



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.07.71 (P. 149 591)

Pierwszeństwo: _____

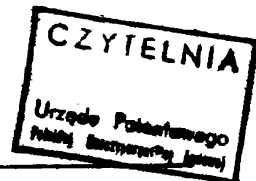
Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

, Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP A01n 9/20

Int. Cl².

A01N 9/20



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zawierający jako substancję czynną związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę węglowodorową ewentualnie podstawioną, a W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z, Z¹ oznaczają atom wodoru lub chlorowca lub grupę cyjanową, azydową, nitrową lub chlorowcoalkilową, lub grupę węglowodorooksylową, węglowodorotiolową, aminową, acyloksylową, lub węglowodorosulfonową, ewentualnie podstawione, lub grupę karboksylową lub kwasową zawierającą siarkę, przy czym grupy kwasowe mogą występować w postaci soli, w postaci estrowej lub amidowej, oraz we wzorze - nie więcej niż 3 symbole W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z lub Z¹ oznaczają atom wodoru. Związki o wzorze 1 mogą występować w postaci N-tlenków, soli z metalem lub soli aminowej.

Znane są z brytyjskiego opisu patentowego nr 3285925 chlorowcowane pochodne pirydylaminowe wykazujące pewne właściwości szkodnikobójcze. Na przykład kwas 4-amino-3,5,6-trójkloropikolinowy posiada właściwości chwastobójcze. Pochodne pirydynowe według wynalazku wyraźnie odróżniają się od związków dotychczas stosowanych w tej dziedzinie przez występowanie w cząsteczce dwóch podstawionych pierścieni pirydynowych, przyłączonych do azotu grupy aminowej. Związki te wykazują aktywność biologiczną w szerokim zakresie, zwłaszcza owadobójczą, roztoczobójczą, grzybobójczą, bakteriobójczą, glonobójczą i chwastobójczą.

2

Z grupy związków o wzorze 1 korzystnymi są związki przedstawione ogólnym wzorem 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Bardziej korzystnymi są związki o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z i Z¹ oznaczają atom wodoru lub chlorowca lub grupę cyjanową, azydową, nitrową, chlorowcoalkilową, alkoksylową, aralkoksylową, aryloksylową, alkoksylalkoksylową, alkilotiolową, arylotiolową, alkiloaminową, alkanosulfonową, karboksylową, estrową lub amidową kwasu karboksylowego, pod warunkiem, że nie więcej niż 3 symbole W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z lub Z¹ oznaczają atom wodoru, ewentualnie w postaci N-tlenków.

Do najbardziej korzystnych należą związki o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z i Z¹ oznaczają atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu lub grupę cyjanową, nitrową, azydową, trójfluorometylową lub alkoksylową o nie więcej niż 8 atomach węgla, benzyloksylową, fenoksylową, etoksyetoksylową, metylotiolową, fenylotiolową, metyloaminową, etyloaminową, dwumetyloaminową, metanosulfonową, grupę karboksylową, estrową kwasu karboksylowego i alkoholu metylowego, lub grupę amidową kwasu karboksylowego, pod warunkiem, że nie więcej niż 3 symbole W, W¹, X, X¹, Y, Y¹,

Z lub Z¹ oznaczają atom wodoru, ewentualnie w postaci N-tlenków.

Bardzo aktywna jest grupa związków o wzorze 1 przedstawionych wzorem 2, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z i Z¹ oznaczają grupy alkoksylową, cyjanową, nitrową, chlorowcoalkilową lub atom wodoru, chloru lub fluoru, pod warunkiem, że co najmniej jeden z symboli W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z lub Z¹ oznacza grupę alkoksylową, cyjanową, nitrową lub chlorowcoalkilową i co najmniej cztery z pozostałych symboli oznaczają atom chloru lub fluoru.

Szczególnie wartościowymi są związki zawierające atomy chlorowca i podstawniki będące donorem elektronu, o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę węglowodorową, ewentualnie podstawioną a W, W¹, X, X¹, Z i Z¹ oznaczają atom wodoru lub chlorowca lub grupę będącą donorem elektronu pod warunkiem, że co najmniej jeden z symboli W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z lub Z¹ oznacza grupę będącą donorem elektronu i co najmniej cztery z pozostałych symboli oznaczają atomy chlorowca.

Określenie „grupa będąca donorem elektronu” oznacza takie grupy jak węglowodorooksylowa, węglowodorotiolowa oraz aminowa, ewentualnie podstawione.

Wyjątkowo korzystnymi z grupy związków o wzorze 1 są związki określone wzorem 3, w którym jeden z symboli W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z lub Z¹ oznacza grupę metoksylową a pozostałe symbole oznaczają atom fluoru lub chloru.

Związki szkodnikobójcze, o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie wymieniono w tablicy I i podano ich właściwości fizyczne.

Tablica I

Związek nr	Wzór strukturalny	Właściwości fizyczne
1	wzór 4	temperatura topnienia 125—127°C
2	wzór 5	temperatura topnienia 124,5—126,1°C
3	wzór 6	temperatura topnienia 103,5—105,6°C
4	wzór 7	temperatura topnienia 70,0—73,5°C
5	wzór 8	temperatura topnienia 66,2—68,2°C
6	wzór 9	temperatura topnienia 75,9—77,1°C
7	wzór 10	temperatura topnienia 77,7—78,8°C
8	wzór 11	temperatura topnienia 209,7—210,9°C

ciąg dalszy tablicy I

Związek nr	Wzór strukturalny	Właściwości fizyczne
9	wzór 12	temperatura topnienia 165,4—167,0°C
10	wzór 13	temperatura topnienia 170°C/0,35 mm Hg
11	wzór 14	temperatura topnienia 153,2—155,1°C
12	wzór 15	temperatura topnienia 88,9—90,4°C
13	wzór 16	temperatura topnienia 197°C
14	wzór 17	temperatura topnienia 95,5—97,2°C
15	wzór 18	temperatura topnienia 95,1—96,2°C
16	wzór 19	temperatura topnienia 114,2—116,5°C
17	wzór 20	temperatura topnienia 175°C
18	wzór 21	temperatura topnienia 210—211°C
19	wzór 22	temperatura topnienia 165°C
20	wzór 23	temperatura topnienia 155°C
21	wzór 24	temperatura topnienia 146°C
22	wzór 25	temperatura topnienia 157—159°C
23	wzór 26	temperatura topnienia 195—196°C
24	wzór 27	temperatura topnienia 151—152°C
25	wzór 28	temperatura topnienia 152—153°C
26	wzór 29	temperatura topnienia 136—137°C
27	wzór 30	temperatura topnienia 191—192°C
28	wzór 31	temperatura topnienia 162—163°C
29	wzór 32	temperatura topnienia 138—139°C
31	wzór 33	temperatura topnienia 164,7—165,6°C

Związek nr	Wzór strukturalny	Właściwości fizyczne
32	wzór 34	temperatura topnienia 199,6—200,9°C
33	wzór 35	temperatura topnienia 131—130°C
34	wzór 36	temperatura topnienia 123—124,3°C
35	wzór 37	temperatura topnienia 151°C
36	wzór 38	temperatura topnienia 260°C
37	wzór 39	temperatura topnienia 75,2°C
38	wzór 40	temperatura topnienia 183°C
39	wzór 41	temperatura topnienia 111,3—111,7°C
40	wzór 42	temperatura topnienia 105,6—106,2°C
41	wzór 43	temperatura topnienia 178,2—180,2°C
42	wzór 44	temperatura topnienia 123°C
43	wzór 45	temperatura topnienia 153°C
44	wzór 46	temperatura topnienia 106°C
45	wzór 47	temperatura topnienia 152°C
46	wzór 48	temperatura topnienia 110,0—110,9°C
47	wzór 49	temperatura topnienia 203°C
48	wzór 50	temperatura topnienia 164—166°C
49	wzór 51	temperatura topnienia 77,5—79,5°C
50	wzór 52	temperatura topnienia 210—211°C (rozkład)
51	wzór 53	temperatura topnienia 180—183°C
52	wzór 54	temperatura topnienia 166—167°C
53	wzór 55	temperatura topnienia 204—205°C

Związek nr	Wzór strukturalny	Właściwości fizyczne
54	wzór 56	temperatura topnienia 204—205°C
55	wzór 57	temperatura topnienia powyżej 330°C
56	wzór 58	temperatura topnienia 123—127°C
57	wzór 59	temperatura topnienia 147,9—149,0°C
58	wzór 60	temperatura topnienia 151,4—152,6°C
59	wzór 61	temperatura topnienia 111,1—112,3°C
60	wzór 62	temperatura topnienia 144,8—145,7°C
61	wzór 63	temperatura topnienia 130,1—130,5°C
62	wzór 64	temperatura topnienia 296—299°C
63	wzór 65	temperatura topnienia 111—116°C

Zaznacza się, że wzór strukturalny każdego ze związków podanych w tablicy I, z wyjątkiem związku oznaczonego nr 13, określa tylko jedną z możliwych postaci tautomerycznych wymienionego związku. Tak więc związek przedstawiony ogólnym wzorem 3 może występować również w innych postaciach tautomerycznych, określonych np. wzorem 66, 67 i 68, przy czym w zależności od rodzaju podstawników, możliwości odmian tautomerycznych może ulegać zmianie i oczywiście, w zakres wynalazku wchodzi wszystkie odmiany tautomeryczne wymienionych związków.

Niektóre ze związków wchodzących w zakres wynalazku zawierające podstawnik azydowy mogą stanowić tetrazolopirydyny. Przykładem takiego związku jest związek nr 22 z tablicy I, który może stanowić izomer o wzorze 69 lub jego odmianę tautomeryczną. Tak więc wynalazek obejmuje swym zakresem każdą postać izomeryczną i tautomeryczną związku wymienionego w tablicy I.

Szczególnie aktywnym związkiem szkodnikobójczym jest 3,3', 5,5'-czterochloro-2,2',6-trójfłuro-6'-metoksy-4,4'-dwupirymidylamina, oznaczona nr 1 w tablicy I.

Cechą charakterystyczną i nieoczekiwaną jest właściwość rozpuszczalności soli związków według wynalazku, czego przykładem są związki oznaczone w tablicy I nr nr 55, 56, 62 i 63. Związki te wykazują większą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach mniej polarnych. Związki nr nr 55 i 62 są nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w eta-

nolu i acetonie, natomiast związki nr nr 56 i 61 są nierozpuszczalne w wodzie i etanolu, a rozpuszczają się tylko w acetonie.

Związki czynne środka według wynalazku można dogodnie wytwarzać w ten sposób, że związek o wzorze 70, poddaje się działaniu zasady, a następnie reakcji ze związkiem o wzorze 71, w których to wzorach W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z i Z¹ mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca, przy czym jako zasadę korzystnie stosuje się wodorek sodu. Proces prowadzi się w środowisku rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika, np. w dwumetyloformamidzie.

Wiele spośród reagentów stosowanych w sposobie według wynalazku jest nowych, nie opisanych jeszcze w literaturze.

Z grupy tej związki o ogólnym wzorze 72, w którym Hal oznacza atom fluoru lub chloru, a R¹ oznacza grupę węglowodorkową, węglowodoro-
rotiolową lub aminową, ewentualnie podstawione, wytwarza się w ten sposób, że odpowiednią czterochlorowcopirydyloaminę poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze R¹H, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w obecności zasady.

Do wytwarzania niektórych związków aktywnych według wynalazku jest szczególnie odpowiedni związek o wzorze 73. Reagent ten można otrzymać przez poddanie reakcji związku o wzorze 74 z metanolanem sodu w roztworze metanolu.

Związki o właściwościach szkodnikobójczych wymienione w tablicy I są bardzo toksyczne w stosunku do różnych owadów i innych bezkręgowych szkodników, a zwłaszcza takich szkodników, jak: *Tetranychus telarius* (przędziorek chmielowiec), *Plutella maculipennis* (tanioś krzyżowiaczek), *Aphis fabae* (mszyca trzmielinowo-burakowa), *Pieris brassicae* (bielinek kapustnik), *Blatella germanica* (karaluch), *Megoura viciae* (mszyca wykowa), *Phaedon cochleariae* (żuczka warzuchówka), *Musca domestica* (much domowa), *Aedes Aegypti* (komar), *Agriolimax reticulatus* (pomrowik polny), *Meloidogyne incognita* (mątwiki korzeniowe), *Calandra granaria* (wołek zbożowy), *Boophilus* spp (kleszcz bydlęcy).

Środki szkodnikobójcze zawierające powyższe związki jako substancję czynną są skuteczne do zwalczania w szerokim zakresie chorób liści roślin i zebranych plonów, wywołanych przez grzyby i bakterie, a zwłaszcza chorób takich jak: *Sphaerotheca fuliginea* (mączniak właściwy ogórków), *Puccinia recondita* (rdza pomidorów), *Botrytis cinerea* (szara pleśń bobu), *Phytophthora infestans* (zaraza ziemniaczana na bobie), *Podosphaera leucotricha* (mączniak jabłoni), *Uncinula necator* (mączniak właściwy winorośli), *Piricularia oryzae* (grzybica ryżu), *Plasmopara viticola* (mączniak rzekomy winorośli), *Venturia inaequalis* (parch jabłoniowy), *Botrytis tulipae* (szara pleśń cebulek tulipanów), *Nigrospora sphaerica* (nigrosporoza bananów), *Phomopsis citri* (plamistość owoców cytrusowych), *Alternaria citri* (alternarioza owoców cytrusowych), *Phytophthora citrophthora* (zaraza — strzępka owoców cytrusowych), *Penicillium digitatum* (zielona pleśń owoców cytrusowych), *Gloeosporium musarum*

(antraknoza bananów), *Fusarium caeruleum* (sucha zgnilizna kłąbów ziemniaczanych), *Botrydipeodia theobromae* (piknosporoza bananów), *Ceratocystis paradoxa* (sinienie ziemniaków), *Phoma exigua* (sucha zgnilizna ananasów), *Phytophthora parasitica* (szara pleśń owoców cytrusowych), *Xanthomonas oryzae* (bakterioza ryżu), *Xanthomonas malvacearum* (bakteryjne wędnięcie bawełny), *Erwinia amylovora* (zaraza ognista gruszek i jabłek), *Erwinia carotovora* (mokra zgnilizna jarzyn), *Pseudomonas phaseolicola* (bakterioza obwódkowa fasoli), *Pseudomonas syringae* (bakterioza pestkowców), *Pseudomonas mors-prunorum* (bakteryjny rak pestkowców), *Corynebacterium michiganense* (bakteryjny rak ziemniaków), *Stromyces scabies* (parch zwykły ziemniaka), *Agrobacterium tumefaciens* (guzowatość korzeni drzew i roślin zielonych).

Środki szkodnikobójcze według wynalazku wykazują również w szerokim zakresie właściwości chwastobójcze oraz mają także właściwości algicydów.

Środki szkodnikobójcze według wynalazku mogą być stosowane w różny sposób, np. przez traktowanie nimi samych szkodników jak również miejsca opianowanego przez szkodniki, a także żywicieli szkodników. Mogą być również stosowane profilaktycznie w celu zmniejszenia szkód wywołanych przez szkodniki w miejscach zagrożonych zakażeniem lub zarobaczeniem. W tym celu środkiem według wynalazku traktuje się rośliny, nasiona, bulwiaste łodygi podziemne, cebulki, bulwy, kłącze lub inne narażone części roślin, a także bezpośrednio środowisko wegetacji roślin.

Środki szkodnikobójcze według wynalazku można stosować zarówno w rolnictwie jak i ogrodnictwie, przy czym dobór związku aktywnego w środku szkodnikobójczym oraz sposób jego stosowania do zwalczania szkodników lub w celach prewencyjnych zależy od rodzaju schorzenia roślin i innych warunków związanych z ich chorobą.

Środki szkodnikobójcze, zawierające związki według wynalazku jako substancje czynne, stosuje się w postaci pyłu lub granulek, w których składnik aktywny jest zmieszany ze stałym rozcieńczalnikiem lub innym nośnikiem, takim jak kaolinit, montmorylonit, attapulgit, talk, pumeks, krzemionka, węglan wapnia, gips, sproszkowana magnezja, ziemia foluszowa, ziemia okrzemkowa i inne oraz mogą również zawierać środki zwilżające w celu ułatwienia zdyspergowania proszku lub granulek w cieczy, a także różne wypełniacze, środki dyspergujące i inne podobne składniki.

Środki do zaprawiania ziarna mogą zawierać środki zwiększające przyczepność, np. olej mineralny.

Środki szkodnikobójcze mogą być stosowane również w postaci cieczy do nawilżania przez zanurzanie lub do rozpryskiwania, zazwyczaj w postaci zawiesiny wodnej lub emulsji, zawierających substancję czynną w obecności jednego lub kilku środków zwilżających, środków dyspergujących, emulgatorów lub środków rozpraszających.

Odpowiednimi środkami zwilżającymi, dyspergującymi i emulgującymi są związki typu kationo-

wego, anionowego lub niejonowego. Odpowiednimi środkami typu kationowego są np. czwartorzędowe związki amoniowe, jak bromek cetylotrójmetylamoniowy. Odpowiednimi środkami typu anionowego są np. mydła, sole alifatycznych monoestrów kwasu siarkowego, jak siarczan sodowo-laurylowy, sole aromatycznych związków sulfonowych np. dodecylfenylosulfonian sodowy lub lignosulfonian sodowy, wapniowy lub amonowy, butylonaftylosulfonian oraz mieszanina soli sodowej kwasów dwuizopropyl- i trójizopropylonaftylosulfonowych.

Odpowiednimi środkami zwilżającymi, dyspergującymi i emulgującymi typu niejonowego są np. produkty kondensacji tlenu etylenu z alkoholami alifatycznymi, takimi jak alkohol oleinowy lub alkohol cetylowy albo z alkilofenolami, takimi jak oktylofenol, nonylofenol i oktylokrezol, a także częściowo zestryfikowane kwasy tłuszczowe o długim łańcuchu bezwodnikiem heksytolu, produkty kondensacji tych niepełnych estrów z tlenkiem etylenu oraz lecytyny lub kopolimery blokowe tlenu etylenu i tlenu propylenu.

Odpowiednimi środkami rozpraszającymi są np. bentonit, wyprażona krzemionka, hydrofilowe koloidy takie jak poliwinylpiperolidon lub karboksymetyloceluloza sodowa oraz naturalne żywice roślinne, jak guma arabska i guma tragakantowa.

Wodne zawiesiny lub emulsje można wytwarzać przez rozpuszczenie jednego lub kilku aktywnych składników w organicznym rozpuszczalniku, który może zawierać jeden lub kilka środków zwilżających, dyspergujących lub emulgujących i wprowadzenie otrzymanego roztworu do wody, która także może zawierać jeden lub kilka środków zwilżających, dyspergujących lub emulgujących. Jako rozpuszczalnik stosuje się np. chlorek etylenu, alkohol izopropylowy, glikol propylenowy, alkohol dwuacetonowy, toluen, naftę, metylonaftalen, ksylene i trójchloroetylen.

Ze związków według wynalazku można wytwarzać środki szkodnikobójcze w kapsułkach lub w mikrokapsułkach zawierających sam aktywny związek lub mieszaninę zawierającą aktywny związek stosując znany sposób kapsułkowania i mikrokapsułkowania.

Środki szkodnikobójcze stosowane przez spryskiwanie można wytwarzać w postaci aerozoli utrzymywanych w odpowiednim zbiorniku pod ciśnieniem substancji rozpryskującej, np. fluorotrójchlorometanu lub dwuchlorodwufluorometanu. Przez użycie odpowiednich dodatków, np. poprawiających zdolność rozprzeczania, przyczepność i odporność na splukanie deszczem, można środki szkodnikobójcze lepiej przystosować do różnych celów.

Środki szkodnikobójcze mogą być również wytwarzane w mieszaninie z nawozami sztucznymi. W tym celu nawozy sztuczne w postaci granulek, np. zawierające azot lub fosfor pokrywa się substancją czynną według wynalazku, ewentualnie do środków szkodnikobójczych zawierających związki aktywne według wynalazku dodaje się odpowiednie składniki zazwyczaj stosowane jako sztuczne nawozy.

Środki szkodnikobójcze stosowane w postaci wodnych zawiesin lub emulsji dogodnie wytwarza się w postaci koncentratów o dużej zawartości substancji czynnej do rozcieńczania wodą bezpośrednio przed użyciem.

Koncentraty powinny być trwałe podczas długiego okresu magazynowania i zdolne po rozcieńczeniu wodą do tworzenia jednorodnej, trwałej zawiesiny i odpowiedniej do stosowania w znanych urządzeniach do spryskiwania.

Koncentraty na ogół wytwarza się o stężeniu 10–85% wagowych substancji czynnej, korzystnie 25–60% wagowych. Zależnie od celu przeznaczenia, rozcieńczone wodne preparaty mogą zawierać różną ilość substancji czynnej, zazwyczaj 0,001–1,0% wagowych.

Pestycydy według wynalazku mogą zawierać dodatkowo również związki wykazujące czynność biologiczną.

Wynalazek objaśniają, nie ograniczając jego zakresu, niżej podane przykłady, przy czym znaczenie stosowanych w przykładach zastrzeżonych nazw produktów pomocniczych wchodzących w skład wytworzonych środków szkodnikobójczych, bliżej określono w niżej podanym wykazie.

LUBROL L — produkt kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu w stosunku molowym 1:13.

AROMASOL H — mieszanina alkilobenzenów w rozpuszczalniku.

DISPERSOL T — mieszanina siarczanu sodu i produktu kondensacji aldehydu mrówkowego z solą sodową kwasu naftalenosulfonowego.

LUBROL APN S — produkt kondensacji nonylofenolu z tlenkiem naftalenu, w stosunku molowym 1:5,5.

CELLOFAS B 600 — zagęstnik zawierający karboksymetylocelulozę sodową.

LISSAPOL NX — produkt kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu, w stosunku molowym 1:8.

COULAC — stężona pulpa siarczynowa, stosowana jako środek wiążący.

W przykładach I–VIII zilustrowano wytwarzanie półproduktów (związków o wzorach 70–79), zaś w przykładach IX–XIV — wytwarzanie substancji czynnej środka objętego wynalazkiem.

Przykład I. Wytwarzanie 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-metoksypirydyny (związek o wzorze 73). Do roztworu 4,98 g 4-amino-3,5-dwuchloro-2,6-dwufluoropirydyny w metanolu o temperaturze 18°C wdroplono mieszając roztwór 0,576 g sodu w 25 ml metanolu i mieszając ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym ochłodzono i wiano do wody destylowanej użytej w nadmiarze. Wytrącony osad odsączono i przekrystalizowano z eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C. Otrzymano 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-metoksypirydynę o temperaturze topnienia 107,9–108,3°C.

Przykład II. W sposób jak opisano w przykładzie I, lecz stosując odpowiednie reagenty, otrzymano: 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-etoksypirydynę o temperaturze topnienia 80–82°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-n-propoksypirydynę o temperaturze topnienia 54–55,5°C, 4-amino-

no-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-izopropoksypirydynę o temperaturze topnienia 74°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-n-butoksypirydynę o temperaturze topnienia 47,3–49,4°C, 4-amino-2,3,5-trójfluoro-6-metoksypirydynę o temperaturze topnienia 92–93°C, 4-amino-2,3,5-trójfluoro-6-etoksypirydynę o temperaturze topnienia 83–86,9°C, 4-amino-2,3,5-trójchloro-6-metoksypirydynę o temperaturze topnienia 98–98,5°C, 4-amino-2,3,5-trójchloro-6-etoksypirydynę o temperaturze topnienia 83–84°C, 4-amino-2,3,5-trójfluoro-6-2-oktyloksypirydynę o temperaturze wrzenia 95°C (0,04 mm Hg, 4-amino-2,5-dwuchloro-2,6-dwumetoksypirydynę o temperaturze topnienia 145–146°C, 4-amino-2,5-dwuchloro-2-fluoro-6-etoksypirydynę o temperaturze topnienia 77,5–79°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-benzyloksypirydynę o temperaturze topnienia 113–114°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-fenoksypirydynę o temperaturze topnienia 127–128°C, 4-metyloamino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-metoksypirydynę o temperaturze topnienia 72,5–73°C.

Przykład III. Wytworzenie 4-amino-3,5-dwuchloro-6-fluoro-2-metylotiopyridyny (związek o wzorze 75). Do roztworu 19,9 g 4-amino-3,5-dwuchloro-2,6-dwufluoropirydyny w 300 ml 1,4-dioksanu dodano 50 ml 2 n roztworu wodorotlenku sodu i przepuszczano powoli gazowy tiometanol, aż do całkowitego przereagowania pochodnej pirydyny, przy czym reakcja przebiegała z wydzielaniem ciepła i stosowano chłodnicę zwrotną. Koniec reakcji ustalono na podstawie analizy chromatograficznej cienkowarstwowej na tlenku glinu, przy użyciu jako eluenta chloroformu. Mieszaninę po reakcyjną odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym do pozostałości dodano 100 ml wody i wytrącony biały osad odsączono, a następnie przekrystalizowano z eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C. Otrzymano 4-amino-3,5-dwuchloro-6-fluoro-2-metylotiopyridynę o temperaturze topnienia 99–100°C.

Przykład IV. W sposób jak opisano w przykładzie III, lecz stosując odpowiednio aminy lub tioalkohole otrzymano: 4-amino-2,3,5-trójchloro-6-dwumetyloaminopirydynę o temperaturze topnienia 69°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-dwumetyloaminopirydynę o temperaturze topnienia 85–86,6°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-metyloaminopirydynę o temperaturze topnienia 144–145°C, 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-fenylotiopyridynę o temperaturze topnienia 107–108°C i 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-etyloaminopirydynę o temperaturze topnienia 108–109°C.

Przykład V. Wytworzenie 4-amino-3,5-dwuchloro-2,6-dwuazydopirydyny (związek o wzorze 76). Mieszaninę 4,98 g 4-amino-3,5-dwuchloro-2,6-dwufluoropirydyny, 3,3 g azydku sodowego i 100 ml suchego dwumetyloformamidu ogrzewano na łaźni parowej w ciągu 4 godzin, po czym roztwór wlało do wody. Wytrącony osad odsączono i przekrystalizowano z czterochloru węgla. Otrzymano 4-amino-3,5-dwuchloro-2,6-dwuazydopirydynę, zidentyfikowaną na podstawie analizy elementarnej i widma podczerwieni wykazującego szeroką absorpcję w paśmie 2190 cm⁻¹ charakterystyczną dla rodnika azydowego.

Przykład VI. Wytworzenie 4-amino-2,3,5-trójchloropirydyny (związek o wzorze 77). Mieszaninę 15 g 2,3,4,5-czterochloropirydyny, 5,16 ml stężonej wody amoniakalnej (d = 0,880) i 30 ml etanolu ogrzewano w temperaturze 135°C w ciągu 4,5 godzin w szczelnie zamkniętej rurze tentalowej, po czym otrzymaną żółtą ciecz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej i pozostałość wyekstrahowano eterem. Ekstrakt eterowy przemyto wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako pozostałość uzyskano biały krystaliczny osad, który przemyto oziębionym eterem naftowym o temperaturze wrzenia 30–40°C i przekrystalizowano z eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C. Otrzymano 4-amino-2,3,5-trójchloropirydynę o temperaturze topnienia 148,7–149,3°C.

Chlorowcopirydyny i inne chlorowcowane aminopirydyny oraz cyjanopirydyny, stosowane jako produkty pośrednie przy wytwarzaniu związków według wynalazku, otrzymywano w znany sposób, np. opisany w West German Offenlegungsschrift 1 816 685 Banks et al, J. Chem. Soc. (C), 1967, 2089–91 lub w brytyjskim opisie patentowym nr 1 161 492. 3-cyjano-2,4,5,6-czterofluoropirydyna o temperaturze wrzenia 164–165°C jest nowym związkiem chemicznym, wytworzonym przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną 3-cyjanoczterochloropirydyny z bezwodnym fluorkiem potasu, w środowisku sulfolanu.

Przykład VII. Wytworzenie 4-amino-3,5-dwuchloro-6-fluoro-2-metanosulfonylopiirydyny (związek o wzorze 78). Do roztworu 5 g 4-amino-3,5-dwuchloro-6-fluoro-2-metylotiopyridyny w 60 ml acetonu dodano 33 ml 2 n kwasu siarkowego, a następnie wkropiono w ciągu ponad 30 minut roztwór 4,25 g nadmanganianu potasu w 250 ml wody. Wytworzony dwutlenek manganu rozłożono przepuszczając przez mieszaninę po reakcyjną strumień gazowego dwutlenku siarki. Pozostałą białą zawiesinę odsączono i przekrystalizowano z wody, otrzymując 4-amino-3,5-dwuchloro-6-fluoro-2-metanosulfonylopiirydynę o temperaturze topnienia 140–141°C.

Przykład VIII. Wytworzenie 4-amino-3,5,6-trójchloro-2-trójfluorometylopiirydyny (związek o wzorze 79). Mieszaninę 7,3 g 4-amino-2-karboksy-3,5,6-trójchloropirydyny, 4,0 g fluorowodoru i 8,0 g czterofluorku siarki ogrzewano w autoklawie, w temperaturze 120°C w ciągu 8 godzin i otrzymaną ciemnozieloną ciecz odparowano do suchości, po czym do pozostałości dodano 10% roztwór wodny wodorotlenku sodu i wyekstrahowano chloroformem.

Ekstrakt chloroformowy wysuszono bezwodnym siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono przez krystalizację z wodnego roztworu etanolu i otrzymano 4-amino-3,5,6-trójchloro-6-trójfluorometylopiirydynę o temperaturze topnienia 107–109°C.

Przykład IX. Wytworzenie 3,3',5,5'-czterochloro-2,2',6-trójfluoro-6'-metoksy-4,4'-dwupirydyloaminy (związek o wzorze 4). Do zawiesiny 0,72 g

wodorku sodu w 15 ml suchego dwumetyloformamidu dodano w atmosferze azotu, w temperaturze 10°C, stale mieszając roztwór 3,17 g 4-amino-3,5-dwuchloro-2-fluoro-6-metoksypirydyny w 20 ml suchego dwumetyloformamidu. Do otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, po ustaniu wydzielania się wodoru, wkropiono zachowując ostrożność wskutek burzenia się mieszaniny, roztwór 3,03 g 3,5-dwuchloro-2,4,6-trójfluoropirydyny w 15 ml suchego dwumetyloformamidu i mieszano w ciągu 2 godzin dopuszczając do powolnego wzrostu temperatury do 18°C pod koniec reakcji, po czym mieszaninę poreakcyjną wlało do lodu i zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym a następnie wyekstrahowano eterem. Ekstrakt eterowy przemyto wodą, wysuszono bezwodnym siarczanem sodu i po odparowaniu eteru pozostałość przekrystalizowano z eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C. Otrzymano 3,3',5,5'-czterochloro-2,2',6-trójfluoro-6'-metoksy-4,4'-dwupirydyloaminę o temperaturze topnienia 125–127°C.

Przykład X. Wytworzenie dwu-3,5-dwuchloro-2,6-dwufluoro-4-pirydyloaminy (związek o wzorze 80). Do zawiesiny w 25 ml suchego dwumetyloformamidu 4,6 g = 0,1 M wodoru sodu użytego w postaci 50% zdyspergowanej mieszaniny z olejem mineralnym, po uprzednim przemyciu suchym eterem naftowym, stale mieszając wkropiono w atmosferze azotu i w temperaturze poniżej 30°C roztwór 10,0 g = 0,05 M 4-amino-3,5-dwuchloro-2,6-dwufluoropirydyny w 50 ml suchego dwumetyloformamidu i po upływie 10 minut, po ustaniu burzliwej reakcji, wkropiono w ciągu 40 minut, utrzymując temperaturę poniżej 30°C, roztwór 10,0 g 3,5-dwuchloro-2,4,6-trójfluoropirydyny w 25 ml suchego dwumetyloformamidu.

Po upływie 10 minut, to jest gdy ustała burzliwa reakcja i roztwór stał się klarowny, mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 30°C, wkropiono do mieszaniny 100 ml wody, po czym mieszaninę poreakcyjną wlało do 200 ml wody. Otrzymany roztwór zakwaszono stężonym kwasem solnym do wartości pH = 2 i wytrącony oleisty produkt wyekstrahowano chloroformem, po czym ekstrakt wysuszono, odparowano rozpuszczalnik i pozostałość przekrystalizowano z cykloheksanu, a następnie z 50% roztworu wodnego etanolu. Uzyskano żądany związek w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia 123–124,3°C.

Przykład XI. W sposób podobny jak opisano w przykładach IX i X, stosując odpowiednie reagenty, otrzymano związki nr nr 2–49, 51, 52, 54 i 57–61 podane w tablicy I.

Przykład XII. Wytworzenie 2-karbamoilo-3,3',5,5',6-pięciochloro-2,6'-dwufluoro-4,4'-dwupirydyloaminy (związek o wzorze 55). Do roztworu 3,0 g 2-metoksykarbonylo-3,3',5,5'-pięciochloro-2,6'-dwufluoro-4,4'-dwupirydyloaminy (związek nr 48, tablica I) w 20 ml acetonu dodano 40 ml stężonej wody amoniakalnej ($d = 0,880$) i mieszano w ciągu 30 minut utrzymując temperaturę 60–70°C, a następnie dodano dalszą część wody amoniakalnej w ilości 10 ml i pozostawiono w temperaturze poko-

jowej w ciągu 16 godzin. Po odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość przekrystalizowano z etanolu i otrzymano 2-karbamoilo-3,3',5,5',6-pięciochloro-2,6'-dwufluoro-4,4'-dwupirydyloaminę o temperaturze topnienia 204–205°C.

Przykład XIII. Wytworzenie 2-karboksy-3,3',5,5',6-pięciochloro-2,6'-dwufluoro-4,4'-dwufluoropirydyloaminy (związek o wzorze 52). Mieszaninę 1,0 g metoksykarbonylo-3,3',5,5',6-pięciochloro-2,6'-dwufluoro-4,4'-dwupirydyloaminy (związek nr 48, tablica I) i 25 ml 10% roztworu wodnego wodorotlenku sodu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut, po czym zakwaszono kwasem solnym. Wytrącony oleisty produkt wyekstrahowano octanem etylu, po czym ekstrakt wysuszono bezwodnym siarczanem sodu i rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przekrystalizowano z wodnego roztworu metanolu i otrzymano 2-karboksy-3,3',5,5',6-pięciochloro-2,6'-dwufluoro-4,4'-dwupirydyloaminę o temperaturze topnienia 210–211°C (rozkład).

Przykład XIV. 3,3',5,5'-czterochloro-2,2',6,6'-czterofluoro-4,4'-dwupirydyloaminę przeprowadzono w jej sól potasową (związek o wzorze 57, tablica I) przez dodanie do metanolowego roztworu dwupirydyloaminy stechiometrycznej ilości 10% roztworu wodnego wodorotlenku potasu, odparowanie do suchości i przekrystalizowanie pozostałości z mieszaniny etanolu i eteru naftowego. W podobny sposób otrzymano i oczyszczono związki o wzorach 58, 64 i 65.

Przykład XV. Badanie aktywności związków w stosunku do owadów i innych bezkręgowych szkodników.

Do badań użyto związki w postaci roztworów zawierających 0,1% wagowych związku, z wyjątkiem prób prowadzonych z *Aedes aegypti* (komary) i *Neloidogyne incognita* (nicienie), w których zastosowano badane substancje o stężeniu 0,01% wagowych. Roztwory badanych substancji szkodnikobójczych przygotowano przez rozpuszczenie każdego badanego związku w mieszaninie rozpuszczalników składającej się z 4 części objętościowych acetonu i 1 części objętościowej alkoholu dwuacetonowego. Otrzymane roztwory rozcieńczano wodą zawierającą 0,01% wagowych środka zwilżającego znanego pod nazwą LISSAIPOL NX do odpowiedniego stężenia substancji aktywnej.

Badania aktywności związków dotyczyły różnych szkodników i były prowadzone w zasadzie w jednakowy sposób, polegający na umieszczeniu szkodnika w środowisku wegetacyjnym, zazwyczaj na roślinie żywiciela lub na pożywce, a następnie działaniu na szkodnika i/lub środowisko, przygotowanym roztworem badanego związku.

Śmiertelność szkodników ustalano w okresie 1–3 dni, licząc od momentu poddania ich działaniu związku szkodnikobójczego.

Wyniki badań podano w tablicy II. W tablicy tej w pierwszej kolumnie podano nazwę gatunku szkodnika. W następnych kolumnach podano kolejno roślinę żywiciela albo wegetatywne środowisko szkodnika, ilość dni, które upłynęły od momentu potraktowania szkodnika środkiem szkodni-

kobójczyzm do momentu oceny śmiertelności szkodnika, oraz wyniki badań uzyskane dla każdego związku, oznaczonych numeracją jak w tablicy I.

Śmiertelność szkodników określono według skali 0—3, w której poszczególne cyfry oznaczają:

0 — poniżej 30 % śmiertelności szkodnika,

1 — 30—49 % śmiertelności szkodnika,

2 — 50—90 % śmiertelności szkodnika,

3 — ponad 90 % śmiertelności szkodnika.

Kreska (—) w tablicy II oznacza, że prób nie przeprowadzano.

W teście polegającym na kontakcie bezpośrednim spryskiwano muchy badaną substancją bezpośrednio. W pozostałych testach muchy umieszczono

no w środowisku wegetatywnym, uprzednio potraktowanym badanym związkiem. Stwierdzono również w badaniach przeprowadzonych w sposób jak wyżej opisano, że związek nr 16 (tablica I) zabija także wołki zbożowe, związek nr 60 hamował rozwój larwy bielinka kapustnika (*Pieris brassicae*), a związek nr 50 wykazał właściwości chwastobójcze.

Związki nr 34 i 35 badano również w mniejszych stężeniach i stwierdzono, że związki te odpowiednio przy stężeniach 5 oraz 250 ppm, całkowicie i trwale niszczyły przędziorka chmielowca (*Tetranychus telarius*) odpornego na związki fosforoorganiczne.

Tablica II

Gatunek szkodnika	Podłoże	Ilość dni	Nr związku według tablicy I													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Tetranychus telarius</i> — przędziorek chmielowiec (roztoc dojrzały)	fasola	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	0	3	1	3
<i>Tetranychus telarius</i> — przędziorek chmielowiec (jajeczka)	fasola	3	0	3	3	3	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0
<i>Aphis fabae</i> — mszyca trzmielinowo-burakowa	bób	2	2	3	1	3	2	0	0	0	0	0	0	2	0	2
<i>Megoura viciae</i> — mszyca wykowa	bób	2	0	3	0	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	1
<i>Aedes aegypti</i> — komar (larwa)	woda	1	3	1	0	3	3	0	3	3	3	0	0	0	0	3
<i>Aedes aegypti</i> — komar (dorosły)	sklejka	1	3	3	2	3	2	3	3	0	0	0	0	0	0	3
<i>Musca domestica</i> — much domowa (kontakt bezpośredni)	mleko/ cukier	2	0	3	3	3	3	3	3	0	3	2	2	3	0	3
<i>Musca domestica</i> — much domowa	sklejka	2	0	1	0	2	0	1	3	0	0	0	0	0	0	0
<i>Pieris brassicae</i> — bielinek kapustnik	kapusta	2	2	3	0	0	3	3	3	0	0	0	0	0	0	3
<i>Plutella maculipennis</i> — tanioś krzyżowiaczek (larwa)	gorczyca papier	2	0	2	2	2	0	2	3	2	3	2	2	0	0	3
<i>Phaedon cochloeariae</i> — żuk gorczyczny	gorczyca papier	2	0	0	2	0	1	1	1	0	2	0	0	0	0	2
<i>Meloidogyne-incognita</i> — nicien	woda	1	—	3	0	3	—	—	—	0	0	0	0	3	0	—

Gatunek szkodnika	Podłoże	Ilość dni	Nr związku według tablicy I															
			15	16	17	18	19	20	21	22	24	25	26	27	28	29		
Tetranychus telarius — przędziorek chmielowiec (roztocz dojrzwały)	fasola	3	3	3	2	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Tetranychus telarius — przędziorek chmielowiec (jajeczka)	fasola	3	3	1	0	0	0	3	3	0	3	3	3	3	0	0		
Aphis fabae — mszyca trzmielinowo-burakowa	bób	2	0	2	0	0	0	0	3	2	3	3	3	3	0	0		
Megoura viciae — mszyca wykowa	bób	2	0	0	0	0	0	0	3	0	0	2	0	0	3	0		
Aedes aegypti — komar (larwa)	woda	1	3	3	0	0	0	2	0	—	3	3	3	0	3	3		
Aedes aegypti — komar (dorosły)	sklejka	1	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0		
Musca domestica — mucha domowa (kontakt bezpośredni)	mleko/ cukier	2	0	0	1	1	0	0	1	3	0	1	0	0	0	0		
Musca domestica — mucha domowa	sklejka	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Pieris brassicae — bielinek kapustnik	kapusta	2	3	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0		
Plutella maculipennis — tantniś krzyżowiaczek (larwa)	gorczyca papier	2	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0		
Phaedon cochleariae — żuk gorczyczny	gorczyca papier	2	2	2	2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0		
Meloidogyne-incognita — nicienie	woda	1	0	—	—	0	0	3	—	—	0	0	0	0	0	0		

Gatunek szkodnika	Podłoże	Ilość dni	Nr związku według tablicy I														
			33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	47	
Tetranychus telarius — przędziorek chmielowiec (roztocz dojrzwały)	fasola	3	1	3	3	2	0	3	3	3	3	3	0	3	0	3	
Tetranychus telarius — przędziorek chmielowiec (jajeczka)	fasola	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	3	0	3	
Aphis fabae — mszyca trzmielinowo-burakowa	bób	2	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	
Megoura vicia — mszyca wykowa	bób	2	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	
Aedes aegypti — komar (larwa)	woda	1	0	3	3	3	3	3	3	3	3	—	0	3	2	0	
Aedes aegypti — komar (dorosły)	sklejka	1	0	3	3	0	3	3	2	3	0	0	0	0	0	3	
Musca domestica — mucha domowa (kontakt bezpośredni)	mleko/ cukier	2	0	0	3	3	3	3	2	3	1	0	1	3	0	0	
Musca domestica — mucha domowa	sklejka	2	0	0	3	3	2	2	0	2	0	0	0	0	—	0	
Pieris brassicae — bielinek kapustnik	kapusta	2	0	3	3	2	—	3	0	3	2	0	0	0	0	0	
Plutella maculipennis — tantniś krzyżowiaczek (larwa)	gorczyca papier	2	0	0	3	3	2	0	3	3	0	0	0	0	0	0	
Phaedon cochleariae — żuk gorczyczny	gorczyca papier	2	0	0	3	1	3	3	3	3	0	0	0	0	0	0	
Meloidogyne-incognita — neczenie	woda	1	0	3	3	3	—	0	—	—	0	—	—	—	0	—	

Gatunek szkodnika	Podłoże	Ilość dni	Nr związku według tablicy I									
			48	49	51	52	54	55	57	58	59	61
<i>Tetranychus telarius</i> — przędziorek chmielowiec (roztocz dojrzwały)	fasola	3	0	3	1	3	0	3	3	3	3	3
<i>Tetranychus telarius</i> — przędziorek chmielowiec (jajeczka)	fasola	3	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3
<i>Aphis fabae</i> — mszyca trzmielinowo-burakowa	bób	2	0	3	3	3	0	3	3	3	3	3
<i>Megoura viciae</i> — mszyca wykowa	bób	2	0	3	3	0	0	3	3	3	2	0
<i>Aedes aegypti</i> — komar (larwa)	woda	1	3	3	0	3	0	3	0	3	0	3
<i>Aedes aegypti</i> — komar (dorosły)	sklejka	1	0	3	0	0	0	3	0	0	2	0
<i>Musca domestica</i> — mucha domowa (kontakt bezpośredni)	mleko/ cukier	2	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3
<i>Musca domestica</i> — mucha domowa	sklejka	2	0	2	0	0	0	3	0	0	0	0
<i>Pieris brassicae</i> — bielinek kapustnik	kapusta	2	3	3	0	0	0	3	0	2	0	3
<i>Plutella maculipennis</i> — tantniś krzyżowiaczek (larwa)	gorczyca papier	2	1	3	0	—	0	0	0	0	0	0
<i>Phaedon cochleariae</i> — żuk gorczyczny	gorczyca papier	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Meloidogyne-incognita</i> — nicienie	woda	1	—	3	0	—	3	—	—	—	—	—

Przykład XVI. Badanie aktywności związków w stosunku do mięczaków. Odważoną próbkę związku poddawanego badaniom na jego aktywność rozpuszczano w 0,5 ml mieszaniny etanolu i acetonu w stosunku objętościowym 50:50, po czym roztwór rozcieńczano 0,5 ml wody i polewano nim pastylkę z cieleciny umieszczoną na płytce Petriego, a następnie pastylkę zwilżoną tym roztworem suszono na powietrzu w ciągu 24 godzin. Ilość badanego związku dobierano w taki sposób, aby wysuszona pastylka z cieleciny zawierała 4% wagowe substancji czynnej. Do badań stosowano 2 jednakowe płytki Petriego z plastiku zawierające pastylkę z cieleciny, oraz umieszczano po 2 ślimaki i zwilżoną bibułę filtracyjną, w celu utrzymania wysokiej wilgotności względnej. Płytki pozostawiono w pomieszczeniu o temperaturze 10°C i po 6 dniach określano przypadki śmiertelne.

Do prób użyto ślimaki z gatunku pomrowików zmiennych (*Agriolimax reticulatus*), które uprzednio głodzono w ciągu 24 godzin. Wyniki podano w tablicy III.

Tablica III

nr związku	śmiertelność ślimaków w %	nr związku	śmiertelność ślimaków w %
3	50	25	100
5	50	27	50
8	50	37	100
9	50	49	100
14	50	61	50
16	100		

Przykład XVII. Badanie aktywności związków na zwalczanie chorób liści roślin, wywołanych grzybami.

Próby prowadzono przez opryskanie liści niezakażonych roślin roztworem związku poddanego

badaniu, a także przez zwilżanie gleby, na której rosły rośliny, innym roztworem tego samego związku. Obydwa roztwory zawierały 0,01% substancji czynnej. Po zastosowaniu badanej substancji, rośliny zakażano i po upływie kilku dni, w zależności od rodzaju infekcji, badano wizualnie rozwój choroby. Wyniki podano w tablicy IVa, a stosując następującą skalę stopnia rozwoju choroby:

skala oceny

0

1

2

3

procent nasilenia choroby

61—100

26—60

6—25

0—5

W tablicy IV w kolumnie I podano nazwę choroby, w kolumnie II czas, jaki upłynął od momentu zakażenia roślin do momentu oceny rozmiaru choroby, natomiast w kolumnie III oznaczenie choroby w tablicy IVa.

Tablica IV

Choroba i roślina	Ilość dni	Oznaczenie choroby w tablicy IVa
Puccinia recondita rdza pszeniczna	10	A
Phytophthora infestans zaraza ziemniaczana na pomidorach	3	B
Podosphaera leucotricha mączniak jabłoni	10	C
Uncinula necator mączniak właściwy winorośli	10	D
Plasmopara viticola mączniak rzekomy winorośli	7	E
Pyricularia oryzae grzybica ryżu	7	F

Tablica IVa

ciąg dalszy tablicy IVa

Nr związku według tablicy I	Oznaczenie choroby według tablicy IV					
	A	B	C	D	E	F
1	2	—	3	3	3	3
2	2	—	3	3	3	0
3	2	2	3	3	3	3
4	2	—	3	3	3	3
5	3	3	3	3	3	3
6	0	—	3	—	3	—
7	0	—	3	2	2	0
8	2	—	0	2	0	0
9	2	—	0	0	0	0
11	0	2	0	0	0	0
12	2	—	2	3	2	0
13	2	—	0	2	0	0
14	1	—	3	3	3	3
16	3	—	3	2	3	3
17	2	—	3	0	0	0
19	—	0	0	—	0	0
20	—	3	0	—	3	0
21	—	3	2	—	3	3
22	—	3	0	—	3	0
23	0	1	0	0	0	0
24	2	2	3	3	3	2
25	3	—	3	3	3	0
26	2	0	3	3	3	0
27	2	1	2	0	2	3
28	3	—	3	3	3	0

40

Nr związku według tablicy I	Oznaczenie choroby według tablicy IV					
	A	B	C	D	E	F
29	0	—	2	3	3	3
31	0	0	0	3	0	1
35	—	—	2	—	—	—
41	2	—	3	3	3	0
42	0	—	3	—	3	0
43	0	3	0	2	3	0
44	0	—	—	2	3	0
51	1	—	3	3	3	—
52	2	—	—	—	—	—
57	0	—	—	—	3	3
58	0	—	3	3	3	—
59	2	3	0	1	3	0
61	—	—	—	3	3	—

55

Przykład XVIII. Badanie aktywności związku na zwalczanie grzyba *Fusarium Culmorum*.

Kulturę grzyba *Fusarium Culmorum* utrzymywano w probówce na 2% brzeźce agarowej w temperaturze 20°C. 13—17 dni przed badaniem aktywności związków szkodnikobójczych kulturę przeniesiono do 600 ml kolby zawierającej 400 g 5% mączki kukurydzianej w kompoście nasiennym

John Innes'a, uprzednio sterylizowanej w autoklawie w ciągu 2 godzin w znany sposób. 2 dni przed rozpoczęciem badań przygotowano nasiona i glebę. Przygotowanie gleby polegało na zmieszaniu skażonej mączki zbożowej z kompostem nasiennym John Innes'a w stosunku równoważnym 9 l mączki zbożowej na 13,5 l kompostu. Ziarno zboża przygotowano w ten sposób, że 10 g pszenicy pokryto badanym związkami zmieszanim z gliną kaolinową, tworząc otoczkę, przy czym stężenie badanego związku w kaolinie wynosiło 25% lub 12,5%, w zależności od tego, czy substancję aktywną użyto w postaci proszku lub cieczy, a stężenie związku aktywnego w stosunku do ziarna wynosiło 1000 ppm, np. 40 miligramów 25% preparatu szkodnikobójczego na 10 gramów nasion. Około 100 g przygotowanej zakażonej gleby umieszczono w doniczce, następnie ułożono 20 ziaren zaprawionych badanym związkiem, po czym ziarna przykryto następną porcją tej gleby w ilości 100 g.

W ten sposób przygotowano 4 doniczki i utrzymywano w cieplarni w temperaturze 16–20°C. Po upływie 10 dni oznaczono ilość kiełkujących ziaren, następnie po upływie 17 dni odsłonięto korzenie i określono ilość zdrowych roślin.

Wyniki porównano z wynikami uzyskanymi w podobnych warunkach, lecz bez użycia badanego związku oraz z zastosowaniem preparatu rtęciowego pod nazwą Agrosan i określono zakres rozwoju choroby według skali wyżej określonej. Wyniki badań podano w tablicy V.

Tablica V

Nr związku według tablicy I	Skala skuteczności
4	2
7	3
8	2
12	1
14	2
54	3

Przykład XIX. Badanie skuteczności związków czynnych w zwalczaniu grzyba *Rhizoctonia solani*. Kulturę grzyba *Rhizoctonia solani* utrzymywano w kolbie o pojemności 600 ml, zawierającej

400 g 5% mączki kukurydzianej w kompoście nasiennym John Innes'a uprzednio sterylizowanej w ciągu 2 godzin w autoklawie, w znany sposób. 9 dni przed rozpoczęciem badań związku przygotowano glebę, przez zmieszanie skażonej mączki zbożowej z kompostem John Innes'a w stosunku objętościowym 4,5 l mączki na 6,75 l kompostu. 4 dni przed rozpoczęciem próby zmieszano 400 g gleby z badanym związkiem w stosunku 100 ppm wagowych. Warstwę gleby w ilości około 100 g umieszczono w doniczce, następnie położono na powierzchnię gleby 8 nasion bawełnianych, po czym przykryto następną warstwą tej gleby, w ilości około 100 g. W ten sposób przygotowano 3 doniczki. Po upływie 13 dni określono stopień schorzenia rośliny.

Wyniki porównano z próbami dokonanymi w podobnych warunkach, lecz bez stosowania badanego związku określono zakres rozwoju choroby według skali wyżej określonej. Związek nr 7 z tablicy I uzyskał ocenę 3, a związek nr 29 ocenę 2.

Przykład XX. Badanie związków na aktywność w zwalczaniu chorób poplonów, wywołanych bakteriami i grzybami żyjącymi na martwej organicznej materii prowadzono in vitro w następujący sposób. 5 mg badanego związku rozpuszczono lub zdyspergowano w 10 ml acetonu i 2 ml rozcieńczonego związku dodano do 18 ml pożywki agarowej, w przypadku badań na skuteczność przeciw bakteriom lub do 16 ml roztworu 2% siodu z agaru, w przypadku zakażeń grzybami, przy czym w obu przypadkach roztwory przygotowano o stężeniu końcowym 50 ppm badanego związku.

W badaniach grzybobójczych zabezpieczano roztwór przed skażeniem bakteryjnym przez dodanie 2 ml roztworu streptomycyny zawierającej w 1 ml 100 jednostek. Przygotowane preparaty agarowe szusowano w ciągu około 12 godzin na płytkach Petriego, a następnie zaszczepiono bakterie lub grzyby, stosując wielopunktowy przyrząd do szczepienia. Aktywność bakteriobójczą określono po upływie 5 dni, a aktywność grzybobójczą po 6 dniach. W tablicy VII zestawiono wyniki badań na aktywność bakteriobójczą, a w tablicy VIII na aktywność grzybobójczą. Wyniki klasyfikowano jak w przykładzie XVI, a nazwy choroby określano w tablicy VI.

Tablica VI

Choroba wywołana przez bakterie	Oznaczenie w tablicy VII	Choroba wywołana przez grzyb	Oznaczenie w tablicy VIII
1	2	3	4
Agrobacterium tumefaciens (guzowatość korzeni drzew i roślin zielonych)	B1	Nigrospora sphaerica (nigrosporoza bananów)	F1
Corynebacterium michiganense (bakteryjny rak ziemniaka)	B2	Phytophthora citrophthora (strzępka owoców cytrusowych)	F2
Erwinia caratovora (mokra zgnilizna jarzyn)	B4	Alternaria citri (alternarioza owoców cytrusowych)	F3

1	2	3	4
Xanthomonas oryzae (bakterioza ryżu)	B5	Diplodia natalensis	F4
Pseudomonas syringae (bakterioza pestkowców)	B6	Phomopsis citri (plamistość owoców cytrusowych)	F5
Streptomyces scabies (parch zwykły ziemniaka)	B7	Ceratocystis paradoxa (sinienie ziemniaka)	F6
Pseudomonas mors- -prunorum (bakteryjny rak pestkowców)	B8	Gloeosporium musarum (antraknoza bananów)	F7
Pseudomonas phaseolica (bakterioza obwódkowa fasoli)	B9	Penicillium digitatum (zielona pleśń owoców cytrusowych)	F8
Erwinia amylovora (zaraza ognista gruszek i jabłek)	B10	Phoma exigua (sucha zgnilizna ananasów)	F9
		Botrytis tulipae (szara pleśń cebulek tulipanów)	F10
		Botrodiploia theobromae (piknosporoza bananów)	F11
		Fusarium caeruleum (zgnilizna kłąbów ziemniaczanych)	F12

Tablica VII

Nr związku w tablicy	Oznaczenie choroby w tablicy VI									
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
41	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
61	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Tablica VIII

Nr związku w tablicy	Oznaczenie choroby w tablicy VI											
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
2	3	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
41	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—	—	3
61	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Przykład XXI. Związki według wynalazku poddano badaniom na aktywność przeciwko wodorostom. Do mieszaniny różnych kultur wodorostów wprowadzano wodną zawiesinę badanego związku, w takiej ilości, aby wodorosty w środowisku wodnym zawierały 20 ppm badanego związku. Stwierdzono, że w takich samych stężeniach związki oznaczone numerami: 24, 25, 28, 41, 42, 43, 44, 52, 54, 58 i 61 całkowicie hamują rozwój wodorostów.

Przykład XXII. Badanie związków na aktywność chwastobójczą. Próbkę badanych związków przygotowano do badań przez zmielenie związków w wodzie zawierającej środek powierzchniowo czynny znany pod nazwą Lissapol, i będący pro-

duktem kondensacji p-nonylofenolu z tlenkiem etylenu w stosunku molowym 1:7—8, a następnie rozcieńczenie wodą otrzymanej zawiesiny do uzyskania w mieszaninie 0,1% środka powierzchniowo czynnego. Zawiesinę wodną stosowano jako ciecz do spryskiwania młodych roślin po wzejściu w doniczkach, w ilości równoważnej około 11,5 kg/ha związku, co odpowiada około 1200 l/ha cieczy użytej do spryskiwania. Stopień uszkodzenia roślin określono według skali 0—3, w której 0 oznacza brak efektu, a 3 całkowite wyniszczenie roślin. Taką samą próbę zastosowano do roślin przed ich wzejściem w doniczkach. Wyniki z obu rodzajów prób podano w tablicy IX.

Tablica IX

Nr związku w tablicy I	Stopień uszkodzenia roślin. Próba przed wzejściem				Stopień uszkodzenia roślin. Próba po wzejściu			
	sałata	pomidory	psze- nica	kuku- rydza	sałata	pomidory	psze- nica	kuku- rydza
2	0	0	0	0	2	2	0	0
3	0	0	0	0	0	1	0	0
4	0	0	0	0	1	3	0	0
5	3	0	0	0	3	3	0	0
6	3	0	0	0	3	3	0	0
7	0	0	0	0	3	3	0	0
9	0	0	0	0	3	3	0	0
14	3	3	0	0	3	3	0	0
19	0	0	0	0	2	2	0	0
20	2	0	3	0	3	1	2	0
21	2	0	3	1	2	0	0	0
22	1	0	0	0	2	0	0	0

Uzyskane wyniki wykazują właściwości chwastobójcze związków według wynalazku oraz dla niektórych związków selektywne działanie toksyczne w stosunku do szerokolistnych roślin dwuliściennych. Aktywność chwastobójczą innych związków badano w następujący sposób. Próbki badanych związków przygotowano do badań przez zmielenie związków w wodzie zawierającej 2% środka powierzchniowo czynnego znanego pod nazwą Dispersol T i stanowiącego dwunaftalenosulfoniam metylenowy, a następnie rozcieńczenie wodą otrzymanej zawiesiny. Zawiesinę wodną stosowano jako ciecz do spryskiwania w ilości równoważnej w przybliżeniu 1200 l/ha. W badaniach aktywności związku prowadzono próby w doniczkach z kom-

postem przed wzejściem roślin, do których użyto nasiona sałaty, pomidorów, pszenicy i kukurydzy oraz próby po wzejściu tych roślin. Ilości stosowanych związków chwastobójczych w przeliczeniu na 1 ha podano w tablicy XI.

Po upływie 14 dni określono stopień uszkodzenia roślin według skali 0—3, w której 0 oznacza uszkodzenie poniżej 25%, a liczba 3 oznacza 75—100% uszkodzeń, przy czym 100% oznacza całkowite wyniszczenie. Związki oznaczone w tablicy X numerami 35—40 wykazywały tak wielką aktywność, że trzeba było zmniejszyć ich dawkę do około 1,2 kg/ha. Wszystkie pozostałe związki stosowano w ilości w przybliżeniu 1,13 kg/ha.

Tablica X

Nr związku według tablicy I	Stopień uszkodzenia roślin. Próba przed wzejściem roślin				Stopień uszkodzenia roślin. Próba po wzejściu roślin			
	sałata	pomidory	psze- nica	kuku- rydza	sałata	pomidory	psze- nica	kuku- rydza
24	0	0	0	0	1	1	0	0
25	3	3	3	0	3	3	0	3
26	0	1	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	1	0	0
28	2	3	2	1	3	2	0	0
29	3	3	2	1	3	3	0	0
33	0	3	0	0	2	3	0	0
34	3	3	3	3	3	3	3	3
35	3	3	3	3	3	3	0	0
36	3	0	1	0	0	2	0	0
37	3	3	3	3	3	3	3	3
38	3	3	3	3	3	3	0	1
39	3	3	3	2	3	3	2	2
40	3	3	3	3	3	3	1	1
41	3	3	0	0	3	3	0	0
42	3	2	0	0	3	1	0	0
43	3	1	3	0	0	2	0	0
44	0	0	0	1	1	1	0	0
45	0	0	0	0	1	0	0	0
46	3	3	3	2	3	3	1	3
48	3	0	3	3	0	1	0	0
49	3	3	3	1	3	3	0	0
50	2	2	0	0	3	3	0	0
51	3	3	2	3	0	0	0	0
52	3	3	3	3	3	1	0	0
55	3	3	3	3	3	3	3	3
56	0	0	0	0	0	1	0	0
57	3	3	0	0	3	3	0	0
58	3	3	3	2	3	3	2	1
59	1	0	0	0	3	3	0	0

Inną grupę różnych roślin spryskano związkiem nr 34 w sposób identyczny jak poprzednio. Wyniki

przedstawiono w tablicy XI.

Tablica XI

Stosowana porcja w kg/ha (w zaokrągleniu)	Próba przed wzejściem roślin							
	Sb	Ka	Ca	Pea	On	Bar	Ri	Oat
0,25	0	0	0	0	0	4	0	2
1,3	5	5	2	4	0	4	4	4
6,5	5	5	5	5	5	5	5	5

Próba po wzejściu roślin								
0,25	5	5	5	1	0	3	0	1
1,3	5	5	5	5	3	5	0	5
6,5	5	5	5	5	5	5	1	5

Skróty użyte w tablicy XI mają następujące znaczenie:

Sb — burak cukrowy
Ka — kapusta włoska
Ca — kapusta
On — cebula
Bar — jęczmień
Ri — ryż

Z tablicy XI wynika, że ryż jest odporny na działanie związku nr 34 i to w dawkach, które dla innych roślin są wysoce szkodliwe.

25

W podobny sposób badano inne związki według wynalazku, stosując związek w ilości 6,5 kg/ha. Wyniki przedstawiono w tablicy XII.

Tablica XII

Nr związku według tablicy I	Stopień uszkodzenia roślin. Próba przed ich wzejściem							
	Sb	Ka	Ca	Pea	On	Bar	Ri	Oat
25	0	1	0	1	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0	0	0	0
42	0	0	4	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	1	1	0
51	4	3	4	1	—	2	0	3
57	0	2	1	0	0	0	0	0
58	0	0	0	0	5	0	0	4

Stopień uszkodzenia roślin. Próba po ich wzejściu								
25	5	4	4	2	0	2	0	1
29	4	2	0	0	0	0	0	0
41	0	0	4	0	3	0	0	0
42	3	4	5	2	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	0	0
51	1	0	0	0	0	0	0	0
57	0	0	0	0	0	0	0	0
58	5	3	5	1	0	1	0	0
59	3	1	0	0	0	0	0	0

Przykład XXIII. Badano aktywność związków według wynalazku przez spryskanie roztworami zawierającymi te związki, przeciwko dorosłym owadom i larwom kleszcza bydlęcego (*Boophilus microplus*). Wyniki śmiertelności ustalono po upływie 24 godzin od momentu spryskania. Wyniki przedstawiono w tablicy XIII.

Niżej podane przykłady ilustrują skład środków szkodnikobójczych zawierających jako substancję czynną związki według wynalazku.

Przykład XXIV. Wytworzenie koncentratu oleistego do spryskiwania po rozcieńczeniu wodą. Miesza się wymienione składniki w podanej kolejności:

	% wagowy
związek nr 1 według tablicy I	25,0
LUBROL L (kondensat alkilofenolu z tlenkiem etylenu)	2,5
dodecylobenzenosulfonian wapnia	2,5
AROMASOL H (rozpuszczalnik alkilobenzenowy)	70,0

Tablica XIII

Nr związku w tablicy I		Śmiertelność dorosłych owadów w %						Śmiertelność larw tych owadów w %					
		36	38	39	40	46	47	36	38	39	40	46	47
%													
Stężenie w związku w cieczy do spryski- wania	1,0	20	90	100	100	100	0	100	100	100	100	100	100
	0,1	5	5	100	0	65	0	100	100	100	100	100	40
	0,01	—	—	—	—	—	—	100	100	100	20	100	0

Przykład XXV. Wytworzenie koncentratu w postaci oleju, przez rozpuszczenie składników, o składzie:

	% wagowy
związek nr 2 według tablicy I	25,0
LUBROL L	4,0
dodecylobenzenosulfonian wapnia	6,0
AROMASOL H	65,0

Przykład XXVI. Wytworzenie środka szkodnikobójczego w postaci łatwo zwilżającego się proszku o składzie następującym:

	% wagowy
Związek nr 3 według tablicy I	25,0
krzemian sodu	5,0
lignosulfonian wapnia	5,0
glinka porcelanowa biała	65,0

Przykład XXVII. Wytwarza się roztwór zawierający 25% wagowych związku nr 4 według tablicy I i 75% wagowych ksylenu. Otrzymana ciecz jest odpowiednia do rozpylania.

Przykład XXVIII. Wytwarza się jednorodną mieszaninę zawierającą 1% wagowy związku nr 5 z tablicy I i 99% wagowych talku. Otrzymany proszek w postaci pyłu jest odpowiedni do bezpośredniego opylania roślin lub innych powierzchni.

Przykład XXIX. 25 części wagowych związku nr 6 z tablicy I, 65 części wagowych ksylenu i 10 części wagowych polietery alkilowoarylowego, znanego pod nazwą Tritonu X-100 miesza się w mieszalniku. Otrzymuje się koncentrat dający po rozcieńczeniu wodą odpowiednią emulsję do stosowania w rolnictwie.

Przykład XXX. 5 części wagowych związku nr 7 z tablicy I miesza się w mieszarce z 95 częściami wagowymi talku. Otrzymuje się puder do opylania.

Przykład XXXI. 10 części wagowych związku nr 1 z tablicy I, 10 części produktu kondensacji tlenu etylenu z oktylofenolem, znanego pod nazwą Lissapol NX i 80 części wagowych alkoholu dwuacetonowego, miesza się dokładnie i uzyskuje koncentrat, który po wymieszaniu z wodą tworzy wodną zawiesinę, odpowiednią do spryskiwania roślin.

Przykład XXXII. Koncentrat do stosowania w postaci ciekłej emulsji po rozcieńczeniu wodą otrzymuje się przez zmieszanie, aż do całkowitego rozpuszczenia następujących składników:

	% wagowy
Związek nr 1 z tablicy I	20
LUBROL L	17
dodecylobenzenosulfonian wapnia	3
chlorek etylenu	45
AROMASOL H	15

Przykład XXXIII. Niżej wymienione składniki dokładnie wymieszane i rozdrobnione tworzą proszek łatwo dyspergujący w cieczach.

	% wagowy
Związek nr 1 z tablicy I	50
DISPERSOL T	5
glinka porcelanowa biała	45

Przykład XXXIV. Środek szkodnikobójczy w postaci granulek, łatwo tworzących zawiesinę w cieczach, np. w wodzie, wytwarza się następująco. Cztery pierwsze składniki niżej wymienione miesza się i rozdrabnia w obecności wody, a następnie wprowadza się octan sodu i dokładnie miesza. Po wysuszeniu mieszaninę przesiewa się przez sito o wymiarze oczek 0,35—0,152 mm.

	% wagowy
Związek nr 2 z tablicy I	50,0
DISPERSOL T	12,5
Gculac	5,0
dodecylobenzenosulfonian wapnia	12,5
octan sodu	20,0

Przykład XXXV. Mieszaninę do zaprawiania nasion wytwarza się przez zmieszanie niżej wymienionych składników, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny.

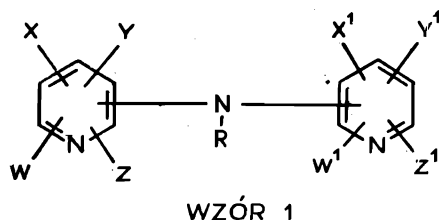
	% wagowy
Związek nr 1 z tablicy I	80
olej mineralny	2
glinka porcelanowa	18

Przykład XXXVI. Również odpowiednią mieszaninę do zaprawiania nasion wytwarza się przez zmieszanie składników wymienionych w przykładzie XXXV, lecz stosując jako substancję czynną związek nr 4 z tablicy I, zamiast związku nr 1.

Przykład XXXVII. Środek szkodnikobójczy w postaci granulek wytwarza się przez rozpuszczenie substancji aktywnej w rozpuszczalniku i spryskanie otrzymanym roztworem granulek pumeksu, a następnie odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej, stosując np. roztwór o składzie:

	% wagowy
Związek nr 2 z tablicy I	5
granulki pumeksu	95

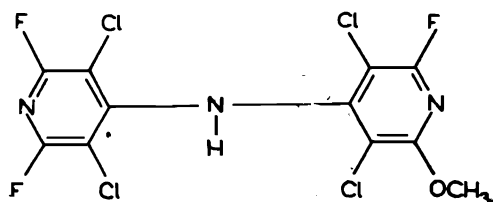
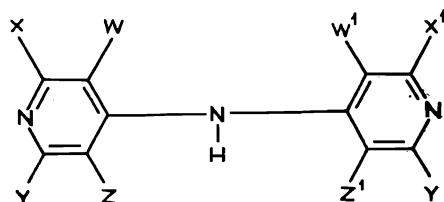
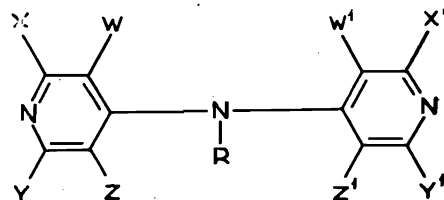
Przykład XXXVIII. Zdyspergowaną mieszaninę wodną otrzymuje się przez zmielenie i wymieszanie niżej wymienionych składników:

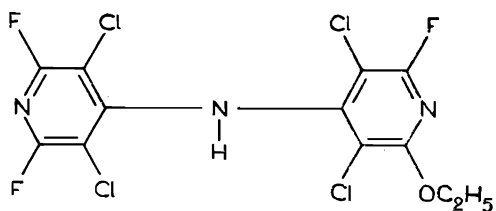


Związek nr 3 z tablicy I	40
lignosulfonian wapnia	10
woda	50

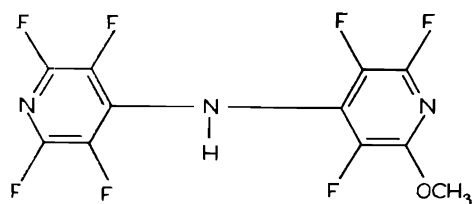
Zastrzeżenie patentowe

Środek szkodnikobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę węglowodorową ewentualnie podstawioną a W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z i Z¹ oznaczają niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, azydową, nitrową lub chlorowcoalkilową, lub grupę węglowodorooksylową, węglowodorotiolową, aminową, acyloksylową, lub węglowodorosulfonylową, ewentualnie podstawione lub grupę karboksylową lub kwasową zawierającą siarkę, przy czym grupy kwasowe mogą występować w postaci soli, estrowej lub amidowej, z tym że we wzorze 1 nie więcej niż 3 symbole W, W¹, X, X¹, Y, Y¹, Z lub Z¹ oznaczają atomy wodoru, ewentualnie w postaci N-tlenków, soli z metalem lub soli amonowej.

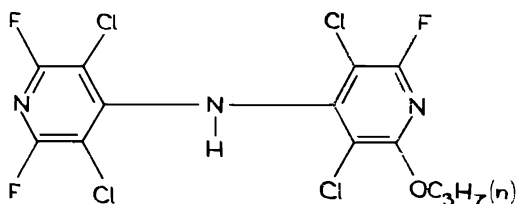




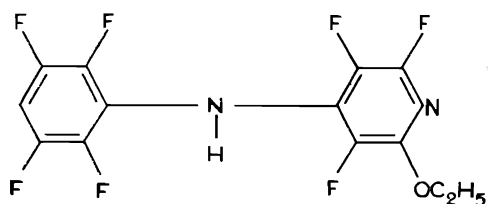
WZÓR 5



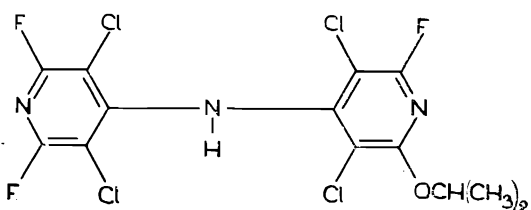
WZÓR 9



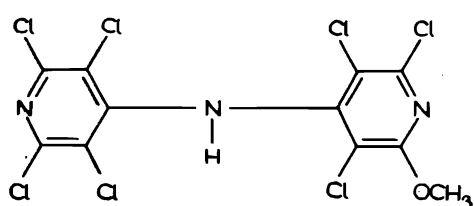
WZÓR 6



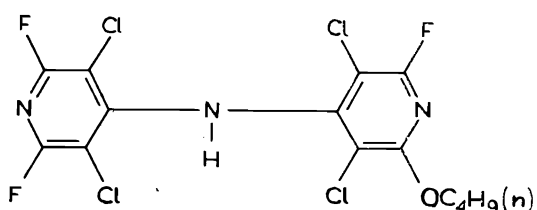
WZÓR 10



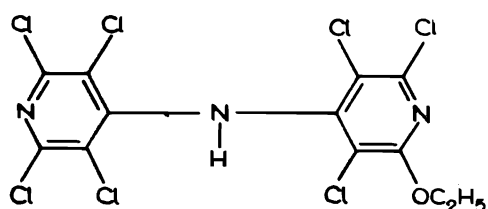
WZÓR 7



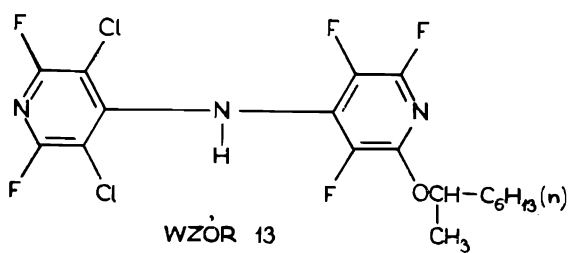
WZÓR 11



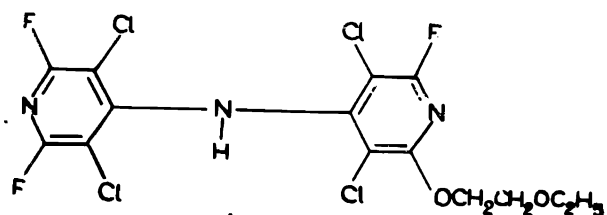
WZÓR 8



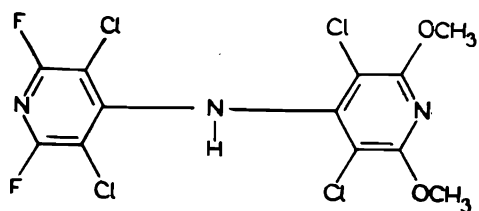
WZÓR 12



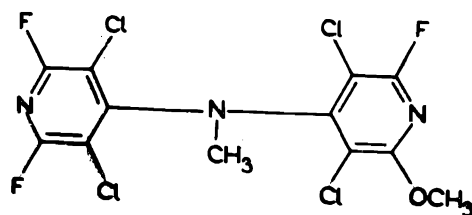
WZÓR 13



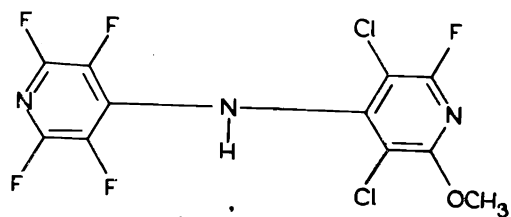
WZÓR 15



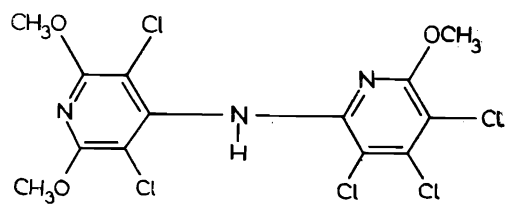
WZÓR 14



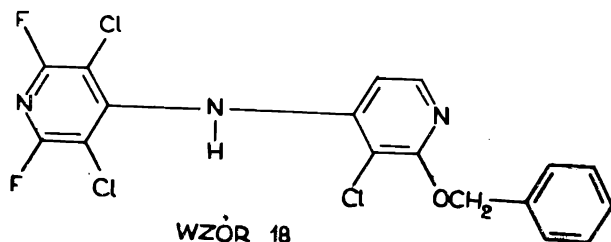
WZÓR 16



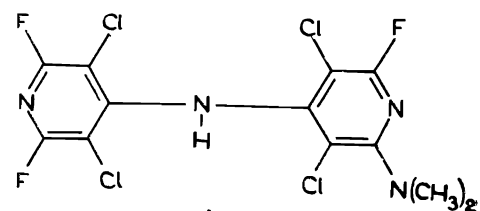
WZÓR 17



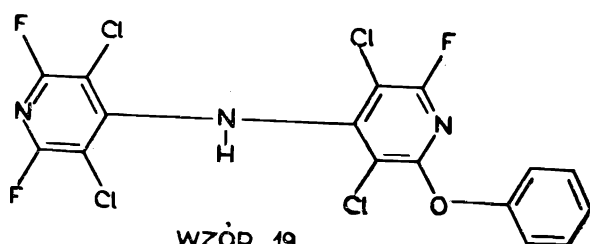
WZÓR 21



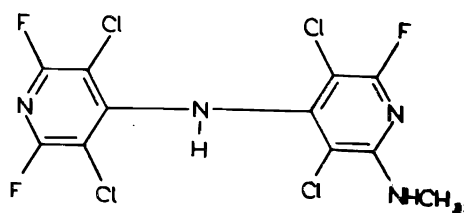
WZÓR 18



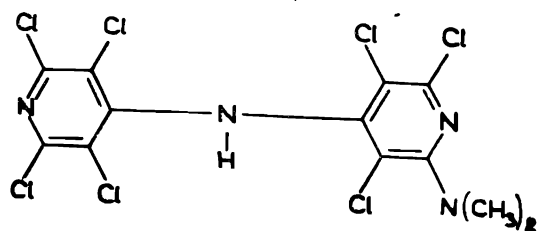
WZÓR 22



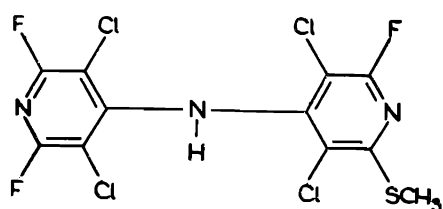
WZÓR 19



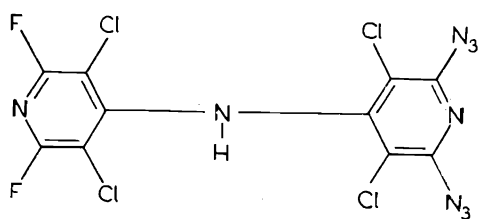
WZÓR 23



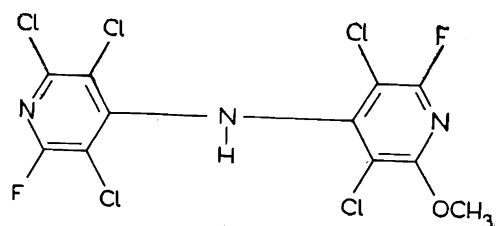
WZÓR 20



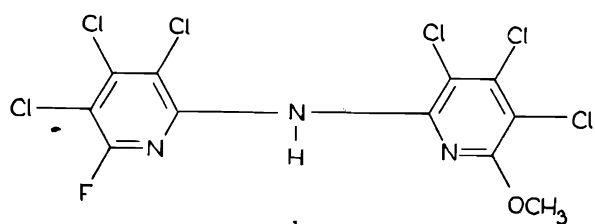
WZÓR 24



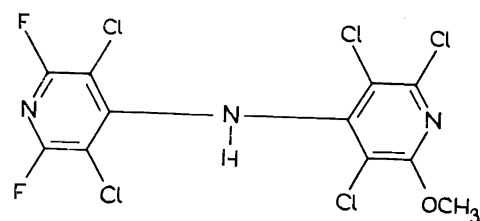
WZÓR 25



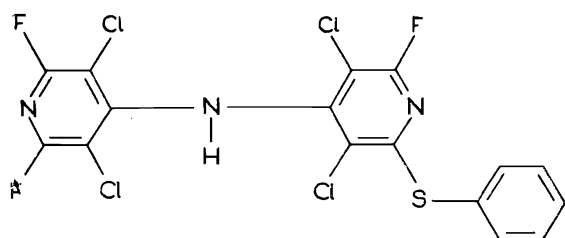
WZÓR 27



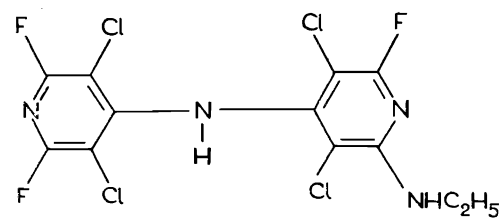
WZÓR 26



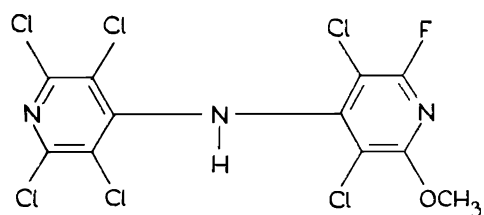
WZÓR 28



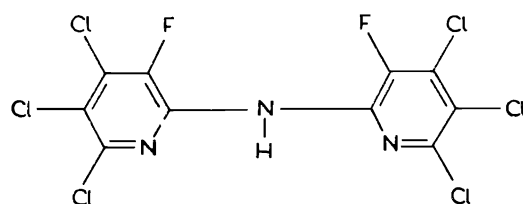
WZÓR 29



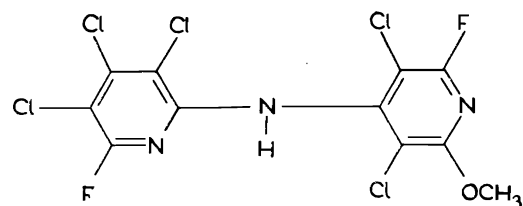
WZÓR 32



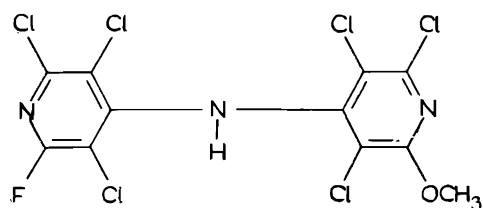
WZÓR 30



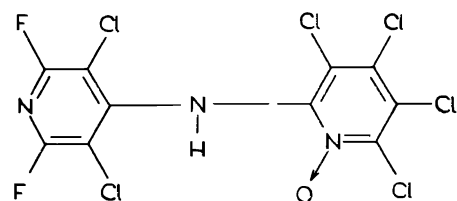
WZÓR 33



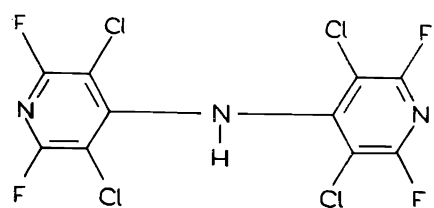
WZÓR 34



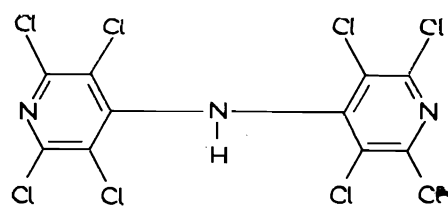
WZÓR 31



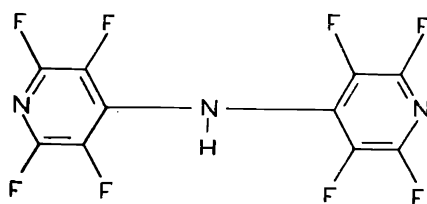
WZÓR 35



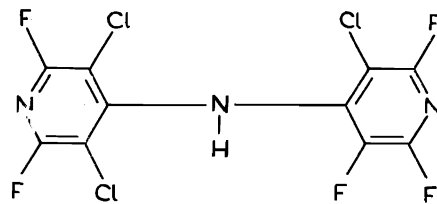
WZÓR 36



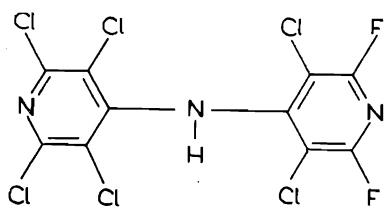
WZÓR 38



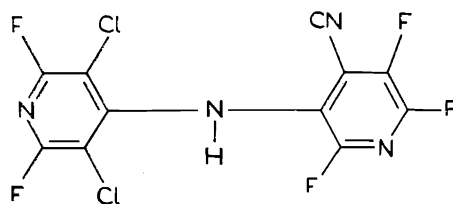
WZÓR 37



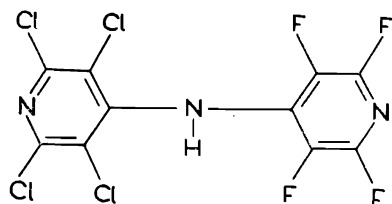
WZÓR 39



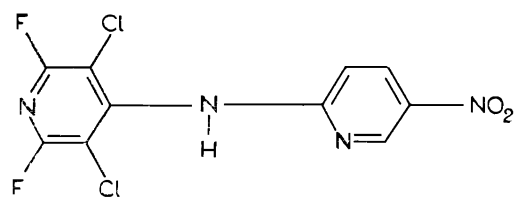
WZÓR 40



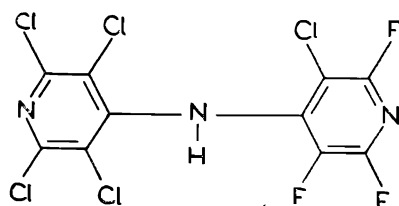
WZÓR 44



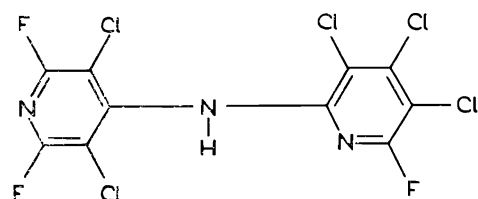
WZÓR 41



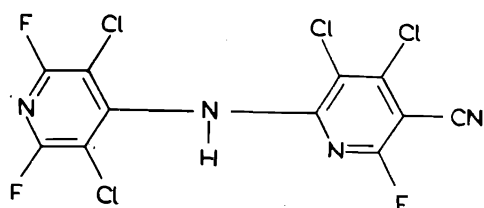
WZÓR 45



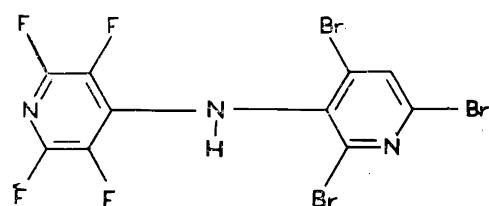
WZÓR 42



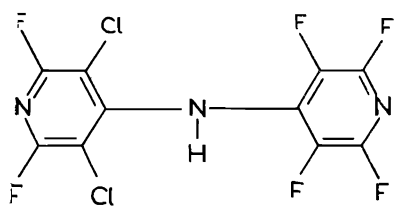
WZÓR 46



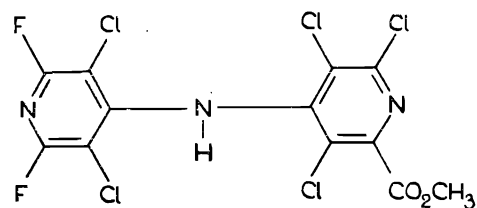
WZÓR 43



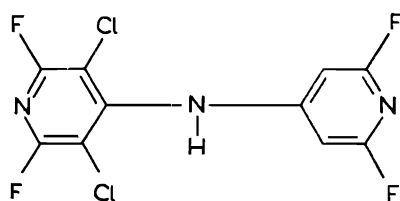
WZÓR 47



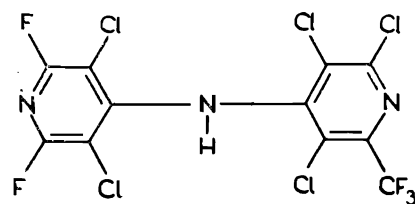
WZÓR 48



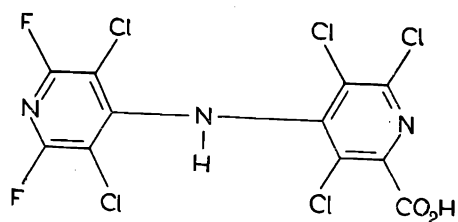
WZÓR 50



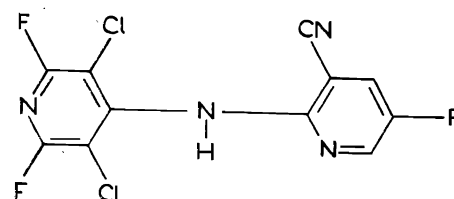
WZÓR 49



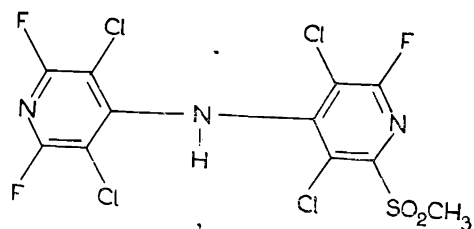
WZÓR 51



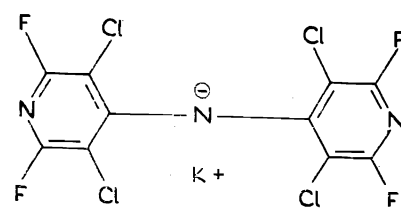
WZOR 52



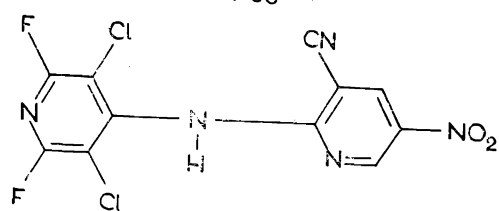
WZOR 56



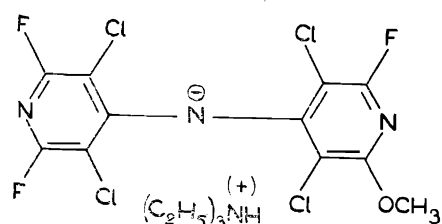
WZOR 53



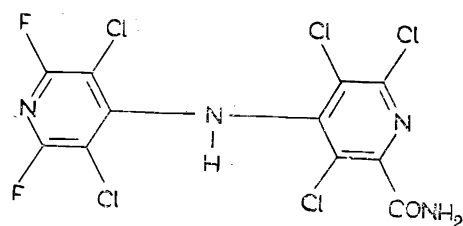
WZOR 57



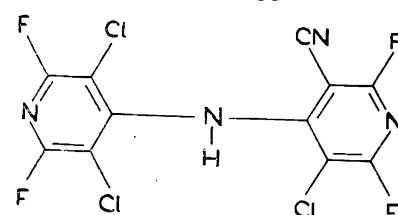
WZOR 54



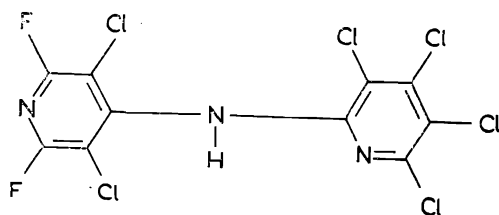
WZOR 58



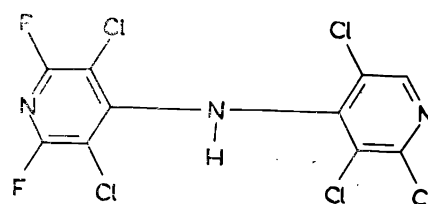
WZOR 55



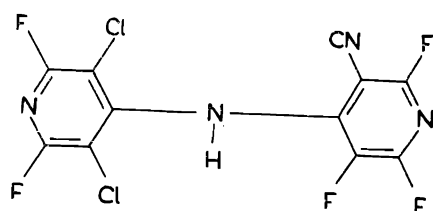
WZOR 59



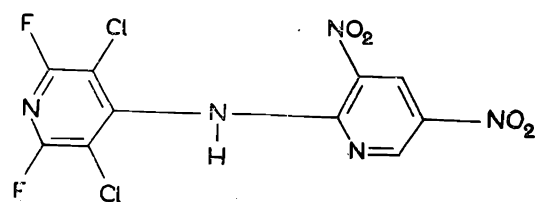
WZOR 60



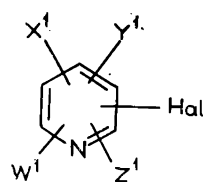
WZOR 62



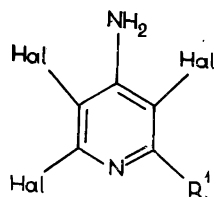
WZOR 61



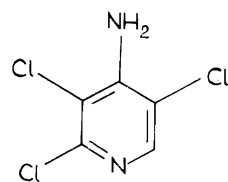
WZOR 63



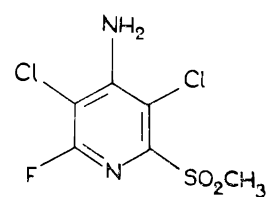
WZÓR 71



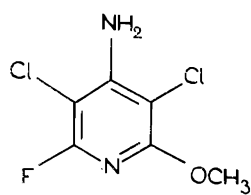
WZÓR 72



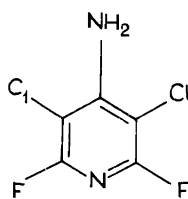
WZÓR 77



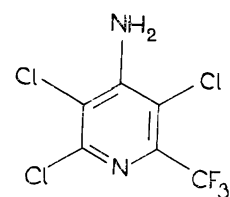
WZÓR 78



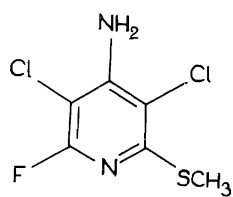
WZÓR 73



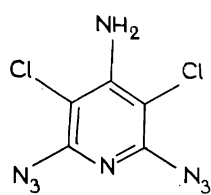
WZÓR 74



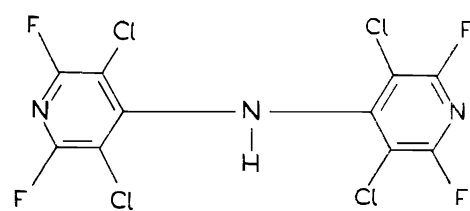
WZÓR 79



WZÓR 75



WZÓR 76



WZÓR 80

Dot. opisu patentowego nr 85090

Errata

Łam 4, związek nr 10, rubryka 3

Jest: temperatura topnienia

Powinno być: temperatura wrzenia

Łam 26, 38 wiersz od góry

Jest: suszono

Powinno być: suszono

Łam 33, 34, Tablica XIII, poz. 46

Jest: 65

Powinno być: 85