



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 11 02 (P. 244404)

Pierwszeństwo: 82 11 03 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 85 05 21

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30

Int. Cl.⁴
A01N 47/28

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij
B. V., Haga (Holandia)

Środek chwastobójczy i/lub grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy i/lub grzybobójczy zawierający jako substancję czynną pochodną mocznika.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 655 447 przedstawiono bardzo szeroką klasę pochodnych mocznika o właściwościach chwastobójczych. Przez ponad 25 lat od ujawnienia tych związków przeprowadzono wiele badań zmierzających do opracowania środków chwastobójczych typu mocznika. Nowa klasa pochodnych mocznika wykazuje właściwości chwastobójcze, a w niektórych przypadkach także właściwości grzybobójcze.

Substancję czynną środka według wynalazku stanowi nowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub alkil zawierający 1 do 4 atomów węgla, R² oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksy, Ar oznacza ewentualnie podstawioną grupę fenyłową lub ewentualnie podstawiony pierścień heteroaromatyczny zawierający 1 lub 2 atomy tlenu, siarki i/lub azotu, każdy z podstawników X¹ i Y niezależnie oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową, chlorowcoalkilową lub alkoksy, a jedna z grup A i B oznacza grupę -CO-, -CR³(OR⁴)- lub -CR³(SR⁴)-, w której R³ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a R⁴ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową lub cykloalkilową, ewentualnie podstawioną grupę fenyłową lub benzylową lub grupę acylową pochodzącą od kwasu karboksy-

2

lowego, karbaminowego, sulfonowego lub fosforowego lub grupę -C(OR⁵)(OR⁶)-, -C(OR⁵)(SR⁶)- lub -C(SR⁵)(SR⁶)-, w której każde z R⁵ i R⁶ niezależnie oznacza grupę alkilową lub razem oznaczają grupę alkilenową, -CH(CH₂COOR⁷)-, w której R⁷ oznacza grupę alkilową lub -(CNR⁸)-, w której R⁸ oznacza grupę OR⁴ lub NHR⁴, a pozostała z grup A i B oznacza grupę -CR⁹R¹¹-CR¹⁰R¹²-, w której każde z R⁹, R¹⁰, R¹¹ i R¹² niezależnie oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową lub R¹¹ i R¹² razem oznaczają wiązanie węgiel-węgiel, grupę -CH₂- lub atom tlenu.

W niniejszym opisie, jeśli nie zaznaczono inaczej, alkil, alkenyl lub alkinył korzystnie zawierają do 6, zwłaszcza do 4 atomów węgla, cykloalkil korzystnie zawiera do 6 atomów węgla, alkilen korzystnie — do 4 atomów węgla.

R¹ korzystnie oznacza grupę metylową lub zwłaszcza atom wodoru.

R² korzystnie oznacza grupę metoksy lub zwłaszcza metylową.

Fenyłowa grupa Ar może być podstawiona jednym lub większą ilością podstawników zwykle występujących w pierścieniu aromatycznym. Odpowiednie podstawniki obejmują atomy chlorowca i grupy alkilowe, alkoksy, chlorowcoalkilowe, chlorowcoalkoksy, alkilotio, fenyłową fenoksy, cyjanową, aminową, alkiloaminową, amidową, hydroksylową, karboksylową i alkoksykarbonyłową;

grupy alkilowe w takich podstawnikach korzystnie zawierają do 4 atomów węgla. Szczególnie korzystnymi podstawnikami są atomy chlorowców i grupy alkilowej; zwłaszcza metyl, grupy alkoksy, zwłaszcza metoksy i grupy chlorowcoalkilowe, zwłaszcza trójfluorometyl. Grupa fenyłowa Ar korzystnie jest niepodstawiona lub podstawiona jednym lub dwoma podstawnikami. Korzystnie atomy chlorowców obejmują fluor i zwłaszcza chlor.

Heteroaromatyczny pierścień Ar może być podstawiony jednym lub większą ilością korzystnych podstawników wymienionych powyżej dla grupy fenyłowej Ar. Zwłaszcza korzystne jako podstawniki są atomy chlorowców i grupy alkilowe, zwłaszcza metylowa. Bardziej korzystny jest jednak heteroaromatyczny pierścień Ar niepodstawiony. Pierścień korzystnie zawiera 5 lub 6 atomów. Korzystnie jest to pierścień pirydyny, furanu, pirolu i tiofenu, zwłaszcza pirydyny.

Grupa alkilowa, chlorowcoalkilowa lub alkoksylowa X lub Y korzystnie zawiera do 4 atomów węgla. Korzystnie każde z X i Y niezależnie oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę metylową. Bardziej korzystnie X oznacza atom wodoru a Y oznacza chlorowiec, na przykład chlor lub zwłaszcza atom wodoru. Najbardziej korzystnie obydwa podstawniki X i Y oznaczają atom wodoru.

R³ korzystnie oznacza grupę alkilową zawierającą 1 do 4 atomów węgla, na przykład grupę metylową lub zwłaszcza atom wodoru.

Acyłowa grupa R⁴ może, na przykład, mieć wzór ogólny -CO-R¹³, -CO-NH₂, -CO-NHR¹³, -CO-N(R¹³)₂, -SO₂-R¹³ lub -PO(OR¹³)₂, w którym R¹³ oznacza grupę alkilową, fenyłową lub alkilofenyłową. Korzystnie R¹³ oznacza grupę metylową. Ewentualnie podstawiona grupa fenyłowa lub benzylowa R⁴ może na przykład być podstawiona przez korzystne podstawniki opisane powyżej jako podstawniki grupy fenyłowej Ar. R⁴ korzystnie oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą do 4 atomów węgla, na przykład grupę metylową, etylową lub izopropylową, grupę benzylową, alkilokarbonyłową, zwłaszcza acetylową lub grupę metylosulfonyłową.

Korzystnie każde z R⁵ i R⁶ niezależnie oznacza grupę metylową lub etylową lub R⁵ i R⁶ razem oznaczają grupę dimetylenową lub trimetylenową. R⁷ korzystnie oznacza grupę metylową lub etylową.

R⁸ korzystnie oznacza grupę hydroksylową, metoksy, metoksykarbonylometoksy lub tosyloamidową.

Korzystnie każde z R⁹ i R¹⁰ niezależnie oznacza grupę metylową lub zwłaszcza atom wodoru. Korzystnie każde z R¹¹ i R¹² niezależnie oznacza grupę metylową lub zwłaszcza atom wodoru lub R¹¹ i R¹² razem oznaczają grupę -CH₂- lub wiązanie węgiel-węgiel.

Korzystnie każda z grup A i B, zwłaszcza A, oznacza grupę -CO-, -CR³(OR⁴)-, -C(OR⁵)(OR⁶)- lub -C(SR⁵)(SR⁶)-, gdzie R³, R⁴, R⁵ i R⁶ mają znaczenia oraz znaczenia korzystne określone powyżej. Zwłaszcza korzystne są grupy -CO-, -CH(OH)-, -CH(OCH₃)-, i grupa o wzorze ogólnym 2.

Inne korzystne znaczenia grup A i B, zwłaszcza B, stanowią grupy -CH=CH- lub -CH₂-CH₂-.

Grupa B korzystnie znajduje się w pierścieniu fenyłowym we wzorze 1 w pozycji para lub zwłaszcza meta w stosunku do grupy -NR¹-.

W zależności od różnych grupy występujących w cząsteczce związki o wzorze ogólnym 1 mogą występować w postaci geometrycznych i/lub optycznych izomerów. Wynalazek obejmuje zatem wszystkie pojedyncze izomery i ich mieszaniny, zwłaszcza mieszaniny regioizomerycznych par, w których A i B występują naprzemiennie.

Związki o wzorze ogólnym 1 stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wytwarza się w reakcji związku o wzorze ogólnym 3, w którym Ar, A, B, X i Y mają wyżej określone znaczenia dla wzoru ogólnego 1, ze:

(a) związkiem o wzorze ogólnym Hal — CO — N(CH₃)R², w którym R² ma znaczenie określone dla wzoru ogólnego 1, a Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub

(b) z fosgenem (COCl₂) do utworzenia odpowiedniego izocyjanianu i reakcji co najmniej części izocyjanianu z aminą o wzorze ogólnym HN(CH₃)R², w którym R² ma znaczenie określone dla wzoru ogólnego 1, w wyniku czego otrzymuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru i który w razie potrzeby przeprowadza się w inny żądany związek o wzorze ogólnym 1.

Sposób (a) można przeprowadzać w rozpuszczalniku lub bez rozpuszczalnika. Odpowiednie rozpuszczalniki obejmują węglowodory i chlorowcowane węglowodory, na przykład benzen, toluen lub czterochlorek węgla. Korzystnie sposób przeprowadza się w zasadniczo bezwodnych warunkach. Ponieważ reakcja jest reakcją kondensacji, w której wydziela się halogenowodor, korzystnie przeprowadza się ją w obecności środka odchlorowcowodorującego. Jako taki odpowiednie są organiczne lub nieorganiczne zasady; gdy proces przeprowadza się bez rozpuszczalnika zwłaszcza korzystny jest octan sodu, natomiast organiczne zasady, takie jak trietyloamina lub pirydyna są odpowiednie — gdy stosuje się rozpuszczalnik. Reakcję korzystnie przeprowadza się w temperaturze w zakresie od 0 do 80°C, dogodnie w temperaturze pokojowej, a mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce w konwencjonalny sposób.

Sposób (b) przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika, na przykład węglowodoru, np. toluenu, w temperaturze w zakresie od 80 do 120°C; dogodnie reakcję można przeprowadzić w temperaturze wrzenia stosowanego rozpuszczalnika. W razie potrzeby, wytworzony jako produkt pośredni izocyjanian można wydzielić z mieszaniny reakcyjnej, ale korzystnie poddaje się go reakcji in situ z aminą. Reakcję przeprowadza się w temperaturze w zakresie od 0 do 30°C, zwłaszcza w temperaturze pokojowej. Żądany produkt można wydzielić odpowiednią metodą.

Związki wyjściowe o wzorze ogólnym 3 są związkami nowymi. Związki o wzorze ogólnym 3 można na przykład wytworzyć przez redukcję związku o wzorze ogólnym 4, w którym Ar, A, B, X i Y mają znaczenia określone dla wzoru 1. Można zastosować odpowiedni środek redukujący, na przykład gazowy wodór nad katalizatorem, np. katali-

zатorem palladowym, platynowym lub niklowym lub wodorkowy środek redukujący, np. kompleksowy wodorek metali taki jak wodorek litowo-glinowy.

Związek o wzorze ogólnym 4, w którym jedno z A i B oznacza grupę -CO-, a pozostałe oznacza grupę $-CR^9=CR^{10}$ można wytworzyć w reakcji związku o wzorze ogólnym 5 ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w którym jedno z Ar^1 i Ar^2 oznacza grupę Ar a pozostałe oznacza grupę o wzorze 7.

Reakcja ta jest formą kondensacji Aldola, po której następuje odwodnienie, i jest przeprowadzana w warunkach typowych dla takich reakcji.

Grupa -CO- stanowiąca A lub B w związku o wzorze 3 lub 4 może być przeprowadzona sposobami analogicznymi do znanych metod w inne możliwe grupy A lub B, które pochodzą od podstawowej grupy ketonowej i którymi są alkohole, tiole, (tio)etery, (tio)estry, (tio)acetale, oksymy, etery oksymów, hydrazony i semikarbazony. Typowe metody obejmują na przykład:

i) reakcję ketonu z odpowiednim alkoholem lub glikolem lub ich tioanalogiem w celu wytworzenia żądanej pochodnej acetalowej. Takie reakcje zwykle przeprowadza się w warunkach kwaśnych;

ii) redukcja ketonu za pomocą odpowiedniego środka redukującego do odpowiedniego alkoholu. Typowe środki redukujące obejmują wodorki, na przykład wodorki metali, na przykład borowodorek sodu lub wodorek litowo-glinowy;

iii) reakcja ketonu z odczynnikami Grignarda $R^3 MgHal$, gdzie Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza atom bromu, a R^3 oznacza grupę alkilową do wytworzenia odpowiedniego alkoholu zawierającego grupę $-CR^3(OH)-$;

iv) reakcja alkoholu z siarkowodorem w obecności kwasowego katalizatora do wytworzenia odpowiedniego tiolu;

v) alkilowanie alkoholu lub tiolu za pomocą odpowiedniego środka alkilującego, na przykład halogenku alkilu lub alkoholu lub tiolu w obecności kwasowego katalizatora do wytworzenia odpowiedniego alkiloeteru lub tioeteru i reakcja alkoholu lub tiolu z podobnymi reagentami do wytworzenia innych eterów;

vi) estryfikacja alkoholu lub tiolu za pomocą odpowiedniego środka estryfikującego do wytworzenia odpowiedniego estru kwasu karboksylowego, sulfonowego lub fosforowego. Jako środki estryfikujące są odpowiednie halogenki acylowe, bezwodniki kwasowe i same kwasy;

vii) reakcja ketonu z pochodną amoniaku H_2N-R^9 zwykle w warunkach kwaśnych do wytworzenia odpowiedniej grupy $-(CN-R^9)$. Na przykład oksym $-(CN-OH)-$ można wytworzyć przez reakcję z hydroksyloaminą, fenylhydrazon $-(CN-NHC_6H_5)-$ można wytworzyć z fenylhydrazy, semikarbazon może być wytworzony z semikarbazynu ($R=NHCONH_2$) itd.

Grupa $-CR^9=CR^{10}$ stanowiąca A lub B może być przeprowadzona w grupę o wzorze 8 lub wzorze 9 przez reakcję z odpowiednim nukleofilowym środkiem przenoszącym grupę metylową lub środkiem epoksydującym lub może być przeprowadzona w grupę $-CHR^9-CHR^{10}$ przez redukcję za pomocą

odpowiedniego środka redukującego, na przykład wodoru nad katalizatorem metalicznym.

Grupę alkilową R^{11} i/lub R^{12} można wprowadzić stosując odpowiedni środek selektywnie alkilujący. Na przykład do selektywnie alkilowanego produktu prowadzi reakcja związku w którym jedna z grup A i B oznacza grupę -CO- a druga grupę $-CR^9=CR^{10}$ z miedziowym środkiem alkilującym takim jak $(R^{11})_2 CuLi$, gdzie R^{11} oznacza żadaną grupę alkilową.

Jak stwierdzono powyżej, wytworzone związki o wzorze ogólnym 1 można przeprowadzić w inne żądane związki o wzorze ogólnym 1. Na przykład, związek można alkilować przez reakcję ze środkiem alkilującym, na przykład halogenkiem alkilu, zwłaszcza jodkiem alkilu, do wytworzenia związku o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową mającą 1 do 4 atomów węgla. Dalej, grupy A i B w wytworzonym moczniku można przeprowadzić w inne grupy A i B sposobami analogicznymi do opisanych powyżej przy wytwarzaniu związków pośrednich o wzorze 3 lub 4. Tak więc na przykład, gdy chcemy wytworzyć związek o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza grupę $-CH(OH)-$, można poddać redukcji grupę ketonową A albo w związku o wzorze ogólnym 1 albo w prekursorze o wzorze 3 lub 4.

Związki o wzorze ogólnym 1 wykazują własności chwastobójcze, a w niektórych przypadkach grzybobójcze. Przedmiotem wynalazku są środki chwastobójcze i/lub grzybobójcze, które zawierają związek o ogólnym wzorze 1 jako substancję czynną wraz z nośnikiem. Środkiem według wynalazku zwalczą się grzyby i/lub niepożądane rośliny i sposób takiego zwalczania polega na stosowaniu na dane miejsce środka według wynalazku. Takim miejscem, na które nanosi się środek, może być np. powierzchnia uprawy, na której znajduje się roślina lub ziarno uprawianego gatunku, takiego jak zboża lub soja. Stosowana dawka składnika aktywnego wynosi np. od 0,05 do 4 kg/ha.

Środki według wynalazku działające jako środki chwastobójcze, korzystnie stosuje się powschodowo. Środki grzybobójcze można nanosić np. na rośliny, nasiona lub glebę.

Nośnikiem w środku według wynalazku jest dowolny materiał, który zestawiony z substancją aktywną ułatwia jej nanoszenie na traktowane miejsce lub też ułatwia przechowywanie, transportowanie i manipulowanie środkiem. Nośnik może być stały lub ciekły, obejmuje także materiał, który w normalnych warunkach jest gazem, ale który może być sprężony do postaci ciekłej. Jako nośnik w środku według wynalazku można stosować nośniki zwykle stosowane przy wytwarzaniu środków stosowanych w rolnictwie. Korzystne środki według wynalazku zawierają 0,5 do 95% wagiowych składnika aktywnego.

Odpowiednie stałe nośniki obejmują naturalne i syntetyczne glinki i krzemiany, np. naturalne krzemionki takie jak ziemie okrzemkowe, krzemiany magnezu, np. talki, krzemiany magnezowo-glinowe, np. attapulgit i warmikulity, krzemiany glinowe, np. kaoliny, montmorillonity i miki, węglan wapnia, siarczan wapnia, siarczan amon-

nowy, syntetyczne uwodnione tlenki krzemu i syntetyczne krzemiany wapnia lub glinu, pierwiastki, np. węgiel i siarka, naturalne i syntetyczne żywice, np. żywice kumaronowe, polichlorek winylu, polimery i kopolimery styrenu, stałe polichlorofenole, bitumy, woski, np. wosk pszczeli, wosk parafinowy i chlorowane woski mineralne oraz stałe nawozy, np. superfosfaty.

Odpowiednie ciekłe nośniki obejmują wodę, alkohole, np. izopropanol i glikole, ketony, np. aceton, keton metylowoetylowy, keton metylowoizobutylowy i cykloheksanon, eter, aromatyczne i aralifatyczne węglowodory, np. benzen, toluen i ksylen, frakcje ropy naftowej, np. nafta i lekkie oleje mineralne, chlorowane węglowodory, np. czterochlorek węgla, perchloroetylen i trichloroetan. Odpowiednie są także mieszaniny różnych cieczy.

Środki do stosowania w rolnictwie często są wytwarzane i transportowane w postaci koncentratów, które są rozcieńczane przez użytkownika przed stosowaniem. Obecność małych ilości nośnika, który jest środkiem powierzchniowo czynnym ułatwia rozcieńczanie. A zatem korzystnie co najmniej jeden nośnik w środku według wynalazku jest środkiem powierzchniowo czynnym. Na przykład środek może zawierać co najmniej dwa nośniki, z których co najmniej jeden jest środkiem powierzchniowo czynnym.

Środek powierzchniowo czynny może być środkiem emulgującym, dyspergującym lub zwilżającym i może być niejonowy lub jonowy. Przykłady odpowiednich środków powierzchniowo czynnych obejmują sole sodowe lub wapniowe kwasów poliakrylowych i ligninosulfonowych, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych lub alifatycznych amin lub amidów zawierających co najmniej 12 atomów węgla w cząsteczce z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, estry kwasów tłuszczowych i gliceryny, sorbitu, sacharozy lub pentaerytrytu, produkty ich kondensacji z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli, np. p-oktylofenolu lub p-oktylokrezolu, z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, siarczany lub sulfoniany tych produktów kondensacji, sole metali, alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, korzystnie sole sodowe estrów kwasu siarkowego lub sulfonowego zawierających co najmniej 10 atomów węgla w cząsteczce, np. laurylosulfonian sodu, II-rzęd. alkilosulfonian sodu, sole sodowe sulfonowanego oleju rycynowego i alkiloarylosulfoniany sodu, także jak dodecylobenzenosulfonian sodu oraz polimery tlenku etylenu i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu.

Środki według wynalazku mogą mieć postać proszków zawieszinowych, proszków do opylania, granulek, roztworów, roztworów do emulgowania, emulsji, koncentratów do sporządzania zawiesin i aerozoli. Proszki zawieszinowe zwykle zawierają 25, 50 lub 75% wagowych składnika czynnego i zwykle, obok stałego obojętnego nośnika zawierają 3—10% wagowych stabilizatora(ów) i/lub innych dodatków takich jak penetranty lub środki zwiększające przylepność do podłoża. Proszki do opylania zwykle są wytwarzane w postaci kon-

centratów o podobnym składzie jak proszki zawieszinowe ale bez środka dyspergującego, które są rozcieńczane na polu stałym nośnikiem zwykle do uzyskania środka zawierającego 0,5—10% wagowych składnika aktywnego.

Granulki zwykle mają wymiary w zakresie 10 i 100 BS mesh (1,676—0,152 mm) i są wytwarzane metodą aglomeracji lub impregnacji. Zwykle granulki zawierają 0,5—75% wagowych składnika aktywnego i 0—10% wagowych dodatków takich jak stabilizatory, środki powierzchniowo czynne, modyfikatory spowalniające wydzielanie i środki wiążące. Tak zwane „suche proszki zdolne do płynięcia” składają się ze stosunkowo małych granulek zawierających składnik aktywny w stosunkowo dużym stężeniu. Roztwory do emulgowania zwykle zawierają, obok rozpuszczalnika, i w razie potrzeby ko-rozpuszczalnika, 10—50% wag./obj. składnika czynnego, 2—20% wag./obj. emulgatorów i 0—20% wag./obj. innych dodatków takich jak stabilizatory, penetranty i inhibitory korozji.

Koncentraty do sporządzania zawiesin są zwykle tak zestawione, aby stanowiły stabilne, niesedymetujące zdolne do płynięcia produkty i zwykle zawierają 10—75% wagowych składnika czynnego, 0,5—15% wagowych środków dyspergujących, 0—1—10% wagowych środków utrzymujących zawieszinę takich jak koloidy ochronne i środki tiksotropowe, 0—10% wagowych innych dodatków takich jak środki przeciw pienieniu, inhibitory korozji, stabilizatory, penetranty i środki zwiększające przylepność do podłoża oraz wodę lub ciecz organiczną, w której składnik czynny jest zasadniczo nierozpuszczalny. W kompozycji mogą być również rozpuszczone pewne stałe substancje organiczne lub sole nieorganiczne, które pomagają w zapobieganiu sedimentacji lub działają jako środki przeciw zamarzaniu wody.

Wodne dyspersje i emulsje, na przykład środki otrzymane przez rozcieńczenie proszku zawieszinowego lub koncentratu według wynalazku wodą, także wchodzi w zakres wynalazku. Emulsje mogą być typu woda w oleju lub olej w wodzie i mogą mieć konsystencję gęstego majonezu.

Środki według wynalazku mogą także zawierać inne składniki, na przykład, inne związki o właściwościach chwastobójczych, owadobójczych lub grzybobójczych.

Wynalazek ilustrują podane dalej przykłady, przy czym przykłady I—XCVI podano jedynie w celach informacyjnych. Identyfikację produktu przeprowadzano na drodze analizy NMR oraz spektralnej analizy masowej, a gdy było to możliwe, oznaczano także temperaturę topnienia.

Przykład I. Wytwarzanie 1-(3-nitrofenylo)-3-(4-chlorofenylo)-prop-1-en-3-onu

0,1 mola (13,7 g) 3-nitrobenzaldehydu i 0,1 mola (15,45 g) 4-chloroacetofenonu w roztworze w absolutnym etanolu ochłodzono w łaźni lodowej, po czym nasycono gazowym HCl i pozostawiono na całą noc. Krystaliczny produkt odfiltrowano i przekrystalizowano z acetonu. Otrzymano 21 g żądanego produktu, co stanowi wydajność 73%, o temperaturze topnienia 111—112°C.

Przykład II. Wytwarzanie 2-(4-chlorofenyl)-2-[2-(3-nitrofenyl)etynylo]-1,3-dioksolanu.

Mieszaninę 5,8 g (0,02 mola) związku z przykładu I, 20 ml glikolu etylenowego i 0,6 g kwasu p-toluenosulfonowego w 300 ml toluenu ogrzewano przez noc pod chłodnicą zwrotną, usuwając wodę za pomocą łapacza Dean-Starka. Po ochłodzeniu roztwór przemyto nasyconym wodorowęglanem sodu, następnie wodą, po czym wysuszono i odparowano. Produkt uzyskany w ilości 6,5 g (97% wydajności) był stosowany do dalszych reakcji bez oczyszczania.

Przykład III. Wytwarzanie 1-(3-nitrofenyl)-3-(4-chlorofenyl)-3-hydroksyprop-1-enu.

Do ochłodzonego lodem roztworu 8 g (0,028 mola) związku z przykładu I w 200 ml tetrahydrofuranu dodano roztwór 6,8 g CeCl_3 w 10 ml wody. Roztwór rozcieńczono 75 ml metanolu, po czym wolno zadano 1,06 g (0,028 mola) borowodoru sodu. Po 1 godzinie mieszaninę zakwaszono kwasem octowym, odparowano do niewielkiej objętości, rozcieńczono chlorkiem metylenu, przemyto nasyconym NaHCO_3 i wodą, następnie wysuszono i odparowano. Chromatografia równowagowa wykazała alkohol allilowy (7,25 g, 90% wydajności).

Przykład IV. Wytwarzanie 1-(3-nitrofenyl)-3-(4-chlorofenyl)-3-metoksyprop-1-enu.

Mieszaninę 5 g (0,017 mola) związku z przykładu III, 4,4 g tlenku srebra i 20 ml jodku metylu mieszano przez całą noc. Następnie mieszaninę przefiltrowano, a przesącz odparowano. Po analizie chromatograficznej otrzymano 4,5 g (86%) eteru metylowego.

Przykład V. Wytwarzanie 1-(3-nitrofenyl)-2-(4-chlorobenzoylo)-cyklopropanu.

Mieszaninę 0,9 g 50% dyspersji NaH (0,18 mola) i 4,3 g (0,018 mola) jodku trimetylosulfoniowego w 25 ml dimetylosulfotlenku w 0°C mieszano pod azotem, aż do zaprzestania wydzielania się H_2 . Na-

stępnie dodano roztwór 5 g (0,017 mola) związku z przykładu I w 20 ml 50% ukladu tetrahydrofuran/dimetylosulfotlenek i po 5 minutach usunięto łaźnię lodową, po czym mieszano przez dalsze 2 godziny. Następnie mieszaninę przelano do wody, ekstrahowano eterem dietylowym i przemyto organiczne ekstrakty kilkakrotnie wodą, wysuszono i odparowano. Po chromatografii uzyskano 3,8 g (76% wydajności) cyklopropanu.

Przykład VI. Wytwarzanie 1-(3-aminofenyl)-3-(4-chlorofenyl)-prop-1-en-3-onu.

Do zawiesiny 2,9 g (0,01 mola) związku wytworzonego w przykładzie I i 0,3 g 5% palladu na węglu drzewnym jako katalizatora w 200 ml etanolu w temperaturze pokojowej, podczas mieszania, dodano 50 ml 10% wodnego podfosforynu sodu. Mieszaninę mieszano aż do zniknięcia substratów, co wykazała chromatografia warstwowa (około 2 godziny). Następnie mieszaninę przesączono przez Celite i rozcieńczano chlorkiem metylenu, aż do rozdzielania się warstw organicznej i wodnej. Po rozdzieleniu warstwę organiczną przemyto wodą, wysuszono i odparowano uzyskując żądany związek, który dalej oczyszczono za pomocą chromatografii równowagowej. Otrzymano 2,3 g produktu, co stanowi 89% wydajności.

Przykład VII. Wytwarzanie 1-(3-aminofenyl)-3-(4-chlorofenyl)-propan-3-onu.

Zawiesinę 2,9 g (0,01 mola) związku z przykładu I i 0,3 g 5% platyny na węglu drzewnym w 150 ml etanolu uwodorniono w aparacie Parra, aż do ustania poboru wodoru. Następnie mieszaninę przesączono przez Celite, a przesącz odparowano otrzymując żądany produkt prawie z ilościową wydajnością.

Przykłady VIII do XXII. Sposobami analogicznymi do opisanych w przykładach VI i VII wytworzono dalsze związki o wzorze ogólnym 3. Szczegóły przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1
Związki o wzorze ogólnym 3

Przykład Nr	Ar	A	B	X	Y	Położenie B w stosunku do NH_2
8	4-chlorofenyl	wzór 10	$-\text{CH}=\text{CH}-$	H	H	m
9	fenyl	$-\text{CH}(\text{OH})-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	H	H	m
10	fenyl	$-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	H	H	m
11	fenyl	wzór 10	$-\text{CH}=\text{CH}-$	H	H	m
12	4-chlorofenyl	wzór 10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
13	4-chlorofenyl	$-\text{CO}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	p
14	4-aminofenyl	$-\text{CO}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
15	4-chlorofenyl	$-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
16	3,4-dichlorofenyl	$-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
17	4-chlorofenyl	$-\text{CO}-$	wzór 11	H	H	m
18	3,4-dichlorofenyl	wzór 10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
19	fenyl	$-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
20	fenyl	$-\text{CO}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
21	fenyl	wzór 10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m
22	4-metylofenyl	$-\text{CO}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H	m

Przykład XXIII. Wytwarzanie 1-(3-[3-(4-chlorofenyl)-3-okso-prop-1-enyl])-3,3-dimetylomocznika.

2,0 g (0,006 mola) związku z przykładu VI dodano do nasyconego roztworu fosgenu w 100 ml toluenu. Po ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut przez mieszaninę przepuszczono za pomocą bełkotki gazowy azot, aż do usunięcia całego nadmiaru fosgenu. Następnie roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i zadano 2 ml dimetyloaminy. Po 30 minutach odparowano rozpuszczalniki i uzyskany mocznik przekrystalizowano z octanu etylu. Otrzymano 2 g produktu, co odpowiada wydajności 93%, o temperaturze topnienia 159–160°C. Analiza elementarna:

	C	H	N
Obliczono	64,6	5,6	7,5
Znaleziono	64,5	5,6	7,5

Przykład XXIV. Wytwarzanie 1-(3-[3-(4-chlorofenyl)-3-oksopropyl]fenyl)-3,3-dimetylomocznika.

Sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie XXIII wytworzono żądany związek ze związku z przykładu VII, ciężar cząsteczkowy (spektrometr masowy): 330,5.

Analiza elementarna:

	C	H	N
Obliczono	65,4	5,7	8,5
Znaleziono	65,7	5,7	8,7

Przykład XXV. Wytwarzanie 1-(3-[3-(4-chlorofenyl)-3-hydroksypropyl]fenyl)-3,3-dimetylomocznika.

Roztwór 6,0 g (0,018 mola) związku z przykładu XXIV w 200 ml metanolu ochłodzony lodem potraktowano 0,66 g (0,018 mola) borowodoru sodu i mieszano przez 1 godzinę. Następnie roztwór zakwaszono kwasem octowym, odparowano do niewielkiej objętości, rozcieńczono 200 ml chlorku metylenu i przemyto najpierw 3×100 ml nasyconym wodorowęglanem sodu, potem wodą. Po wysuszeniu siarczanem sodu roztwór odparowano, a produkt poddano chromatografii uzyskując 4,6 g (77% wydajności) żadanego alkoholu w postaci gęstego oleju o ciężarze cząsteczkowym 332,5.

Przykład XXVI. Wytwarzanie 1-(3-[3-(4-chlorofenyl)-3-acetoksypropyl]fenyl)-3,3-dimetylomocznika.

Roztwór 1,5 g (0,005 mola) związku z przykładu XXV, 1 ml bezwodnika octowego i 1 ml trietyloaminy w 50 ml chlorku metylenu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalniki, a pozostałość poddano chromatografii uzyskując 0,9 g (48% wydajności) żadanego octanu w postaci gęstego oleju o ciężarze cząsteczkowym 374,5.

Przykład XXVII. Wytwarzanie 1-metylo-1-(3-[3-(4-chlorofenyl)-3-metoksypropyl]fenyl)-3,3-dimetylomocznika.

Roztwór 1,66 g (0,005 mola) związku z przykładu XXV w 60 ml tetrahydrofuranu ochłodzono w łaźni lodowej przed dodaniem 0,56 g NaH w postaci 50% dyspresji. Po mieszanii przez 5 minut dodano 0,73 g jodku metylu i pozostawiono roztwór do uzyskania temperatury pokojowej. Mieszaninę kontynuowano przez 3 godziny, po czym nagle oziębiono 10% wodnym roztworem HCl, produkt wyekstrahowano do eteru dwuetylowego, przemyto nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wodą, po czym wysuszono i odparowano. Produkt oczyszczono chromatograficznie i uzyskano 1,53 g (55% wydajności) żadanego produktu o temperaturze topnienia 121–2°C.

Przykład XXVIII. Wytwarzanie 1-(3-[3-(4-chlorofenyl)-3-metylosulfonyloksypropyl]-3,3-dimetylomocznika.

Roztwór 1,5 g (0,0047 mola) związku z przykładu XXV, 1 ml chlorku metylenu i 1 ml trietyloaminy w 50 ml chlorku metylenu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 godzinę. Następnie odparowano rozpuszczalniki, a pozostałość poddano chromatografii uzyskując 0,9 g (47% wydajności) żadanego metylosulfonianu o ciężarze cząsteczkowym 410,5.

Przykład XXIX do XCVII. Sposobami analogicznymi do opisanych w przykładach XXIII do XXVIII wytworzono inne związki o wzorze ogólnym 1. Szczegóły przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2
We wzorze ogólnym 1

Przykład nr	Ar	A	B	X	Y	R ¹	R ²	Położenie B wobec -NR-	Temp. topn. (°C)	Ciężar cząst.
29	4-chlorofenyl	-CO-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	p	161–2	
30	4-chlorofenyl	wzór 10	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	159–60	
31	4-chlorofenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	124–6	
32	4-chlorofenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	118–9	
33	4-chlorofenyl	-CO-	wzór 11	H	H	H	CH ₃	m	152–3	
34	3,4-dichlorofenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	117–8	
35	3,4-dichlorofenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	124–5	

Przy- kład nr	Ar	A	B	X	Y	R ¹	R ²	Poło- żenie B wo- bec -NR-	Temp. topn. (°C)	Cieżar cząst.
36	fenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	CH ₃	CH ₃	m	olej	326
37	fenyl	-CH(OH)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	olej	298
38	fenyl	-CH(OH)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	—	296
39	fenyl	-CO-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	128—30	
40	fenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	88—9	
41	fenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	117—9	
42	fenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	136—8	
43	fenyl	wzór 10	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	118—20	
44	4-chlorofenyl	-CO-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	p	184—6	
45	4-metylofenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	99—101	
46	4-metylofenyl	-CO-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	161—3	
47	4-metylofenyl	-CO-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	128—30	
48	4-metylofenyl	-CH(OH)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	105—7	
49	4-metylofenyl	-CH(OH)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	95—7	
50	fenyl	-CH(OH)-	wzór 12	H	H	H	CH ₃	m	—	312
51	4-metylofenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	CH ₃	CH ₃	m	olej	340
52	4-metoksy- fenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	CH ₃	CH ₃	m	olej	356
53	4-metylofenyl	wzór 10	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	169—71	
54	4-metylofenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	85—7	
55	4-metoksy- fenyl	-CO-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	137—9	
56	4-metoksy- fenyl	-CH(OH)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	88—90	
57	4-metoksy- fenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	77—80	
58	4-metoksy- fenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	104—6	
59	4-fluorofenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	89—91	
60	4-fluorofenyl	wzór 10	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	140—2	
61	4-fluorofenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	142—4	
62	3-CF ₃ -fenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	95—6	
63	3-CF ₃ -fenyl	wzór 10	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	133—4	
64	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(OCH ₃)-	H	H	H	CH ₃	m	82—4	
65	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	wzór 10	H	H	H	CH ₃	m	123—5	
66	4-chlorofenyl	-CH(OiC ₃ H ₇)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	olej	374,5
67	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(OiC ₃ H ₇)-	H	H	H	CH ₃	m		
68	4-chlorofenyl	-CH(OnC ₄ H ₉)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	olej	388,5
69	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(OnC ₄ H ₉)-	H	H	H	CH ₃	m		

Przy- kład nr	Ar	A	B	X	Y	R ¹	R ²	Poło- żenie B wo- bec -NR-	Temp. topn. (°C)	Cieżar cząst.
70	4-chlorofenyl	-CH(OtC ₄ H ₉)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	} olej	388,5
71	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(OtC ₄ H ₉)-	H	H	H	CH ₃	m		
72	4-chlorofenyl	-CH(Ocyklo- C ₆ H ₁₁)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	olej	414,5
73	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(Ocyklo- C ₆ H ₁₁)-	H	H	H	CH ₃	m	olej	414,5
74	4-chlorofenyl	-CH(OCH ₂ - C ₆ H ₅)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	} olej	420,5
75	4-chlorofenyl	-CH=CH-	-CH(OCH ₂ - C ₆ H ₅)-	H	H	H	CH ₃	m		
76	4-chlorofenyl	-CH ₂ (2-etylo- hexoxy)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	} olej	444,5
77	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(2-etylo- hexoxy)-	H	H	H	CH ₃	m		
78	4-chlorofenyl	-CH(OC ₂ H ₅)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	} olej	360,5
79	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(OC ₂ H ₅)-	H	H	H	CH ₃	m		
80	2-pirydył	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	olej	313
81	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(OCH ₃)-	H	pCl	H	CH ₃	m	} olej	381
82	4-chlorofenyl	-CH(OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	pCl	H	CH ₃	m		
83	4-chlorofenyl	-CH=CH-	-CH(SC ₂ H ₅)-	H	H	H	CH ₃	m	} olej	374
84	4-chlorofenyl	-CH(SC ₂ H ₅)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m		
85	4-chlorofenyl	-CH=CH-	-CH(SC ₆ H ₅)-	H	H	H	CH ₃	m	} 125—7	
86	4-chlorofenyl	-CH(SC ₆ H ₅)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m		
87	4-chlorofenyl	-CH=CH-	-CH(SCH ₃)-	H	H	H	CH ₃	m	} 124—6	
88	4-chlorofenyl	-CH(SCH ₃)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m		
89	4-metylofenyl	-CH=CH-	-CH(SC ₂ H ₅)-	H	H	H	CH ₃	m	} 110—2	
90	4-metylofenyl	-CH(SC ₂ H ₅)-	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m		
91	fenyl	wzór 13	-CH=CH-	H	H	H	CH ₃	m	156—7	
92	4-chlorofenyl	-C(NO ₂)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	184—6	
93	4-chlorofenyl	-C(NOCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	142—4	
94	4-chlorofenyl	-C(NOCO- OCH ₃)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	113—5	
95	4-chlorofenyl	-(NNH ₂ tosyl)-	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CH ₃	m	83—5	
96	4-chlorofenyl	-CH ₂ CH ₂ -	-CH(CH ₂ CO- OC ₂ H ₅)-	H	H	H	CH ₃	m	olej	402

Przykład XC VII. Aktywność chwastobójcza.

Aby ocenić aktywność chwastobójczą związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku testowano stosując jako reprezentatywną następującą grupę roślin: kukurydza *Zea mays* (Mz), ryż *Oryza sativa* (R), *Echinochloa crusgalli*

⁶⁰ (BG), owies *Avena sativa* (O), len *Linum usitatissimum* (L), gorczyca *Sinapis alba* (M), burak cukrowy *Beta vulgaris* (SB) i soja *Glycine max* (S).

⁶⁵ Testy podzielono na dwie kategorie: przedwzrostowe i powzrostowe. Testy przedwzrostowe polegały na spryskiwaniu ciekłymi środkami gleby.

w której niedawno wysiano nasiona roślin wymienionych wyżej gatunków. Testy powstające obejmowały dwa typy testów, mianowicie, zraszanie gleby i spryskiwanie liści. W testach polegających na zraszaniu gleby, glebę w której wzrastały rośliny wyżej wymienionych gatunków, zraszano ciekłym środkiem zawierającym związek stanowiący substancję czynną środka według wynalazku, a w testach ze spryskiwaniem liści opryskiwane były takim środkiem rośliny.

W testach używano preparowaną ziemię ogrodową.

Środki stosowane w testach były przygotowane przez rozcieńczenie wodą acetonowych roztworów badanych związków, zawierających 0,4% wagowych kondensatu alkilofenolu i tlenu etylenu, dostępnego pod nazwą handlową TRITON X-155. Acetonowe roztwory rozcieńczono wodą, a wytworzone środki nanoszono w ilości odpowiadającej 5 kg i/lub 1 kg substancji czynnej na hektar, w obje-

tości odpowiadającej 600 litrom na hektar w testach polegających na spryskiwaniu gleby i spryskiwaniu liści oraz w ilości odpowiadającej 10 kg substancji czynnej na hektar i w objętości około 3000 litrów na hektar w testach polegających na nawilżaniu ziemi.

W testach przedwzrostowych kontrolną próbę stanowiła zasiana gleba nietraktowana środkiem, a w testach powstających — nietraktowana gleba ze wzrosłymi roślinami.

Efekt chwastobójczy badanych związków oceniono wizualnie dwunastego dnia po spryskaniu liści i gleby oraz trzynastego dnia po nawilżeniu gleby, według skali 0—9. Wielkość 0 wskazuje na taki wzrost jak na glebie kontrolnej nietraktowanej, wielkość 9 oznacza zniszczenie. Wzrost o 1 jednostkę na liniowej skali w przybliżeniu odpowiada 10% wzrostowi w poziomie efektu.

Wyniki testów przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Związek z przykładu nr	Nawilżanie gleby 10 kg/ha								Dawka kg/ha	Spryskiwanie liści								Test przedwzrostowy							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
23	0	0	0	3	0	0	9	4	5	0	0	0	0	4	7	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
									1	0	0	0	0	3	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	0	3	2	2	3	8	2	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	3	9	0
									1	0	0	3	0	4	8	9	4	0	0	0	0	0	1	9	0
25	0	0	0	0	0	4	9	4	5	0	0	0	0	4	8	9	4	0	0	0	0	0	5	8	0
									1	0	0	0	0	4	7	9	3	0	0	0	0	0	0	7	0
26	0	0	0	0	0	3	9	3	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	—	9	—
									1	0	0	0	4	7	9	4	4	0	0	0	0	0	—	7	—
27	0	0	0	0	0	0	0	0	5	4	0	4	5	9	9	9	6	0	0	0	0	0	—	4	—
									1	3	0	4	5	8	7	8	4	0	0	0	0	0	—	0	—
28	0	0	0	0	0	3	9	2	5	0	0	0	0	7	9	9	4	0	0	0	0	0	—	9	—
									1	0	0	0	0	7	9	9	4	0	0	0	0	0	—	7	—
29	0	0	0	0	0	0	6	0	5	0	0	0	0	2	6	7	4	0	0	0	0	0	0	7	0
									1	0	0	0	0	2	6	6	0	0	0	0	0	0	0	6	0
30	0	0	0	2	3	4	9	0	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	2	8	9	0
									1	2	0	4	3	8	8	9	4	0	0	0	0	0	5	7	0
31	0	0	0	0	0	0	0	0	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	7	9	0
									1	0	0	2	0	8	9	9	4	0	0	0	0	0	0	2	0
32	0	0	0	0	0	3	4	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
									1	4	3	7	5	9	9	9	6	0	0	5	4	0	4	9	3
33	0	0	0	0	0	7	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
									1	0	0	5	3	6	7	9	5	0	0	0	0	0	0	7	0
34	0	0	0	0	0	3	3	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
									1	2	0	6	3	8	9	9	4	0	0	0	0	2	7	8	0
35	0	0	0	0	0	7	4	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
									1	2	0	7	5	8	9	9	7	0	0	0	0	4	7	9	0
36	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
									1	2	2	5	2	5	8	9	6	0	0	0	0	0	3	0	0
37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
									1	0	0	5	6	3	9	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0

Związek z przy- kładu nr	Nawilżanie gleby 10 kg/ha								Daw- ka kg/ha	Spryskiwanie liści								Test przedwiosenny							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
38	0	6	0	7	8	9	9	7	5 1	0	0	0	0	3	9	9	4	0	2	3	4	0	5	8	0
										0	0	0	0	2	9	8	3	0	0	0	2	0	2	6	0
39	0	3	2	5	0	3	8	4	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										0	2	5	2	3	8	8	4	0	0	0	0	0	0	0	0
40	—	—	—	—	—	—	—	—	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										1	3	7	6	9	9	9	7	0	0	0	0	0	7	8	0
41	—	—	—	—	—	—	—	—	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										1	5	8	6	9	9	9	6	0	0	0	0	0	0	0	0
42	2	8	3	5	6	9	9	6	5 1	2	4	5	2	9	9	9	6	0	0	0	4	5	8	9	2
										0	4	2	0	8	9	6	6	0	0	0	0	0	4	0	0
43	0	8	2	6	5	8	8	5	5 1	0	0	0	0	7	9	6	4	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	0	0	7	8	6	3	0	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	2	0	3	2	5 1	0	0	0	2	0	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	5	2	0	7	9	1	5 1	2	1	8	0	9	9	9	6	0	0	0	0	0	8	9	1
										0	0	8	0	8	9	9	6	0	0	0	0	0	6	8	0
46	3	0	2	0	0	8	0	3	5 1	0	0	0	0	0	9	2	3	0	0	0	0	0	4	4	0
										0	0	0	0	0	9	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
47	0	2	4	0	0	9	7	2	5 1	0	0	5	0	2	9	9	6	0	0	0	0	0	6	8	0
										0	0	4	0	0	9	6	5	0	0	0	0	0	0	3	0
48	0	2	3	2	2	9	9	4	5 1	0	0	7	0	9	9	9	6	0	0	0	0	0	8	8	2
										0	0	4	0	8	9	9	5	0	0	0	0	0	2	0	0
49	0	0	0	0	0	9	9	3	5 1	0	0	5	0	5	9	9	7	0	0	0	0	0	7	9	0
										0	0	5	0	0	9	9	6	0	0	0	0	0	0	2	0
50	0	4	0	5	0	9	7	6	5 1	0	0	0	0	2	9	7	5	0	0	0	0	3	4	6	0
										—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	2	0
51	0	0	0	0	0	0	0	0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										0	0	5	0	0	9	9	4	0	0	0	0	0	0	0	0
52	0	0	0	0	0	2	4	0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										3	0	8	4	6	9	9	6	0	0	0	0	0	2	6	2
53	0	0	0	3	2	9	3	3	5 1	4	5	9	0	5	9	8	6	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	2	0	0	9	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0
54	0	8	6	3	4	9	9	5	5 1	4	5	9	5	6	9	9	6	0	0	0	0	0	7	9	0
										0	0	7	0	4	9	9	5	0	0	0	0	0	2	3	0
55	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	0	0	8	3	2	9	9	4	0	0	0	0	0	3	7	0
										0	0	6	0	0	9	9	4	0	0	0	0	0	0	2	0
56	0	2	3	4	3	9	9	5	5 1	0	3	8	0	3	9	9	5	0	0	0	0	0	3	7	0
										0	0	8	0	0	9	9	4	0	0	0	0	0	0	2	0
57	0	2	5	5	9	9	9	4	5 1	4	5	9	6	8	9	9	8	0	0	3	3	2	8	8	3
										3	3	9	6	8	9	9	7	0	0	2	2	0	6	8	2
58	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	0	0	8	3	4	9	9	5	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	3	0	0	7	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
59	0	4	6	2	5	5	9	5	5 1	5	6	9	6	8	9	9	8	0	0	3	3	4	7	6	0
										3	5	8	5	8	9	9	8	0	0	0	0	0	6	5	0
60	0	0	4	0	3	7	0	4	5 1	2	3	8	6	8	9	9	7	0	0	0	0	0	7	8	0
										1	2	8	6	6	9	9	5	0	0	0	0	0	4	4	0

Związek z przy- kładu nr	Nawilżanie gleby 10 kg/ha								Daw- ka kg/ha	Spryskiwanie liści								Test przedwschodowy							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
61	0	0	4	2	3	5	3	2	5 1	3	4	8	6	7	9	9	7	0	0	0	0	0	7	8	0
										2	2	7	4	6	9	9	7	0	0	0	0	0	3	3	0
62	0	0	0	0	0	3	7	3	5 1	5	6	9	7	9	9	9	9	0	0	0	0	3	8	9	3
										2	4	8	7	8	9	9	7	0	0	0	0	0	6	7	0
63	0	0	0	0	0	0	3	0	5 1	2	3	9	6	8	9	9	8	0	0	0	0	2	8	8	0
										0	0	7	6	8	8	9	7	0	0	0	0	0	4	7	0
64	0	0	0	4	4	4	9	0	5 1	3	2	9	6	9	9	9	5	0	0	0	0	3	6	7	3
										2	0	8	5	8	9	9	3	0	0	0	0	0	4	5	0
65	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	2	0	8	4	7	9	9	4	0	0	0	0	2	5	5	0
										2	0	8	4	4	8	7	4	0	0	0	0	0	3	2	0
32+64	0	0	0	0	3	9	6	0	5 1	4	2	9	7	9	9	9	7	0	0	0	0	0	7	8	0
										2	0	8	5	8	9	9	6	0	0	0	0	0	5	7	0
66+67	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	2	0	8	6	7	8	9	4	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	7	3	2	7	7	2	0	0	0	0	0	0	0	0
68+69	0	0	0	0	0	5	2	0	5	3	2	8	6	8	9	9	5	0	0	0	0	0	8	8	0
70+71	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	3	0	8	5	7	9	9	3	0	0	0	0	0	4	4	0
										2	0	7	3	4	7	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0
72+73	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	3	0	8	4	5	9	9	4	0	0	0	0	0	5	6	0
										1	0	7	0	4	8	6	0	0	0	0	0	0	2	2	0
74+75	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	3	0	8	4	8	9	9	4	0	0	0	0	0	5	5	0
										2	0	7	0	4	8	8	1	0	0	0	0	0	2	1	0
76+77	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	5	0	8	6	5	9	9	3	0	0	0	0	0	3	0	0
										0	0	7	2	2	6	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0
78+79	0	0	4	3	0	3	8	3	5 1	4	8	9	7	8	9	9	7	0	0	0	0	0	8	8	0
										3	3	8	7	8	9	9	7	0	0	0	0	0	5	8	0
80	5	5	4	7	7	8	8	7	5 1	2	3	7	6	7	9	9	7	0	0	0	0	0	5	5	0
										2	2	7	2	5	8	9	6	0	0	0	0	0	0	2	0
81+82	0	0	0	0	0	0	0	0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										0	0	5	0	5	8	7	3	0	0	0	0	0	3	5	0
83+84	0	0	0	0	0	0	0	0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										0	0	0	0	5	8	7	2	0	0	0	0	0	0	0	0
85+86	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	0	0	7	3	6	9	9	3	0	0	0	0	0	4	0	0
										0	0	0	0	3	7	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
87+88	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	0	0	7	3	8	9	9	4	0	0	4	2	0	7	9	5
										0	0	3	0	3	9	8	2	0	0	0	0	0	3	0	0
89+90	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	4	2	8	5	9	9	9	8	0	0	0	0	0	8	9	2
										4	2	7	5	9	9	9	5	0	0	0	0	0	2	2	2
91	0	0	0	0	0	0	0	0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										0	0	0	0	3	8	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
92	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	3	0	8	2	4	8	8	7	0	0	0	0	0	0	0	0
										2	0	7	2	0	7	8	6	0	0	0	0	0	0	0	0
93	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	2	3	8	6	7	9	9	5	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	4	2	3	5	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0
94	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	0	0	7	0	5	9	9	5	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	0	0	2	5	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0
95	2	1	0	0	1	0	9	0	5 1	4	2	7	2	8	9	9	7	0	0	0	0	0	0	0	0
										2	0	3	0	6	9	9	4	0	0	0	0	0	0	0	0
96	0	0	2	5	0	4	5	0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
										0	3	0	6	3	7	6	4	0	3	5	3	2	3	4	2

Przykład XCVIII, Aktywność grzybobójcza.

(a) Aktywność wobec pleśni na winorośli
(*Plasmopara viticola*, Pva.)

Jest to test na bezpośrednią aktywność anty-sporulacyjną, w którym stosuje się technikę opryskiwania liści. Dolną powierzchnię liści winorośli zakażono spryskując wodną zawiesiną zawierającą 10^5 zoosporangium/ml na 2 dni przed traktowaniem badanym związkami. Zakażone rośliny trzymano przez 24 godziny w pomieszczeniu o wysokiej wilgotności, następnie przez 24 godziny w szklarni w temperaturze i wilgotności pokojowej. Następnie rośliny wysuszono, oderwano skażone liście i dolne ich powierzchnie opryskano roztworem substancji czynnej w rozpuszczalniku woda/acetone 1:1 zawierającym 0,42% Tritonu-X-155 (eteru alkilofenolopoliglikoloeteru). Opryskiwano za pomocą opryskiwacza śladowego, który dostarczał 620 l/ha, przy czym stężenie substancji czynnej było takie, aby uzyskać naniesienie w ilości 1 kg/ha. Po wysuszeniu ogonki opryskanych liści zanurzono w wodzie, po czym umieszczono w warunkach wysokiej wilgotności na dalsze 96 godzin inkubacji, po czym dokonano oceny. Przy ocenie porównywano stopień pokrycia powierzchni liścia zarodnikami z powierzchni liści kontrolnych.

(b) Aktywność wobec pleśni na winorośli
(*Plasmopara viticola*, Pvt.)

Jest to test, w którym stosując technikę opryskiwania liści, mierzy się translaminarne działanie zabezpieczające. Substancją czynną w ilości 1 kg/ha opryskano górną część liści stosując opryskiwacz śladowy. Po 6 godzinach od potraktowania badanym związkiem zakażono dolną część liści opryskując wodną zawiesiną zawierającą 10^5 zoosporangium/ml. Zakażone rośliny utrzymywano przez 24 godziny w pomieszczeniu o wysokiej wilgotności, 4 dni w szklarni w temperaturze i wilgotności pokojowej, po czym przez dalsze 24 godziny znów w warunkach wysokiej wilgotności. Oceny dokonano określając procent powierzchni liścia pokrytej zarodnikami w porównaniu z liśćmi kontrolnymi.

(c) Aktywność wobec pleśni jęczmienia
(*Erysiphe graminis*, Eg.)

W teście tym określa się bezpośrednią aktywność antysporulacyjną związków stosując opryskiwanie liści. Dla każdego związku hodowano około 40 siewek jęczmienia do etapu 1-liściowego stadium wzrostu, w plastikowych doniczkach na sterylnym kompoście doniczkowym. Inokulację przeprowadzono przez opylenie liści konidiami *Erysiphe graminis*, spp. *hordei*. Po 24 godzinach od inokulacji siewki opryskano roztworem związku w mieszaninie 50% acetonu, 0,04% środka powierzchniowo czynnego i wody stosując opryskiwacz śladowy jak w p. a). Nanoszona ilość odpowiadała 1 kg substancji czynnej/ha. Pierwszą ocenę skażenia przeprowadzono w 5 dni po potraktowaniu i porównano ogólny poziom sporulacji na roślinach traktowanych z roślinami kontrolnymi.

(d) Aktywność wobec pleśni na jabłoniach
(*Podsphaera leucotrica*, Pl.)

Jest to test na bezpośrednią aktywność antysporulacyjną, w którym stosuje się technikę opryskiwania liści. Na 2 dni przed potraktowaniem badanym związkiem górną powierzchnię liści sadzonek jabłoni zakażono opryskując wodną zawiesiną zawierającą 10^5 konidiów/ml. Zakażone

rośliny od razu, jeszcze przed potraktowaniem, wysuszono i umieszczono w szklarni w temperaturze i wilgotności pokojowej. Rośliny opryskano substancją czynną w ilości 1 kg/ha za pomocą opryskiwacza śladowego. Po wysuszeniu rośliny ponownie umieszczono w pomieszczeniu o temperaturze i wilgotności pokojowej i przetrzymywano je przez 9 dni, po czym dokonano oceny porównując procent powierzchni liścia pokrytej przez sporulację z roślinami kontrolnymi.

(e) Aktywność wobec pleśni jęczmienia
(*Erysiphe graminis*, Egs)

W teście tym określa się systemiczną aktywność zabezpieczającą związków, stosując technikę nawilżania gleby. Każdym związkiem nawilżano glebę w ilości odpowiadającej 10 kg/ha. Około 25 nasion jęczmienia Golden Promise umieszczono na powierzchni potraktowanej ziemi i przykryto warstwą około 1 cm ziemi nietraktowanej. Po około 7 dniach, gdy nasiona wykiełkowały, na rośliny napylono spory grzybów. Po 5 dniach poziom sporulacji porównano z roślinami kontrolnymi.

(f) Aktywność wobec rdzy na fasoli
(*Uromyces fabae*, Uf)

W teście tym określa się translaminarną aktywność antysporulacyjną stosując technikę opryskiwania liści. Dla każdego związku siewki fasoli z dwiema parami liści zakażono wodną zawiesiną zawierającą 10^4 sporów/ml. Po 24 godzinach rośliny opryskano badanym związkiem w ilości odpowiadającej 1 kg/ha. Oceny dokonano po 12 dniach porównując względną gęstość brodawek sporulacyjnych z roślinami kontrolnymi.

Stopień zlikwidowania choroby osiągnięty w tych testach przedstawiono w tablicy 4, wyrażając go wielkością 1 lub 2 umieszczoną w nawiasach po symbolu określającym test; zlikwidowanie choroby w więcej niż 80% oznaczono jako 2, natomiast w zakresie między 50 i 80% — jako 1.

Tablica 4

Związek z przykładu nr	Testy, w których stopień likwidacji choroby jest większy niż 50%
1	2
23	Pva (1)
25	Pva (1)
26	Uf (1)
27	Pva (2)
32	Eg (2); Pl (1)
33	Uf (1)
34	Pva (1); Eg (1)
35	Pva (2); Eg (1)
37	Pva (1)

1	2
38	Egs (1); Uf (1)
39	Uf (1)
40	Pva (1); Pvt (2); Egs (2)
41	Pva (2); Pvt (2); Eg (1)
42	Pva (1); Egs (1)
43	Pva (1); Uf (1)
45	Pva (1); Eg (2); Uf (1)
47	Uf (1)
49	Uf (1)
50	Uf (1)
51	Pva (1); Pvt (1); Uf (1)
52	Pva (1); Pvt (1)
56	Pva (1)
57	Pva (1)
59	Pvt (1); Eg (1); Pl (1)
	Egs (2)
60	Uf (1)
61	Uf (1)
62	Pvt (1); Eg (1)
63	Pvt (1); Eg (1); Uf (1)
68+69	Eg (1)
78+79	Pvt (1); Eg (1)
80	Uf (1)
81+82	Uf (1)
91	Uf (1)
93	Pva (1)
95	Pvt (1)

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy i/lub grzybobójczy, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jeden nośnik oraz substancję czynną stanowiącą nowy związek o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza atom wodoru lub alkil zawierający 1 do 4 atomów węgla, R^2 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksy, Ar oznacza ewentualnie podstawioną grupę fenyłową lub ewentualnie podstawioną pierścień heteroaromatyczny zawierający 1 lub 2 atomy tlenu, siarki i/lub azotu, każdy z podstawników X i Y niezależnie oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową, chlorowcoalkilową lub alkoksy, a jedna z grup A i B oznacza grupę $-CO-$, $CR^3(OR^4)-$ lub $-CR^3(SR^6)-$, w której R^3 ozna-

cza atom wodoru lub grupę alkilową, a R^4 oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową lub cykloalkilową, ewentualnie podstawioną grupę fenyłową lub benzylową lub grupę acylową pochodzącą od kwasu karboksylowego, karbamino-
5 wego, sulfonowego lub fosforowego; $-C(OR^5//OR^6)-$, $-C(OR^5//SR^6)-$ lub $-C(SR^5//SR^6)-$, w której każde z R^5 i R^6 niezależnie oznacza grupę alkilową lub razem oznaczają grupę alkilenową; $-CH(CH_2-$
10 $-COOR^7)-$, w której R^7 oznacza grupę alkilową; lub $-CNR^8)-$ w której R^8 oznacza grupę OR^4 lub HNR^4 , a pozostała z grup A i B oznacza grupę $-CR^9R^{11}-$ $-CR^{10}R^{12}$, w której każde z R^9 , R^{10} , R^{11} i R^{12} nie-
15 zależnie oznacza atom wodoru lub grupę alkilową lub R^{11} i R^{12} razem oznaczają wiązanie węgiel-
-węgiel, grupę $-CH_2-$ lub atom tlenu.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę metylową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane
20 znaczenie.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R^2 oznacza grupę metylową a pozostałe podstawniki mają wyżej podane
25 znaczenie.

4. Środek według zastrz. 1 lub 2 lub 3, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera
30 związek o ogólnym wzorze 1, w którym Ar oznacza niepodstawiony pierścień pirydynowy lub grupę fenyłową, podstawioną jednym lub więcej podstawnikami wybranymi spośród atomów chlorowców i grup alkilowych, alkoksylowych i chlorowcoalkilowych a pozostałe podstawniki mają
35 wyżej podane znaczenie.

5. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym obydwa podstawniki X i Y
40 oznaczają atom wodoru a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

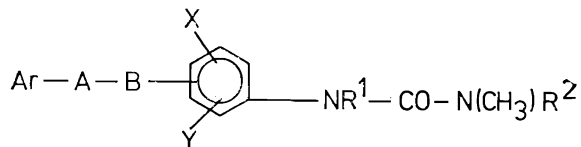
6. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym jedna z grup A i B ozna-
45 cza grupę $-CO-$, $-CR^3(OR^4)-$, $-C(OR^5//OR^6)-$ lub $-C(SR^5//SR^6)-$ a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

7. Środek według zastrz. 6, **znamienny tym**, że
50 jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R^3 oznacza atom wodoru, R^4 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, alkilokarbonyłową lub metylosulfonyłową, a każde z R^5 i R^6 niezależnie oznacza grupę alkilową lub
55 R^5 i R^6 razem oznaczają grupę dimetylenową lub trimetylenową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

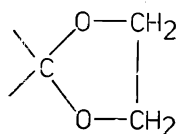
8. Środek według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym jedna z grup A i B oznacza grupę $-CH(OH)-$, $-CH(OCH_3)-$ lub grupę o wzorze 2, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane zna-
60 czenie.

9. Środek według zastrz. 1 lub 2 lub 7 lub 8, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera
65

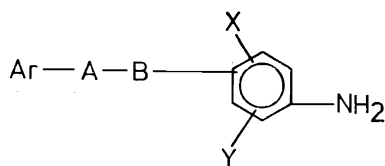
związek o ogólnym wzorze 1, w którym jedna z grup A i B oznacza grupę $-\text{CH}=\text{CH}-$ lub $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.



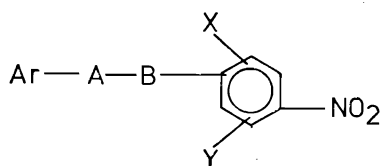
WZÓR 1



WZÓR 2



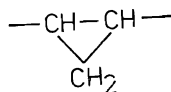
WZÓR 3



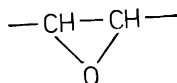
WZÓR 4



WZÓR 10



WZÓR 11

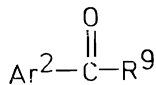


WZÓR 12

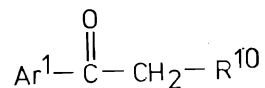


WZÓR 13

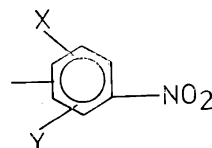
10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej dwa nośniki, z których co najmniej jeden jest środkiem powierzchniowo czynnym.



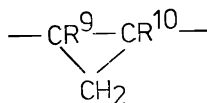
WZÓR 5



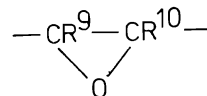
WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 9