

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

83 067

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.12.1971 (P. 152277)

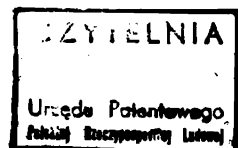
Pierwszeństwo: 18.12.1970 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1976

MKP C07d 49/30
C07d 85/44

Int. Cl² C07D 233/54



Twórca wynalazku: Hans Joachim Schell, Erich Klauke, Ferdinand
Grewe, Ingeborg Hamman

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

Sposób wytwarzania 4,5-bis-trójfлуorometyloiminowych pochodnych heterocyklicznych związków pięcioczłonowych nie zawierających siarki, o dwóch heteroatomach w pierścieniu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4,5-bis-trójfлуorometyloiminowych pochodnych heterocyklicznych związków pięcioczłonowych nie zawierających siarki z dwoma heteroatomami w pierścieniu. Związki te mają właściwości grzybobójcze, owadobójcze i roztaczobójcze.

Pochodne 4,5-bis-trójfлуorometyloiminowe heterocyklicznych związków pierścieniowych są nowe. Nowe są substancje, rodzaj tych związków oraz sposób ich wytwarzania.

Nowe 4,5-bis-trójfлуorometyloiminowe pochodne heterocyklicznych związków pierścieniowych nie zawierających siarki z dwoma heteroatomami w pierścieniu przedstawione są wzorem 1, w którym Z oznacza atom tlenu, grupę R-N= lub grupę o wzorze 4, X i Y oznaczają atomy tlenu, grupy o wzorze 5 lub 6, przy czym X i Y jednocześnie nie mogą oznaczać atomu tlenu, a R, R', R'', R''' i R'''' oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenylowe i alkinyłowe do 8 atomów węgla, ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, niższymi grupami alkoksylowymi i alkilotio, ponadto oznaczają rodniki cykloalkilowe, ewentualnie podstawione niższymi rodnikami alkilowymi, grupy karboalkoksylowe, rodniki aryloalkilowe zawierające do 2 atomów węgla w części alkilowej, rodniki aryłowe zawierające do 14 atomów węgla w pierścieniach, przy czym rodniki aryłowe są ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupą cyjano-

2

wą, nitrową, niższymi rodnikami alkilowymi i chlorowcoalkilowymi, niższą grupą alkoksylową i alkilotio, ponadto oznaczają 5—7 członowe rodniki heterocykliczne lub rodniki, które mają łączyć Z z X lub Y tworząc 5—7 członowe pierścienie, przy czym pierścienie heterocykliczne mogą być skondensowane z pierścieniem benzenowym, ewentualnie częściowo uwodornionym i mogą być podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, nitrową i niższymi rodnikami alkilowymi.

Według wynalazku związki o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję pochodnych kwasu węglowego lub kwasu karboksylowego o wzorze 2, w którym X Y i Z mają wyżej podane znaczenie, z perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienem o wzorze 3, w obecności akceptora fluorowodoru, w temperaturze od -50°C do +120°C.

Określenie „nie zawierający siarki” odnosi się tylko do pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego we wzorze 1, natomiast nie dotyczy podstawników, które — jak podano — mogą oznaczać grupy zawierające siarkę.

Stwierdzono, że wyżej podane związki o wzorze 2 w wyniku jednostopniowej reakcji z perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienem o wzorze 3 dają z zadowalającą wydajnością nieznanne związki pięcioczłonowe o wzorze 1. Ponadto stwierdzono, że związki o wzorze 1 działają grzybobójczo, owadobójczo i roztaczobójczo.

Przebieg reakcji przy użyciu N,N'-dwumetylo-mocznika i perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienu jako substancji wyjściowych, oraz fluorku sodu jako środka wiążącego kwas przedstawia schemat 1. Przebieg reakcji przy użyciu jako związków wyjściowych 3-metylopirazolonu-(5) reagującego w postaci enolowej i perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienu oraz fluorku sodu przedstawia schemat 2.

Pochodne kwasu węglowego lub kwasów karboksylowych, stosowane jako związki wyjściowe, przedstawia ogólnie wzór 2. We wzorze tym Z oznacza korzystnie atom tlenu, grupę R-N= lub grupę o wzorze 4, X i Y oznaczają korzystnie atomy tlenu, grupę o wzorze 5 i 6, a R, R', R'', R''' i R'''' oznaczają korzystnie atomy wodoru, rodniki alkilowe i alkenylowe zawierające do 6 atomów węgla korzystnie podstawione atomami fluoru, chloru, bromu, jodu lub grupami alkilowymi, oprócz tego oznaczają rodniki cyklopentylowe i cykloheksylowe, grupy karbometoksyłowe i karboetoksyłowe, dalej, korzystnie rodniki benzylowe, rodniki aryłowe zawierające do 10 atomów węgla w pierścieniach, przy czym pierścienie aromatyczne mogą być podstawione atomami fluoru, chloru, bromu, grupą cyjanową, nitrową, rodnikiem metylowym, etylowym, izopropylowym, chlorometylowym, trójfluorometylowym, grupą metoksyłową i metylotio, ponadto korzystnie oznaczają 5- i 6-członowe rodniki heterocykliczne oraz korzystnie takie rodniki, które mogą łączyć Z z X lub Y tworząc 5-6-członowy pierścień, przy czym pierścienie heterocykliczne mogą być korzystnie skondensowane z pierścieniem benzenowym, ewentualnie częściowo uwodornionym.

Pochodne kwasu węglowego i kwasów karboksylowych o wzorze 2, stosowane jako związki wyjściowe są w znacznej części znane i można je wytworzyć w znany sposób, np. przez reakcję halogenków kwasu węglowego lub kwasu karboksylowego z amoniakiem lub aminami.

Wiele pochodnych mocznika odpowiadających wzorowi ogólnemu 2 otrzymuje się w znany sposób z pierwszorzędowych amin i izocyjanianów na przykład takich, jak izocyjanian p-trójfluorometylofenylu, izocyjanian p-nitrofenylu, izocyjanian metylu, izocyjanian izopropylu, izocyjanian III-rzęd-butylu, izocyjanian cykloheksylu, izocyjanian allilu, izocyjanian β-chloroetyl, izocyjanian fenylu, izocyjanian o-nitrofenylu, izocyjanian p-nitrofenylu, izocyjanian m-nitrofenylu, izocyjanian o-chloro-phenylu, izocyjanian m-chloro-phenylu, izocyjanian 3,4-dwuchloro-phenylu, izocyjanian p-chloro-phenylu, izocyjanian β-naftylu, izocyjanian benzylu, izocyjanian stearylu, izocyjanian β-cyanoetyl, izocyjanian etylu, izocyjanian n-propylu, izocyjanian n-butylu, izocyjanian izobutylu, izocyjanian 2-etyloheksylu, izocyjanian dodecylu, izocyjanian tetradecylu, izocyjanian heksadecylu, izocyjanian p-metoksyfenylu, izocyjanian p-metylotiofenylu.

Do wytworzenia związków o wzorze 2 stosuje się oprócz amin odpowiadających wymienionym izocyjanianom, np. pierwszorzędowe aminy, takie jak 2-aminopiridyna, 2-aminotiazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-1-metylocykloheksan, sześciowodorobenzylamina, 2-chloroanilina, 3-nitroanilina, 2-chloro-4-nitroanilina, 5-chloro-2-aminotoluen, fluorek 4-

-chloro-3-aminobenzylidynu, 1-amino-2-fenyletan, 2-amino-1-izopropylbenzen, 5-amino-1,2,4-trójmetylobenzen, 5,6,7,8-czterowodoronaftyloamina-1, 3,5-dwuchloroanilina, 2,4,5-trójchloroanilina, 2,4-dwuchloroanilina, 2,3-dwuchloroanilina, 2,5-dwuchloroanilina, 3-chloroanilina, 4-chloroanilina, 4-chloro-2-nitroanilina, anilina, 2-nitroanilina, 4-nitroanilina, 5-chloro-2-nitroanilina, 4-chloro-3-nitroanilina, 3-chloro-4-nitroanilina, 4,6-dwuchloro-2-nitroanilina, 2,5-dwuchloro-4-nitroanilina, 2,6-dwuchloro-4-nitroanilina, 2-aminotoluen, 3-chloro-2-aminotoluen, 4-chloro-2-aminotoluen, 5-nitro-4-amino-1,3-dwumetylobenzen, 6-nitro-4-amino-1,3-dwumetylobenzen, 5-amino-1,3-dwumetylobenzen, 5-amino-1,3-bis-trójfluorometylobenzen, 2-amino-1,4-dwumetylobenzen, 2-amino-1-metylo-3-etylobenzen, 6-amino-1,2,4-trójmetylobenzen, 2-amino-1,3,5-trójmetylobenzen, 2-amino-1,3-dwumetylobenzen, 4-amino-1,3-dwumetylo-5-etylobenzen, 4-amino-1-metylo-3,5-dwumetylobenzen, 2-amino-1,3-dwumetylobenzen, 5,6,7,8-czterowodoronaftyloamina-2, β-bromoetyloamina, 1-cyano-1-fenyletyloamina, 1-cyano-1-metyloetyloamina, fluorek 5-chloro-2-aminobenzylidynu, 6-chloro-2-aminotoluen, 4,5-dwuchloro-2-aminotoluen, 3-nitro-2-aminotoluen, 4-nitro-2-aminotoluen, 5-nitro-2-aminotoluen, 6-nitro-2-aminotoluen, 4-chloro-5-nitro-2-aminotoluen, 3-aminotoluen, 4-chloro-3-aminotoluen, 6-chloro-3-aminotoluen, 4,6-dwuchloro-3-aminotoluen, 4-aminotoluen, 2-chloro-4-aminotoluen, 2-nitro-4-aminotoluen, 3-nitro-4-aminotoluen, 2-amino-1-etylobenzen, 1-amino-1-fenyletan, 2,3-dwumetyloanilina, 2,6-dwumetyloanilina, 3,4-dwumetyloanilina, 2,4-dwumetyloanilina.

Guanidyny odpowiadające wzorowi 2, np. 2-aminobenzimidazol, 2-[amino-(karbometoksy)]-benzimidazol, p-chlorofenylimido-N,N'-dwumetylomocznik otrzymuje się w sposób podany w literaturze.

Stosowany jako związek wyjściowy perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dien o wzorze 3 jest już znany [J.Am.Chem.Soc. 89, 5007 (1967)].

Jako rozcieńczalniki można stosować wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, korzystnie węglowodory np. benzynę, następnie benzen, toluen, nityle, np. acetonitryl, węglowodory chlorowane, np. chlorek metylenu, chlorform, i chlorobenzen.

Jako środki wiążące kwas można stosować wszystkie znane substancje wiążące kwasy, np. węglany metali alkalicznych, kwaśne węglany metali alkalicznych, trzeciorzędowe aminy, np. trójetyloaminę, dwumetyloanilinę. W praktyce korzystnymi akceptorami fluorowodoru okazały się fluorki metali alkalicznych, zwłaszcza fluorek sodu.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze od -50°C do +120°C, korzystnie od -30°C do +90°C.

Do reakcji wprowadza się 1 mol związku o wzorze 2, 1 mol perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienu o wzorze 3 oraz nadmiar fluorku metalu alkalicznego (około 3-4 moli), przy czym mogą istnieć do 20% wagowych odstępstwa w dół i górę od wymienionych stosunków ilościowych bez istotnego obniżenia wydajności. Korzystnie postępuje się w ten sposób, że perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dien wkrap-

la się do zawiesiny składającej się ze związku wyjściowego, rozpuszczalnika organicznego i akceptora fluorowodoru. Następnie odsącza się fluorek, zateża się i przekrystalizowuje. Inny sposób przeróbki końcowej polega na tym, że do wsadu reakcyjnego dodaje się wodę i otrzymaną pozostałość ewentualnie przekrystalizowuje się.

Związki o wzorze 1 mają silne działanie grzybobójcze. W stężeniach stosowanych do zwalczania grzybów nie uszkadzają one roślin uprawnych, ponadto mają nieznaczny toksycyzm dla ciepłokrwistych. Z tych względów można je stosować jako środki ochrony roślin do zwalczania grzybów. Środki grzybobójcze w ochronie roślin stosuje się do zwalczania *Archimycetes*, *Phycomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* i *Fungi imperfecti*.

Związki o wzorze 1 mają szerokie spektrum działania i można je stosować przeciwko grzybom pasożytniczym porażającym naziemne części roślin lub atakującym rośliny z gleby lub patogenom chorób przenoszonym przez nasiona. Związki działają bardzo skutecznie na *Fusicladium dendriticum*, patogena parcha jabłoniowego, *Phytophthora infestans*, patogena zgnilizny łodyg i bulw ziemniaczanych i *Piricularia oryzae*, patogena choroby ryżu.

Związki o wzorze 1 działają również na inne grzyby porażające ryż i inne rośliny uprawne, np. rodzaje *Mycosphaerella musicola*, *Verticillium albo-atrum*, *Phialophora cinerescens* i *Fusarium*.

Związki o wzorze 1 odznaczają się bardzo wysokim stopniem skuteczności oraz szerokim spektrum działania przeciwko fitopatogennym grzybom glebowym oraz grzybicom roślin przenoszonym przez nasiona. Korzystnie stosuje się je w postaci środków do traktowania gleby i środków do zaprawiania nasion, przy czym przewyższają one znacznie znane środki.

Związki o wzorze 1 działają również owadobójczo i roztoczebójczo. Stosuje się je z dobrym wynikiem do zwalczania szkodliwych owadów o narządzie gębowym ssącym i gryzącym, dwuskrzydłych oraz roztoczy (*Acarina*) oraz w dziedzinie weterynarii higieny, dalej w ochronie materiałów magazynowanych, przeciwko dużej liczbie szkodników zwierzęcych (endo- i ektopasożytów).

Do owadów o narządzie gębowym ssącym zwalczanych przez związki o wzorze 1 należą głównie mszyce (*Aphidae*), np. mszyca brzoskwińowo-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyca trzmielinowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czerwemchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca ziemniaczana smugowana (*Macrosiphum solanifolii*), mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korschelti*), mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przysłio-wa (*Myzus cerasi*); ponadto zwalczają czerwcowate (*Coccina*), np. tarczніка oleandrowca (*Aspidiotus hederarum*), *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*, przylżeńce (*Thysanoptera*), np. *Hercinotrips fermoralis*, pluskwiki, np. pluszczyńca burakowego (*Piesma quadrata*), *Dysdercus intermedius*, pluskwę domową (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*, dalej piewiki np. *Euscellis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez związki o wzorze 1 należą przede wszystkim gąsienice motyli (*Lepidoptera*), takich jak taniś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantia dispar*), kuprówka-rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Malacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnica (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), mólik mączny (*Ephestia kühniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Do roztoczy (*Acari*) zwalczanych przez związki o wzorze 1 należą zwłaszcza przedziorkowate (*Tetranychidae*), np. przedziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*) i przedziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), szpeciłowate, np. szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), roztocza różnopazurkowate np. *Hemitarsonemus la-tus* i roztocz truskawkowy (*Tarsonemus pallidus*) oraz kleszcze np. *Ornithodoros moubata*.

W zależności od celu stosowania można przeprowadzić nowe substancje w znane koncentraty, takie jak roztwory, emulsje, koncentraty emulsyjne, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty.

Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub nośnikami, ewentualnie stosując jednocześnie substancje powierzchniowo czynne, np. emulatory i/lub dyspergatory, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika, można ewentualnie stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się zasadniczo związki aromatyczne np. ksylen i benzen, chlorowane związki aromatyczne np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol i butanol, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę i syntetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia i krzemiany; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politolenu etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politolenu etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylcelulozę.

Zestawy substancji czynnych środka mogą zawierać dodatkowo inne znane substancje czynne. Koncentraty zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90%. Substancje czynne można stosować w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich preparatów roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, koncentraty emulsyjne, emulsje, zawiesiny, proszki zwilżalne, pasty, proszki rozpuszczalne, środki do opylania i granulaty.

Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez

opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymanie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrurowanie.

Stężenia substancji czynnych w preparatach roboczych mogą wahać się w szerokich granicach. Na ogół wynoszą 0,0001–10%, korzystnie 0,01–1%.

Substancje czynne można również stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume (ULV), w którym można nanosić preparaty zawierające do 95% substancji czynnej, a nawet samą 100% substancję czynną. Przy traktowaniu gleby dawki wynoszą 1–500 g/m³ gleby, korzystnie 10–200 g/m³. Do zaprawiania nasion stosuje się na ogół 0,01–50 g/kg nasion, korzystnie 0,1–5 g/kg nasion.

Działanie związków o wzorze 1 przedstawiają niżej podane przykłady.

Przykład I. Testowanie wzrostu grzybni.

Stosowana pożywka: 20 części wagowych agar-agaru, 200 części wagowych zacieru ziemniaczanego, 5 części wagowych słoju, 15 części wagowych dekstrozy, 5 części wagowych peptonu, 2 części wagowe Na₂HPO₄, 0,3 części wagowe Ca (NO₃)₂. Stosunek rozpuszczalnika do pożywki: 2 części wa-

gowe acetonu, na 100 części wagowych pożywki agarowej.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia w pożywce miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika. Koncentrat dokładnie się miesza w podanym stosunku wagowym z ciekłym podłożem ochłodzonym do temperatury 42°C i całość wylewa się do naczynek Petriego o średnicy 9 cm. Oprócz tego przygotowuje się płytki kontrolne bez domieszki preparatu.

Po ochłodzeniu i zestaleniu pożywki płytki zaszczepia się podanymi w tablicy gatunkami grzybów i inkubuje się w temperaturze około 21°C. Ocenę przeprowadza się w zależności od szybkości wzrostu grzybów po 4–10 dniach. Przy ocenie porównuje się promieniowy wzrost grzybni w traktowanym podłożu ze wzrostem promieniowym grzybni w podłożu kontrolnym. Ocenę wzrostu grzybów wyraża się liczbami umownymi 0–4 o następującym znaczeniu: 0 — brak wzrostu grzybów, 1 — bardzo silne hamowanie wzrostu, 2 — średnio silne hamowanie wzrostu, 3 — słabe hamowanie wzrostu, 4 — wzrost taki sam, jak w próbie kontrolnej.

W tablicy 1 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 1
Testowanie wzrostu grzybni

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej ppm	Botrytis cinerea	Cochliobolus miyabeanus	Fusarium oxysporum f. cubense	Fusarium oxysporum f. dianthi	Pellicularia sasakii	Verticillium albo-atrum	Golletotrichum coffeae	Phialophora cinerea sens. cens.	Cerospora personata	Mycosphaerella muscicola	Piricularia oryzae
Związek o wzorze 7	10	—	—	—	—	—	0	0	0	—	0	0
Związek o wzorze 8	10	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	0

Przykład II. Testowanie Fusicladium (parch jabłoniowy) działanie ochronne.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode siewki jabłoni znajdujące się w stadium 4–6 liści. Rośliny utrzymuje się w szklarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie inokuluje się wodną zawiesiną zarodników konidialnych parcha jabłoniowego (Fusicladium dendriticum Fuck) i inkubuje się w ciągu 18 godzin w komorze wilgotnej, w temperaturze 18–20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Rośliny wstawia się ponownie do szklarni na okres 14 dni. Po upływie 15 dni od momentu inokulacji oznacza się stopień porażenia siewek w % w sto-

sunku do stopnia porażenia siewek kontrolnych również inokulowanych, lecz nietraktowanych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest takie same, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 2 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2

Testowanie Fusicladium (działanie ochronne)

Substancja czynna	Porażenie siewek w % w stosunku do porażenia siewek kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej	
	0,0062%	0,00156%
Związek o wzorze 9 (znany)	26	50
Związek o wzorze 7	0	5
Związek o wzorze 8	0	9

Przykład III. Testowanie *Phytophthora*. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator; 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowo-poli-*glikolowego*; 95 części wagowych wody.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskaniażądanego stężenia w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode siewki pomidorów (Bonny best) o 2—6 liściach asymilacyjnych. Rośliny pozostawia się w szklarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C, przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie siewki pomidorów inokuluje się zawiesiną wodną zarodników *Phytophthora infestans*. Rośliny umieszcza się w komorze wilgotnej o względnej wilgotności powietrza 100% i temperaturze 18—20°C.

Po upływie 5 dni określa się porażenie siewek pomidorów w stosunku procentowym do porażenia inokulowanych i nietraktowanych siewek kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest dokładnie takie same, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 3 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3

Testowanie *Phytophthora*

Substancja czynna	Porażenie w % w stosunku do porażenia nietraktowanych siewek kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej	
	0,0062%	0,0031%
Związek o wzorze 10 (znany)	23	41
Związek o wzorze 7	2	6

Przykład IV. Testowanie *Podosphaera* (mączniak jabłoniowy), działanie ochronne.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator; 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowo-poli-*glikolowego*; 95 części wagowych wody.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode siewki jabłoni w stadium 4—6 liści. Rośliny pozostawia się w szklarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie zakaża się je poprzez rozpylanie zarodników konidialnych

patogena mączniaka jabłoniowego (*Podosphaera leucotricha* Salm.) i wstawia się do szklarni o temperaturze 21—23°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej około 70%.

Po upływie 10 dni od zakażenia ustala się stopień porażenia siewek w % w stosunku do porażenia zakażonych, lecz nieleczonych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100%, że porażenie jest takie same, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 4 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 4

Testowanie *Podosphaera* (działanie zapobiegawcze)

Substancja czynna	Porażenie w % w stosunku do porażenia nieleczonych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,0062	0,00156
Związek o wzorze 7	3	88

Przykład V. Test na płytkach agarowych. Badanie skuteczności grzybobójczej oraz szerokości spektrum działania.

Rozpuszczalnik: aceton a (1000 części wagowych i b) 100 części wagowych.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej rozpuszcza się 1 część wagową substancji czynnej w podanej ilości rozpuszczalnika. Do preparatu substancji czynnej dodaje się podłoże, które stanowi dekstroza ziemniaczana i agar, upłynnione przez ogrzewanie w ilości potrzebnej do osiągnięcia żądanego stężenia substancji czynnej. Po dokładnym wytrząsaniu celem równomiernego rozprowadzenia substancji czynnej wylewa się agar w warunkach sterylnych do naczynek Petriego. Po zestaleniu się mieszaniny podłoże-substancja czynna posiewa się testowane grzyby w postaci krążków o średnicy 5 mm otrzymanych z czystych kultur. W celu inkubacji naczynka pozostawia się w temperaturze 20°C w ciągu 3 dni. Po upływie tego czasu ustala się w liczbach umownych działanie hamujące substancji czynnej na rozwój grzybni w odniesieniu do próby kontrolnej.

Liczba (0) oznacza przy tym brak wzrostu grzybni zarówno w traktowanym podłożu, jak i w inokulum; (—) oznacza wzrost grzybni tylko w inokulum i brak wzrostu na traktowanym podłożu; (+) oznacza wzrost grzybni z inokulum na traktowane podłoże podobny do wzrostu w nietraktowanym podłożu próby kontrolnej.

W tablicy 5 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, testowane grzyby oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5

Test na płytkach agarowych

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w podłożu w ppm	Corticium rolfisii	Sclerotinia sclerotiorum	Verticillium albo-atrum	Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
Nietraktowane	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Związek o wzorze 10 (znany)	a) 10 b) 100	+	+	+	+	+	+	+	+
Związek o wzorze 11	a) 10 b) 100	0	0	0	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 7	a) 10 b) 100	0	0	—	—	0	0	0	—
Związek o wzorze 8	a) 10 b) 100	0	0	0	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 12	a) 10 b) 100	0	0	+	—	0	0	+	+

Przykład VI. Testowanie środka do zaprawiania nasion—śnieć cuchnąca pszenicy (grzybica pochodząca z nasion).

W celu otrzymania odpowiedniego środka do suchej zaprawy miesza się substancję czynną z mieszaniną równych ilości wagowych talku i ziemi okrzemkowej do uzyskania drobnoziarnistej mieszaniny o żądanym stężeniu substancji czynnej.

Nasiona pszenicy zakaża się 5 g chlamidosporów *Tilletia caries* na 1 kg nasion. W celu zaprawienia nasion wytrząsa się je w zamkniętej butelce szklanej ze środkiem do zaprawiania nasion.

Nasiona układa się na wilgotnej glinie, pokrywa

się warstwą próchnicy i 2 cm warstwą umiarkowanie wilgotnej ziemi kompostowej i pozostawia w szafie chłodniczej na okres 10 dni w temperaturze 10°C w optymalnych warunkach do kiełkowania. Następnie bada się pod mikroskopem kiełkowanie zarodników na nasionach pszenicy obsadzonych przez 100 000 zarodników. Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniej wykiełkowało zarodników.

W tablicy 6 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych w środku do zaprawiania, dawki środka oraz kiełkowanie zarodników w %.

Tablica 6

Testowanie środka do zaprawiania nasion
(śnieć cuchnąca pszenicy)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku w ‰ wagowych	Dawka środka w g/kg nasion	Kiełkowanie zarodników w ‰
Niezaprawione	—	—	10
Związek o wzorze 10 (znany)	10 30	1 1	5 0,05
Związek o wzorze 13	30	1	0,05
Związek o wzorze 7	10 30	1 1	0,000 0,000
Związek o wzorze 8	30	1	0,000

Przykład VII. Testowanie środka do zaprawiania nasion—plamistość pasiasta liści jęczmienia (grzybica pochodząca z nasion). W celu otrzymania odpowiedniego środka do suchego zaprawiania nasion miesza się substancję czynną z mieszaniną

równych wagowo ilości talku i ziemi okrzemkowej do uzyskania mialkiej mieszaniny o żądanym stężeniu substancji czynnej.

W celu zaprawienia wytrząsa się w zamkniętej butelce szklanej nasiona jęczmienia naturalnie za-

każone *Helminthosporium gramineum* ze środkiem do zaprawiania nasion.

Nasiona na wilgotnych krążkach bibuły filtracyjnej umieszczonych w zamkniętych naczynkach Petriego utrzymuje się w ciągu 10 dni w szafie chłodniczej w temperaturze 4°C i w tym czasie rozpoczyna się kiełkowanie jęczmienia i ewentualnie zarodników grzybów. Następnie wstępnie wykielkowane nasiona jęczmienia w ilości 2x50 wysiewa się na głębokość 2 cm do gleby standartowej Fruhstorfer i kultywuje się je w skrzynkach

umieszczonych w szklarni w temperaturze 18°C, naświetlając codziennie przez 16 godzin. W ciągu 3—4 tygodni powstają typowe objawy plamistości pasiastej jęczmienia. Po upływie tego czasu określa się liczbę chorych roślin w stosunku procentowym do ogólnie wzeszłych roślin. Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniej jest chorych roślin.

W tablicy 7 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych w środku do zaprawiania nasion, dawki środka oraz ilość chorych roślin.

Tablica 7

Testowanie środka do zaprawiania nasion
(plamistość pasiasta liści jęczmienia)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku w ‰ wagowych	Dawka środka g/kg nasion	Stosunek procentowy chorych roślin do roślin ogólnie wzeszłych
Bez zaprawiania	—	—	23,6
Związek o wzorze 11	30	2	3,3

Przykład VIII. Testowanie środka do traktowania gleby (grzybica pochodząca z gleby).

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się substancję czynną z talkiem do uzyskania 5% zawartości i następnie z piaskiem kwarcowym do 0,5% zawartości. Preparat substancji czynnej miesza się równomiernie z glebą standartową Fruhstorfer uprzednio sterylizowaną i następnie zakaża się czystymi kulturami testowanych grzybów. Doniczki wypełnia się glebą i wysiewa się 5x10 nasion rośliny uprawnej. Do-

niczki wstawia się do szklarni o podanej temperaturze i utrzymuje się normalną wilgotność. Po upływie 3 tygodni od wysiania określa się liczbę zdrowych roślin w stosunku procentowym do wysianych nasion, przy czym 0% oznacza, że żadne nasiono nie dało zdrowej rośliny, a 100% oznacza, że wszystkie nasiona dały zdrowe rośliny.

W tablicy 8 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych w glebie, testowane grzyby, rośliny uprawne, temperaturę w szklarni oraz uzyskane wyniki.

Tablica 8

Testowanie środka do traktowania gleby
(grzybica pochodzenia glebowego).

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej mg/litr gleby	Roślina uprawna: groch Testowane grzyby	
		Rhizoct. solani 18—22°C	Fusarium culmorum 22—25°C
Gleba standardowa Fruhstorfer, sterylizowana, nietraktowana	—	95	90
Gleba standardowa Fruhstorfer, sterylizowana i zakażona, nietraktowana	—	0	20
Związek o wzorze 10 (znany)	100	2	2
Związek o wzorze 11	100	97	
	50	94	
	25	30	
Związek o wzorze 7	100	76	

Przykład IX. Testowanie larw *Phaedon cochleariae*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskuje się do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza się larwami żaczki chrzanówki (*Phaedon cochleariae*).

Po upływie podanego czasu ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy chrząszcza zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa chrząszcza nie została zabita.

W tablicy 9 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 9

Testowanie larw *Phaedon*. Owady — szkodniki roślin

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 3 dniach
Związek o wzorze 14 (znany)	0,2	85
	0,02	0
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	70
Związek o wzorze 7	0,2	100
	0,02	30
Związek o wzorze 15	0,2	100
	0,02	30
Związek o wzorze 12	0,2	100
	0,02	70

Przykład X. Testowanie *Tetranychus urticae* (odporny)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do orosienia siewki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości 10—30 cm. Siewki fasoli są silnie porażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po upływie podanego czasu ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Ustaloną śmiertelność podaje się w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przędziorki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przędziorek nie został zabity.

W tablicy 10 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz czas obserwacji.

Tablica 10

Owady-szkodniki roślin. Testowanie *Tetranychus* (odporny)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 8 dniach
Związek o wzorze 16 (znany)	0,2	100
	0,02	0
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	90
Związek o wzorze 12	0,2	100
	0,02	90

Przykład XI. Testowanie *Plutella*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza gąsienicami tantnisia krzyżowiaczka (*Plutella maculipennis*).

Po upływie podanego czasu ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsienice zostały zabite, a 0%, że żadna gąsienica nie została zabita.

W tabeli 11 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 11

Owady-szkodniki roślin. Testowanie *Plutella*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 3 dniach
Związek o wzorze 16 (znany)	0,2	95
	0,02	0
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	100
	0,002	50
Związek o wzorze 15	0,2	100
	0,02	90
Związek o wzorze 12	0,2	100
	0,02	100

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania związków o wzorze 1 według wynalazku.

Przykład XII. Związek o wzorze 11. Do 9 g (0,1 mola) N,N-dwumetylomocznika i 15 g (0,36 mola) fluorku sodu w 150 ml benzenu wkrapla się w temperaturze 50°C 23 g (0,1 mola) perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dien. Miesza się jeszcze w ciągu 30 minut pod chłodnicą zwrotną, odsącza wodoro-fluorek sodu i fluorek sodu i przesącza zateżą się pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny eter/pentan otrzymuje się 19 g 1,3-dwumetylo-4,5-bis-trójfluorometyloiminoimidazolonu- (2) o temperaturze topnienia 109—110°C. Wydajność wynosi 69% wydajności teoretycznej.

Przykład XIII. Związek o wzorze 17. Postępuje się według przykładu XII zastępując N, N'-dwumetylomocznik acetamidem i otrzymuje się związek o wzorze 17. Temperatura topnienia (z mieszaniny eter (pentan) wynosi 90–92°C (z rozkładem). Widmo masowe: 247 m/e.

Przykład XIV. Związek o wzorze 13. Do 10 g (0,1 mola) 3-metylopirazolonu-(5) i 15 g fluorku sodu w 100 ml acetonitrylu wkrapla się w temperaturze –30°C 23 g (0,1 mola) perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienu. Miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 0°C, odsąca wodoro-fluorek sodu i fluorek sodu i przesącz zateża pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny eter/heksen otrzymuje się związek o wzorze 13 o temperaturze topnienia 95–96°C. Widmo masowe: 286 m/e.

Przykład XV. Związek o wzorze 7. Postępuje się według przykładu XII zastępując N,N'-dwumetylomocznik N-p-chlorofenilo-N'-metylomocznikiem, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 7 o temperaturze topnienia 172–173°C. Wydajność wynosi 92% wydajności teoretycznej.

Przykład XVI. Związek o wzorze 8. Postępuje się według przykładu XII, zastępując N,N'-dwumetylomocznik N-fenilo-N'-metylomocznikiem, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 8 o temperaturze topnienia 159–160°C. Wydajność: 89% wydajności teoretycznej.

Przykład XVII. Związek o wzorze 18. Postępuje się według przykładu XIV, zastępując 3-metylopirazolon-(5) N-fenylomocznikiem, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 18 o temperaturze topnienia 162–163°C.

Przykład XVIII. Związek o wzorze 12. Postępuje się według przykładu XII stosując N-cykloheksylo-N'-metylomocznik, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 12 o temperaturze topnienia 135–136°C. Wydajność: 70% wydajności teoretycznej.

Przykład XIX. Związek o wzorze 19. Postępuje się według przykładu XII stosując N-/3,4-dwuchlorofenilo/-N'-metylomocznik, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 19 o temperaturze topnienia 149–150°C. Wydajność: 84% wydajności teoretycznej.

Przykład XX. Związek o wzorze 20. Postępuje się według przykładu XIV stosując p-chlorofenylomido-N,N'-dwumetylomocznik, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 20 o temperaturze topnienia 95–96°C. Wydajność: 69% wydajności teoretycznej.

Przykład XXI. Związek o wzorze 21. Postępuje się według przykładu XIV stosując 2-[amino-/karbometoksy/-benzimidazol, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 20 o temperaturze topnienia 152–153°C (z acetonu). Wydajność: 74% wydajności teoretycznej.

Przykład XXII. Związek o wzorze 22. Postępuje się według przykładu XIV, stosując 2-amino-benzimidazol, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 22 o temperaturze topnienia 175°C (z rozkładem). Wydajność: 70% wydajności teoretycznej.

Przykład XXIII. Związek o wzorze 15. Postępuje się według przykładu XII, stosując N-/3-chloro-4-trójlfluorometylo/-fenilo-N'-metylomocznik,

przy czym otrzymuje się związek o wzorze 15 o temperaturze topnienia 95–96°C. Wydajność: 75% wydajności teoretycznej.

Przykład XXIV. Związek o wzorze 23. Postępuje się według przykładu XII, stosując N,N'-dwufenylomocznik, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 23 o temperaturze topnienia 197–198°C. Wydajność: 70% wydajności teoretycznej.

Przykład XXV. Związek o wzorze 24. Postępuje się według przykładu XIV, stosując ester etylowy kwasu 2-perimidynokarbaminowego, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 24, o temperaturze topnienia 150°C (rozkład). Wydajność: 73% wydajności teoretycznej.

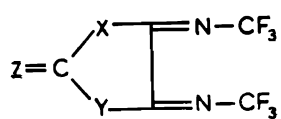
Przykład XXVI. Związek o wzorze 25. Postępuje się według przykładu XIV, stosując 2-[amino-(karboetoksy)]-benzimidazol, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 25 o temperaturze topnienia 108°C (rozkład). Wydajność: 76% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

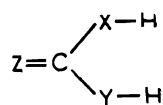
1. Sposób wytwarzania 4,5-bis-trójlfluorometyloiminowych pochodnych heterocyklicznych związków pięcioczłonowych nie zawierających siarki o dwóch heteroatomach w pierścieniu o ogólnym wzorze 1, w którym Z oznacza atom tlenu, grupę R-N= lub grupę o wzorze 4, a X i Y oznaczają atomy tlenu, grupy o wzorze 5 lub 6, przy czym X i Y jednocześnie nie mogą oznaczać atomu tlenu, a R, R', R'', R''' oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenylowe i alkinyłowe zawierające do 8 atomów węgla, ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, niższą grupą alkoksylową i alkilotio, lub oznaczają rodniki cykloalkilowe ewentualnie podstawione niższymi rodnikami alkilowymi, grupy karboalkoksylowe, rodniki aryloalkilowe zawierające do 2 atomów węgla w części alkilowej i rodniki aryłowe zawierające do 14 atomów węgla w pierścieniu, przy czym rodniki aryłowe są ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, nitrową, niższym rodnikiem alkilowym, chlorowcoalkilowym, niższą grupą alkoksylową i alkilotio, ponadto oznaczają 5–7 członowe rodniki heterocykliczne lub rodniki, które mogą łączyć Z z X lub Y tworząc 5–7 członowy pierścień, przy czym pierścienie heterocykliczne mogą być ewentualnie skondensowane z pierścieniem heterocyklicznym mogą być ewentualnie skondensowane z pierścieniem benzenu, ewentualnie częściowo uwodornionym, przy czym rodniki heterocykliczne mogą być (ponadto) podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, nitrową lub niższymi rodnikami alkilowymi, **znamienny tym**, że pochodne kwasu węglowego lub karboksylowego o ogólnym wzorze 2, w którym Z, X i Y mają wyżej podane znaczenie, podaje się reakcji z perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienem o wzorze 3 w obecności akceptora fluorowodoru w temperaturze od –50°C do +120°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako akceptor fluorowodoru stosuje się fluorek metalu alkalicznego.

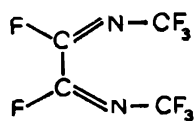
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako akceptor fluorowodoru stosuje się fluorek sodu.



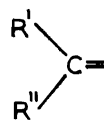
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



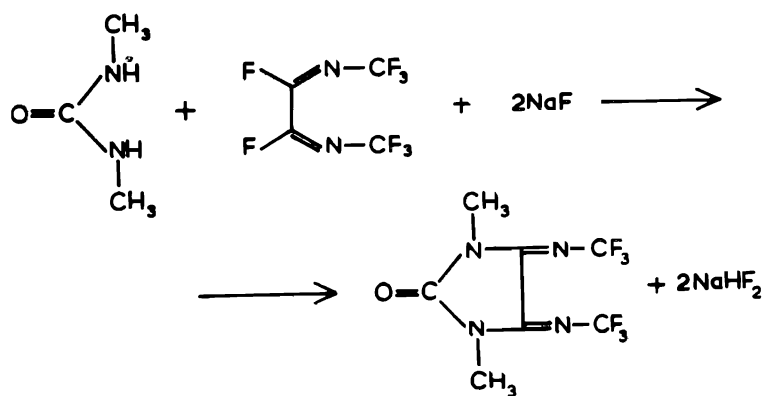
WZÓR 4



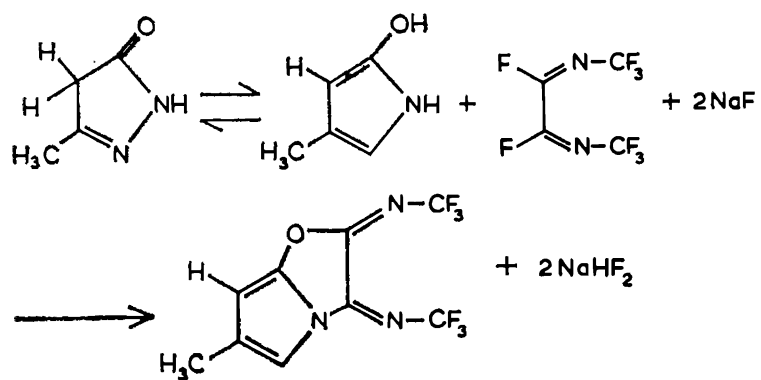
WZÓR 5



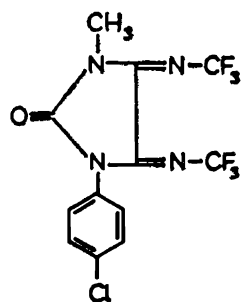
WZÓR 6



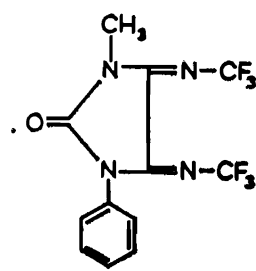
SCHEMAT 1



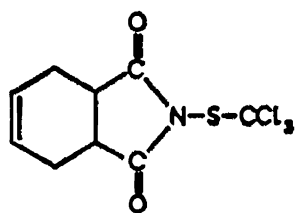
SCHEMAT 2



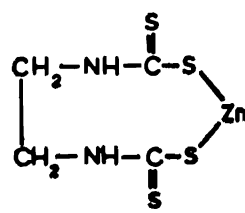
WZÓR 7



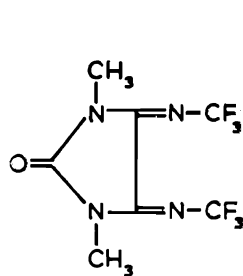
WZÓR 8



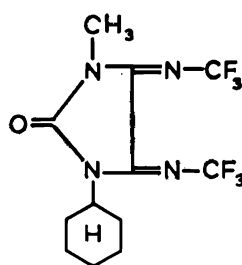
WZÓR 9



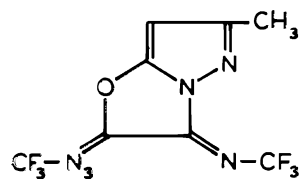
WZÓR 10



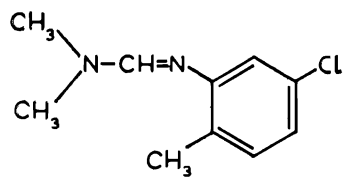
WZÓR 11



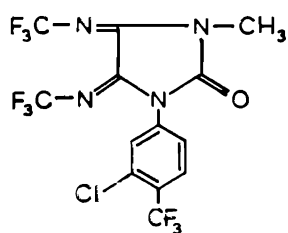
WZÓR 12



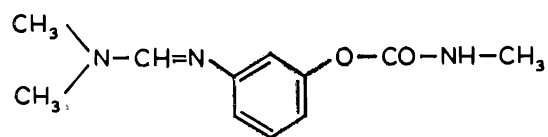
WZÓR 13



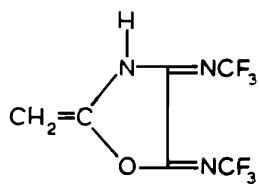
WZÓR 14



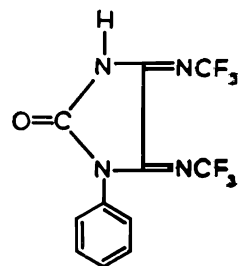
WZÓR 15



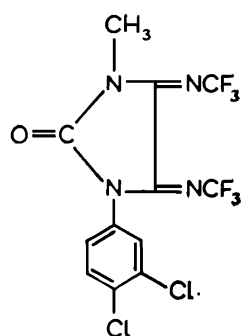
WZÓR 16



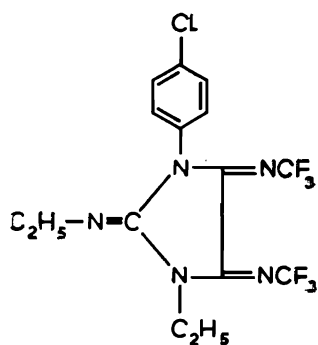
WZÓR 17



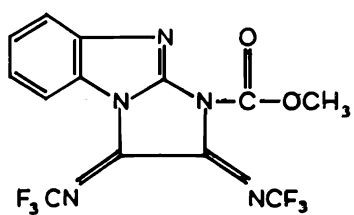
WZÓR 18



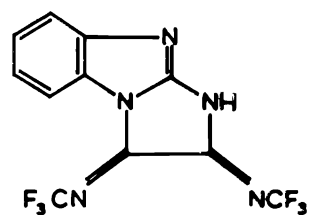
WZÓR 19



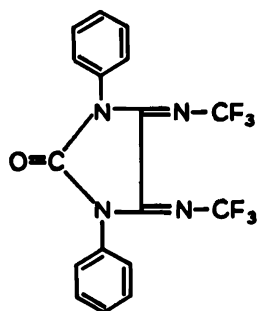
WZÓR 20



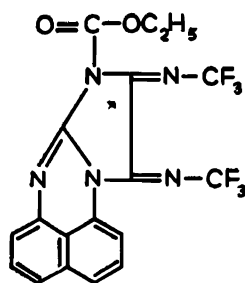
WZÓR 21



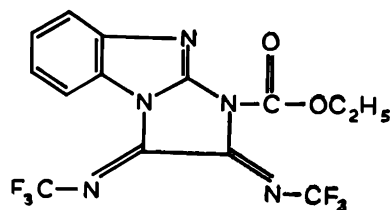
WZÓR 22



WZÓR 23



WZÓR 24



WZÓR 25