



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 9/22

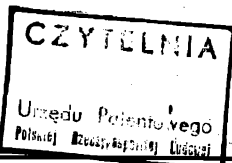
Zgłoszono: 17.09.71 (P. 150567)

Pierwszeństwo: 19.09.70 Republika
Federalna
Niemiec

Int. Cl.² A01N 9/22

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.73

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek roztaczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek roztaczobójczy do zwalczania ektopasożytów.

Znane jest stosowanie 2-fenyliminopirolidyny jako środków szkodnikobójczych /belgijski opis patentowy nr 734 934/.

Stwierdzono, że nowe 2-fenyliminopirolidyny o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom chlorowca, R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1–6 atomów węgla, grupę dwufluorometylową lub trójfluorometylową, n oznacza liczbę całkowitą 1–4 i A, B, C oznaczają atomy wodoru, niższe rodniki alkilowe lub alkenylowe, przy czym przynajmniej jedna z rodników, A, B lub C stanowi rodnik alkilowy lub alkenylowy o 1–6 atomach węgla, a razem rodniki A i B lub B i C mogą tworzyć pierścień zamknięty, oraz ich sole, mają lepsze działanie roztaczobójcze niż znane podobne związki i dlatego można je użyć do zwalczania zwierzęcych ektopasożytów należących do klasy roztoczy.

Fenyliminopirolidyny o wzorze 1 otrzymuje się przez kondensację aryloamin o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, z pirolidynami o wzorze 3, w którym A, B i C mają wyżej podane znaczenie, w obecności środków odszczepiających wodę, następnie wydzielanie otrzymywanych związków w postaci soli z kwasami chlorowcowodorowymi lub wydzielanie w postaci wolnych zasad i ewentualnie następnie przeprowadzenie w dowolne sole.

2

Kondensację 2,4-dwuchloroaniliny i N-izobutyropirolidonu przedstawia schemat 1.

Znane są stosowane jako związek wyjściowy aniliny o wzorze 2. Na wzorze tym R_1 oznacza korzystnie atom chloru, bromu lub fluoru, R_2 oznacza korzystnie rodnik metylowy lub etylowy grupę dwufluorometylową lub trójfluorometylową. Przykładowo stosuje się następujące pochodne aniliny: 2-, 3- i 4-chloroanilinę, 2-, 3- i 4-bromoanilinę, 2,4-dwuchloroanilinę, 3,4-dwuchloroanilinę, 2,3-dwuchloroanilinę, 2,5-dwuchloroanilinę, 2,4,5-trójkloroanilinę, 2,4,6-trójkloroanilinę, 3,4,5-trójkloroanilinę, 4-fluoro-3-chloroanilinę, 4-fluoro-2-bromoanilinę, 2,3,4-trójkloroanilinę, 2,3,4,5-czterochloroanilinę, pięciochloroanilinę, 4-chloro-2-metyloanilinę, 2-chloro-4-metyloanilinę, 2,4-dwuchloro-5-metyloanilinę, 3,4-dwuchloro-6-metyloanilinę, 2-chloro-4-fluoroanilinę, 4-jodo-2-chloroanilinę, 4-bromo-2-etyloanilinę, 2-chloro-4-bromoanilinę, 4-chloro-2-bromoanilinę, 2,4-dwubromoanilinę, 5-bromo-2-metyloanilinę, 2,5-dwuchloro-4-bromoanilinę, 4,4-dwuchloro-2-bromoanilinę, 2-fluoro-4-bromoanilinę, 4-bromo-2-izopropylloanilinę, 2-chloro-4-dwufluorometyloanilinę, 2-chloro-4-trójfluorometyloanilinę, 4-chloro-2-dwufluorometyloanilinę, 4-chloro-2-trójfluorometyloanilinę, 4-chloro-3-trójfluorometyloanilinę, 3-chloro-4-trójfluorometyloanilinę.

Pirolidony o wzorze 3 stosowane jako związki wyjściowe są znane lub można je wytworzyć w znany sposób. Przykładowo stosuje się następujące

pirolidony: N-propenylopirolidon, N-izopropenylopirolidon, N-butenylopirolidon, N-izobutenylopirolidon, N-pentylopirolidon, N-heksenylopirolidon, N-1,2-dwumetylowinylo/-pirolidon, N-1,2,2-trójmetylowinylo/-pirolidon, N-1-etylo-2-metylowinylo/-pirolidon, N-1-metylo-2-izopropylowinylo/-pirolidon, N-2-izopropylowinylo/-pirolidon, N-cyklo-pentylopirolidon, N-cykloheksenylopirolidon, N-2,2-cykloczterometylenowinylo/-pirolidon, N-2,2-cyklo-pięciometylenowinylo/-pirolidon, 4-N-pirolidonylo-metyleno/-cykloheksen, 1-N-pirolidonylo/-butadien.

Przykładowo N-izobutenylopirolidon można wytworzyć w sposób polegający na tym, że poddaje się reakcji pirolidon z aldehydem izomasłowym w warunkach destylacji azeotropowej wobec kwaśnych katalizatorów, następnie odszczepia się metanol z odpowiedniego acetalu amidalu lub odszczepia się chlorowódor z odpowiedniego chlorku amidalu. Przebieg reakcji przedstawia schemat 2.

Reakcję między aryloaminą i pochodną pirolidonu można prowadzić w środowisku obojętnego rozcieńczalnika. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są węglowodory aromatyczne, np. benzen, toluen i ksylen, chlorowane węglowodory, np. chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, czterochlorometan i czterochloroetylen. Jako środki odszczepiające wodę stosuje się korzystnie nieorganiczne halogenki kwasowe, np. tlenochlorek fosforu, trójchlorek fosforu, chlorek tionylu, sulfochlorek fosforu i fosgen. Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach, na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 10–120°C, korzystnie 60–100°C. Przy przeprowadzeniu sposobu wprowadza się oba związki wyjściowe w ilościach równomolowych i dodaje się równomolową ilość środka odszczepiającego wodę. Reakcję można prowadzić w środowisku rozpuszczalników, korzystnie jednak bez użycia rozpuszczalników. Przeważnie najpierw łączy się wszystkie składniki reakcji i następnie mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do wyższej temperatury, np. temperatury 60–100°C. Reakcja jest zakończona, gdy w mieszaninie reakcyjnej nie stwierdza się za pomocą dwuazowania i sprzęgania obecności wprowadzonej pochodnej aniliny.

2-fenyliminopirolidyny wytrącają się jako sole chlorowcowodoru trudno rozpuszczalne w węglowodorach lub chlorowcowęglowodorach, dzięki czemu można je wydzielić. Korzystnie jednak rozpuszcza się otrzymane sole w większej ilości chłodnej wody, oddziela się oleiste nierozpuszczalne produkty uboczne i wytrąca się wolne zasady przez dodanie wodnego ługu sodowego. Zasady w postaci krystalicznych osadów można odsączyć, lub w przypadku gdy mają niższe temperatury krzepnięcia, można ekstrahować organicznymi rozpuszczalnikami, osuszyć i destylować. Aby otrzymać dowolne sole wolne zasady poddaje się reakcji z odpowiednimi kwasami, np. z kwasami nieorganicznymi takimi jak kwas siarkowy, kwas solny, fosforowy lub z kwasami organicznymi, np. z kwasem octowym, winowym, cytrynowym, benzenosulfonowym i nadtleno-1,5-dwusulfonowymi.

W celu wytworzenia związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku można poddawać reakcji aryloaminy o wzorze ogólnym 2

również z pochodnymi pirolidyny o wzorach 4 lub 5, w których A, B i C mają wyżej podane znaczenie, Z oznacza reaktywną grupę estrową lub eterową i Y oznacza resztę nieorganicznego kwasu.

Przykładowo stosuje się: N-izobutanylo-2-tiopirolidon, czterofluoroboran N-izobutanylo-2-etoksy-piroliniowy, metylosiarczan N-izobutanylo-N-metylotiopiroliniowy, chlorek N-izobutanylo-2-chloropiroliniowy, lub acetale, np. N-izobutanylo-2,2-dwumetoksy-pirolidynę.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można również otrzymać przez od-szczepienie alkoholu lub chlorowcowodoru ze związków o wzorach 6 lub 7, w których R₁, R₂, n, A, B i C mają wyżej podane znaczenie, R₃ oznacza niższy rodnik alkilowy, korzystnie metylowy lub etylowy i Hal oznacza atom chloru lub bromu. Ponadto związki o wzorze 1 można otrzymać przez reakcję pochodnych pirolidyny z aldehydami lub ketonami z odszczepieniem wody, np. w warunkach destylacji azeotropowej, wobec kwaśnych katalizatorów. Przebieg reakcji przedstawia schemat 3, w którym R₁, R₂, n, A, B i C mają wyżej podane znaczenie.

2-fenyliminopirolidyny oraz ich sole mają silne działanie roztoczobójcze, zwłaszcza niszczą roztocza pasożytnicze na zwierzętach domowych takich jak bydło, owce i króliki, przy czym te pochodne pirolidyny mają nieznaczną toksyczność dla ciepłokrwistych, dzięki czemu można je stosować do zwalczania zwierzęcych ektopasożytów klasy roztoczy.

Szkodliwymi ektopasożytami klasy roztoczy powodującymi duże straty ekonomiczne głównie w krajach tropikalnych i subtropikalnych jest australijski i południowoamerykański kleszcz bydlęcy *Boophilus microplus* oraz południowoafrykański kleszcz bydlęcy *Boophilus decoloratus*, oba z rodziny Ixodidae. W podobny sposób mogą być zwalczane przedstawiciele rodziny Soricoptidae, np. *Psoroptes cuniculi*.

Z biegiem czasu uodporniły się kleszcze na stosowane estry kwasu fosforowego i karbaniliny, które w wielu przypadkach stają się coraz bardziej nieskuteczne. W celu umożliwienia ekonomicznej hodowli bydła w rejonach porażonych kleszczem istnieje pilne zapotrzebowanie na środki zwalczające wszystkie stadia rozwojowe a więc larwy, nimfy, metanimfy i postacie dorosłe również szczepów odpornych, np. Genus *Boophilus*. Przeciwnie znanym środkom zawierającym estry kwasu fosforowego uodporniły się, np. w Australii szczep *Rideland* i szczep *Bierra* gatunku *Boophilus microplus* /R.H. Wharton i W. J. Roulston, Annual Review of Entomology, tom 13, strony 381–404 /1970/.

Środek według wynalazku jest również skuteczny zarówno przeciwko nieuodpornym jak i odpornym szczepom, np. *Boophilus*. Przy zwykłym sposobie użycia działa on bezpośrednio uśmiercająco na wszystkie postacie pasożytnicze na zwierzęciu oraz silnie jajobójczo na postacie dorosłe, przerywając w ten sposób cykl rozmnażania w fazie pasożytniczej na zwierzęciu jak i w postaci niepasożytniczej. Składowanie jaj zostaje bardzo

utrudnione i zahamowaniu ulega proces rozwoju i wylęgu.

W zależności od przewidywanego sposobu stosowania środek wytwarza się w postaci roztworu, emulsji, zawiesiny, proszku, pasty lub granulatu. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub nośnikami, ewentualnie przy jednoczesnym stosowaniu substancji powierzchniowoczynnej, a więc emulgatorów i/lub dyspergatorów. W przypadku stosowania wody jako rozpuszczalnika można użyć pomocniczo rozpuszczalniki organiczne. Jako rozpuszczalniki stosuje się, np. węglowodory aromatyczne takie jak ksylen, benzen, toluen, ortodwuchlorobenzen, tróchlorobenzen, węglowodory parafinowe, np. frakcje ropy naftowej o temperaturze wrzenia 120–400°C, korzystnie 180–300°C, alkohole np. metanol, etanol, izopropanol, butanol, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid, piroolidon, 2-metylopiroolidon, sulfotlenek dwumetylowy, sześciometylotrójamid kwasu tiofosforowego oraz wodę, jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę, syntetyczne nośniki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, krzemiany; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe lub kationowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, estery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. estery alkiloarylowopoliglikolowego, alkilosulfoniany i arylosulfoniany, czwartorzędowe sole amoniowe o długich rodnikach alkilowych; jako dyspergatory stosuje się ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Środek zawiera na ogół 0,1–95% substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych. Stężenie robocze uzyskuje się przez rozcieńczenie wodą. W zależności od postaci roboczej stężenia mogą wahać się w szerokich granicach i wynoszą 10–50 000 ppm /g/g/, korzystnie 50–5000 ppm.

Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez opryskiwanie mgławicowe, podlewanie, opylanie mgławicowe lub jako kąpiel. Zestawy lub roztwory robocze mogą zawierać jako domieszki substancje pomocnicze lub substancje czynne, np. środki dezynfekujące. Roztwory wodne lub emulsje substancji czynnych środka według wynalazku mają w warunkach praktyki dobrą stabilność, zachowując skuteczność nawet przy wartości pH 7–9 w ciągu trzech i więcej miesięcy.

Poniższe przykłady obrazują sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład I. Do mieszaniny 500 g N-izobutenylopiroolidonu i 543 g 2,4-dwuchloroaniliny wkrapla się w temperaturze 18°C 512 g tlenochloru fosforu. Następnie ogrzewa się w temperaturze 83°C do momentu stwierdzenia braku 2,4-dwuchloroaniliny za pomocą reakcji dwuazowania i sprężanie. Następnie wsad wprowadza się przy mieszanii w temperaturze 22°C do 30 litrów wody i miesza się przez 1 godzinę do pozostania w stanie nierozpuszczonym tylko nieznacznych ilości oleistego materiału. Po dodaniu węgla aktywnego i pomocniczego środka filtracyjnego kwaśny wodny roztwór sączy

się klarownie i w temperaturze 25°C alkalizuje do wartości pH około 8,2 wkrapając 45% ług sodowy. Wytrąca się przy tym produkt reakcji w postaci bezbarwnych lekko żółtych kryształów, ewentualnie po zaszczepieniu małą ilością krystalicznego produktu reakcji. Zawiesinę miesza się przez 30 minut, sączy i przemywa się dużą ilością wody. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 830 g produktu /87,5% teorii/ o wzorze 8 i o temperaturze topnienia 50–52°C, która po przekryształizowaniu produktu z eteru naftowego wzrasta do 54,5°C. Czystość oznaczona chromatograficznie wynosi 98–100%. Związek ma zdolność destylacji i wykazuje temperaturę wrzenia 159–196°C/0,2 tor.

W sposób analogiczny otrzymuje się z N-alkilowinylopiroolidonów i odpowiednich aryloamin 2-aryloimino-1-alkilowinylopiroolidyny zestawione w tabelicy 1.

Tabela 1

Produkt reakcji	Stałe fizyczne Temperatura wrzenia
Związek o wzorze 9	168–172°C/0,2 tor
Związek o wzorze 10	162–166°C/0,4 tor
Związek o wzorze 11	165–169°C/0,3 tor
Związek o wzorze 12	171–176°C/0,3 tor
Związek o wzorze 13	172–176°C/0,3 tor
Związek o wzorze 14	172–176°C/1,0 tor
Związek o wzorze 15	162–166°C/0,3 tor
Związek o wzorze 16	157–162°C/0,4 tor
Związek o wzorze 17	158–162°C/0,3 tor
Związek o wzorze 18	172–176°C/0,3 tor
Związek o wzorze 19	139–143°C/0,5 tor
Związek o wzorze 20	151–156°C/0,2 tor
Związek o wzorze 21	162–165°C/0,2 tor
Związek o wzorze 22	157–163°C/0,3 tor
Związek o wzorze 23	140–143°C/0,2 tor
Związek o wzorze 24	139–142°C/0,2 tor
Związek o wzorze 25	167–171°C/0,3 tor
Związek o wzorze 26	158–164°C/0,5 tor
Związek o wzorze 27	152–157°C/0,3 tor
Związek o wzorze 28	158–168°C/0,3 tor
Związek o wzorze 29	olej
Związek o wzorze 30	162–166°C/0,7 tor
Związek o wzorze 31	170–181°C/0,4 tor
Związek o wzorze 32	159–163°C/0,3 tor
Związek o wzorze 33	158–163°C/0,4 tor
Związek o wzorze 34	175–179°C/0,3 tor
Związek o wzorze 35	172–175°C/0,5 tor
Związek o wzorze 36	172–177°C/0,2 tor
Związek o wzorze 37	161–165°C/0,3 tor
Związek o wzorze 38	166–173°C/0,2 tor
Związek o wzorze 39	164–168°C/0,2 tor
Związek o wzorze 40	171–176°C/0,4 tor
Związek o wzorze 41	173–178°C/0,5 tor

Przykład II. Do 618 g N-izobutenylopiroolidonu wprowadza się w temperaturze 18°C 738 g chlorowodoru 2-metylo-4-chloroaniliny /97,8%/. Następnie miesza się jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 18°C i ogrzewa się w ciągu 1 godziny do temperatury 80°C, przy czym rozpoczyna się intensywnie wydzielanie chlorowodoru. Miesza się jeszcze w ciągu około 1 godziny w temperaturze

około 82°C do stwierdzenia braku 2-metylo-4-chloroaniliny za pomocą reakcji dwuazowania i sprzęgania. Wsad lekko się chłodzi i lepki stop wylewa przy dobrym mieszaniu do 30 l wody o temperaturze około 22°C. Po 1 godzinie całość się rozpuszcza, pozostają tylko nieznaczne ilości oleistych produktów ubocznych. Dodaje się węgiel aktywny i pomocniczy środek filtracyjny, po czym oczyszcza się kwaśny roztwór produktu reakcji przez sączenie. Do przesącza wkrapla się przy dobrym mieszaniu i chłodzeniu w temperaturze 22°C, 43% ług sodowy do osiągnięcia wartości pH wynoszącej 8,3. Produkt reakcji wytrąca się w postaci słabozółtej krystalicznej zawiesiny, ewentualnie przy stosowaniu szczepienia. Po zakończonym wytrąceniu miesza się jeszcze raz przez 30 minut w temperaturze 20°C, produkt krystaliczny odsąca i przemywa dużą ilością wody. Po suszeniu otrzymuje się 920 g /86,5% wydajności teoretycznej/ produktu o wzorze 42, o temperaturze topnienia 68—70°C, a po przekrystalizowaniu produktu z eteru naftowego 71—72°C. Analiza chromatograficzna wykazuje czystość produktu. wynosząca 98—99,5%.

Przykład III. Rozpuszcza się 100 g 4-chloroaniliny i 126 g N-izobutenylopirolidonu w 800 ml benzenu i w temperaturze 20°C, wkrapla się przy mieszaniu 132 g tlenochloru fosforu, następnie ogrzewa się przez 1 godzinę do wrzenia i utrzymuje się we wrzeniu do stwierdzenia w próbce braku 4-chloroaniliny za pomocą dwuazowania i sprzęgania. Następnie wsad, z którego produkt reakcji wytrącił się w postaci dolnej warstwy olejowej, wylewa się przy mieszaniu do 5 l lodowatej wody i 300 ml 45% ługu sodowego. Warstwę benzenową oddziela się, osusza się węglanem potasu, rozpusz-

czalnik oddestylowuje i produkt reakcji poddaje się destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 173 g /81% wydajności teoretycznej/ produktu o wzorze 43, o temperaturze wrzenia 158—162°C/0,3 tor.

W sposób analogiczny wytwarza się w odpowiednich N-podstawionych pirolidonów i aryloamin: związek o wzorze 44 o temperaturze wrzenia 168—171°C/0,3 tor; związek o wzorze 45 o temperaturze wrzenia 175—179°C/0,1 tor; związek o wzorze 46 o temperaturze wrzenia 183—190°C/0,05 tor.

Poniższy przykład obrazuje działanie środka według wynalazku.

Przykład IV. Próba in vitro na jajobójcze działanie na jaja kleszczy.

Miesza się 3 g substancji czynnej z 7 g mieszaniny składającej się z różnych ilości eteru jednometylowego glikolu etylenowego i eteru monylofenolowopoliglikolowego. Otrzymany koncentrat emulsji rozcieńcza się wodą do każdorazowo potrzebnych stężeń roboczych. Do otrzymanego preparatu zanurza się na 1 minutę nassane dorosłe samice rodzaju *Boophilus microplus* /odporny/. Po zanurzeniu po 10 samic różnych szczepów kleszczy wprowadza się poszczególne kleszcze do pudełek plastikowych wyłożonych na dnie krążkami bibuły filtracyjnej. Po 35 dniach oznacza się skuteczność preparatu substancji czynnej ustalając zahamowanie procesu składania zapłodnionych jaj w porównaniu z nietraktowanymi kleszczami kontrolnymi. Działanie poddaje się w %, przy czym 100% oznacza, że kleszcze nie składają w ogóle jaj zapłodnionych, a 0% oznacza że kleszcze składają jaja normalnie tak jak i kleszcze kontrolne.

Tablica 2

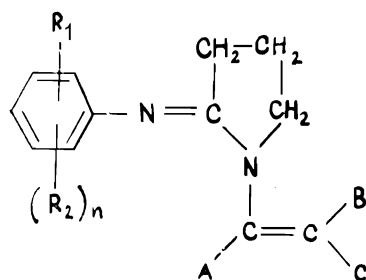
Próba in vitro na działanie jajobójcze na jaja kleszczy

Nr	Substancje czynne	Stałe fizyczne		Działanie jajobójcze na <i>Boophilus</i> szczep Bierra	
		Temperatura wrzenia °C/tor	Temperatura topnienia °C	Zahamowanie przy stężeniu substancji czynnej	
				100%	30%
1	2	3	4	5	6
Według belgijskiego opisu patentowego 734 934	Związek o wzorze 47	160—164/0,8	—	0,1	0,03
	Związek o wzorze 48	156—162/0,2	—	0,03	0,01
1	Związek o wzorze 49	155—158/0,2	54,5	0,003	0,001
2	Związek o wzorze 50		71—72	0,01	0,008
3	Związek o wzorze 51	155—158/0,3	—	0,01	0,003
4	Związek o wzorze 52	168—172/0,3	0,0	0,01	0,003

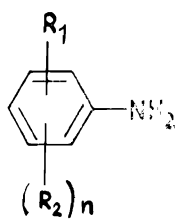
1	2	3	4	5	6
5	Związek o wzorze 53	167— 172/0,3	—	0,03	0,01
6	Związek o wzorze 54	155— 159/0,3	—	0,01	0,005
7	Związek o wzorze 55	158— 163/0,3	—	0,01	0,005
8	Związek o wzorze 56	157—163/0,3	—	0,03	0,02
9	Związek o wzorze 57	156—161/0,3	—	0,03	0,02
10	Związek o wzorze 58	165—171/0,3	—	0,03	0,01
11	Związek o wzorze 59	153—156/0,3	—	0,03	0,02
12	Związek o wzorze 60	160—164/0,3	—	0,03	0,02
13	Związek o wzorze 61	145—147/0,2	—	0,003	0,002
14	Związek o wzorze 62	172—180/0,5	—	0,01	0,005
15	Związek o wzorze 63	175—180/0,15	—	0,01	0,003
16	Związek o wzorze 64	162—168/0,2	—	0,03	0,01
17	Związek o wzorze 65	175—180/0,2	—	0,03	0,01
18	Związek o wzorze 66	164—169/0,3	—	0,01	0,003

Środek roztoczobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną 2-fenyliminopirolidynę o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom chlorowca, R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę dwufluorometylową lub trójfлуorometylową, n ozna-

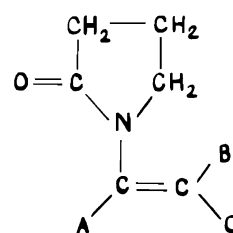
cza liczbę całkowitą 1—4 i A, B, C oznaczają atomy wodoru lub niższe rodniki alkilowe lub alkenylowe, przy czym co najmniej jeden z rodników A, B lub C oznacza rodnik alkilowy lub alkenylowy o 1—6 atomach węgla, a razem rodniki A i B lub B i C mogą tworzyć pierścień zamknięty oraz znane nośniki i/lub substancje powierzchniowo czynne.



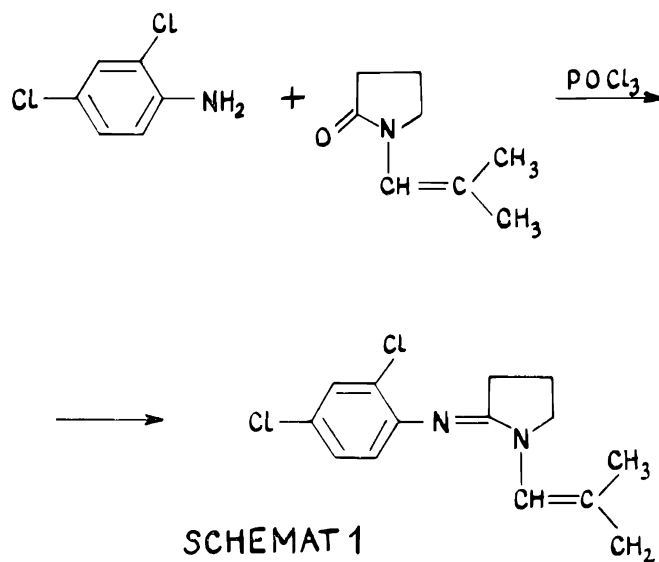
WZÓR 1

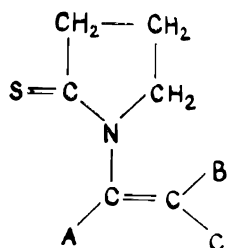


WZÓR 2

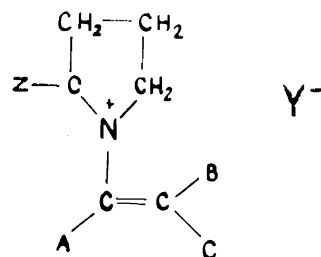


WZÓR 3

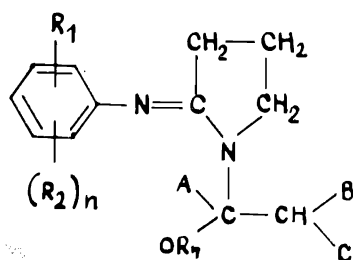




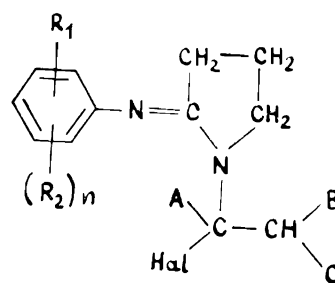
WZÓR 4



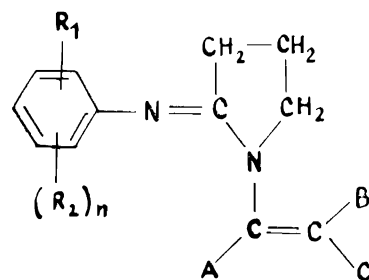
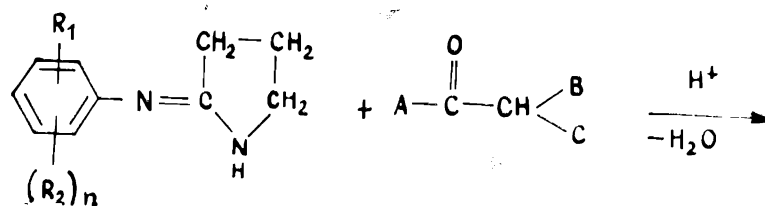
WZÓR 5



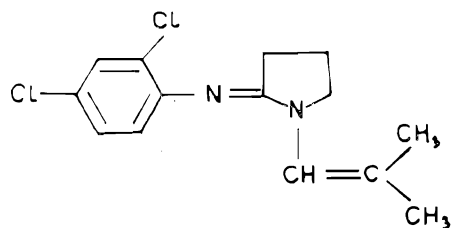
WZÓR 6



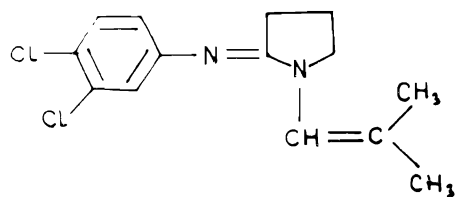
WZÓR 7



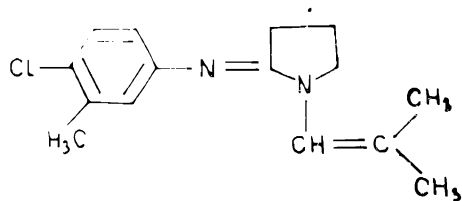
SCHEMAT 3



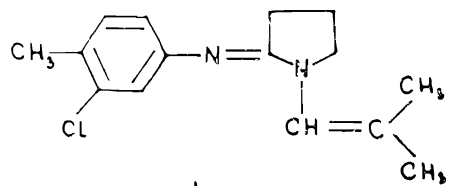
WZÓR 8



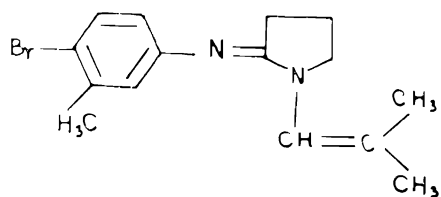
WZÓR 9



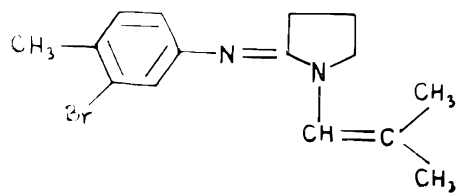
WZÓR 10



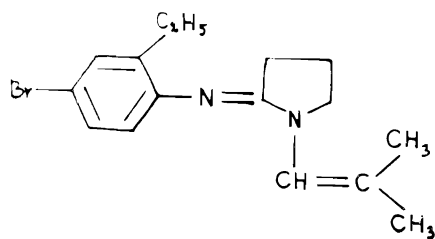
WZÓR 11



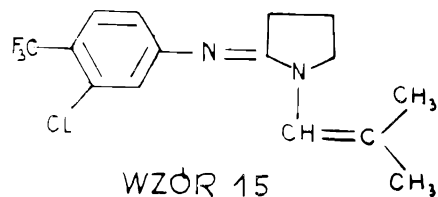
WZÓR 12



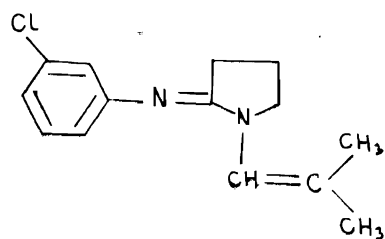
WZÓR 13



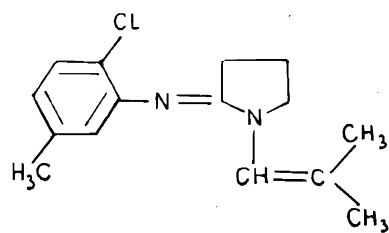
WZÓR 14



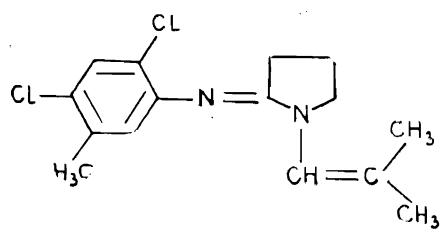
WZÓR 15



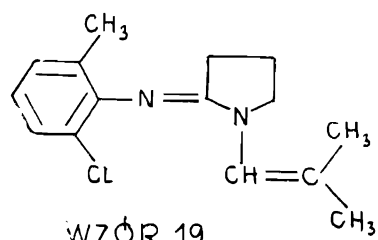
WZÓR 16



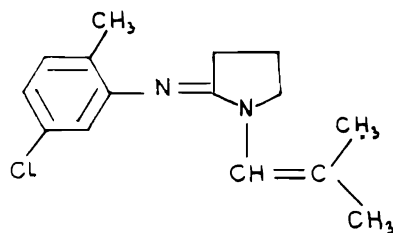
WZÓR 17



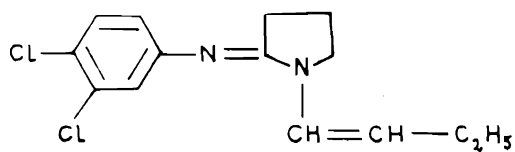
WZÓR 18



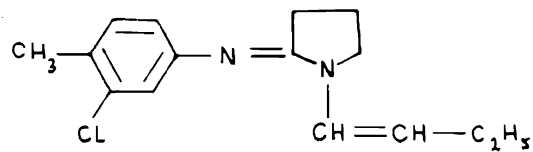
WZÓR 19



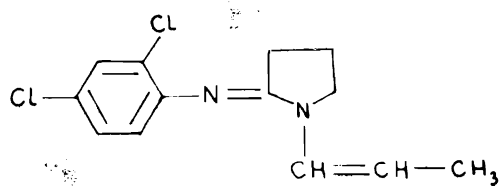
WZOR 20



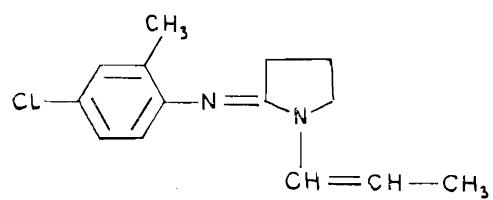
WZOR 21



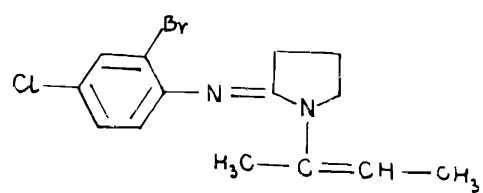
WZOR 22



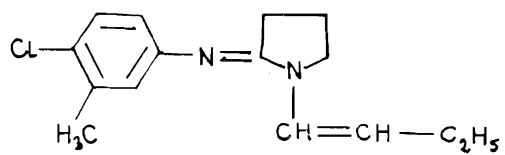
WZOR 23



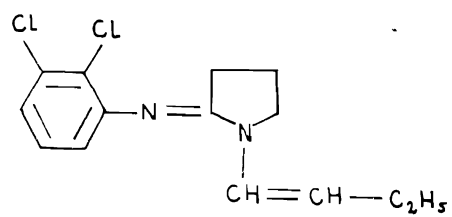
WZOR 24



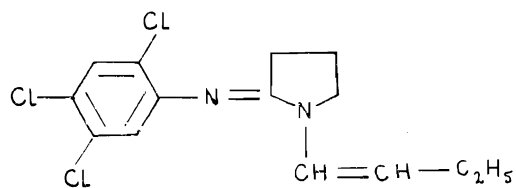
WZOR 25



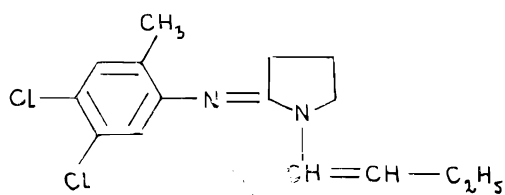
WZOR 26



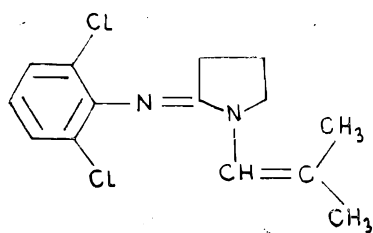
WZOR 27



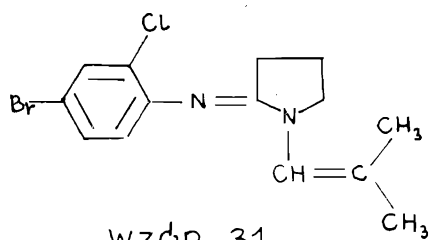
WZÓR 28



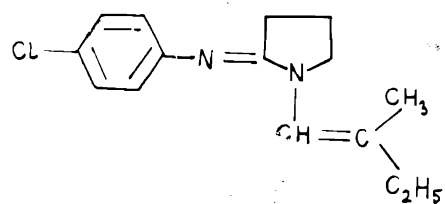
WZÓR 29



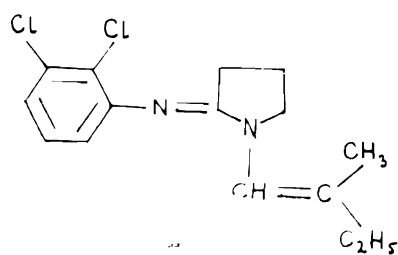
WZÓR 30



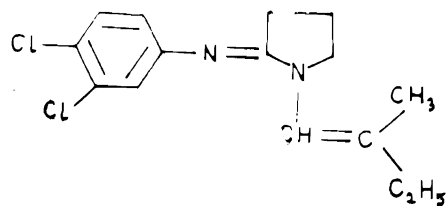
WZÓR 31



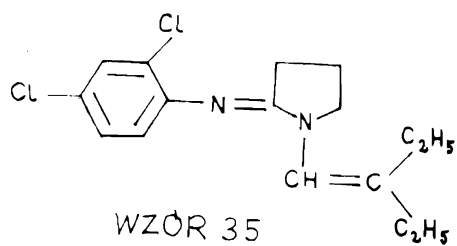
WZOR 32



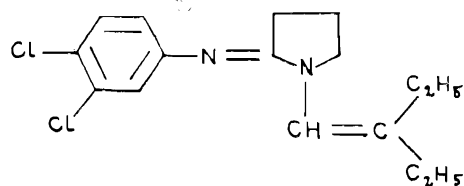
WZOR 33



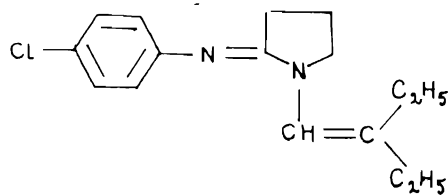
WZOR 34



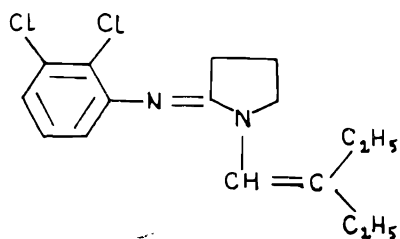
WZOR 35



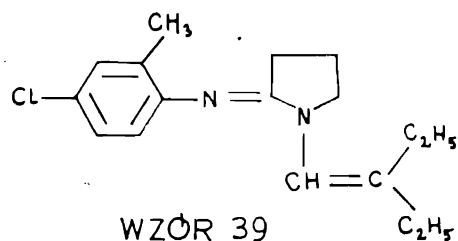
WZOR 36



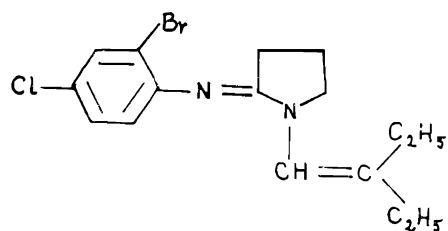
WZOR 37



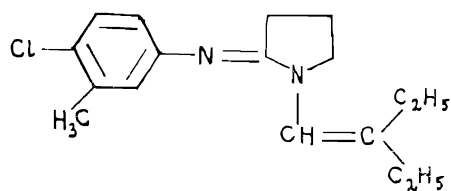
WZOR 38



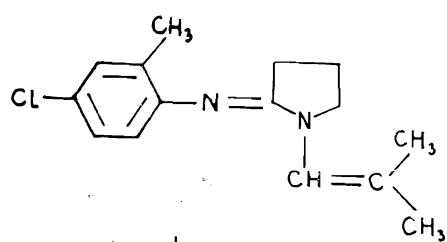
WZOR 39



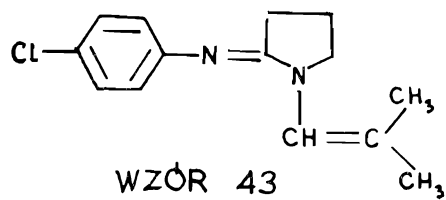
WZÓR 40



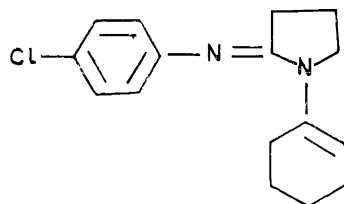
WZÓR 41



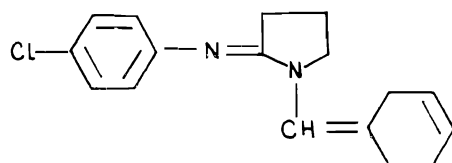
WZÓR 42



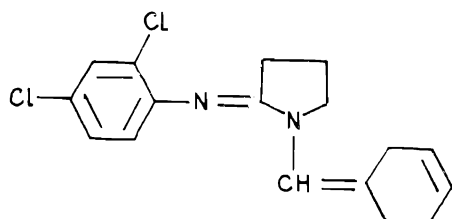
WZÓR 43



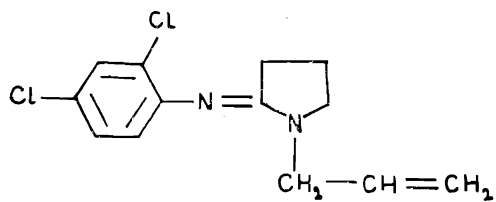
WZOR 44



WZOR 45

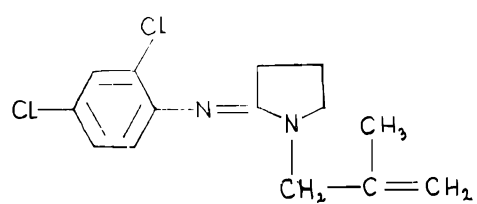


WZOR 46

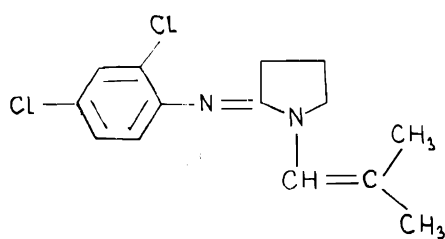


WZOR 47

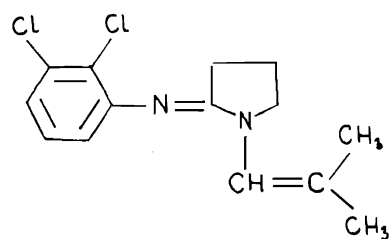
88 940



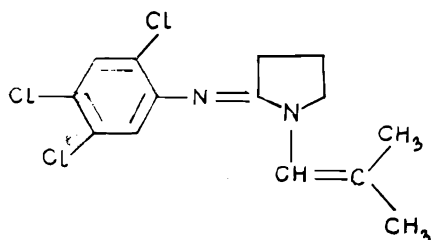
WZOR 48



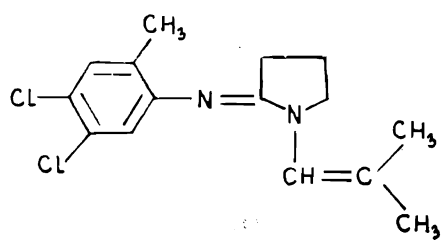
WZOR 49



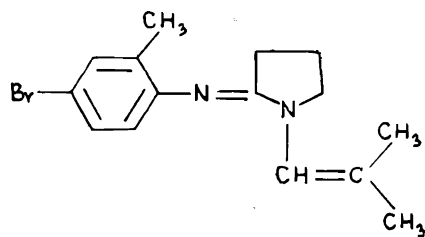
WZOR 50



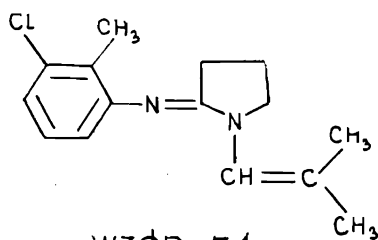
WZÓR 51



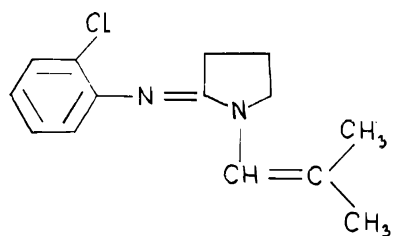
WZÓR 52



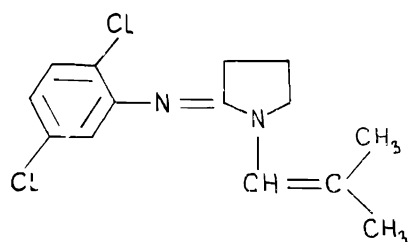
WZÓR 53



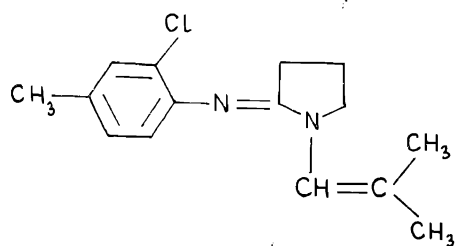
WZÓR 54



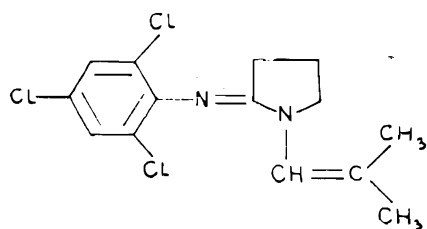
WZOR 55



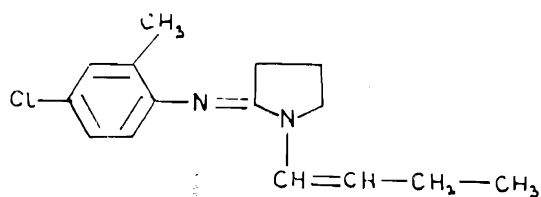
WZOR 56



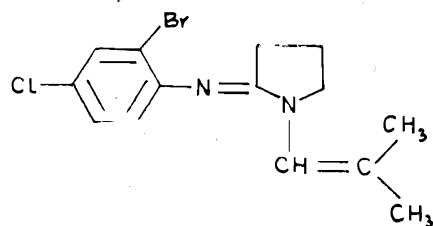
WZOR 57



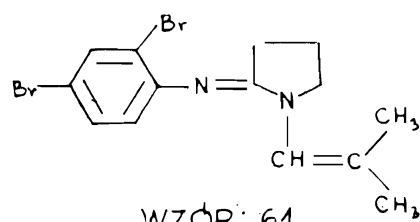
WZÓR 58



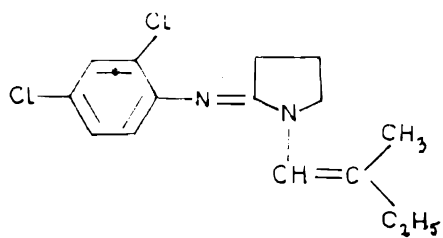
WZÓR 59



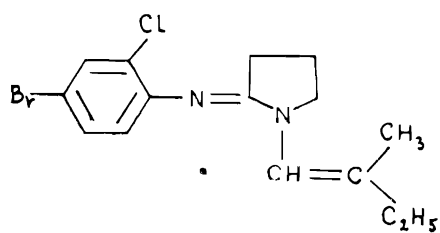
WZÓR 60



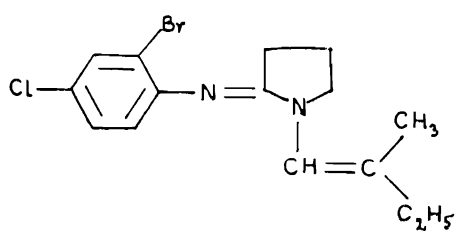
WZÓR 61



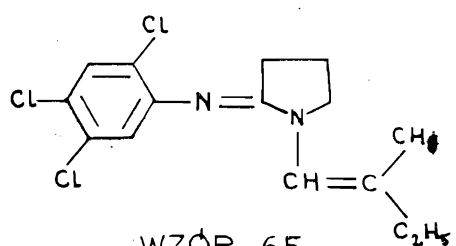
WZÓR 62



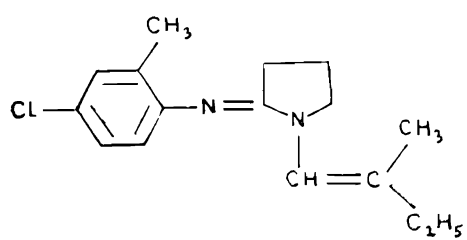
WZÓR 63



WZÓR 64



WZÓR 65



WZÓR 66

88 940

Bltk 824/77 r. 100 egz. A4

Cena 10 zł