -butylfenylo-sulfon	
3-butenylo-dwucykloheksylofenylo- -sulfon	45
4-pentenylo-2,4,6-trójmetylofenylo- -sulfon	
5-heksenylo-2,4,6-trójetylofenylo- -sulfon	50
6-heptenylo-2,4,6-trójizopropylo- fenylo-sulfon	
7-oktenylo-2,3,5,6-czterometylo- fenylo-sulfon	55
8-nonenylo-2,3,4,5,6-pentametylo- fenylo-sulfon	60
9-decenylo-p-metoksyfenylo-sulfon	
10-undecenylo-p-etoksyfenylo- -sulfon	65
3-butenylo-p-butoksyfenylo-sulfon	
4-pentenylo-p-oktoksyfenylo-sulfon	70
5-heksenylo-2,4-dwumetoksyfenylo- -sulfon	
6-heptenylo-2,5-dwumetoksyfenylo- -sulfon	75
7-oktenylo-3,4-dwumetoksyfenylo- -sulfon	
8-nonenylo-p-metylotiofenylo- -sulfon	80
9-decenylo-p-butylotiofenylo-sulfon	85

1	2
10-undecenyl-p-oktylotiofenyl-sulfon	
3-butenyl-5-chloro-2-metoksy-fenyl-sulfon	
4-pentenyl-2-chloro-4-metoksy-fenyl-sulfon	
5-heksenyl-3-chloro-4-metoksy-fenyl-sulfon	
6-heptenyl-5-bromo-2-metoksy-fenyl-sulfon	
7-oktenyl-2-bromo-4-metoksy-fenyl-sulfon	
8-nonenyl-3-bromo-4-metoksy-fenyl-sulfon	
9-decenyl-3-acetamido-4-metoksy-fenyl-sulfon	
10-undecenyl-5-acetamido-2-metoksyfenyl-sulfon	
3-butenyl-2-nitro-4-metoksyfenyl-sulfon	
4-pentenyl-3-nitro-4-metoksy-fenyl-sulfon	
5-heksenyl-2-metylo-4-metoksy-fenyl-sulfon	
6-heptenyl-2-metylo-5-metoksy-fenyl-sulfon	
7-oktenyl-2-metylo-5-chlorofenyl-sulfon	
8-nonenyl-2-metylo-5-bromofenyl-sulfon	
9-decenyl-p-fluorofenyl-sulfon	
10-undecenyl-p-bromofenyl-sulfon	
3-butenyl-p-chlorofenyl-sulfon	
4-pentenyl-2,5-dwuchlorofenyl-sulfon	
5-heksenyl-3,4-dwuchlorofenyl-sulfon	
6-heptenyl-2,4,5-trójkchlorofenyl-sulfon	
7-oktenyl-trójkfluorometylofenyl-sulfon	
8-nonenyl-4-chloro-3-nitrofenyl-sulfon	
9-decenyl-3-nitrofenyl-sulfon	
10-undecenyl-2-nitrofenyl-sulfon	
3-butenyl-3,5-dwuchloro-2-hydroksyfenyl-sulfon	
4-pentenyl-p-acetamidofenyl-sulfon	
5-heksenyl-p-karboksyfenyl-sulfon	
6-heptenyl-alkoksykarbonylofenyl-sulfon	
7-oktenyl-alkarbamiofenyl-sulfon	
8-nonenyl-ocyjanofenyl-sulfon	
9-decenyl-p-acetylofenyl-sulfon	
10-undecenyl-2-naftylo-sulfon	
3-butenyl-4-bifenyl-sulfon	
4-pentenyl-n-dodecylo-sulfon	
5-heksenyl-n-oktadecylo-sulfon	
Etery	
eter dwuwinylowy	25
eter etylowinylowy	18

1	2
eter n-propylowinylowy	
eter izopropylowinylowy	
5 eter n-butylo-winylowy	19
eter izobutylo-winylowy	20
eter n-pentylowinylowy	
eter n-heksylowinylowy	
eter cykloheksylowinylowy	
10 eter n-oktylo-winylowy	
eter izooktylo-winylowy	21
eter n-decylowinylowy	22
eter n-dodecylowinylowy	23
eter heksadecylowinylowy	33
15 eter benzylowinylowy	
eter 2,2,2-trójkfluoroetylo-winylowy	31
eter fenylowinylowy	
eter p-chlorofenylowinylowy	
eter o-tolilowinylowy	
20 eter p-metoksyfenylowinylowy	
eter 2,6,8-trójmetylo-4-nonylowinylowy	65
eter N,N-dwumetyloaminoetylo-winylowy	32
25 eter dwuallilowy	26
eter allilogicydylowy	24
eter allilofenylowy	27
eter allilo-p-III rz.-butylofenylowy	28
eter allilo-p-metoksyfenylowy	29
30 eter allilo-p-chlorofenylowy	30
eter allilo(czterowodoro-1,1-dwu-keto-3-tienylowy)1,4-dwu-winyloksybutan 3-winylo-7-oksabicyklo(4,1)heptan 3,9-dwu-winylo2,4,8-czteroksaspiro(5,5)undecen	63
eter 3-butenylowinylowy	
eter dwu(3-butenylowy)	
eter 4-pentenylowy	
40 eter 5-heksenyl-n-propylowy	
eter 6-heptenyl-izopropylowy	
eter 7-oktenyl-n-butylo-wy	
eter 8-nonenyl-izobutylo-wy	
eter 9-decenyl-n-pentylowy	
45 eter 10-undecenyl-n-heksylowy	
eter 3-butenyl-ocykloheksylowy	
eter 4-pentenyl-n-oktylo-wy	
eter 5-heksenyl-izooktylo-wy	
eter 6-heptenyl-n-nonylo-wy	
50 eter 7-oktenyl-n-decylowy	
eter 8-nonenyl-n-dodecylowy	
eter 9-decenyl-heksadecylowy	
eter 10-undecenyl-benzylowy	
eter 3-butenyl-2,2,2-trójkfluoroetylo-wy	
55 eter 4-pentenyl-ocylofenylowy	
eter 5-heksenyl-p-chlorofenylowy	
eter 6-heptenyl-σ-tolilowy	
eter 7-oktenyl-p-metoksylo-wy	
60 eter 8-nonenyl-2,6,8-trójmetylo-4-nonylo-wy	
eter 9-decenyl-N,N-dwumetyloaminoetylo-wy	
eter 3-butenyl-N,N-dwumetyloaminoetylo-wy	
65	

1	2
eter 3-butenyloallilowy	
eter 4-pentenyloglicydylowy	
eter 5-heksenylofenylowy	
eter 6-heptenylo-p-metylofenylowy	
eter 7-oktenylo-p-III rz.-butylofenylowy	
eter 8-nonenylo-p-metoksyfenylowy	
eter 9-decenylo-p-chlorofenylowy	
eter 10-undecenyl-p-bromo-fenylowy	
eter 3-butenylo-p-trójfluorometylofenylowy	
eter 4-pentenylo-p-metoksyfenylowy	
eter 5-heksenylo(czterowodorow-1,1-dwuketo-3-fenylowy).	
Tioetery	
siarczek dwuallilowy	36
siarczek allilometylowy	
siarczek alliloetylowy	
siarczek allilo-n-propylowy	
siarczek alliloizopropylowy	
siarczek allilo-n-butylowy	
siarczek allilo-izo-butylowy	
siarczek allilo-n-pentylowy	
siarczek allilo-n-heksylowy	
siarczek allilocykloheksylowy	
siarczek allilo-n-oktylowy	
siarczek alliloizooktylowy	
siarczek allilodecylowy	
siarczek alliloheksadecylowy	
siarczek allilobenzylowy	
siarczek allilofenylowy	
siarczek allilo-p-chlorofenylowy	35
siarczek metylowinylowy	
siarczek etylowinylowy	
siarczek n-propylowinylowy	
siarczek n-butylowinylowy	
siarczek n-heksylowinylowy	
siarczek cykloheksylowinylowy	
siarczek n-oktylowinylowy	
siarczek heksadecylowinylowy	
siarczek allilowinylowy	
siarczek benzylowinylowy	
siarczek fenylowinylowy	
siarczek p-III rz.-butylofenylowinylowy	
siarczek o-tolilowinylowy	
siarczek p-chlorofenylowinylowy	37
siarczek 3-butenylowinylowy	
siarczek 4-pentenyloetylowy	
siarczek 5-heksenylo-n-propylowy	
siarczek 6-heptenyloizopropylowy	
siarczek 7-oktenylo-n-butylowy	
siarczek 8-nonenylo-izobutylowy	
siarczek 9-decenylo-n-pentylowy	
siarczek 10-undecenyl-p-n-heksylowy	
siarczek 3-butenylo-cykloheksylowy	
siarczek 4-pentenylo-n-oktylowy	
siarczek 5-heksenylo-izooktylowy	
siarczek 6-heptenylo-decylowy	
siarczek 7-octenylo-heksadecylowy	

1	2
siarczek 8-nonenylbenzylowy	
siarczek 9-decenylofenylowy	
siarczek 10-undecenyl-p-chlorofenylowy	
siarczek 3-butenylbenzylowy	
siarczek 4-pentenylo-p-III rz.-butylofenylowy	
siarczek 5-heksenylo-o-tolilowy	
siarczek 6-heptenylo-p-bromo-fenylowy	
siarczek dwu/3-butenylowy.	
Estry	
węglan dwuwinylowy	
węglan dwuallilowy	52
węglan dwumetylilowy	
węglan allilo-N-metylowy	54
węglan allilo-N-etylowy	
węglan allilo-N-propylowy	
węglan allilo-N-n-butylowy	
węglan allilo-N-n-oktylowy	
węglan allilo-N-dodecylowy	
węglan allilo-N-fenylowy	
2-fluorek allilowy	53
akrylan metylu	
akrylan etylu	42, 43
akrylan n-propylu	
akrylan izopropylu	
akrylan n-butylu	
akrylan n-pentylu	
akrylan n-heksylu	
akrylan cykloheksylu	
akrylan n-oktylu	
akrylan n-decylu	
akrylan n-dodecylu	44
akrylan n-oktadecylu	
akrylan benzylu	
akrylan fenylu	
akrylan p-chlorofenylu	
dwuakrylan 1,2-etyleny	45
dwuakrylan 1,4-czterometylenu	
dwuakrylan 1,6-sześciometylenu	
dwuakrylan 1,8-oktometylenu	
dwuakrylan 1,10-dekametyleny	
dwuakrylan 1,12-dodekametyleny	
metakrylan metylu	
metakrylan etylu	
metakrylan propylu	
metakrylan izopropylu	
metakrylan n-butylu	
metakrylan heksylu	
metakrylan cykloheksylu	
metakrylan n-oktylu	
metakrylan n-decylu	
metakrylan n-dodecylu	
metakrylan hydroksyetylu	
metakrylan benzylu	
metakrylan allilu	
metakrylan fenylu	
metakrylan p-chlorofenylu	
metakrylan III rz.-butyloaminoetylu	
metakrylan N,N-dwumetyloaminoetylu	
dwumetakrylan 1,2-etyleny	

1	2
dwumetakrylan 1,4-czterometyleny	
dwumetakrylan 1,6-sześciometyleny	
węglan 3-butenylowinylu	
węglan 4-pentenyloallilu	
węglan 5-heksenylometallilu	
węglan 6-heptenylo-N-metylu	
węglan 7-oktenylo-N-etylu	
węglan 8-nonenylo-N-propylu	
węglan 9-decenylo-N-n-butyli	
węglan 10-undecenylo-N-n-oktyli	
węglan 3-butenylo-N-dodecyli	
węglan 4-pentenylo-N-fenylu	
fluorek-25-heksenyli	
ester metylowy kwasu 6-hepteno-	
karboksylowego	
ester etylowy kwasu 7-okteno-	
karboksylowego	
ester n-propylowy kwasu 8-noneno-	
karboksylowego	
ester izopropylowy kwasu 9-doceno-	
karboksylowego	
ester n-butylowy kwasu 10-undeceno-	
karboksylowego	
ester n-pentylowy kwasu 3-butenok-	
karboksylowego	
ester n-heksylowy kwasu 4-penteno-	
karboksylowego	
ester cykloheksylowy kwasu	
5-heksenokarboksylowego	
ester n-oktylowy kwasu 6-hepteno-	
karboksylowego	
ester n-decylowy kwasu 7-okteno-	
karboksylowego	
ester n-dodecylowy kwasu 8-nonenok-	
karboksylowego	
ester n-oktydecylowy kwasu	
9-decenokarboksylowego	
ester benzylowy 10-undeceno-	
karboksylowego	
ester fenylowy kwasu 3-butenok-	
karboksylowego	
ester p-chlorofenylowy kwasu	
4-pentenokarboksylowego	
ester 1,2-etylenowy kwasu dwu(4-	
pentenokarboksylowego)	
ester 1,4-czterometylenowy kwasu	
dwu(5-heksenokarboksylowego)	
ester 1,6-heksametylenowy kwasu	
dwu(6-heptenokarboksylowego)	
ester 1,8-oktametylenowy kwasu	
dwu(7-oktenokarboksylowego)	
ester 1,10-dekametylenowy kwasu	
dwu(8-nonenokarboksylowego)	
ester 1,12-dodekametylenowy kwasu	
dwu(9-decenokarboksylowego)	
ester metylo-2-metylowy kwasu	
dwu(10-undecenokarboksylowego)	
ester etylowy kwasu 2-metylo-	
-3-butenokarboksylowego	
ester propylowy kwasu 2-metylo-	
-4-pentenokarboksylowego	

1	2
ester izopropylowy kwasu 2-metylo-	
-5-heksenokarboksylowego	
5 ester n-butylowy kwasu 2-metylo-	
-6-heptenokarboksylowego	
ester heksylowy kwasu 2-metylo-	
-7-oktenokarboksylowego	
10 ester cykloheksylowy kwasu 2-me-	
tylo-8-nonenokarboksylowego	
ester n-oktylowy kwasu 2-metylo-	
-9-decenokarboksylowego	
ester n-decylowy kwasu 2-metylo-	
-10-undecenokarboksylowego	
15 ester n-dodecylowy kwasu 2-metylo-	
-3-butenokarboksylowego	
ester 2-hydroksyetylowy kwasu	
2-metylo-4-pentenokarboksylowego	
20 ester benzylowy kwasu 2-metylo-	
-5-heksenokarboksylowego	
ester allilowy kwasu 2-metylo-	
-6-heptenokarboksylowego	
25 ester fenylowy kwasu 2-metylo-	
-7-oktenokarboksylowego	
ester p-chlorofenylowy kwasu 2-me-	
tylo-8-nonenokarboksylowego	
ester IIIr.-butyloaminoetylowy	
kwasu 2-metylo-9-deceno-	
karboksylowego	
30 ester N,N-dwumetyloaminoetylowy	
kwasu 2-metylo-10-undeceno-	
karboksylowego	
ester 1,2-etylenowy kwasu dwu(2-	
-metylo-3-butenokarboksylowego)	
35 ester 1,4-IIIr.-metylenowy kwasu	
dwu(2-metylo-4-penteno-	
karboksylowego)	
40 ester 1,6-heksametylenowy kwasu	
dwu(2-metylo-5-hekseno-	
karboksylowego)	
Amidy	
akryloamid	38
45 N-metyloakryloamid	
N-hydroksymetyloakryloamid	40
N-etyloakryloamid	
N-izopropylakryloamid	
N-n-butyloakryloamid	
50 N-IIIr.-butyloakryloamid	39
N-n-oktyloakryloamid	
N-dodecylakryloamid	
N,N'-metylenobisakryloamid	41
N-fenylakryloamid	
55 N,N'-czterometylenobisakryloamid	
N,N'-sześciometylenobisakryloamid	
N-alliloakryloamid	
metakryloamid	
N-metylometakryloamid	
60 N-etylometakryloamid	
N-izopropylometakryloamid	
N-n-butyloakryloamid	
N-heksadecylometakryloamid	
N-IIIr.-butylometakryloamid	
65 N-oktadecylometakryloamid	

1	2	1	2
N-fenylometakryloamid		ester dwufenylowy kwasu	
N,N-dwumetyloetakryloamid		winylofosforowego	
N,N-dwuetyloetakryloamid		5 ester dwuetylowy kwasu 1-etoksy-	
N,N-dwu-n-butyloetakryloamid		winylofosforowego	
N,N-dwu-n-oktyloetakryloamid		Pirydyny	
N-metylo-3-butenamid		2-winylopirydyna	55
N-hydroksy-4-pentenoamid		3-winylopirydyna	
N-etylo-5-heksenoamid	10	4-winylopirydyna	57
N-izopropyl-6-heptenoamid		2-metylo-5-winylopirydyna	56
N-n-butylo-7-oktenoamid		5-metylo-2-winylopirydyna	
N-III rz. -butylo-8-nonenoamid		6-metylo-2-winylopirydyna	
N-n-oktylo-9-decenoamid		6-butylo-2-winylopirydyna	
N-dodecylo-10-undecenoamid	15	2,6-dwumetylo-4-winylopirydyna	
N-fenyl-3-butenamid		4-III rz. -butylo-2-winylopirydyna	
N,N'-metylenobis(4-pentenoamid)		2-allilopirydyna	
N-fenyl-5-heksanoamid		3-allilopirydyna	
N,N'-czterometylenobis(6-hepteno-		4-allilopirydyna	
amid)	20	2-(3-butenylo)pirydyna	
N,N'-sześciometylenobis(7-okteno-		3-(3-butenylo)pirydyna	
amid)		4-(3-butenylo)pirydyna	
N-allilo-8-nonenoamid		3-(4-pentenylo)pirydyna	
1-metylo-9-decenoamid		4-(5-heksenylo)pirydyna	
N-metylo-2-metylo-10-undeceno-	25	2-metylo-5(3-butenylo)pirydyna	
amid		2-metylo-5(7-heptenylo)pirydyna	
N-etylo-2-metylo-3-butenamid		2-metylo-5(9-nonenylo)pirydyna	
N-izopropyl-2-metylo-4-penteno-		5-metylo-2(4-pentenylo)pirydyna	
amid		5-metylo-2(6-heksenylo)pirydyna	
N-n-butylo-2-metylo-5-heksenoamid	30	5-metylo-2(8-oktenylo)pirydyna	
N-heksadecylo-2-metylo-6-hepteno-		5-metylo-2(10-decenylo)pirydyna	
amid		6-metylo-2-(3-butenylo)pirydyna	
N-III rz. -butylo-2-metylo-7-okteno-		6-butylo-2-(4-pentenylo)pirydyna	
amid	35	2,6-dwumetylo-2-(3-butenylo)piry-	
N-octadecylo-2-metylo-8-noneno-		dyna	
amid		2,6-dwumetylo-2-(5-heksenylo) piry-	
N-fenyl-2-metylo-9-decenoamid		dyna	
N-fenyl-2-metylo-10-undecenylo-		4-III rz. butylo-2-(6-heptenylo) piry-	
amid	40	dyna	
N-fenyl-2-metylo-3-butenamid		Inne heterocykliczne związki azotu	
N,N-dwumetylo-2-metylo-		N-winyloimidazol	50
-4-pentenoamid		N-winylo-2-metyloimidazol	
N,N-dwuetylo-2-metylo-5-hekseno-		N-winylo-2-fenylimidazol	
amid		N-winylo-4,5-dwumetyloimidazol	
N,N-dwu-n-butylo-2-metylo-	45	N-winylo-4,5-dwufenyloimidazol	
-6-heptenoamid		N-winylokarbazol	48
N,N-dwu-n-oktylo-2-metylo-		N-winylo-2-pyrrolidynon	49
-7-oktenoamid		N-(3-butenylo)imidazol	
Fosforany		N-(5-heksenylo)imidazol	
ester dwuetylowy kwasu winylo-	50	N-(6-heptenylo)-2-metyloimidazol	
fosforowego		N-(7-oktenylo)-2-fenylimidazol	
ester dwu-n-butylo-2-metylo-5-hekseno-		N-(8-nonenylo)-4,5-dwumetylo-	
amid		imidazol	
N,N-dwu-n-butylo-2-metylo-	55	N-(9-decenylo)-4,5-dwufenylo-	
-6-heptenoamid		imidazol	
N,N-dwu-n-oktylo-2-metylo-		N-(10-undecenylo)karbazol	
-7-oktenoamid		N-(3-butenylo)-2-pyrrolidynon	
Fosforany		N-(5-heksenylo)-2-pyrrolidynon	
ester dwuetylowy kwasu winylo-	60	N-(7-oktenylo)-2-pyrrolidynon.	
fosforowego		Moczniki	
ester dwu-n-butylo-2-metylo-5-hekseno-		allilo-mocznik	46
amid		N-allilo-N'-fenyl-mocznik	
N,N-dwu-n-butylo-2-metylo-	65	N-allilo-N'-benzoilo-mocznik	
-6-heptenoamid		N-allilo-N'-butylo-mocznik	
N,N-dwu-n-oktylo-2-metylo-		N-allilo-N'-metylo-mocznik	
-7-oktenoamid			

1	2	1	2
N-allilo-N'-n-octylo-mocznik		allilotrójcykloheksyloksysilan	
N,N'-dwaallilo-mocznik		allilotrójfenoksysilan	
N-allilo-N',N'-dwumetylo-mocznik		(3-butenylo)trójmetoksysilan	
N-allilo-N',N'-dwubutylo-mocznik		(4-pentenylo)trójetoksysilan	
N-allilo-N',N'-dwufenylo-mocznik		(5-heksenylo)trójbutoksysilan	
N-(3-butenylo)mocznik		(6-heptenylo)trójheksyloksysilan	
N-(4-pentenylo)-N'-fenylo-mocznik		(7-oktenylo)trójcykloheksyloksysilan	
N-(5-heksenylo)-N'-benzylo-		(8-nonenylo)trójokteksysilan	
-mocznik		(9-decenylo)trójfenoksysilan	
N-(6-heptenylo)-N'-butylo-mocznik		(10-undecenylo)trójbenzyloksysilan	
N-(7-oktenylo)-N'-metylo-mocznik		(3-butenylo)trójbenzyloksysilan	
N-(8-nonenylo)-N'-n-octylo-mocznik		(4-pentenylo)trójfenoksysilan	
N,N'-dwa(9-decenylo)mocznik		(5-heksenylo)trójoktoksysilan	
N-(10-undecenylo)-N',N'-dwume-		(6-heptenylo)trójcykloheksyloksy-	
tylo-mocznik		silan	
N-(3-butenylo)-N',N'-dwubutylo-		(7-oktenylo)trójheksyloksysilan.	
mocznik		A l k o h o l e	
N-(4-pentenylo)-N',N'-dwufenylo-		alkohol allilowy	62
mocznik		alkohol metallilowy	
T i o m o c z n i k i		3-butenol-1	
allilotiomocznik	47	2-metylo-2-propenol-1	
N-allilo-N'-benzoilo-tiomocznik		4-pentenol-1	
N-allilo-N'-butylo-tiomocznik		4-pentenol-2	
N-allilo-N'-metylo-tiomocznik		1-pentenol-3	
N-allilo-N'-n-oktylo-tiomocznik		2-metylo-3-butenol-1	
N-allilo-N'-fenylo-tiomocznik		3-metylo-3-butenol-1	
N,N'-dwaallilo-tiomocznik		2-metylo-4-pentenol-2	
N-allilo-N',N'-dwumetylo-tiomocznik		4-metylo-1-pentenol-3	
N-allilo-N',N'-dwubutylo-		1,5-heksadienol-3	
-tiomocznik		9-decenol-1	
N-allilo-N',N'-dwufenylo-		10-undecenol-1	
-tiomocznik		1-(czterowodoro-1,1-dwuketo-	
N-(3-butenylo)tiomocznik		-2-tienylo)-3-butenol-2	58
N-(4-pentenylo)-N'-benzoilo-		5-heksenol-1	
tiomocznik		6-heptenol-1	
N-(5-heksenylo)-N'-butylo-		7-oktenol-1	
-tiomocznik		8-nonenol-1	
N-(6-heptenylo)-N'-metylo-		N i t r y l e	
-tiomocznik	40	akrylonitryl	61
N-(7-oktenylo)-N'-n-octylo-		metakrylonitryl	
-tiomocznik		allilocyjanid	
N-(8-nonenylo)-N'-fenylo-		3-butenonitryl	
-tiomocznik		4-pentenonitryl	
N,N'-dwa(9-decenylo)tiomocznik		5-heksenonitryl	
N-(10-undecenylo)-N',N'-dwume-		6-heptenonitryl	
tylo-tiomocznik		7-oktenonitryl	
N-(3-butenylo)-N',N'-dwubutylo-		8-nonenonitryl	
-tiomocznik		9-decenonitryl	
N-(4-pentenylo)-N',N'-dwufenylo-		10-undecenonitryl	
-tiomocznik		B e n z e n y	
S i l a n y		o-winylobenzen	
wynylotrójmetoksysilan	59	m-winylobenzen	
wynylotrójetoksysilan		p-dwuwinylobenzen	
wynylotrójbutoksysilan		m-dwuizopropenylobenzen	
wynylotrójheksyloksysilan		p-dwuizopropenylobenzen	
wynylotrójcykloheksyloksysilan		allilo(3,4-metylenodwuoksy)benzen	
wynylotrójoktoksysilan		2-chlorostyren	
wynylotrójfenoksysilan		3-chlorostyren	
wynylotrójbenzyloksysilan		4-chlorostyren	
dwuwynylodwumetylosilan		4-metylstyren	
allilotrójmetoksysilan		o-metylstyren	
allilotrójetoksysilan		4-metoksystyren	
allilotrójbutoksysilan		4-etoksystyren	

1	2
2,5-dwumetoksystyren	
2,5-dwuchlorostyren	
(3-butenylo)benzen	
(4-pentenilo)benzen	
p-dwu(5-heksenylo)benzen	
m-dwu(6-heptenylo)benzen	
p-ćwu(6-heptenylo)benzen	
7-oktenylo-(3,4-metylenodwuoksy)-benzen	
2-chloro-(7-oktenylo)benzen	
3-bromo-(8-nonenilo)benzen	
4-chloro-(9-decenylo)benzen	
4-metylo-(10-undecenylo)benzen	
2-metylo-(3-butenylo)benzen	
4-metoksy-(4-pentenilo)benzen	
4-etoksy-(5-heksenylo)benzen	
2,5-dwumetoksy(6-heptenylo)benzen	
2,5-dwuchloro-(7-oktenylo)benzen	
2-trójfluorometylo-(8-nonenilo)-benzen	
2,5-dwubromo-(9-decenylo)benzen.	

Wodorek trójmetylocyny, stosowany w sposobie według wynalazku ma wzór $(CH_3)_3Sn-H$. Wodorek ten wytwarza się znanymi sposobami przedstawionymi np. przez K.Hayashi, J. Iyoda i J.Shiihara w J. Organometal. Chem., 10, 81 (1967), H.G. Kuivila w Advan. Organometal Chem., 1, 47 (1964), W.P. Neumann, Angew. Chem., Internat. Edit., 2, 165 (1965).

Związki wchodzące w zakres wynalazku mają właściwości owadobójcze oraz chwastobójcze i można stosować różnymi sposobami. W praktyce można je stosować same w postaci rozcieńczonej lub w zawieszynie w odpowiednich nośnikach, takich jak woda, alkohole, ketony, fenole, toluen lub ksylen. Ewentualnie stosuje się jeden lub więcej składników czynnych i/lub obojętnych rozpuszczalników. Można je więc stosować w postaci pyłu, granulek, proszków zwilżalnych, past, koncentratów tworzących emulsję, aerozoli, koncentratów rozcieńczalnych wodą lub w postaci stałej rozpuszczalnej w wodzie.

Na przykład w celu otrzymania pyłu, zawierającego jako składnik czynny związek wytwarzany sposobem według wynalazku. Składnik czynny miesza się lub absorbuje ze sproszkowanymi stałymi nośnikami, takimi jak różnego rodzaju krzemionki mineralne, np. mika, talk, pyroflit, i gliny lub w celu otrzymania postaci ciekłej i/lub odpowiedniej do opryskiwania stosuje się nośniki ciekłe w odpowiednich rozpuszczalnikach, takich jak aceton, benzen lub nafta, albo w postaci dyspersji w odpowiednim środowisku nierozpuszczającym, np. w wodzie. Dla ochrony roślin (określenie to obejmuje rośliny uprawne) korzystnie stosuje się emulsje wodne zawierające powierzchniowo-czynny składnik dyspergujący, który może być substancją powierzchniowo-czynną typu aminowego, niejonowego lub kationowego. Odpowiednie substancje powierzchniowo-czynne są znane z przedstawione np. w opisie patentowym Stanów Zjedoczonych Ameryki nr 2547724 wiersz 3 i 4. Składnik czynny stanowiący związek wytwarzany sposobem według

wynalazku może być mieszany z substancjami dyspergującymi powierzchniowo-czynnymi z lub bez stosowania rozpuszczalnika organicznego, przy czym otrzymuje się koncentrat, a dla otrzymania zawiesziny składnik czynny miesza się z wodą. Składnik czynny może być również mieszany ze sproszkowanymi nośnikami stałymi, takimi jak krzemionki mineralne razem z dyspergującą substancją powierzchniowo-czynną, przy czym otrzymuje się proszek zwilżalny, który może być stosowany bezpośrednio lub mieszany z wodą, uzyskując zawieszinę w wodzie odpowiednią do stosowania.

Środek zawierający związek wytwarzany sposobem według wynalazku może być stosowany w postaci aerozolu. Roztwory odpowiednie do stosowania w postaci aerozolu wytwarza się przez rozpuszczenie składnika czynnego w nośniku aerozolowym, który jest ciekły pod ciśnieniem, a który zasadniczo w temperaturze np. 20°C i pod ciśnieniem atmosferycznym występuje w postaci gazowej. Roztwór aerozolowy może być otrzymany również przez rozpuszczenie składnika czynnego w mniej lotnym rozpuszczalniku, a następnie zmieszany z bardziej lotnym ciekłym nośnikiem aerozolowym. Składnik czynny może być mieszany z nośnikami, które są same substancjami czynnymi, np. innymi substancjami owadobójczymi, roztocobójczymi, grzybobójczymi i bakterioobójczymi.

Składnik czynny stosuje się w ilościach odpowiednich do uzyskania żadanego efektu. Ilości te mogą być różne i zasadniczo wynoszą 1—95%, w stosunku do nośnika. Roztwory do opryskiwania mogą zawierać określoną ilość stężonego koncentratu na jednostkę powierzchni, na której rosną rośliny i ilość ta może wynosić około 0,005—5 kg/akr.

Zasadniczo związek wytwarzany sposobem według wynalazku można stosować bezpośrednio. Na przykład do zwalczania mszyc na rośliny, na których żerują. Opryskiwanie stosowane jest do skutecznego zabijania mszyc przylegających do wewnętrznych powierzchni zwiniętych liści lub mszyc żyjących w otoczkach liści, np. roślin zbożowych.

Inny skuteczny sposób stosowania związku wytwarzanego sposobem, według wynalazku polega na wprowadzaniu go do ziemi lub innego środowiska, w którym żyją owady szkodniki roślin. Składniki czynne wpływają systemicznie na owady po zaabsorbowaniu związków przez rośliny.

Szkodliwe owady i szkodniki, takie jak roztocze atakują bardzo różne rośliny obejmujące zarówno rośliny ozdobne i rośliny rolnicze, takie jak chryzantemy, azalie, bawełna, kukurydza, zboże, jabłonie oraz tytoń i powodują uszkodzenia przez pozabawienie roślin soków życiowych, wydzielając substancje trujące i często przez przenoszenie chorób. Związek wytwarzany sposobem według wynalazku zapobiega tym uszkodzeniom. Sposoby stosowania związków wytwarzanych sposobem według wynalazku, dobór i stężenie składnika czynnego zależy oczywiście od różnych czynników, takich jak powierzchnie, klimat, rodzaj zakażenia itp. Stosuje się znane sposoby przedstawione w testach.

Poniżej przedstawiono właściwości owadobójcze i chwastobójcze, związku wytwarzanego sposobem według wynalazku.

Test A. Larwy moskitów.

30 mg pochodnej organocyny rozpuszcza się w 10 ml acetonu. Roztwór ten rozcieńcza się wodą do 1 ppm. Podwielokrotności 25 ml umieszczono w próbkach do których wprowadzano 10–25 larw w czwartym stadium rozwoju moskitów żółtej febry *Aedes aegypti* (linnaeus). Próbki przetrzymywano w ciemności w ciągu 72 godzin. Pod koniec tego okresu obliczono procent zwalczania larw.

Test B. Mszyce. Ogólnie 0,6 g pochodnej organocyny rozpuszcza się w 10 ml acetonu, dodaje 2 krople środka zwilżającego Triton — X 100 (oktylofenoksypolietoksyetanol z 9–10 procentami molowymi tlenku polietylenu) i wytwarza zawiesinę w 300 ml wody do otrzymania zawiesiny 6000 ppm. Podwielokrotność rozcieńczano wodą destylowaną do otrzymania stężenia 1000 ppm pochodnej organocyny.

Osmio do dziewięćdniowe sadzonki jęczmienia rosnące w doniczkach zakażono mszycami *Rhopalosiphum maidis* (Fitch). Po dwóch dniach każdą doniczkę poddawano działaniu badanego związku przez spryskiwanie atomizerem, przy czym rośliny były obracane. Następnie rośliny przetrzymywano w ciągu 5 dni w cieplarni. Pod koniec tego okresu obliczano procent zwalczania przez porównanie z roślinami kontrolnymi nie poddanymi działaniu środka.

Test C. Motyl szkodnik tytoniu. Postać badanego związku wytwarzano w sposób analogiczny do opisanego w teście B w przypadku mszyc. Dwie dziesiąte ml preparat wprowadzano pipetą na powierzchnię pięciu gramów syntetycznego pożywienia utrzymywanego w częściowo napełnionych komórkach plastikowej galaretowatej tacki. Każde rozcieńczenie wprowadzano do pięciu komórek. Mieszaninę pokarmową zmodyfikowano pożywieniem Vanderzant'a, zawierającym kielki pszenicy, mąkę sojową, agar, cukier, sole, witaminy, substancje zabezpieczające i wodę. Tacki miały pięćdziesiąt zagłębień na powierzchni, każde z zagłębień o wymiarach $2,5 \times 4,0 \times 1,5$ cm.

Larwy motyla szkodnika tytoniu *Heliothis virescens* (Fabricius) w trzecim lub wczesnym czwartym stadium rozwoju umieszczano w każdej komórce. Tacki pokrywano plastikową cienką warstwą oraz arkuszem sztywnego plastiku i umieszczano w inkubatorze w temperaturze (80°F) około 21°C.

Pod koniec tygodnia tacki poddawano badaniu i obliczano procent zwalczania przez obliczanie naturalnej śmiertelności w próbkach kontrolnych za pomocą wzoru Abbot'sa. Po dodatkowym przetrzymaniu tack w ciągu tygodnia obserwowano anomalie w rozwoju larw, które przeżyły.

Test D. Ryjkowiec szkodnik bawełny.

Preparat zawierający badany związek o stężeniu 1000 ppm wytwarzano w sposób analogiczny do opisanego w teście B w przypadku mszyc. W teście stosowano 12–14 dniowe sadzonki bawełny rosnące w doniczkach. Każde rozcieńczenie stosowano na

dwie doniczki stosując opryskiwanie atomizerem przy czym doniczki obracano. Do każdej doniczki wprowadzano pięć dorosłych ryjkowców *Anthonomus grandis* Boheman i doniczki zakrywano doniczkami ze styropianki o małej perforacji w dnie. Po pięciu dniach przetrzymywania w cieplarni obliczano procent ryjkowców, które przeżyły skorygowany z naturalną śmiertelnością na roślinach kontrolnych za pomocą wzoru Abbot'sa. Procent redukcji pożywienia wyrażano przez porównanie wizualne uszkodzonego pożywienia w porównaniu z roślinami kontrolnymi, to jest nie poddanymi działaniu środka.

Test E. Roztocze.

Preparat zawierający badany związek o stężeniu 1000 ppm wytwarzano w sposób analogiczny do opisanego w teście B w przypadku mszyc. W teście stosowano bawełnę w stadium drugiego liścia hodowaną w doniczkach w warunkach cieplarnianych w temperaturze około 21–24°C (70–75°F). Jedną roślinę (dwa pierwszorzędowe liście) w jednej doniczce stosowano dla każdego powtórzenia i dwa powtórzenia stosowano dla każdej pochodnej organocyny. Przed stosowaniem związku na każdą roślinę wprowadzano 25 dorosłych roztoczy *Tetranychus urticae* Koch. Zakażone rośliny opryskiwano za pomocą małego atomizera na ulistnienie. Następnie rośliny powtórnie umieszczano w cieplarni i przetrzymywano je tam w ciągu sześciu dni. Po tym czasie rośliny badano obliczając dorosłe żywe roztocze pozostałe na liściach. Procent zwalczania obliczano przez porównanie z liczbą żyjących roztoczy pozostałych na roślinach kontrolnych.

Test F. Roztocze — pozostałość jednodniowa.

Preparat zawierający badany związek o stężeniu 500 ppm wytwarzano w sposób analogiczny do opisanego w teście B w przypadku mszyc.

W teście stosowano rośliny bawełny w stadium drugiego pierwszorzędowego liścia rosnące w doniczkach w warunkach cieplarnianych w temperaturze około 21–24°C (70–75°F). Dla każdego powtórzenia stosowano jedną roślinę (dwa pierwszorzędowe liście) w doniczce. Dla każdego badanego stężenia pochodnej organocyny stosowano dwa powtórzenia.

Rośliny opryskiwano małym atomizerem na ulistnienie. Jeden dzień po opryskiwaniu na górnej powierzchni liści umieszczono żywe, dorosłe roztocze *Tetranychus urticae* Koch.

Sześć dni po zakażeniu rośliny poddawano badaniu obliczając dorosłe roztocze pozostałe przy życiu. Wyniki porównywano z liczbą żywych roztoczy w próbce kontrolnej i obliczano procent zwalczania.

Wzór Abbott'sa

$$\% \text{ śmiertelności} = \frac{\frac{\% \text{ żywych w próbce kontrolnej}}{\% \text{ żywych w próbce kontrolnej}} - \frac{\% \text{ żywych poddanych działaniu środka}}{\% \text{ żywych w próbce kontrolnej}}}{\% \text{ żywych w próbce kontrolnej}} \times 100$$

Otrzymane wyniki testów przedstawiono w tablicy I.

02510

Tablica I

Owadobójcze właściwości

25

26

Związek Nr	% zwalczania larw moskitów 1 ppm	% zwalczania mszyc 1000 ppm	% zwalczania szkodników tytoniu 1000 ppm	% zwalczania szkodników bawełny 1000 ppm	% zmniejszenia pożywienia na bawełnie	Test kontrolny roztoczy 1000 ppm	Roztocze pozostałość jednolnościowa 500 ppm
1	2	3	4	5	6	7	8
1 (i 2)	100	100	100	100	100	100	100
3	60	100	100	87	80	—	100
4	98	100	100	56	—	—	100
5	0	100	100	100	—	—	100
6	80	100	100	85	—	—	100
7	75	100	100	71	—	—	100
8	100	100	100	100	100	—	100
9	100	100	*)	100	100	—	90
10	80	0	100	67	90	—	25
11	100	100	100	100	100	100	—
12	95	100	100	67	90	—	100
13	100	100	100	100	94	100	**)
14	100	100	100	100	95	—	100
15	100	100	100	100	100	—	100
16	15	100	100	56	70	—	95
17	100	95	100	56	90	—	80
18	100	20	100	28	50	—	25
19	100	30	100	56	90	—	90
20	100	0	100	28	40	—	50
21	100	95	100	67	90	—	40
22	100	100	100	100	100	—	95
23	100	100	100	85	95	—	100
24	100	0	100	43	70	—	30
25	100	0	100	100	95	—	0
26	100	30	100	100	95	—	25
27	100	100	100	57	70	—	0
28	100	100	100	100	100	—	100
29	100	100	100	90	100	—	100
30	100	90	100	100	100	—	100
31	100	60	100	30	50	—	25
32	60	100	100	57	90	—	90
33	100	100	100	100	100	—	100
34	100	100	100	44	70	100	**)
35	100***)	100	100	75	30	—	100
36	100	100	100	100	95	—	100
37	100	100	100	100	100	—	100
38	100	100	100	44	80	—	100
39	100	100	100	75	80	—	50
40	0	100	100	50	70	—	100
41	100	100	100	100	100	—	100
42	0	100	100	63	70	—	100
43	100	0	100	71	90	—	0
44	70	100	100	75	80	—	100
45	100	100	100	100	100	—	100
46	0	100	100	22	70	100	—
47	15	100	100	85	95	—	100
48	100	100	100	29	95	—	100
49	100	100	100	71	90	—	100
50	0	100	100	100	95	—	100
51	100	100	100	85	95	—	95
52	100	100	100	100	100	—	100
53	100	95	100	100	90	—	100
54	100	100	100	57	70	—	100
55	100	100	100	44	70	—	50
56	100	100	100	100	95	—	100

27

28

1	2	3	4	5	6	7	8
57	100	100	100	89	95	—	80
58	0	97	100	56	80	100	**)
59	100	30	100	71	80	—	0
60	100	20	100	89	95	—	0
61	100	100	100	22	50	—	90
62	100	95	100	85	90	—	45
63	100	100	100	100	90	—	100
64	0	100	100	56	80	—	100
65	100	75	100	80	100	—	50
66	100	100	100	100	—	—	100
67	100	100	100	88	100	—	100
68	100	100	100	88	100	—	100
69	100	100	100	78	95	—	100
70	100	100	100	100	100	—	100
71	100	100	100	90	50	—	100
72	100	90	100	100	50	—	100
73	100	90	100	100	95	—	100
74	100	0	100	100	100	—	100
75	100	95	100	80	100	—	100
76	100	100	100	100	90	—	100
77	100	100	100	100	100	—	100
78	100	100	100	100	100	—	100
79	100	20	100	100	100	—	100
80	100	93	100	90	95	—	100
81	100	60	100	100	100	—	100
82	75	100	100	75	100	—	100
83	15	100	100	75	100	—	100
84	86	97	100	100	100	—	100
85	100	95	100	100	100	—	100
86	100	100	100	90	100	—	100
87	100	95	100	87	95	—	100
88	100	100	100	100	100	—	100
89	100	80	60	100	100	—	100
90	100	100	100	90	100	—	100
91	100	100	100	90	100	—	100
92	100	95	100	90	100	—	100
Związki porównawcze							
2-tioacetoksyetylotrój-n-butyllocyna o wzorze 66 opisana przez Stamma w patencie nr 3206489							
ester trójmetylocyny kwasu p-toluenosulfonowego o wzorze 67 opisany przez Koopman'sa w patencie nr 3031483							
	55	95	20	40	90	—	80
	0	—	100	100	—	—	100

*) 100% zwalczenia przy 100 ppm; nie badano przy 1000 ppm

**) 100% zwalczenia przy 100 ppm; nie badano przy 500 ppm

***) 100% zwalczenia przy 0,001 ppm

Związek opisany przez Stamm'a i współpracowników, którego dane przedstawiono na końcu tablicy III wytwarza się sposobem opisanym w przykładzie I opisu patentowego Stamm'a i współpracowników.

Związek opisany przez Kopmans'a i współpracowników, którego dane są podobnie przedstawione, wytwarza się sposobem opisanym poniżej.

Do 250 ml kolby Erlenmeyer'a wprowadza się roztwór 5,95 g (0,033 mola) związku o wzorze 66 w 50 ml H₂O. Następnie wkrapla się 6,6 g (0,033 mola) (CH₃)₃SnCl w 100 ml acetonu. Wytwarza się osad koloru białego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60°C w ciągu 20 minut. Po mieszanii przez noc, usuwa się aceton przez odparowanie i wydziela lepka pozostałość koloru białego. Wars'wę wodną dekantuje się. Do lepkiej pozostałości dodaje się 50 ml eteru naftowego. Zestalony produkt ważący 8,1 g ma temperaturę topnienia 98–102°C. Péter M. Slegan z Uniwersytetu Północna Karolina, Ph.D. thesis 1967 oznaczył temperaturę topnienia 98–102°C dla soli trójmetylocynowej kwasu p-toluenosulfonowego. Widmo IR wykazało silną absorpcję przy 955 cm⁻¹ i 990 cm⁻¹.

Wyniki przedstawione w tablicy 1 dowodzą, że pochodne organocyny otrzymane sposobem według wynalazku wykazują dobrą do wyjątkowo wysokiej aktywności owadobójczej w odniesieniu do różnego rodzaju owadów zwłaszcza w porównaniu do znanych tego typu związków.

Testach i przykładach numery związków korespondują z danymi przedstawionymi w tablicy IX.

Test II. Badanie roztoczobójcze związków organocyny przy różnych stężeniach.

W teście tym stosowano preparaty o różnym stężeniu badanego związku to jest reprezentatywnego związku organocyny. Badania przeprowadzano sposobem opisanym poniżej. W badaniu stosowano bawełnę o stadium drugiego liścia rosnącą w doniczkach w warunkach cieplarnianych w temperaturze 70–75°F. Jedną roślinę (dwa pierwszorzędowe liście) w jednej doniczce stosowano dla każdego powtórzenia, a dla każdego stężenia badanego związku organocyny stosowano dwa powtórzenia. Preparat wytwarzano przez rozpuszczenie 50 mg związku organocyny w 1 ml acetonu w krople Emulfor'u 719 (epoksyetylowany olej roślinny) — znanego dyspersyjnego środka powierzchniowo czynnego i wytworzenie zawiesiny w 50 ml wody, po czym otrzymuje się stężenie składnika czynnego wynoszące 1000 ppm. Podwartości tego roztworu otrzymano przez dalsze rozcieńczenie wodą destylowaną do stężenia wynoszącego 100, 20 i 5 ppm. Rośliny — ulistnienie opryskiwano środkiem z pomocą małego atomizera. Jeden dzień po opryskaniu na górnej powierzchni liści umieszczano dojrzałe roztocze Tetranychus urticae Koch. Ilość roztoczy obliczano natychmiast po umieszczeniu i powtórnie po sześciu dniach.

Dla obliczenia śmiertelności i procentu zwalczania szkodników stosowano wzór Abbott'sa. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

Związek Nr	Jednodniowy test roztoczobójczy		
	100 ppm	20 ppm	5 ppm
1	100	99	63
14	100	68	49
23	94	45	44
41	100	87	57
66	100	79	4
67	100	93	0
68	100	100	30
75	100	95	2
80	78	6	40

Wyniki wskazują, że reprezentatywne związki organocyny, wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują wysoki stopień aktywności przy różnych stężeniach środka.

Test III. Test bawełna — motyl szkodnik tytoniu.

Badanie przeprowadzono sposobem opisanym poniżej.

Preparat wytwarzano przez rozpuszczenie 50 ml związku organocyny w 1 ml acetonu, w krople Emulfor'u 719, stanowiącego znany dyspersujący środek powierzchniowo czynny i wytworzenie zawiesiny w 50 ml wody. Otrzymano stężenie składnika czynnego wynoszące 1000 ppm. Podwartości dla tego roztworu otrzymano przez dalsze rozcieńczenie wodą destylowaną do stężenia 100, 20 i 5 ppm.

Stosowano dwutygodniowe sadzonki bawełny. Rośliny rosły w doniczkach po dwie rośliny w każdej doniczce. Rozcieńczony środek stosowano na rośliny za pomocą małego atomizera i pozostawiano do osuszenia. Dla każdego rozcieńczenia stosowano trzy doniczki. Larwy szkodników tytoniu Heliothis virescens (Fabricius) w trzecim stadium rozwoju umieszczano w doniczkach i pokrywano takiej samej wielkości doniczką ze styropianu z perforowanym dnem. Procent zwalczania szkodników obliczano po dwóch tygodniach przetrzymywania w cieplarni. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

Motyl szkodnik roślin tytoniu na bawełnie rosnącej w cieplarni

Związek Nr	% zwalczania		
	100 ppm	20 ppm	5 ppm
1	100	100	100
14	100	100	50
23	66	50	0
36	100	33	66
41	100	100	0
45	100	100	0
52	100	0	0
56	66	33	0

Wyniki przedstawione w tablicy III wskazują, że związki organocyny wykazują doskonałe właściwości zwalczania tego typu owadów.

Test IV. Test ten podobnie jak test II i III dotyczy działania różnych stężeń reprezentatywnych związków organocyny. Badanie przeprowadzono sposobem opisanym poniżej.

Preparat do badań wytwarzano przez rozpuszczenie 10 mg związku organocyny w 1 ml acetonu,

dodanie jednej kropli (około 30 mg) Emulfor'u 719 jako środka powierzchniowo-czynnego i rozcieńczenie 100 ml wody do otrzymania stężenia 100 ppm związku organocyny w wodzie. Przeprowadzano dalsze rozcieńczenie wodą do otrzymania stężenia 10 ppm i 1 ppm. W badaniu stosowano ośmiodniowe sadzonki jęczmienia rosnące w doniczkach. Stosowano 10 roślin w doniczce. Doniczka razem z ziemią ważyła około 440 g. Sadzonki zakażone mszycami liści zbożowych *Rhopalosiphum maidis* (Fitch) jeden dzień przed poddaniem działaniu związku. Dwadzieścia dwa ml rozcieńczonego związku wprowadzano na powierzchnię doniczki, nie na zakażone części roślin. Dawka w przeliczeniu na kg/akr wynosiła 440 g/doniczkę i sumując na akr ziemi o głębokości 7 cali ważący około 1 milion kg.

Procent zwalczania określano przez obserwację dokonaną tydzień po stosowaniu związku. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Związek nr	Badanie działania przy stosowaniu do ziemi		
	% zwalczania mszyc		
	10 = A	1 = A	0,1 = A
1	100	93	86
14	86	30	0
23	95	86	78
45	100	99	0
52	100	80	40
56	100	97	70

Badanie to wykazało, że związki wytwarzane sposobem według wynalazku są skuteczne jako systemicznie działające substancje owadobójcze roślin jęczmienia, które absorbują odpowiednią ilość związku organocyny do skutecznego zwalczania mszyc.

Test. V. Związki organocyny jako substancje chwastobójcze przed wschodem roślin.

Test ten ilustruje działanie związków jako substancji chwastobójczej przed wschodem roślin.

Związek stosuje się przez rozpuszczenie 600 mg związku organocyny w 10 ml rozpuszczalnika organicznego, np. acetonu do którego dodaje się znaną substancję zdolną do wytwarzania emulsji, np. izooktylopolietoksyetanol, „Triton X 100”. Roztwór rozcieńcza się do objętości 100 ml wodą destylowaną. Dwadzieścia mililitrów tego roztworu o stężeniu 6000 ppm rozcieńcza się wodą destylowaną do uzyskania 250 ppm składnika czynnego. Roztwór stosuje się w ilości 5 kg/akr przez drenowanie 46 ml roztworu o stężeniu składnika czynnego wynoszącym 250 ppm na powierzchnię ziemi doniczki plastikowej o wymiarach 4 — $\frac{1}{2}$ cala, w której rosły następujące

chwasty i trawiaste: *Amaranthus retroflexus* L.; portulaka pospolita *Portulaca oleracea* L.; bieluch *Portulaca oleracea* L.; dzierzawa *Datura Stramonium* L.; Ipomea purpurea (L.) Roth; palusznik krwawy *Digitaria ischaemum* (Schreb) Muhl; chwastnica jednostronna *Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv; włośnica olbrzymia *Setaria faberi* Herm; i *Cyperus Rotundus* L.

Procent zwalczania chwastów porównywano z roślinami nie poddanymi działaniu związku i obliczano w dwa tygodnie po jego działaniu. Tablica V przedstawia wskaźnik działania chwastobójczego przed wschodem roślin.

Tablica V

Właściwości chwastobójcze związków organocyny przed wschodem roślin

Numer związku	Dawka kg/akr	Chwasty trawiaste	Bieluch kędzierzawa	Ipomea purpurea	Palusznik krwawy	Włośnica olbrzymia	Chwastnica jednostronna
1	2	3	4	5	6	7	8
1	5	100	100p	100	100	100	100
3	5	100	100	100	100	100	100
4	5	100	100	100	100	100	100
5	5	100	100	100	100	100	100
6	5	100	100	100	100	100	100
7	5	100	100	100	100	100	100
8	5	100	100	100	100	100	100
9	5	100	100	10	15	30	20
11	5	100	100p	100	100	100	100
12	5	100	100	100	100	100	100
13	10	100	100p	100	100	100	100
14	5	100	100	98	100	100	80
15	5	100	100	100	100	100	100
16	5	100	100	100	100	100	100
17	5	100	100	50	100	100	100
18	5	100	100	100	100	100	100
19	5	100	100	100	100	100	100
20	5	100	100	100	100	100	100
21	5	100	100	95	85	60	100
22	5	100	95	50	95	80	100
23	5	100	50p	65	70	90	80

1	2	3	4	5	6	7	8
24	5	100	100	100	100	100	100
25	5	100	100	100	100	100	100
26	5	100	98	0	50	95	0
27	5	90	80	90	100	100	10
28	5	0	0	0	0	0	0
29	5	100	100	35	65	98	100
30	5	190	0	25	0	98	100
31	5	100	0	100	90	100	90
32	5	100	100	100	100	100	100
33	5	100	100	80	65	98	100
34	5	100	100p	100	100	100	100
35	5	100	80	20	90	100	80
36	5	45	0	20	60	60	40
37	5	100	100	100	100	100	100
38	5	100	100	98	100	100	100
39	5	100	100	100	100	100	100
40	5	100	100	100	100	100	100
41	5	85	0	0	80	0	0
42	5	100	100	95	95	100	100
43	5	85	0	0	0	0	99
44	5	100	80	20	60	60	80
45	5	100	90	25	75	0	98
46	5	100	100p	100	100	100	100
47	5	100	100	90	95	65	85
48	5	100	100	0	100	100	45
49	5	100	100	100	100	100	100
50	5	100	100	100	100	100	100
51	5	100	100	80	100	100	100
52	5	100	100	95	100	90	100
53	5	100	100	98	100	100	100
54	5	100	100	80	100	100	100
55	5	100	100	100	100	100	100
56	5	100	100	80	100	100	100
57	5	100	100	100	100	100	100
59	5	100	100p	90	100	100	100
60	5	100	100	100	100	100	100
61	5	100	0	100	95	70	98
62	5	100	100	85	85	85	98
63	5	95	85	0	0	0	0

Dane przedstawione w tablicy V wskazują, że związki wytworzone sposobem według wynalazku wykazują ogólnie doskonałe działanie chwastobójcze przed wschodem roślin w odniesieniu do różnego rodzaju chwastów.

Test VI. Działanie chwastobójcze związków organicznych po wschodzie roślin.

Test ten ilustruje efektywność działania chwasto-

bójczego badanych związków po wschodzie roślin. Związek stosowano w sposób analogiczny do opisanego w teście V i aplikowano na ulistnienie za pomocą konwencjonalnego opryskiwacza De Vilbiss'a. Badaniu poddano rośliny wymienione w teście V, sześć dni po wzejściu roślin. Stopień zwalczania obliczono w dwa tygodnie po stosowaniu związku. Tablica VI przedstawia otrzymane wyniki.

Tablica VI

Działanie chwastobójcze po wschodzie roślin

Związek nr	Dawka w ppm	Chwasty trawiaste	Bieluń międzyrzawa	Ipomea purpurea	Palusznik krwawy	Włośnica olbrzymia	Chwastnica jednostronna
1	2	3	4	5	6	7	8
1	6000	100	100p	50	50	90	60
3	6000	100	90	100	100	100	100
4	6000	100	100	100	100	75	100

1	2	3	4	5	6	7	8
5	6000	100	90	100	100	100	100
6	6000	100	100	100	100	100	100
7	6000	100	100	100	100	100	100
8	6000	100	100	100	100	98	100
9	6000	100	15	100	15	40	40
10	6000	98	5	15	0	5	10
11	6000	100	100	100	100	100	100
12	6000	100	100	100	100	100	100
13	6000	100	100p	100	100	100	100
14	6000	98	65	95	15	5	30
15	6000	100	100	100	30	35	75
16	6000	100	100	100	50	95	98
17	6000	100	15	100	65	25	40
18	6000	75	15	30	5	0	15
19	6000	20	5	25	15	15	15
20	6000	15	20	80	10	0	10
21	6000	10	0	30	10	5	0
22	6000	30	0	75	20	10	5
23	6000	100	0	98	5	5	25
24	6000	90	25	75	15	0	10
25	6000	100	50p	25	5	0	90
26	6000	15	5	15	5	0	10
27	6000	100	0	35	75	60	70
28	6000	25	0	35	50	15	10
29	6000	100	10	98	95	35	15
30	6000	65	5	60	25	5	5
31	6000	0	0	0	5	0	0
32	6000	100	10	100	65	35	20
33	6000	100	0	50	35	5	5
34	6000	100	100p	100	100	100	100
35	6000	95	25	90	60	70	60
36	6000	100	25	95	40	50	60
37	6000	100	100	100	100	100	100
38	6000	100	100	100	100	100	100
39	6000	100	30	45	35	5	15
40	6000	90	20	40	50	80	80
41	6000	100	0	75	0	0	15
42	6000	95	20	95	50	80	80
43	6000	65	5	10	0	0	0
44	6000	95	0	25	20	20	25
45	6000	100	5	75	25	75	75
46	6000	100	100p	100	90	98	85
47	6000	100	50	90	50	35	70
48	6000	100	0	20	5	5	25
49	6000	100	100	100	100	100	100
50	6000	100	100	100	98	95	100
51	6000	100	100	100	100	100	100
52	6000	90	15	0	10	10	10
53	6000	100	95	100	95	98	90
54	6000	100	100	98	100	90	98
55	6000	100	5	95	10	5	30
56	6000	100	100	100	100	98	98
57	6000	100	100	100	100	100	100
58	6000	100	75p	85	80	60	70
59	6000	90	15	25	5	0	10
60	6000	98	10	5	5	5	10
61	6000	100	0	20	0	0	10
62	6000	98	80	75	15	5	35
63	6000	100	20	90	80	65	80

Wyniki przedstawione w tablicy VI wskazują, że związki organocyny wykazują również po wschodzie roślin doskonałe właściwości chwastobójcze w odniesieniu do różnego typu chwastów.

Jak przedstawiono w stanie techniki związki sulfonyle opisane przez Petersona ulegają hydrolizie pod wpływem powietrza. Poniższe doświadczenia potwierdzają to stwierdzenie.

A. Naczynie o pojemności 3,785 l ustawiono na podporze z drewna zawierającej siatkę drucianą do podparcia próbek w teście nad mieszaniną 152 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w 168 g H_2O . Nadmiar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kontaktowano z nasyconym roztworem wodnym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ otrzymując 81% wilgotności w zamkniętej powierzchni (Handbook of Chemistry and Physics. Chem. Rubber Pub. Co., str. 2500 (1960). Poniższe próby związku Petersona ważono w płytkach petriego O.D. 40 mm (minus pokrycie) o głębokości 8 mm i płytki umieszczano w nawilgoconej komorze a następnie płytkę zamykano: 15 płytek 0,2186 g; 34 płytki 0,2006 g. Poprzednio próbki równoważono, stała skorupa zaczynała wytwarzać na powierzchni plynu i w ciągu 10 minut pokryła całą cieklą powierzchnię. Odnotowywano zapach lotnego związku trójmetylocyny. Jeżeli próbki umieszczono w wilgotnej komorze próbki powlekały się wszystkie powierzchnią na zewnątrz płytek. Naczynie o pojemności 3,785 l stawiano na ławie w zwykłych warunkach laboratoryjnych. Temperatura na zewnątrz komory wynosiła 24,5°C. Po czterech dniach temperaturę obniżano do 18°C. Po 4 dniach wydzielano próbkę = 15. Pod powierzchnią skorupy utworzyła się stała substancja oleista. Próbkę zeskrobywano szpachelką do 2 gramowych fiolek. Pozostająca substancja oleista była ważona w fiolkach z chloroformem (około 0,5—1 ml). Chloroform usuwano pod strumieniem azotu. Próbkę = 34 wydzielano z komory po 7 dniach. Próbkę była całkowicie zestalona i skrobano ją do fiolek. Widmo NMR obydwu próbek wykazało, że dodatkowa absorpcja aromatyczna odpowiadająca singletowi grupy CH_3 hydrolizowanego produktu (wzór 69) miała miejsce przy 307 Hz i szerszy singlet flankowany przez satelity miał miejsce przy 36,5 Hz dla grupy $(\text{CH}_3)_3$ i rozszerzony singlet przy 191 Hz dla grupy OH. Otrzymane wyniki wskazują na wytwarzanie mieszaniny wodorotlenku trójmetylocyny i metylofenylosulfonu. Nie było nieprzereagowanego wyjściowego związku Petersona.

B. Odpowiadający związek wchodzący w zakres wynalazku to jest fenylsulfonyloetylotrójmetylocynian o wzorze 71 poddawano badaniu w analogicznym urządzeniu i w analogicznych warunkach. Poniższe próby wymienionego związku oczyszczonego na kolumnie chromatograficznej ważono na małych pokrywkach płytek petriego i umieszczano w komorze o wilgotności 81% w temperaturze 27°C. Płytki = 15—0,2426 g. Płytki = 34—0,2020 g. Czas badania określono powyżej. Utrzymywano temperaturę pokojową. Próbkę = 34 wybierano z komory po 4 dniach i badano widmo w podczerwieni w ciągu kilku minut. Nie stwierdzono dodatkowych pasm absorpcji z próbką wyjściową. Próbkę 15 wybrano

z komory po 2 tygodniach. Widmo w podczerwieni tej próby dokładnie dało się nałożyć z widmem substancji wyjściowej. Nie były obecne dodatkowe pasma absorpcji. Widmo NMR obydwu próbek było identyczne z substancją wyjściową. W ten sposób potwierdzono, że badany związek wchodzący w zakres wynalazku nie ulega hydrolizie w określonych warunkach.

Poniżej przedstawiono ogólnie sposób według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 794 670 — Petersona wytwarzania związku o wzorze 72 wchodzącego w zakres wynalazku to jest 2-[p-III rz.-butylofenylosulfonylo]etylotrójmetylocynianu.

Jednakże otrzymany związek wskazuje, że jest to 1-[p-III rz.-butylofenylosulfonylo]etylotrójmetylocynian o wzorze 73.

Te straty z powodu samej hydrolizy osłabiają działanie związku Petersona.

Stosowano okrągłodenną 3-szyjną kolbę o pojemności 500 ml zaopatrzoną w mechaniczne mieszadło, wlot Y z tubą dla N_2 , dodatkowy 125 ml lejek (osuszony płomieniem i napełniony N_2) i łaźnię wodną z lodem, a następnie prostą destylarkę, termometr i łaźnię olejową. Jako materiały stosowano:

1) 140,0 ml (ogólna objętość reagentu benzenowego destylowanego do usuwania azeotropu z wodą,

2) 18,5 ml (13,1 g, 0,13 mola) dwuetyloaminy (osuszonej),

3) 94,0 ml (0,15 mola) 1,6 molarne n-butylolitu i n-heksanu,

4) 29,8 gm (0,15 mola) chlorku trójmetylocyny,

5) 33,9 gm (0,15 mola) p-III rz.-butylofenylosulfonu (mol wagowy 226,3).

Wszystkie strzykawki osuszano najpierw w temperaturze 110°C i chłodzono pod azotem. Do kolby wprowadzano strzykawką dwuetyloaminę i 50 ml benzenu. Butylolit umieszczano w dodatkowym lejku za pomocą strzykawki. Kolbę reakcyjną chłodzono podczas mechanicznego mieszania na łaźni woda — lód i wkraplano butylolit w ciągu ponad 33 minut. Roztwór reakcyjny zabarwiał się na kolor mleczno biały. Dodatkowym lejkiem wprowadzano 10 ml benzenu za pomocą strzykawki i osuszano kolbę reakcyjną. Do przepłukanej N_2 kolby Erlenmeyer'a o pojemności 125 ml wprowadzano chlorek trójmetylocyny rozpuszczony w 50 ml benzenu wprowadzonego strzykawką i wlewano do dodatkowego lejka za pomocą strzykawki. Do przemycia kolby stosowano dodatkowe 25 ml benzenu i popłuczki wlewano następnie do dodatkowego lejka. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano w zakresie 0—5°C za pomocą łaźni lodowej. Do mieszaniny wkraplano roztwór chlorku cyny w ciągu ponad godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawiano do ogrzania do temperatury pokojowej, podczas mieszania w ciągu 1 godziny i 10 minut. Sulfon ważono i dodawano bezpośrednio w postaci stałej i łatwo rozpuszczano. Mieszaninę mieszano w ciągu 1/2 godziny w temperaturze pokojowej i utrzymywano w nocy w atmosferze azotu. Mieszanina reak-

cyjna zabarwiała się na kolor jasno-mleczny.

Rano stosowano aparaturę do destylacji z zainstalowanym termometrem, termometrem refluksu, ter-

Chromatografia cienkowarstwowa TLC na żelu krzemionkowym (Eastman'a) z zastosowaniem 9-(1-cykloheksanu)EtOAc wykazała dwie duże plamy

Tablica VII

Czas	Temperatura łaźni olejowej	Temperatura wewnętrznej płamy	Temperatura refluksu	
start	54	37,5	24 (R.T.)	
15 min.	69	55,0	24	
22 min.	84	64	49	(destylat wchodzący do odbieracza)
25 min.	86	66	54	
35 min.	83	73,5	61,5	
46 min.	95,5	77	70	(efekt Schlierena obecny w odbieraczu)
1 godz. 5 min.	100	83	72	(efekt Schlierena obecny w odbieraczu)
1 godz. 45 min.	110	95	73	
2 godz.	117	105	75,5	
2 godz. 15 min.	123,5	112	70	(zmniejszenie uchodzenia)
3 godz. 20 min.	125	115	50,5	(Zaprzestanie. Płamka zawiera mgiełkę, papka brązowa)
3 godz. 55 min.	125	115	60	(zmniejszone mieszanie, kilka kropli nad)
4 godz. 5 min.	125,5	115,5	49	(rzadkie krople)
4 godz. 15 min.	124,5	115,5	44	
4 godz. 50 min.	123	113	43	(początkowo N ₂ oczyszcza naczynie reakcyjne i odbieracz, temperatura refluksu do 66°C, temperatura płamy — 111°C i destylat uchodzący nad.)
5 godz. 5 min.	123	113	57,5	(rzadkie krople)
5 godz. 15 min.	123,5	114	51	(rzadkie krople; chłodzenie do R.T. w atmosferze N ₂ .)

metrem łaźni olejowej oraz kondensatorem i 300 ml płaskodenną 1-szyjną kolbę z zawartością utrzymywano w atmosferze azotu.

Aparaturę destylacyjną zdemontowano podczas chłodzenia. Odprowadzenie utrzymywano w atmosferze azotu i chłodzono do temperatury 0—5°C na łaźni lodowej. Otrzymano jasnobrązową papkę. Do odbieracza dodawano roztwór 4,0 g, 3,4 cm³, (0,04 moli) HCl w 200 cm³ H₂O. Temperatura punktu rosy wynosiła 30—35°C i szybko opadała. Dodano pozostałą ilość HCl. Łaźnię lodową usunięto. Utworzyły się dwie fazy. Jasna górna H₂O i jasnobrązowa lepka oleista warstwa górna. Substancję oleistą rozpuszczono przez dodanie 100 cm³ CHCl₃ i całość przeniesiono do 1 l lejka rozdzielczego. Większość fazy organicznej dekantowano. Pozostałą fazę organiczną i fazę wodną przemywano dwukrotnie CHCl₃. Otrzymaną fazę organiczną dekantowano. Połączone fazy organiczne suszono nad bezwodnym MgSO₄ w ciągu nocy. Całość sączono pod ciśnieniem z zastosowaniem 15 cm sączka Buchner'a zapobiegając kontaktowi sączka i mieszaniny z powietrzem. Jasny przesącz traktowano Darco G 60 w temperaturze pokojowej w ciągu 1,5 godz. i sączono grawitacyjnie (utrzymując pod przykryciem) do starowanej 1 litrowej 1-szyjnej okrągłodennej kolby i CHCl₃ usuwano na Rotovac'u (Rotovac utrzymywano w atmosferze N₂), otrzymując przejrzysto-brązową jaśniejącą lepka ciecz z wydajnością 46,2 gm.

w odległości od oryginału 25 mm i 37 mm. Krótsza odległość plam miała tę samą odległość jak dla wyjściowego etylosulfonu. Plamy obserwowane pod krótkimi falami U.V. były o prawie równych rozmiarach i intensywności. Substancję oleistą poddano destylacji pod obniżonym ciśnieniem z krótkotrwałym ogrzewaniem i z zastosowaniem pojedynczego 50 ml odbieracza. Substancję oleistą zbierano w temperaturze 120—154°C pod ciśnieniem 0,6—0,12 mm Hg. Temperatura naczynia wynosiła 150—200°C. Nie pojawiły się żadne wydzielania. Oleisty destylat tworzył pewne substancje stałe, które wydzielano przez dekantację substancji oleistej i prasowanie substancji stałej na sączku bibułowym. Otrzymano 3,86 g substancji stałej która po rekrystalizacji z eteru naftowego miała temperaturę topnienia 43—65°C. TLC tej substancji wykazało 2 plamy takie same jak produktu surowego. Oleisty destylat był redestylowany przez mikrowar, próżniowa kolumna Vigreux. Zbiór = 1 — temperatura wrzenia 48—112°C (2,5—3×10⁻³mm). TLC wykazało dużą plamę (wyjściowy sulfon) oraz słabą plamę produktu. Zbiór = 2 temperatura wrzenia 108—136°C (2—8×10⁻³ mm). TLC wykazało dużą plamę substratu i jedną mniejszą produktu. Zbiór = 3 — temperatura wrzenia 140—145° (0,1 mm) wykazała jako główny składnik — produkt i mniejszą plamę substratu sulfonowego.

Zbiór 1 i 2 odrzucano ponieważ zawierał mało

produktu. Wszystkie trzy zbiory były substancjami stałymi. Zbiór = 3 ważył 5,6 g. Substancję stałą ze zbioru wprowadzono do wrzącego eteru naftowego i sączono do usunięcia zanieczyszczeń. Roztwór zatężano do około 25 ml i chłodzono w mieszaninie wody z lodem. Substancję stałą sączono pod ciśnieniem w atmosferze azotu, otrzymując 2,73 g substancji stałej barwy białej o temperaturze topnienia 78–81°C. Substancję tą rekrytalizowano z eteru naftowego (około 10–15 ml) chłodzono do temperatury –15°C. Substancję stałą sączono pod zwiększonym ciśnieniem azotu, otrzymując 2,21 g stałej substancji krystalicznej barwy białej o temperaturze topnienia 79,5–81,5°C.

Widmo magnetyczne rezonansu jądrowego wykazało, że 1,4-dwupodstawiony aromatyczny wzór z relatywną intensywnością 4 protonów obejmujący pasmo zcentrowane przy 7,75δ odpowiadające 2 protonom orto do grupy SO₂ i jego odbicie lustrzane zcentrowano przy 7,47δ odpowiadające dwa protony orto do trzeciorzędowej grupy butylowej. Kwartet pasm zcentrowano przy 2,84δ, relatywna intensywność jednego protonu odpowiednia do protonu metylowego. Trzeciorzędowy butylowy i pojedynczy metylowy rezonans wytwarza pasmo relatywnej intensywności, trzeciorzędowy rezonans pojawiający się jako singlet zcentrowany przy 1,35δ i rezonans metylowy pojawiający się jako dublet zcentrowany

tocze. Rośliny były utrzymywane w komorze z utrzymywaniem temperatury 85°F i były wystawione na wysoko intensywne promieniowanie fluorescencyjne w ciągu 3 dni po umieszczeniu roztoczy na roślinach.

Stosowano rośliny 3 tygodniowe pokryte gazą podczas przeprowadzania testu. Dla każdego badanego związku stosowano sześć powtórzeń. Obserwacje larw przeprowadzano po 3 dniach po stosowaniu opryskiwania, a następnie po 6 dniach po stosowaniu opryskiwania. W obydwu testach, roztwoły wyrażano w milimolach/litr tak, że otrzymane wyniki były dokładnie porównywalne, ponieważ związki różniły się ciężarami cząsteczkowymi.

Zdecydowana wyższość związków wchodzących w zakres wynalazku nad związkami porównawczymi Petersona i nad produktami hydrolizy jest łatwo dostrzegalna.

Niepodstawione związki fenylove stosowano w testach porównawczych ponieważ stwierdzono, że alkiopodstawione pochodne fenylove Petersona nie można otrzymać sposobem Petersona opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 794 670. Niżej podane szczegóły dotyczące wytwarzania trójmetrylo-4-IIIr.-butylofenylosulfonylo-metylocynianu.

W przykładzie I opisu patentowego Stanów Zjed-

Tablica VIII

	Roztocze			Motyl szkodnik tytoniu					
	% zwalczania			% zwalczania			% redukcji		
	0,6	0,3	0,15	0,6	0,3	0,15	0,6	0,3	0,15
Związek nr 13 o wzorze 74	98,4	100	73	100	83	83	98	92	88
Związek o wzorze 75	44	14	18	66	0	40	90	52	73
(CH ₃) ₃ SnOH	9	34	7	66	16	16	81	69	50

przy 1,29δ. Singlet przy 0,37δ (37 Hz) flankowany przez dwa małe satelitowe dublety z ogólną relatywną intensywnością 9 protonów. Pasma to jest odpowiednie do grupy trójmetrylocynowej. Dwa miejsca dubletów satelitowych są odpowiednie do powiązanych trzech grup metylowych do dwóch izotopów Sn—Sn¹¹⁷ i Sn¹¹⁹ z nuklearnym wrzecieniem $\frac{1}{2}$.

W ten sposób struktura przedstawiona w poprzednim paragrafie jest potwierdzona tym przykładem.

Dane porównawcze w tablicy VIII otrzymano dla związku nr 13 wchodzącego w zakres wynalazku, trójmetrylofenylosulfonylometylocynianu (związek Petersona) oraz produktu hydrolizy związku Petersona oznaczonego jako wodorotlenek trójmetrylocyny. Związek Petersona wytworzono zgodnie z przykładem 1 opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 794 670 z wyjątkiem tego, że stosuje się równoważną ilość chlorku trójmetrylocyny zamiast bromku trójmetrylocyny. Wodorotlenek trójmetrylocyny otrzymano sposobem opisanym przez G.A. Luijten, Rec. trav. chim 82, 1179 (1963). Stosowano oznaczony powyżej jednodniowy test na roz-

noczonych Ameryki nr 3 794 670 stosowano niżej opisaną procedurę. Do roztworu 18,5 ml (0,18 mola) dwuetyloaminy w 50 ml bezwodnego benzenu wkraplano 94,0 ml (0,15 mola) 1,6 M n-butylolitu w n-heksanie w temperaturze 0–8°C. Do zawiesiny koloru białego w temperaturze 0–5°C w ciągu ponad 40 minut dodawano roztwór 29,8 g (0,15 mola) chlorku trójmetrylocyny w 50 ml benzenu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1,5 godz. i dodaje do niej 31,8 g (0,15 mola) 4-IIIr.-butylofenylo-metylosulfonu. Po mieszanii mieszaniny reakcyjnej w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, naczynie reakcyjne ogrzewa się do oddestylowania dwuetyloaminy i benzenu i następnie utrzymuje w temperaturze 100–110°C w ciągu 2 godz. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej do mieszaniny reakcyjnej dodaje się szybko w ciągu 2 minut roztwór 4 g stężonego kwasu solnego w 200 ml wody. Otrzymaną mieszaninę prze-mywa się szybko na oddzielnym lejku 200 ml chloroformu. Niższą fazę organiczną oddziela się, suszy nad (MgSO₄) i oddziela rozpuszczalnik, otrzymując 51,8 g bursztynowej substancji olejistej. Lepką sub-

Zbiór = 3, temperatura wrzenia 158—159°C (0,03—
—0,48 mm) oleisty.

Sposób opisany w przykładzie III opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 794 670 z zastosowaniem tych samych substratów nie zakończył się pomyślnie przy wytwarzaniu i wydzielaniu trójmetylo-4-IIIr-*n*-butylofenylosulfonolome-tylocynianu. W tym przypadku otrzymano 53,6 g

Przykład III. Mieszaninę 4,4 ml (5 g, 42,4 mmoli) Dwuwinylosulfonu, 5 ml (42,4 mmoli)

wodorku trójmetylocyny i 5 ml toluenu, naświetla się w ciągu 18 godzin. Z ciekłej pozostałości otrzymanej po przesączeniu odparowuje się rozpuszczalnik. Do surowego produktu podczas mieszania i chlodzięcia dodaje się pięć mililitrów piperydyny. Następnie miesza się w ciągu dwóch godzin w temperaturze pokojowej. Nadmiar piperydyny usuwa się pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 9,2 g substancji olejistej. Do roztworu 5,2 g otrzymanej substancji w 50 ml benzenu dodaje się 1,23 ml jodku metylu. Po mieszanii w ciągu 3 dni w temperaturze pokojowej zbiera się przez sączenie 2,3 g substancji stałej. Oczyszczanie substancji stałej przez wytrącenie z roztworu acetonu z eterem etylowym daje metajodku 2-(2-piperydynoetylosulfonyl)-etylotrójmetylocynianu o temperaturze topnienia 122—124°C, to jest związku nr 16 z tablicy X. Obecność reszt sulfonowej i trójmetylocyny wykazano za pomocą pasm absorpcji promieni podczerwonych przy 1305 cm⁻¹, 1260 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹ i 770 cm⁻¹ z zastosowaniem dysku KBr.

Analiza procentowa:	C	H	N
obliczono dla C ₁₅ H ₂₁ INO:SSN:	30,61	5,93	2,75
znaleziono:	30,08	5,87	2,83

Przykład IV. Mieszaninę 8 g (30 moli) 2-(etoksykarbonylo)etylotrójmetylocynianu (związek nr 47), 5 ml (150 mmoli) 95% hydrazyny w 10 ml etanolu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godz. Lotne substancje wydzielają się pod obniżonym ciśnieniem. Destylacja surowego produktu daje 5,26 g 2-(hydrazynokarbonylo)-etylotrójmetylocynianu o temperaturze wrzenia 92—98°C (0,07 mm) to jest związku nr 42 z tablicy 1. Widmo podczerwone destylatu wykazało następującą charakterystykę absorpcji: 3300 cm⁻¹ (N-H), 1660 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹ (-C(O)-N=) i 760 cm⁻¹ (Sn(CH₃)₃). Chromatogram próbki wykazał singiel pik przy 6'×1/8" z zastosowaniem chromatografii kolumnowej z 10% silikonowym kauczuku gumowym na silanizowanej ziemi okrzemkowej. Widmo NMR wykazało następującą absorpcję protonową: szeroki singlet przy 752 Hz (1 proton) scedowany na N-H, singlet przy 388 Hz (2 protony) scedowany na NH₂, triplet przy 235 Hz (2 protony) scedowany na -C(O)-CH₂, triplet przy 98 Hz (2 protony) scedowany na CH₂-Sn i singlet przy 6 Hz (9 protonów) scedowany na Sn(CH₃)₃.

Analiza procentowa:	C	H	N
obliczono dla C ₆ H ₁₆ N ₂ CSn:	28,72	6,43	11,17
znaleziono:	28,08	6,44	10,53

Przykład V. Dwuszyjną tubę reakcyjną Schlenk'a ze szkła pyreks o pojemności 80 ml, zaopatrzoną w magnetyczne mieszadło powleczone teflonem napełnia się azotem i utrzymuje w atmosferze pozbawionej dostępu powietrza. Tubę napełnia się 10,7 g (42,5 mmoli) 3-butenylo-4-IIIrz.-butylofenylosulfonu i 7,0 g (42,5 mmoli) wodorku trójmetylocyny, zamyka i umieszcza na łaźni wodnej w temperaturze 20°C. Tubę naświetla się w ciągu 70 godz. 100 watową lampą rtęciową umieszczoną w dużej tubie i usytuowanej w odległości 5—10 cm od tuby reakcyjnej. Po rekryształizacji stałego produktu z eteru naftowego otrzymuje się 3,6 g 4-(4-IIIrz.-butylofenylosulfonu)butylotrójmetylocynianu o temperaturze topnienia 80—81,8°C. Obecność oby-

dwu reszt sulfonowej i trójmetylocyny wskazują silne pasma absorpcji podczerwonej przy 1300 cm⁻¹, 1282 cm⁻¹, 1147 cm⁻¹ (-SO₂) i 780 cm⁻¹ [(CH₃)₃Sn-] z zastosowaniem dysku KBr.

Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykazuje:

Protony aromatyczne pojawiają się jako dwa multiplety scentrowane przy 777 i 753 Hz (każdy mający 2 protony); protony alfa przy reszcie sulfonowej pojawiają się jako multiplet kompleksowy scentrowany przy 307 Hz (2 protony); metylenowe protony beta i gamma grupy sulfonowej pojawiają się jako multiplet kompleksowy zcentrowany przy 162 Hz (4 protony); protony metylowe grupy IIIrz.-butylowej pojawiają się jako singlet przy 134 Hz (9 protonów); protony metylenowe przyłączone do atomu cyny pojawiają się jako reszta kompleksowa zcentrowana przy 73 Hz (2 protony); protony grupy trójmetylocynowej pojawiają się przy tej samej zmianie jak czterometylosilan (standart wewnętrzny) 1 Hz.

Analiza procentowa:	C	H	S	Sn
obliczono dla C ₁₇ H ₂₀ O ₂ SSn:	48,94	7,25	7,63	28,45
znaleziono:	49,06	7,33	8,19	27,60

Przykład VI. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie V, poddaje się reakcji 10,1 g (42,5 mmoli) 5-heksenyl-p-tolilosulfonu, 14,0 g (85 mmoli) wodorku trójmetylocyny. Mieszaninę reakcyjną naświetla się 232 godz. Nadmiar wodorku trójmetylocyny odparowuje się z mieszaniny reakcyjnej podczas przepływu azotu. Nieprzereagowany 5-heksenyl-p-tolilosulfon wydzielają się z mieszaniny reakcyjnej przez oddestylowanie pod ciśnieniem 1×10⁻³ mm Hg, otrzymując 3,25 g surowego produktu. Z kolumny chromatograficznej pozostałość podestylacyjna na żelu krzemionkowym z zastosowaniem toluenu i 1% acetonu w toluenie jako eluentów daje 6-(p-tolilosulfonyl)-heksylo-trójmetylocynian w postaci oleju.

Obecność reszt sulfonowej i trójmetylocynowej wskazuje silne pasma absorpcji podczerwonej przy 1315 cm⁻¹ i 1140 cm⁻¹ (-SO₂) i 760 cm⁻¹ [(CH₃)₃Sn-]. NMR wykazało: protony aromatyczne pojawiające się jako dwa multiplety zcentrowane przy 775 i 732 Hz (każdy 2 protony); protony alfa grupy sulfonowej pojawiające się jako multiplet kompleksowy zcentrowany przy 303 Hz (2 protony); protony metylowe grupy tolilowej pojawiające się jako singlet przy 243 Hz (3 protony); protony metylenowe beta poprzez epsilon grupy sulfonowej pojawiające się jako rozszerzony multiplet kompleksowy przy 147 Hz (8 protonów); protony grupy metylenowej przyłączone do atomu cyny pojawiające się jako triplet zcentrowany przy 74 Hz (2 protony); protony grupy trójmetylocynowej pojawiające się jako singlet przy -2 Hz zgodnie z satelitowym pasmem na jednym końcu (9 protonów).

Analiza procentowa:	C	H
obliczono dla C ₁₆ H ₂₀ O ₂ SSn:	47,67	7,00
znaleziono:	47,52	7,00

Przykład VII. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie V w reakcji stosuje się 13,1 g (42,5 mmoli) 10-undecenyl-p-tolilosulfonu i 14,0 g (85 mmoli) wodorku trójmetylocyny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się naświetlaniu w ciągu

189 godzin. Nadmiar wodoru trójmetylocyny odparowuje się z mieszaniny reakcyjnej podczas przepływu azotu. Pozostała substancja oleista waży 15,5 g. Połowę surowego produktu poddaje się chromatografowaniu na kolumnie z żelom krzemionkowym z zastosowaniem toluenu i 2% acetonu w toluenie jako eluentów. Jako produkt otrzymuje się 11-(p-tolilosulfonyl)undecylotrójmetylocynianu w postaci oleju. Obecność obydwu grup sulfonylowej i trójmetylocynowej wykazały silne pasma absorpcji podczerwonej przy 1315 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$) i 760 cm^{-1} $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]$. NMR wykazało: protony aromatyczne pojawiające się jako dwa multiplety zcentrowane przy 771 i 728 Hz (każdy 2 protony); protony alfa reszty sulfonylowej składające się z multipletu umieszczonego przy 300 Hz (2 protony); protony metylowe grupy toliłowej pojawiające się jako singlet przy 240 Hz (3 protony); metylen $[(\text{CH}_2)_n]$ pojawia się jako rozszerzony multiplet z pikiem maksimum przy 161 i 119 Hz (18 protonów); protony metylenowe alfa przy atomie cyny pojawiające się jako triplet scentrowany przy 76 Hz (2 protony); protony grupy trójmetylocynowej pojawiają się jako singlet przy 0 Hz zgodnie z jednym satelitowym pasmem na przeciwnym końcu (9 protonów).

Analiza procentowa:	C	H
obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Sn}$:	53,29	8,09
znaleziono:	53,81	8,09

Przykład VIII. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I i II z zastosowaniem analogicznej aparatury wytwarza się inne pochodne organocyny. Związki te i produkty otrzymane w przykładach I—VII przedstawiono w tablicy IX. Wyrażenie „wysokie ciśnienie” oznacza ciśnienie wynoszące co najmniej 0,1 mm Hg. W tablicy I wskazano również rozpuszczalnik stosowany do oczyszczania oraz temperaturę topnienia lub temperaturę wrzenia pod ciśnieniem wyrażonym w mm słupa rtęci. Wszystkie związki zidentyfikowano jako cyjaniany, ponieważ zawierają „grupę cyjanianu”, to jest SnH_4 .

Związki oznaczone liczbami 1—17, 21—23, 25—34, 38, 39—42, 44—47, 49—56, 58—60 i 63—92 są związkami nowymi i nie są dotąd znane. Pozostałe związki są znane lub bliskie związkom znanym jako ich oczywiste odmiany.

Stan techniki przedstawiony również powyżej w odniesieniu do J. A. Appl. Chem. 9, 106—113 (1959); C.A. 68, 119Ch (1968); Ayrey'a i współpracowników supra; brytyjskim opisie Ziegler'a nr 960813; opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Bublitz'a nr 3591614; opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Bublitz'a nr 3641037; niemieckim opisie patentowym nr 1158974; J. Appl. Chem. 9, 176 (1959); J. Appl. Chem. 7, 356 (1957); Diss. Abstr. 22, 73 (1961) dotyczy również przedmiotu wynalazku.

Powyższy opis wyjaśnia szczegółowo przedmiot wynalazku i powinien być rozumiany tak, że różne odmiany i ulepszenia mogą być dokonywane w zakresie wynalazku.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania podstawionych pochodnych organocyny o ogólnym wzorze 1, w którym R' ozna-

cza atom wodoru, grupę hydroksylową, alkoksylową, prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, X oznacza (a) grupę o wzorze $-\text{SO}_2\text{R}_1$, przy czym R' oznacza atom wodoru, a R_1 we wzorze $-\text{SO}_2\text{R}_1$ oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—18 atomach węgla, cykloheksylową, benzyłową, fenyłową ewentualnie podstawioną jedną lub wieloma takimi samymi lub różnymi grupami, takimi jak prosta lub rozgałęzioną grupą alkilową o 1—20 atomach węgla, cykloalifatyczną o 4—6 atomach węgla, prostą lub rozgałęzioną grupą alkenylową o 2—20 atomach węgla, alkoksylową o 1—8 atomach węgla, fenoksylową, alkilolową o 1—8 atomach węgla, atom chlorowca, grupa nitrowa, acetylowa, acetamidowa, karboksylowa, alkoksycarbonylowa, karbamoilowa, cyjanowa, hydroksylowa, trójfluorometylowa, benzyłowa, naftyłowa lub norbornylowa; naftyłowa, bifenylilowa, piperidynoetylo-metjodowa, grupę o wzorze $-\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, w którym R_2 oznacza grupę polimetylenową o 2—11 atomach węgla, $-\text{R}_4\text{SO}_2\text{R}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, w którym R_4 oznacza grupę etylenową, a R_5 ma znaczenie podane dla R_2 ;

(b) grupę o wzorze $-\text{OR}_7$, w którym R_7 oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—20 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową, aryłową, chlorowcoaryłową, alkiloaryłową, alkoksaryłową, epoksyalkilenową, w której reszta alkilenowa zawiera 2—4 atomów węgla, N,N-dwualkiloaminoalkilową, czterowodoro-1,1-dwuketo-3-tienylową, grupę o wzorze $-\text{R}_8\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, w którym R_8 oznacza grupę alkilenową o 2—11 atomach węgla, grupę cykloalifatyczną o 4—6 atomach węgla lub grupę aryłową; (c) grupę o wzorze $-\text{SR}_{10}$, przy czym R' oznacza atom wodoru, a R_{10} we wzorze $-\text{SR}_{10}$ oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—18 atomach węgla, cykloheksylową, benzyłową, fenyłową ewentualnie podstawioną jedną lub więcej takimi samymi lub różnymi grupami, takimi jak prosta lub rozgałęzioną grupą alkilową o 1—20 atomach węgla, grupą cykloalifatyczną o 4—6 atomach węgla, prostą lub rozgałęzioną grupą alkenylową o 2—20 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1—8 atomach węgla, grupą alkilolową o 1—8 atomach węgla, atom chlorowca, grupa nitrowa, acetamidowa, karboksylowa, alkoksycarbonylowa, karbamoilowa, cyjanowa, hydroksylowa, trójfluorometylowa, benzyłowa, naftyłowa lub norbornylowa; naftyłowa, bifenylilowa, piperidynoetylo-metjodowa, grupę o wzorze $-\text{R}_9\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, w którym R_9 oznacza resztą polimetylenową o 2—11 atomach węgla, grupę o wzorze $-\text{R}_4\text{SO}_2\text{R}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, w którym R_4 oznacza grupę etylenową, a R_5 ma znaczenie podane dla R_2 ; (d) grupę o wzorze $-\text{COR}_{11}$, w którym R_{11} oznacza grupę o wzorze $-\text{NH}_2$, $-\text{NHNH}_2$, $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, $-\text{NHR}_{12}$, w którym R_{12} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—12 atomach węgla albo grupę aryłową; grupę o wzorze $-\text{NHCH}_2\text{NHCOR}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OR}_{13}$, w którym R_{13} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—15 atomach węgla, grupę o wzorze $-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, w którym m oznacza liczbę 2—4, grupę o wzorze $-(\text{CH}_2)_p\text{N}(\text{R}_{14})_2$, w którym p oznacza liczbę 2—4, a R_{14} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, grupę o wzorze $-(\text{CH}_2)_q\text{OCOR}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, w którym q ma znaczenie podane dla p, grupę o wzorze $-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$,

Tablica X
Związki o wzorze 1

Numer związku	Cynian	R'	n	X	Rozpuszczalnik reakcji		Sposób oczyszczania	Temperatura topnienia lub wrzenia °C (mm Hg)
					3	4		
1	2,2'-sulfonylobisetylotrójmetylo- 2,2'-sulfonylobis-etylotrójmetylo- trójmetylo-2-(metylosulfonylo)etylo- 2-(etylosulfonylo)etylotrójmetylo	H	1	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ Sn(CH ₃) ₃ -SO ₂ CH ₂ CH ₂ Sn(CH ₃) ₃ -SO ₂ CH ₃ -SO ₂ C ₂ H ₅	— benzen — toluen	— — — —	rekryształizacja rekryształizacja rekryształizacja destylacja	78,5—80,5 78,3—79,3 51—53 98—108 (0,1—2)
5	trójmetylo-2-(izo-propylosulfonylo)etylo-	H	1	-SO ₂ -i-C ₃ H ₇	—	—	destylacja	90—98 (0,01)
6	2-(IIrz.-butylosulfonylo)-etylotrójmetylo-	H	1	-SO ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	—	—	destylacja	96—99 (0,06)
7	trójmetylo-2-(IIIrz.-pentylosulfonylo)etylo	H	1	-SO ₂ C(CH ₃)·CH ₂ CH ₃	—	—	destylacja	97—102 (0,07—0,09)
8	trójmetylo-2-(n-oktylosulfonylo)etylo-	H	1	-SO ₂ -n-C ₈ H ₁₇	—	—	wysokie pod- ciśnienie	olej
9	2-(n-dodecylosulfonylo)-etylotrójmetylo-	H	1	-SO ₂ n-C ₁₂ H ₂₅	toluen	—	wysokie pod- ciśnienie	olej
10	trójmetylo-2-(n-oktadecylosulfonylo)etylo-	H	1	-SO ₂ -n-C ₁₈ H ₃₇	toluen	—	rekryształizacja	55—55,5 140—50 (0,07—0,15)
11	1-(cykloheksylosulfonylo)-etylotrójmetylo-	H	1	wzór 12	—	—	destylacja	olej
12	2-(benzylosulfonylo)-etylotrójmetylo	H	1	wzór 13	acetonitryl	—	wysokie pod- ciśnienie	olej
13	trójmetylo-2-(fenylosulfonylo)etylo-	H	1	wzór 14	—	—	wysokie pod- ciśnienie	olej
14	2-(p-IIIrz.-butylofenylosulfonylo)etylotrój- metylo-	H	1	wzór 15	toluen	—	rekryształizacja	118—20
15	2-(p-chlorofenylosulfonylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 16	—	—	rekryształizacja	57—60
16	2-(2-piperidynoetylosulfonylo)-etylotrój- metylo-, metajodek	H	1	wzór 17	—	—	przemycanie eterem	122—24

Tablica X (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8
17	2,2'-(etylenodwusulfonylo)-bisetylotrój- metylo-	H	1	-SO ₂ (CH ₂) ₂ SO ₂ - -(CH ₂) ₂ Sn(CH ₃) ₃	octan etylu	rekryształizacja	141,5 (rozkład)
18	2-etoksyetylotrójmetylo-	H	1	-OC ₂ H ₅	—	destylacja	80—82 (50)
19	2-n-butoksyetylotrójmetylo-	H	1	-O-n-C ₄ H ₉	—	destylacja	86—91 (15)
20	2-izo-butoksyetylotrójmetylo-	H	1	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	destylacja	95—93 (30)
21	trójmetylo-2-izo-oktoksyetylo-	H	1	-O-i-C ₈ H ₁₇	—	destylacja	58—62 (0,05)
22	2-decoksyetylotrójmetylo-	H	1	-OC ₁₀ H ₂₁	—	destylacja	66—71 (0,03)
23	2-dodecoksyetylotrójmetylo-	H	1	-OC ₁₂ H ₂₅	—	destylacja	113—17 (0,07)
24	3-(2,3-epoksypropoksy)-pro-	H	2	wzór 18	—	destylacja	100—2 (4,5)
25	2,2'-oksybisetylotrójmetylo-	H	1	-OCH ₂ CH ₂ Sn(CH ₃) ₃	—	destylacja	55—58 (0,1)
26	3,3'-oksybispropylotrójmetylo-	H	2	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Sn(CH ₃) ₃	—	destylacja	74—5 (0,07)
27	trójmetylo-3-fenoksypropyl-	H	2	wzór 19	—	destylacja	66—70 (0,025)
28	3-(p-IIIrz.-butylofenoksy)propylotrójme- tylo-	H	2	wzór 20	—	destylacja	98—100 (0,08)
29	trójmetylo-3-(p-metoksyfenoksy)propylo-	H	2	wzór 21	—	destylacja	98—100 (0,1)
30	3-(p-chlorofenoksy)propylotrójmetylo-	H	2	wzór 22	—	destylacja	84—88 (0,07)
31	2-(2,2,2-trójfliuoroetoksy)etylotrójmetylo-	H	1	-OCH ₂ CF ₃	—	destylacja	81—86 (50)
32	2-(N,N-dwumetyloaminoetoksy)-etylotrój- metylo-	H	1	-OCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	—	destylacja	43—43,5 (0,07—0,03)
33	2-(heksadecoksy)etylotrój-	H	1	-OC ₁₆ H ₃₃	—	wysokie pod- ciśnienie	olej

Tablica X (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8
34	3-(czterowodoro-1,1-dwuketo-3-tienylloksy)propylotrójmetylo-	H	2	wzór 23	—	wysokie podciśnienie destylacja	olej 82,5—7 (0,06)
35	trójmetylo-3-fenylotiopropyl-	H	2	wzór 24	—	destylacja	94—98 (0,06)
36	3,3'-tiobispropylotrójmetylo-	H	2	-SCH ₃ CH ₂ CH ₂ Sn(CH ₃) ₃	—	destylacja	90—92 (0,07)
37	2-(p-chlorofenylotio)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 25	—	rekrytalizacja	69—70,2
38	2-karbamoiloetylotrójmetylo-	H	1	wzór 26	czterowodoro-furan	rekrytalizacja	74—75,5
39	2-(N-III rz.-butylokarbamoilo)-etylotrójmetylo-	H	1	wzór 27	czterowodoro-furan	rekrytalizacja	79—84
40	2-(N-hydroksymetylokarbamoilo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 28	czterowodoro-furan	rekrytalizacja	128—8,5
41	N,N'-metylenobis(2-karbamoiloetylotrójmetylo)-	H	1	wzór 29	acetonitryl	destylacja	92—98 (0,07)
42	2-(hydrazynokarbonylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 30	etanol	destylacja	85—6 (10)
43	2-(etoksykarbonylo)etylotrójmetylo-	H	1	-COOC ₂ H ₅	—	destylacja	116—17 (0,003)
44	2-(dodeksoksykarbonylo)-etylotrójmetylo-	H	1	-COO-n-C ₁₂ H ₂₅	—	destylacja	122—30 (0,07—0,1)
45	2,2'-(etylenodioxydikarbonylo)-bisetylotrójmetylo-	H	1	-COO(CH ₂) ₂ COC(CH ₂) ₂ -Sn(CH ₃) ₃	—	destylacja	79,5—82
46	trójmetylo-3-ureidopropyl-	H	2	-NHCONH ₂	czterowodoro-furan	rekrytalizacja	124,5—125,5
47	trójmetylo-3-tioureidopropyl-	H	2	-NHCSNH ₂	czterowodoro-furan	rekrytalizacja	93,5—95,5
48	2-(N-karbazoilo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 31	toluen	destylacja	69—80 (0,03)
49	trójmetylo-2-(2-keiopirolidynylo)etylo-	H	1	wzór 32	—	destylacja	85—6 (0,1)
50	2-(N-imidazolilo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 33	—	destylacja	

Tablica X (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8
51	2-(0,0-dwuetylofosfono)etylotrójmetylo	H	1	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	—	destylacja	49,5—51 (0,02)
52	3,3'-karbonylodwuoksy)bispropylo- trójmetylo-	H	2	-OCOO(CH ₂) ₃ Sn(CH ₃) ₃	—	destylacja	104—108 (0,05)
53	3-(2-furoiloksy)propylotrójmetylo	H	2	wzór 34	—	destylacja	92—95 (0,1)
54	3-(N-metylokarbamoiloksy)propylo- trójmetylo-	H	2	-OCONHCH ₃	—	destylacja	78—81 (0,15)
55	2-(2-pirydylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 35	—	destylacja	56 (0,1)
56	2-(2-metylo-5-pirydylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 36	—	destylacja	72—7 (0,05)
57	2-(4-pirydylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 37	—	destylacja	63—66 (0,15)
58	4-(czterowodoro-1,1-dwuketo-2-tienylo)- -3-hydroksybutylotrójmetylo-	OH	2	wzór 38	—	rekrytalizacja	99—103,5
59	2-(trójetoksyliilo)etylotrójmetylo-	-Si(OC ₂ H ₅) ₃	—	—	—	destylacja	56—7 (0,09)
60	2,2'-m-fenilenobispropylotrójmetylo	CH ₃	1	wzór 39	—	destylacja	110—11 (0,1)
61	2-cyjnanoetylotrójmetylo-	H	1	-CN	—	destylacja	87—9 (10)
62	3-(hydroksypropylo)trójmetylo-	H	2	-OH	—	destylacja	37—8 (0,1)
63	2,2'-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undec- -3,9-yleno]-bisetylotrójmetylo	H	1	wzór 40	—	destylacja	144 (0,0025)
64	2-etoksy-2(0,0-dwuetylofosfono)-etylotrój- metylo-	OC ₂ H ₅	1	-PO(CO ₂ H ₅) ₂	—	destylacja	79 (0,45—0,05)
65	2-(2,6,8-trójmetylo-4-metoksy)- -etylotrójmetylo-	H	1	wzór 41	—	destylacja	67—71 (0,003)

Tablica X (ciąg dalszy)

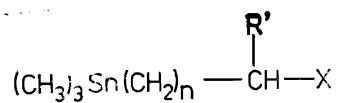
1	2	3	4	5	6	7	8
66	2-(p-tolilosulfonylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 42	czterowodoro- furan	rekrystalizacja	55,5—58
67	2-(p-etylofenylosulfonylo)etylo- trójmetylo	H	1	wzór 43	czterowodoro- furan	rekrystalizacja	52—56,5
68	2-(p-izopropylufenylosulfonylo)etylotrój- metylo-	H	1	wzór 44	czterowodoro- furan	rekrystalizacja	53—57,5
69	2-(p-pentylofenylosulfonylo)etylotrój- metylo-	N	1	wzór 45	toluen	wysokie pod- ciśnienie	olej
70	2-(p-/1,1-dwumetylopropylo(fenylosulfo- nylo)-etylotrójmetylo-	H	1	wzór 46	toluen	rekrystalizacja	72—74
71	2-(p-oktylofenylosulfonylo)etylo- trójmetylo-	H	1	wzór 47	czterowodoro- furan	wysokie pod- ciśnienie	olej
72	2-(p-dodecylofenylosulfonylo)etylo- trójmetylo-	H	1	wzór 48	czterowodoro- furan	wysokie pod- ciśnienie	olej
73	2-(p-n-dodecylofenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 49	toluen	rekrystalizacja	33—34
74	2-(p-n-trójdecylofenylosulfonylo)etylo- trójmetylo-	H	1	wzór 50	toluen	rekrystalizacja	43,3—44,8
75	2-(2,4-dwumetylofenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 51	czterowodoro- furan	wysokie pod- ciśnienie	olej
76	2-(2,5-dwumetylofenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 52	czterowodoro- furan	wysokie pod- ciśnienie	olej
77	2-(2,4-dwumetylofenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 53	czterowodoro- furan	wysokie pod- ciśnienie	olej

Tablica X (ciąg dalszy)

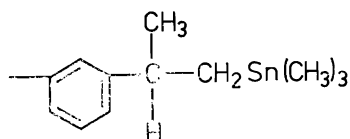
1	2	3	4	5	6	7	8
78	2-(2,5-dwuzopropylfenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 54	czterowodoro- furan	wysokie pod- ciśnienie	olej
79	2-(p-cyklopentylfenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 55	czterowodoro- furan	rekryształizacja	94—95
80	2-(p-cykloheksylofenylosulfonylo)- etylotrójmetylo	H	1	wzór 56	czterowodoro- furan	rekryształizacja	116—118
81	2-(p-bicyklo 2,2,1 -hept-2-ylo-fenylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 57	czterowodoro- furan	rekryształizacja	106—110
82	2-(p-metoksyfenylosulfonylo)etylo- trójmetylo-	H	1	wzór 58	czterowodoro- furan	rekryształizacja	35,5—39
83	2-(p-bromofenylosulfonylo)etylotrój- metylo-	H	1	wzór 59	czterowodoro- furan	rekryształizacja	84,5—86,5
84	2-(p-fluorofenylosulfonylo)etylotrój- metylo-	H	1	wzór 60	czterowodoro- furan	rekryształizacja	65—66,5
85	2-(3,4-dwuchlorofenylosulfonylo)- etylotrójmetylo-	H	1	wzór 61	toluen	rekryształizacja	102,2—103,5
86	2-(2-naftylsulfonylo)etylotrójmetylo-	H	1	wzór 62	czterowodoro- furan	rekryształizacja	88,5—90,7
87	4-[p-(1,1-dwumetyloetylofenylosulfonylo)- butylotrójmetylo-	H	3	wzór 63	—	rekryształizacja	80—81,8
88	6-(p-tolilosulfonylo)heksylotrójmetylo-	H	5	wzór 64	—	kolumna chro- matograficzna	olej
89	11-(p-tolilosulfonylo)undecylotrójmetylo	H	10	wzór 65	—	kolumna chro- matograficzna	olej

w którym s ma znaczenie podane dla p; (e) grupę o wzorze -NHCONH_2 ; (f) grupę o wzorze -NHCSNH_2 ; (g) grupę 2-pirydylową; (h) grupę 4-pirydylową; (i) grupę 2-alkilo-5-pirydylową; (j) grupę 9-karbazoilową; (k) grupę 1-imidazolilową; (l) grupę N-2-ketopirolidynylową; (m) grupę o wzorze -OCOR_{17} , w którym R_{17} oznacza grupę o wzorze -NHR_{18} , w którym R_{18} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla lub grupę aryłową: 2-furylową; grupę o wzorze $\text{-O(CH}_2\text{)}_t\text{Sn(CH}_3\text{)}_3$, w którym t oznacza liczbę 2—11; (n) grupę o wzorze $\text{-PO(OR}_{20}\text{)}_2$, w którym R_{20} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla; (o) grupę czterowodoro-1,1-dwuketo-2-tienylową; (p) grupę o wzorze $\text{-Si(OR}_{21}\text{)}_3$, w którym R_{21} oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 ato-

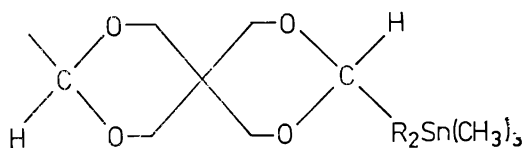
mach węgla; q) grupę o wzorze 2; grupę cyjanową; (s) grupę OH; (t) grupę o wzorze 3, a n oznacza liczbę 1—10, znamienny tym, że wodorek trójmetylocyny poddaje się reakcji z zawierającym resztę olefinową związkiem o wzorze 4, w którym X ma wyżej podane znaczenie, R' oznacza atom wodoru, prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, lub alkoksylową o 1—5 atomach węgla, a R'' oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową lub alkilową o 1—5 atomach węgla, a m oznacza liczbę 0—9, przy czym stosuje się około równomolarną ilość związku zawierającego resztę olefinową i mieszaninę miesza w atmosferze gazu obojętnego stosując naświetlanie lampą rtęciową w czasie około 4—232 godzin, w temperaturze około 0—50°C.



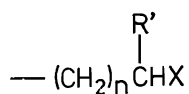
WZÖR 1



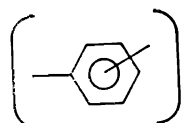
WZÖR 2



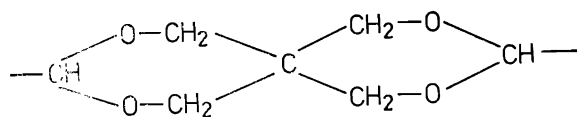
WZÖR 3



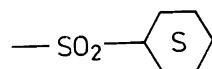
WZÖR 5



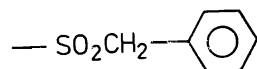
WZÖR 10



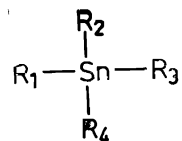
WZÖR 11



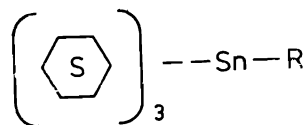
WZÖR 12



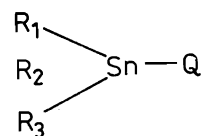
WZÖR 13



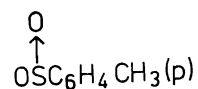
WZÖR 6



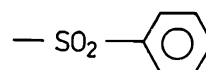
WZÖR 7



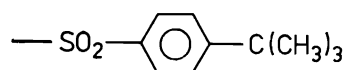
WZÖR 8



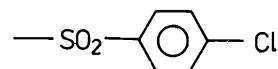
WZÖR 9



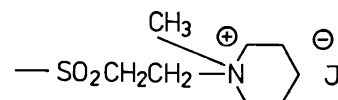
WZÖR 14



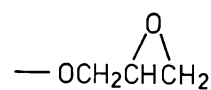
WZÖR 15



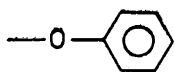
WZÖR 16



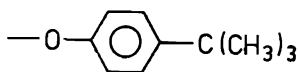
WZÖR 17



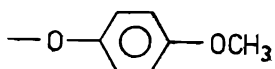
WZÖR 18



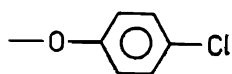
WZOR 19



WZOR 20



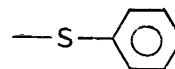
WZOR 21



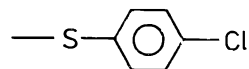
WZOR 22



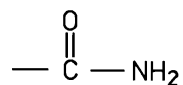
WZOR 23



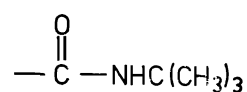
WZOR 24



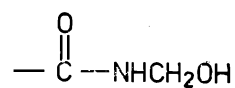
WZOR 25



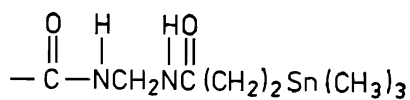
WZOR 26



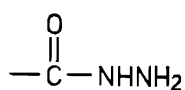
WZOR 27



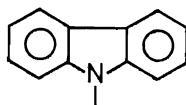
WZOR 28



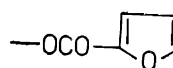
WZOR 29



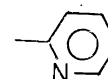
WZOR 30



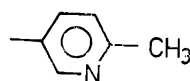
WZOR 31



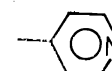
WZOR 34



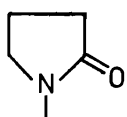
WZOR 35



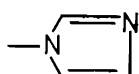
WZOR 36



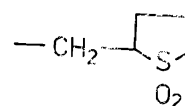
WZOR 37



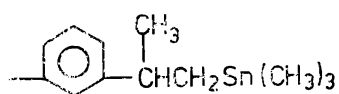
WZOR 32



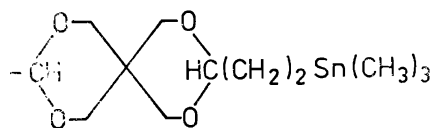
WZOR 33



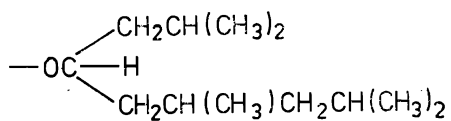
WZOR 38



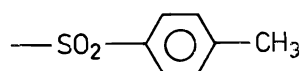
WZOR 39



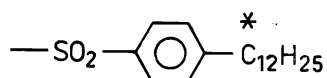
WZOR 40



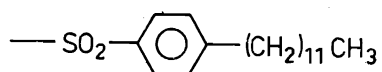
WZOR 41



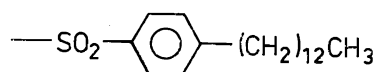
WZOR 42



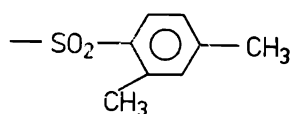
WZOR 48



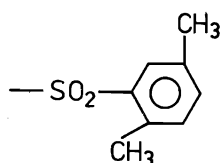
WZOR 49



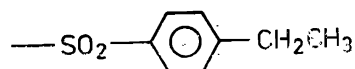
WZOR 50



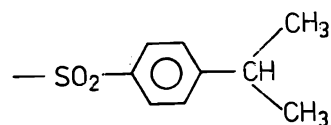
WZOR 51



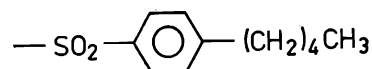
WZOR 52



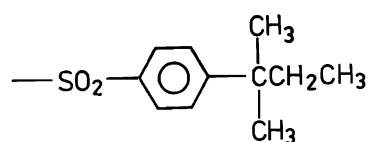
WZOR 43



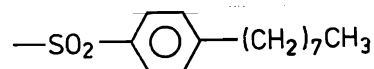
WZOR 44



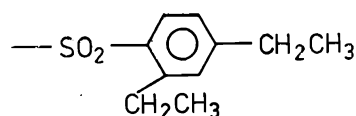
WZOR 45



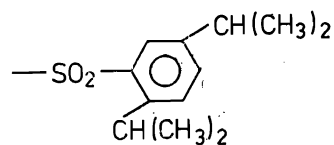
WZOR 46



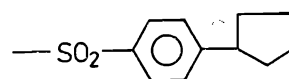
WZOR 47



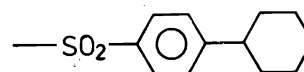
WZOR 53



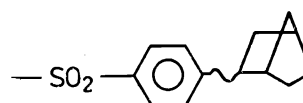
WZOR 54



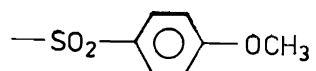
WZOR 55



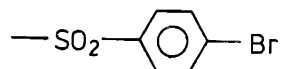
WZOR 56



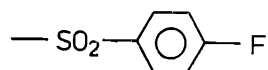
WZOR 57



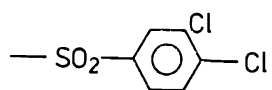
WZOR 58



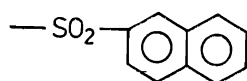
WZOR 59



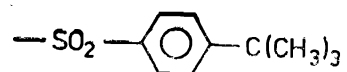
WZOR 60



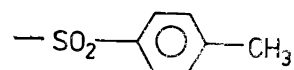
WZOR 61



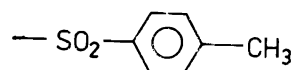
WZOR 62



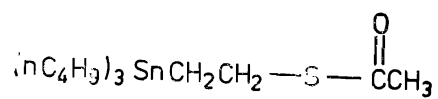
WZOR 63



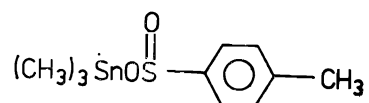
WZOR 64



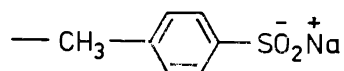
WZOR 65



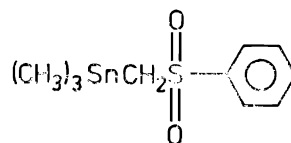
WZOR 66



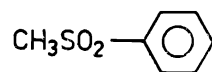
WZOR 67



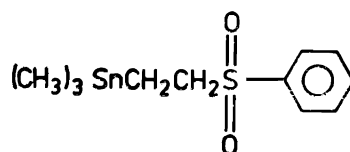
WZOR 68



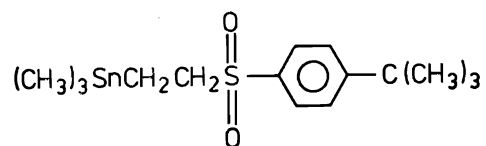
WZOR 69



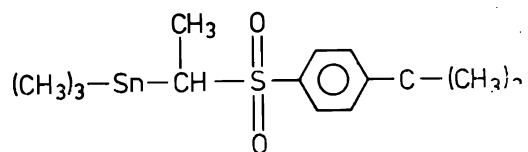
WZOR 70



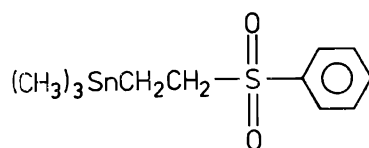
WZOR 71



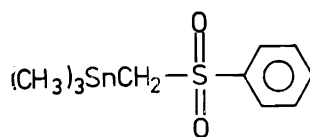
WZÓR 72



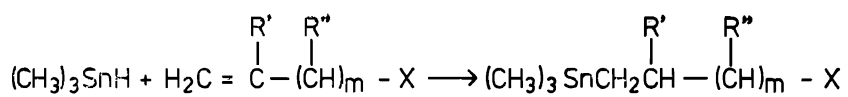
WZÓR 73



WZÓR 74

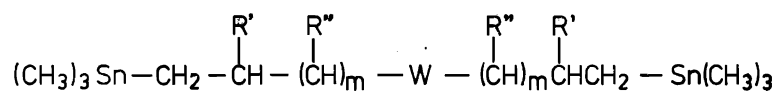
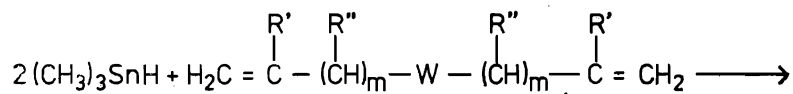


WZÓR 75



WZÓR 4

SCHEMAT 1



SCHEMAT 2