

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90208

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.04.71 (P. 152946)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.73

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1977

MKP C07c 119/06
C07d 31/40

Int. Cl.²
C07C 119/06
C07D 213/75

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company Ltd., Osaka (Japo-
nia)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasu iminowęgłowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasu iminowęgłowego o ogólnym wzorze 1, w którym Y i Z są jednakowe lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, z tym, że jednocześnie nie mogą oznaczać atomów tlenu Ar oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, albo rodnik pirydynowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, R² oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie zawierający w łańcuchu grupę alkoksykarbonylową, albo oznacza rodnik alkenyłowy lub rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny jest ewentualnie podstawiony 1—4 atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, a R³ oznacza rodnik alkilowy zawierający w łańcuchu grupę wodorotlenową lub alkoksykarbonylową, albo R³ oznacza rodnik alkenyłowy lub alkinylowy albo rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny może zawierać 1—4 atomów chlorowca, 1—4 niższych rodników alkilowych, grupę nitrową lub niższy rodnik alkilenowy, przy czym jeżeli Ar oznacza niepodstawiony pierścień benzenowy, a R² i R³ oznaczają rodniki aralkilowe, wówczas pierścień aromatyczny przynajmniej jednego z tych rodników aralkilowych zawiera podstawnik. Związki o wzorze 1 mają właściwości mikrobójcze.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1

2

1, w którym Y, Z, Ar, R² i R³ mają wyżej dane znaczenie, wytwarza się przez reakcję estru kwasu tionokarbaminowego lub dwutionokarbaminowego o ogólnym wzorze 2, w którym Ar, R² i Y mają wyżej podane znaczenie, z chlorowcozwiązkiem o ogólnym wzorze 3, w którym R³ ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca.

Reakcję prowadzi się w ten sposób, że do roztworu 1 mola estru o wzorze 2 w metanolu, etanolu, czterowodorofuranie, dioksanie, sulfotlenku dwumetylu lub dwumetyloformamidzie dodaje się 1—2 moli chlorowcozwiązku o wzorze 3 i 1—1,5 mola zasady, np. wodorotlenku metalu alkalicznego lub wodorotlenku metalu ziem alkalicznych, takiego jak wodorotlenek sodowy, potasowy lub wapniowy, albo alkoholanu metalu alkalicznego, takiego jak metanolan lub etanolan sodowy lub metanolan potasowy, w celu związania chlorowcowodoru powstającego w czasie reakcji. Można też prowadzić proces w ten sposób, że do roztworu chlorowcozwiązku dodaje się ester, a następnie zasadę. Reakcję prowadzi się mieszając w temperaturze 0—100°C w ciągu 1—4 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa się do nadmiaru wody i krystaliczny lub oleisty produkt oddziela w znany sposób, np. przez odsączanie lub przez ekstrakcję organicznym rozpuszczalnikiem nie mieszącym się z wodą, takim jak benzen, toluen, octan etylu, eter itp.

Niektóre pochodne kwasu iminowęglowego, iminomonotiwęglowego i iminodwutiwęglowego są znane ale związki o wzorze ogólnym 1, w którym Y, Z, A, R² i R³ mają wyżej podane znaczenie, są związkami nowymi i są skuteczne przeciwko wielu mikroorganizmom, np. powodującym schorzenia u roślin, takim jak *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Pellicularia sasakii*, *Xanthomonas oryzae*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia fructigena*, *Botrytis cinerea*, *Alternaria mali*, *Sclerotinia mali*, *Erysiphe cichoracearum*, *Alternaria brassicae*, *Pythium debaryanum*, *Corynebacterium michiganense*, *Glomerella cingulata*, *Corticium rolfsii* i inne szkodniki roślin oraz mikroorganizmy szkodliwe dla magazynowanych produktów rolnych i organicznych produktów przemysłowych. Należy podkreślić, że wiele związków o wzorze 1 ma zdolność zwalczania kilku mikroorganizmów równocześnie, a przy tym związki te są w wyjątkowo niskim stopniu szkodliwe dla ssaków i ryb.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku można stosować do zwalczania mikroorganizmów same lub w postaci preparatów zawierających znane dodatki, mianowicie w postaci granulatów, proszków do opylania, proszków dających się zwilżać i koncentratów dających się emulgować. Jako nośniki lub rozcieńczalniki stosuje się znane substancje stałe lub ciekłe, takie jak talk bentonit, glina, kaolin, ziemia okrzemkowa, wermikulit, benzen, alkohole, aceton, ksylen, dioksan, metylonaftalen, cykloheksanon itp., jak również substancje powierzchniowo czynne, zwilżające, emulgujące, a także substancje wiążące, takie jak alkilosulfoniiny, siarczyny alkilowe, arylosulfoniiny, eter glikolu polietylenowego, estry alkoholi wielowodorotlenowych, lignosulfoniiny metali alkalicznych, sole metali alkalicznych kwasów alkilobenzenosulfonowych. Związki otrzymane sposobem według wynalazku stosowane jako substancje czynne w środkach mogą też zawierać znane substancje grzybobójcze, owadobójcze, nicieniobójcze, chwastobójcze, jak również można je stosować razem z nawozami.

Właściwości związków wytwarzanych sposobem według wynalazku są opisane niżej w próbach A—G i podane w tablicach 1—7, a sposób według wynalazku jest zilustrowany w przykładzie i w tablicy 8. Numery badanych związków podane w tablicach 1—7 odpowiadają numerom tych związków podanym w tablicy 8.

Próba A. W celu określenia skuteczności związków o wzorze 1 przy zwalczaniu grzyba zarazy ryżowej (*Pyricularia oryzae*), rośliny ryżu odmiany Waseasachi w stadium 3 liści, rosnące w doniczkach o średnicy 9 cm opryskuje się wodnym roztworem badanego związku, stosując po 7 ml roztworu na doniczkę i następnego dnia zaraża zawieszoną zarodników grzyba. Po upływie 4 dni oblicza się miejsca wykazujące schorzenia i ustala w procentach zdolność danego związku do zapobiegania rozwojowi grzyba. Wyniki podano w tablicy 1.

Tablica 1

	Badany związek (numer z tablicy 8)	Stężenie badanego związku w częściach na 1 milion	Zdolność zapobiegania w procentach
5			
	62	500	68,9
10	1	500	74,5
	80	500	96,8
	59	500	73,5
	66	500	69,5
	69	500	80,6
15	70	500	82,7
	71	500	96,5
	73	500	98,2
	74	500	90,3
	75	500	97,6
20	79	500	83,7
	80	500	96,5
	3	500	96,2
	19	500	98,4
	20	500	94,1
25	21	500	93,6
	22	500	91,5
	23	500	95,2
	25	500	97,3
	26	500	99,1
30	36	500	99,2
	49	500	98,6
	55	500	97,4
	57	500	97,4
35	Znany związek o wzorze 121	500	12,4
	Znany związek o wzorze 122	500	19,5
40	Znany związek o wzorze 123	500	23,4
	Bez zraszania	—	0

Zdolność zapobiegania wyrażoną w procentach oblicza się ze wzoru:

$$\text{zdolność zapobiegania w procentach} = \frac{\text{liczba plam na powierzchni nie traktowanej} - \text{liczba plam na powierzchni traktowanej}}{\text{liczba plam na powierzchni nie traktowanej}} \times 100$$

Próba B. W celu określenia zdolności związków wytwarzanych sposobem według wynalazku do zwalczania grzyba *Pellicularia filamentosa*, doniczki o średnicy 9 cm napełnia się ziemią z pola i powierzchnię posypuje się 10 ml ziemi zarażonej tym grzybem. Następnie ziemię zrasza się roztworem badanego związku zawierającym 500 części tego związku na 1 milion części roztworu stosując na każdą doniczkę 15 ml roztworu. Po upływie

2 godzin w każdej z doniczek zasiewa się 10 nasion ogórka odmiany Kairyo Aodaicho i po 5 dniach określa stopień uszkodzenia roślin. Wyniki podano w tablicy 2.

Stopień zabezpieczania roślin przed działaniem grzyba określa się w procentach z wzoru:

$$\text{Stopień zabezpieczenia} = \frac{\text{liczba zdrowych sadzonek w traktowanej powierzchni}}{\text{liczba wykiełkowanych nasion w powierzchni niezatrąconej i nie traktowanej badanym środkiem}} \times 100$$

Tablica 2

Badany związek (numer z tablicy 8)	Stężenie badanego związku w częściach na milion	Stopień zabezpieczenia w procentach
61	500	78,9
1	500	98,6
60	500	97,3
63	500	70,5
64	500	68,4
67	500	72,4
68	500	71,1
72	500	98,4
76	500	99,5
77	500	89,6
78	500	82,7
Znany związek o wzorze 122	500	8,7
Znany związek o wzorze 124	500	13,8
Znany związek o wzorze 123	500	15,0
Bez zraszania i bez zakażenia	—	100
Bez zraszania, zakażona	—	0

Związki o wzorze 1 zwalczają również skutecznie i inne szkodliwe mikroorganizmy, np. w stężeniu 2000 części na 1 milion części wagowych są skuteczne przeciwko *Pellicularia sasakii*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Xanthomonas oryzae*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Corticium rolfsii*, a także przeciwko szkodnikom drzew owocowych, takim jak *Alternaria mali* i innym szkodnikom gruszy oraz winnej latorośli. Niektóre z tych związków przejawiają właściwości mikrobójcze przy stężeniu nawet niższym niż 8 części na 1 milion (na pożywce agarowej).

Próba C. Po 2 rośliny ogórka odmiany Kaga Aonagafusinari hoduje się w polietylenowych do-

niczках o średnicy 9 cm i w stadium 1—2 liści opryskuje wodnym roztworem badanego związku, stosując po 10 ml roztworu na 1 doniczkę. Roztwór zawiera 500 części wagowych badanego związku na 1 milion części roztworu. Po upływie 24 godzin i 48 godzin rośliny zrasza się zawieszoną zarodników *Sphaerotheca fuliginea* i po 10—15 dniach określa wskaźnik zakażenia, stosując skalę o 6 stopniach, w której 0 oznacza brak plam lub kolonii grzyba na liściach, a 5 oznacza, że cała powierzchnia liści jest zaatakowana. Do każdego badania stosuje się po 3 doniczki. Stopień uszkodzenia roślin określa się z wzoru:

$$\text{Stopień uszkodzenia w procentach} = \frac{\sum (\text{wskaźnik zakażenia} \times \text{liczba liści})}{\text{liczba badanych liści} \times 5} \times 100$$

Wyniki podane w tablicy 3 wykazują znaczną wyższość związków o wzorze 1 w porównaniu ze znanymi związkami.

Tablica 3

Związek badany (numer z tablicy 8)	Stężenie badanego związku w częściach na milion	Stopień uszkodzenia w procentach
5	500	9,0
6	500	6,1
7	500	7,0
8	500	5,0
9	500	8,2
17	500	4,5
29	500	9,5
3	500	7,3
4	500	5,4
20	500	3,5
21	500	5,0
22	500	10,8
23	500	3,0
27	500	2,5
43	500	2,0
Znany związek o wzorze 121	500	67,5
Znany związek o wzorze 122	500	59,6
Znany związek o wzorze 123	500	70,1
Bez zraszania	—	100
Znany związek o wzorze 125	500	12,2

Próba D. Rośliny ogórka odmiany Ochiai Fusinari w stadium pierwszego liścia, hoduje się w doniczkach o średnicy 9 cm, zawierających po 400 g ziemi. Gdy rośliny osiągną długość około 7 cm ziemię w doniczkach zrasza się wodnym roztworem badanego związku, stosując na każdą do-

niczke 20 ml roztworu zawierającego 1000 części związku na 1 milion części roztworu. Następnie po upływie 24 godzin i 48 godzin rośliny zaraża się zawieszoną *Sphaerotheca fuliginea* i po upływie dalszych 10 dni określa stopień szkód w sposób opisany w przykładzie C. Do każdej próby stosuje się 3 doniczki. Wyniki podane w tablicy 4 świadczą o tym, że właściwości grzybobójcze związków o wzorze 1 są znacznie silniejsze od właściwości znanych związków grzybobójczych.

Tablica 4

Badany związek (numer z tabli- cy 8)	Zawartość ba- danego zwią- zku w częś- ciach na 1 milion	Stopień szkód w %
3	1000	9,5
4	1000	8,7
20	1000	6,1
21	1000	7,5
22	1000	10,3
23	1000	4,8
27	1000	5,9
43	1000	6,2
35	1000	3,6
Znany związek o wzorze 121	1000	40,7
Znany związek o wzorze 122	1000	43,3
Znany związek o wzorze 123	1000	50,5
Znany związek o wzorze 126	1000	9,8
Nie traktowano	—	67,0

Próba E. W celu określenia toksyczności związków o wzorze 1 przy stosowaniu doustnym, samcom myszy o masie ciała około 20 g podaje się doustnie badane związki w postaci koncentratów dających się emulgować, stosując w ciągu 7 dni dawkę dzienną 0,2 ml na 10 g masy ciała. Dawka LD₅₀ oznaczona metodą Litchfielda i Wilco-

Tablica 5

Badany związek (nu- mer z tablicy 8)	Dawka LD ₅₀ w mg/kg przy stosowa- niu doustnym
23	>1000
3	> 600
20	≥1000
36	≥ 700
27	≥ 800

xona podana w tablicy 5 wskazuje, że związki o wzorze 1 są w bardzo nikłej mierze trujące dla ssaków.

Próba F. Skuteczność związków o wzorze 1 przeciwko *Aspergillus niger* ATCC 9642 bada się metodą agarową. Wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 6

Badany związek (numer z tablicy 8)	Stężenie skuteczne części na milion
1	1000>
80	1000>
60	1000>

Określenie 1000> oznacza, że związek jest skuteczny przy stężeniu 1000 części na milion i że nie badano skuteczności przy stężeniach niższych.

Próba G. Sadzonki ogórka odmiany Kagaanaga fusinari, po jednej w doniczce, opryskuje się w stadium 3 liści emulsją związków wymienionych w tablicy 8, stosując 15 ml emulsji na 1 doniczkę. Następnie rośliny pozostawia się w cieplarni i po upływie 24 godzin i 48 godzin opryskuje zawieszoną zarodników *Sphaerotheca fuliginea*. Po 15 dniach bada się stan schorzenia każdego liścia i ocenia według skali 0—5, w której 0 oznacza całkowity brak plam chorobowych, a 5 oznacza

Tablica 7

Badany związek (numer z tablicy 8)	Stężenie substancji czynnej w częściach na milion	Stopień uszkodze- nia w %	Skuteczność zapobiega- nia w %
1	2	3	4
33	50	11,0	89,0
82	50	28,0	72,0
83	50	25,0	75,0
84	50	0,0	100,0
85	50	15,0	85,0
86	50	0,0	100,0
87	50	3,0	97,0
88	50	12,0	88,0
89	50	0,0	100,0
90	50	2,0	98,0
91	50	0,0	100,0
92	50	12,0	88,0
93	50	32,0	68,0
94	50	25,0	75,0
95	50	15,0	85,0
96	50	11,0	89,0
97	50	2,0	98,0
98	50	8,0	92,0
99	50	5,0	95,0

1	2	3	4
100	50	5,0	95,0
101	50	9,0	91,0
102	50	3,0	97,0
103	50	5,0	95,0
104	50	30,0	70,0
105	50	26,0	74,0
106	50	15,0	85,0
107	50	20,0	80,0
108	50	15,0	85,0
109	50	25,0	75,0
110	50	21,0	79,0
111	50	15,0	85,0
112	50	18,0	82,0
113	50	15,0	85,0
114	50	28,0	72,0
115	50	31,0	69,0
116	50	29,0	71,0
Znany związek o wzorze 126	50	40,0	60,0
Znany związek o wzorze 127	50	100,0	—
Bez zra- szania	—	100,0	—

obecność takich plam, przy czym stopień uszkodzenia oblicza się w procentach. Do każdej próby stosuje się 3 doniczki. Wyniki podane w tablicy 7 świadczą o tym, że związki o wzorze 1, nawet w małych stężeniach mają działanie grzybobójcze znacznie silniejsze niż znane środki.

Przykład. W roztworze 5,6 g (0,1 mola) wodorotlenku potasowego w 50 ml metanolu rozpuszcza się w temperaturze pokojowej 23,6 (0,1 mol) N-3,4-dwuchlorofenylo-0-metylotionokarbaminianu i do otrzymanego roztworu wkrapla w temperaturze 10–20°C 16,1 g (0,1 mola) chlorku p-chlorobenzylowego, po czym miesza się w ciągu 2 godzin. Mieszaninę poreakcyjną wlewa się do 300 ml wody i otrzymaną oleistą warstwę ekstrahuje octanem etylu i przemywa wodą. Wyciąg suszy się bezwodnym siarczanem sodowym i odparowuje rozpuszczalnik, otrzymując 33,0 g oleistej substancji. Produkt ten miesza się w temperaturze pokojowej z 50 ml n-heksanu, przy czym tworzą się kryształy w postaci igieł. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 31,4 g N-3,4-dwuchlorofenyloimino-monotiowęglanu O-metylo-S-p-chlorobenzylu podany w tablicy 8 pod nr 58. Wydajność reakcji wynosi 87% wydajności teoretycznej.

W tablicy 8 podano związki wytwarzane sposobami analogicznymi do opisanego w przykładzie. W tablicy tej podano również wyniki elementarnej analizy otrzymanych produktów, przy czym wartości podane w górnych wierszach są wartościami obliczonymi z odpowiedniego wzoru, a w wierszach dolnych podano wartości znalezione.

Numer kolejny związku	Wzór związku	Właściwości fizyczne	Wyniki analizy elementarnej w %					
			C	H	N	S	Cl	Br
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Wzór 4	$n_D^{19,5} = 1,6535$	54,42 54,02	4,25 4,02	9,07 8,90	20,76 20,42	11,48 11,14	
2	Wzór 5	$n_D^{26} = 1,6380$	55,79 55,52	4,69 4,71	8,68 8,63	19,86 19,63	10,98 11,18	
3	Wzór 6	$n_D^{24} = 1,6303$	55,45 55,42	5,28 4,95	8,62 8,26	19,73 19,01	10,91 10,56	
4	Wzór 7	$n_D^{31} = 1,6200$	58,17 57,96	5,46 5,46	7,98 7,84	18,27 17,97	10,10 9,92	
5	Wzór 8	$n_D^{20} = 1,6220$	58,17 58,10	5,46 5,52	7,98 7,97	18,27 18,28	10,10 10,13	
6	Wzór 9	$n_D^{18} = 1,6237$	58,34 58,30	5,20 5,19	8,01 8,21	18,32 18,20	10,13 10,09	
7	Wzór 10	$n_D^{21} = 1,6214$	58,18 57,90	5,47 5,50	7,98 7,82	18,27 18,19	10,10 10,23	
8	Wzór 11	$n_D^{18} = 1,6161$	59,23 59,45	5,81 5,96	7,68 7,69	17,57 17,32	9,71 9,69	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	Wzór 12	$n_D^{20} = 1,6165$	59,23 59,50	5,81 5,85	7,68 7,52	17,57 17,60	9,71 9,60	
10	Wzór 13	$n_D^{23} = 1,5200$	60,21 60,10	6,13 6,05	7,39 7,47	16,92 16,32	9,35 9,25	
11	Wzór 14	$n_D^{21} = 1,6178$	60,21 60,30	6,13 6,15	7,39 7,32	16,92 16,80	9,35 9,20	
12	Wzór 15	$n_D^{20} = 1,6223$	61,11 61,35	6,42 6,50	7,13 7,15	16,31 16,20	9,02 8,93	
13	Wzór 16	$n_D^{20} = 1,5980$	61,96 61,80	6,70 6,67	6,88 6,90	15,75 15,80	8,71 8,73	
14	Wzór 17	$n_D^{19} = 1,6504$	57,27 56,99	3,85 3,73	6,68 6,67	15,29 15,31	16,91 17,00	
15	Wzór 18	$n_D^{21} = 1,6638$	52,93 53,02	3,34 3,41	6,17 6,15	14,13 14,10	23,43 23,38	
16	Wzór 19	$n_D^{23} = 1,6461$	62,73 62,54	3,96 3,85	7,32 7,40	16,74 16,55	9,26 9,38	
17	Wzór 20	$n_D^{21} = 1,6402$	57,27 57,25	3,85 3,90	6,68 6,75	15,29 15,23	16,91 16,82	
18	Wzór 21	$n_D^{18} = 1,6440$	57,27 57,30	3,85 3,85	6,68 6,67	15,29 15,30	16,91 16,93	
19	Wzór 22	$n_D^{26} = 1,6509$	54,44 54,30	4,25 4,07	9,07 8,90	20,76 20,50	11,48 11,62	
20	Wzór 23	$n_D^{24} = 1,6570$	54,43 54,54	4,25 4,30	9,07 8,97	20,76 21,05	11,48 11,76	
21	Wzór 24	$n_D^{26} = 1,6556$	48,98 48,70	3,53 3,48	8,16 8,26	18,68 18,81	20,65 20,15	
22	Wzór 25	$n_D^{26} = 1,6508$	48,98 48,90	3,53 3,52	8,16 8,50	18,68 18,72	20,65 19,01	
23	Wzór 26	temperatura topnienia 105—106°C	48,98 48,95	3,53 3,52	8,16 8,10	18,68 18,79	20,65 20,68	
24	Wzór 27	temperatura topnienia 76—77,5°C	52,64 52,50	4,11 4,08	13,16 13,17	20,07 20,10		
25	Wzór 28	$n_D^{23} = 1,6396$	62,45 62,53	5,60 5,72	9,71 9,61	22,23 22,15		
26	Wzór 29	$n_D^{23} = 1,6487$	61,29 61,30	5,15 5,23	10,21 10,10	23,37 23,29		
27	Wzór 30	$n_D^{21} = 1,6300$	52,98 52,46	4,72 4,61	7,27 6,97	16,64 16,50	18,40 18,74	
28	Wzór 31	$n_D^{23} = 1,6370$	51,74 51,66	4,35 4,32	7,55 7,61	17,27 17,32	19,09 19,14	
29	Wzór 32	$n_D^{21} = 1,6448$	50,39 50,23	4,50 4,45	7,35 7,40	16,81 16,78		20,95 20,72
30	Wzór 33	$n_D^{20} = 1,6130$	59,96 60,05	5,36 5,32	8,74 8,66	20,01 20,00		(F) 5,93 5,80

1	2	3	4	5	6	7	8	9
31	Wzór 34	$n_D^{21} = 1,6213$	64,51 64,62	6,38 6,53	8,85 8,72	20,26 20,10		
32	Wzór 35	$n_D^{21} = 1,6425$	55,30 55,20	4,94 4,83	12,10 12,32	18,45 18,38		
33	Wzór 36	temperatura topnienia 62—63,5°C	66,98 67,00	7,32 7,28	7,81 7,63	17,88 17,98		
34	Wzór 37	$n_D^{23} = 1,6293$	55,45 55,43	5,28 5,30	8,62 8,61	19,73 19,67	10,91 10,83	
35	Wzór 38	$n_D^{18} = 1,6209$	54,12 54,25	5,06 5,04	7,02 7,10	16,05 16,02	17,75 17,72	
36	Wzór 39	$n_D^{26} = 1,6020$	58,71 58,50	4,94 4,93	9,13 9,10	10,45 10,63	11,55 11,55	
37	Wzór 40	temperatura topnienia 91,5—93°C	59,89 60,08	5,35 5,48	8,73 8,67	9,99 9,95	11,05 11,01	
38	Wzór 41	$n_D^{20} = 1,5962$	61,15 60,97	5,45 5,41	8,39 8,24	9,60 9,68	10,62 10,55	
39	Wzór 42	$n_D^{23} = 1,6610$	44,51 44,60	2,94 2,98	7,42 7,41	16,97 16,83	28,15 28,11	
40	Wzór 43	temperatura topnienia 55—57,5°C	54,43 54,59	4,25 4,08	9,07 8,78	20,76 20,37	11,48 11,72	
41	Wzór 44	$n_D^{21} = 1,6244$	52,98 52,92	4,72 4,70	7,27 7,39	16,64 16,52	18,40 18,45	
42	Wzór 45	$n_D^{21} = 1,6250$	52,98 52,80	4,72 4,72	7,27 7,14	16,64 16,44	18,40 18,37	
43	Wzór 46	temperatura topnienia 65—67°C	54,43 54,01	4,25 4,22	9,07 9,16	20,76 20,38	11,48 11,21	
44	Wzór 47	temperatura topnienia 92—93,5°C	48,98 49,34	3,53 3,61	8,16 8,02	18,68 18,48	20,65 20,22	
45	Wzór 48	$n_D^{23} = 1,6740$	48,98 48,73	3,53 3,46	8,16 8,09	18,68 18,55	20,65 20,88	
46	Wzór 49	$n_D^{23} = 1,6724$	48,98 48,69	3,53 3,51	8,16 8,06	18,68 18,29	20,65 19,75	
47	Wzór 50	$n_D^{24} = 1,6428$	64,51 64,41	6,38 6,24	8,85 8,73	20,26 19,98		
48	Wzór 51	$n_D^{24} = 1,6555$	64,92 65,28	5,78 5,94	8,91 8,55	20,39 19,98		
49	Wzór 52	$n_D^{26} = 1,6465$	55,79 56,04	4,69 4,81	8,68 9,10	19,86 19,70	10,98 10,41	
50	Wzór 53	$n_D^{27} = 1,6080$	61,74 61,38	4,85 4,70	4,80 4,75	10,99 11,02	12,15 12,18	
51	Wzór 55	temperatura topnienia 83,5—84,5°C	47,82 48,11	3,22 3,30	3,72 3,79	17,02 16,93	28,23 27,98	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	Wzór 56	temperatura topnienia 52—54,5°C	47,82 48,23	3,22 3,25	3,72 3,58	17,02 17,76	28,23 27,89	
53	Wzór 57	$n_D^{26} = 1,6472$	43,81 44,00	2,70 2,81	3,41 3,45	15,59 15,98	34,49 34,63	
54	Wzór 58	temperatura topnienia 94,5—96,5°C	43,81 43,53	2,70 2,62	3,41 3,66	15,59 15,40	34,49 34,23	
55	Wzór 59	temperatura topnienia 70,5—71,5°C	43,81 43,68	2,70 2,73	3,41 3,31	15,59 15,68	34,49 34,17	
56	Wzór 60	$n_D^{20} = 1,6103$	49,95 49,62	3,36 3,49	3,88 3,98	8,89 8,90	29,49 29,25	
57	Wzór 61	temperatura topnienia 43,5—45°C	49,95 49,80	3,36 3,35	3,88 3,92	8,89 9,10	29,49 29,14	
58	Wzór 63	temperatura topnienia 43—44,5°C	55,20 55,03	5,49 5,32	5,85 5,87	13,40 13,63	20,06 20,26	
59	Wzór 64	$n_D^{19,3} = 1,5777$	48,26 47,94	4,43 4,30	5,12 5,21	11,71 11,86	12,95 13,08	
60	Wzór 65	temperatura topnienia 43,5—45°C	49,95 49,80	3,36 3,35	3,88 3,92	8,89 9,10	29,49 29,14	
61	Wzór 66	temperatura topnienia 62—64°C	47,81 47,41	3,22 3,27	3,72 3,89	17,03 16,88	28,22 27,93	
62	Wzór 67	$n_D^{22} = 1,6311$	60,77 60,60	5,41 5,17	4,19 4,00	19,08 18,93	10,55 10,82	
63	Wzór 68	$n_D^{22} = 1,6440$	60,77 60,65	5,41 5,42	4,19 4,16	19,08 19,01	10,55 10,19	
64	Wzór 69	$n_D^{20,5} = 1,6084$	53,50 53,90	5,61 5,60	5,20 5,13	23,81 23,17		
65	Wzór 70	$n_D^{26} = 1,6039$	60,71 60,85	6,37 6,29	5,90 5,99	27,02 26,84		
66	Wzór 71	$n_D^{20} = 1,6109$	62,60 62,48	6,07 6,03	5,62 5,56	25,71 26,13		
67	Wzór 72	$n_D^{20,5} = 1,6297$	59,70 59,53	5,02 5,11	4,35 4,43	19,92 19,85	11,01 11,53	
68	Wzór 73	$n_D^{22} = 1,5690$	57,46 57,36	7,41 7,11	4,47 4,05	20,46 19,98		
69	Wzór 74	$n_D^{26} = 1,6343$	45,87 45,58	4,62 4,53	5,35 5,40	24,50 25,01	13,54 13,48	
70	Wzór 75	$n_D^{26,5} = 1,6252$	45,87 45,39	4,62 4,60	5,35 5,20	24,50 24,33	13,54 12,98	
71	Wzór 76	$n_D^{21} = 1,6219$	39,19 39,13	3,96 3,92	4,57 4,53	20,94 20,89		26,09 26,38

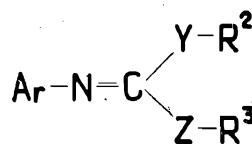
1	2	3	4	5	6	7	8	9
72	Wzór 77	$n_{\text{D}}^{25,5} = 1,6070$	56,42 56,41	6,72 6,68	5,49 5,40	25,10 24,92		
73	Wzór 78	$n_{\text{D}}^{20} = 1,6073$	56,42 56,38	6,72 6,70	5,49 5,26	25,10 25,23		
74	Wzór 79	$n_{\text{D}}^{24,5} = 1,5971$	56,42 56,43	6,72 6,78	5,49 5,37	25,10 25,08		
75	Wzór 80	$n_{\text{D}}^{25,5} = 1,6127$	56,42 56,71	6,72 6,81	5,49 5,39	25,10 24,83		
76	Wzór 81	$n_{\text{D}}^{21} = 1,5703$	59,31 59,20	7,48 7,39	4,94 4,86	22,62 23,03		
77	Wzór 82	$n_{\text{D}}^{21} = 1,5703$	59,31 59,30	7,48 7,45	4,94 4,91	22,62 22,86		
78	Wzór 83	$n_{\text{D}}^{25,5} = 1,6004$	56,42 56,16	6,72 6,67	5,49 5,38	25,10 25,97		
79	Wzór 84	$n_{\text{D}}^{24} = 1,5882$	59,31 58,99	7,48 7,32	4,94 4,86	22,62 23,03		
80	Wzór 85	$n_{\text{D}}^{24} = 1,6100$	65,40 65,31	6,72 6,70	8,48 8,51	19,40 19,50		
81	Wzór 86	$n_{\text{D}}^{24} = 1,6173$	66,22 66,31	7,03 7,10	8,13 8,15	18,61 18,53		
82	Wzór 87	$n_{\text{D}}^{26,5} = 1,5960$	67,68 67,87	7,59 7,49	7,72 7,59	17,21 19,91		
83	Wzór 88	$n_{\text{D}}^{22} = 1,5887$	67,68 67,81	7,59 7,57	7,52 7,59	17,21 17,30		
84	Wzór 89	$n_{\text{D}}^{25} = 1,5969$	67,68 67,78	7,59 7,63	7,52 7,44	17,21 17,15		
85	Wzór 90	temperatura topnienia 89,5—90,5°C	67,68 67,75	7,59 7,49	7,52 7,50	17,21 17,18		
86	Wzór 91	$n_{\text{D}}^{23} = 1,5896$	68,33 68,21	7,84 7,69	7,25 7,35	16,58 16,62		
87	Wzór 92	$n_{\text{D}}^{21} = 1,5944$	68,33 68,41	7,84 7,90	7,25 7,15	16,58 16,50		
88	Wzór 93	$n_{\text{D}}^{25} = 1,5830$	68,94 68,79	8,07 7,97	6,99 6,68	16,00 16,51		
89	Wzór 94	$n_{\text{D}}^{31} = 1,5855$	68,94 68,85	8,07 8,13	6,89 6,72	16,00 15,89		
90	Wzór 95	$n_{\text{D}}^{25} = 1,5816$	69,50 69,45	8,28 8,18	6,76 6,73	15,46 15,53		
91	Wzór 96	temperatura topnienia 77—78°C	69,46 69,55	7,38 7,42	8,53 8,39	9,76 9,61		
92	Wzór 97	$n_{\text{D}}^{25} = 1,5670$	70,12 70,08	7,67 7,65	8,18 8,23	9,36 9,33		
93	Wzór 98	temperatura topnienia 50,5—52°C	70,12 70,11	7,67 7,65	8,18 8,23	9,36 9,30		

1	2	3	4	5	6	7	8	9
94	Wzór 99	temperatura topnienia 50—51°C	70,73 70,69	7,93 7,86	7,86 7,92	8,99 9,01		
95	Wzór 100	$n_D^{26} = 1,5490$	70,73 70,56	7,93 7,86	7,86 7,90	8,99 9,03		
96	Wzór 101	$n_D^{25} = 1,5560$	70,73 70,63	7,93 7,96	7,86 7,81	8,99 9,10		
97	Wzór 102	temperatura topnienia 49,5—50,5°C	71,30 71,31	8,18 8,20	7,56 7,40	8,65 8,53		
98	Wzór 103	$n_D^{25} = 1,5526$	71,30 71,21	8,18 8,15	7,56 7,48	8,65 8,78		
99	Wzór 104	$n_D^{31} = 1,5541$	71,30 71,23	8,18 8,17	7,56 7,55	8,65 8,69		
100	Wzór 105	$n_D^{26} = 1,5480$	71,30 71,41	8,18 8,25	7,56 7,60	8,65 8,45		
101	Wzór 106	$n_D^{25} = 1,5418$	72,75 72,50	8,81 8,73	6,79 6,68	7,77 7,81		
102	Wzór 107	$n_D^{26} = 1,6200$	64,51 64,48	6,38 6,37	8,85 6,61	20,26 20,13		
103	Wzór 108	$n_D^{25,5} = 1,6141$	65,40 65,31	6,82 6,71	8,48 8,45	19,40 19,61		
104	Wzór 109	$n_D^{25,5} = 1,5700$	68,94 68,83	8,07 8,01	6,99 6,73	16,00 15,91		
105	Wzór 110	$n_D^{25} = 1,6162$	71,83 71,79	6,97 6,88	6,45 6,53	14,75 14,80		
106	Wzór 111	temperatura topnienia 77—78°C	72,67 72,18	7,42 7,35	6,05 6,10	13,86 13,71		
107	Wzór 112	$n_D^{22} = 1,5788$	60,97 60,63	5,73 5,71	8,37 8,31	9,57 9,55	10,59 10,70	
108	Wzór 113	temperatura topnienia 52—53°C	60,97 61,07	5,73 5,81	8,37 8,29	9,57 9,53	10,59 10,61	
109	Wzór 114	temperatura topnienia 64,5—65,5°C	53,82 53,90	5,06 5,10	7,39 7,41	8,45 8,31		21,06 20,92
110	Wzór 115	$n_D^{22} = 1,6370$	51,64 51,58	4,85 4,90	7,09 7,01	16,22 16,10		20,21 20,38
111	Wzór 116	$n_D^{21} = 1,5740$	64,82 65,75	7,63 7,55	6,05 6,01	13,84 13,92	7,65 7,51	
112	Wzór 117	$n_D^{22} = 1,5701$	66,01 66,10	8,02 8,15	5,70 5,63	13,05 13,12	7,22 7,13	
113	Wzór 118	$n_D^{23} = 1,5610$	67,07 67,23	8,36 8,44	5,40 5,39	12,35 12,38	6,83 6,71	
114	Wzór 119	$n_D^{23} = 1,5560$	68,02 68,11	8,67 8,59	5,12 5,30	11,71 11,62	6,48 6,53	
115	Wzór 120	$n_D^{24,6} = 1,5510$	68,05 67,85	7,09 7,13	7,56 7,44	17,30 17,50		

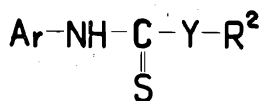
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasu iminowęglowego o ogólnym wzorze 1, w którym Y i Z są jednakowe lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, z tym, że jednocześnie nie mogą oznaczać atomów tlenu, Ar oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, albo rodnik pirydynowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, R² oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie zawierający w łańcuchu grupę alkoksykarbonyłową, albo oznacza rodnik alkenyłowy lub rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny jest ewentualnie podstawiony 1—4 atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, a R³ oznacza rodnik alkilowy podstawiony

grupą wodorotlenową lub alkoksykarbonyłową, albo R³ oznacza rodnik, alkenyłowy lub alkinyłowy albo rodnik aralkilowy, w którym pierścień aromatyczny może zawierać 1—4 atomów chlorowca lub niższych rodników alkilowych, grupę nitrową lub niższy rodnik alkilenowy, przy czym jeżeli Ar oznacza niepodstawiony rodnik fenyłowy, a R² i R³ oznaczają rodniki aralkilowe, wówczas aromatyczny pierścień przynajmniej jednego z tych rodników aralkilowych jest podstawiony, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym Ar, R² i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym R³ ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika i w obecności zasady jako środka wiążącego kwas i zobojętniającego.



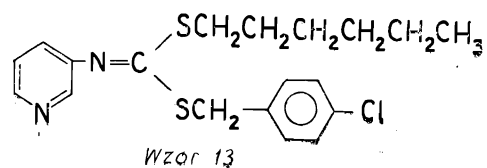
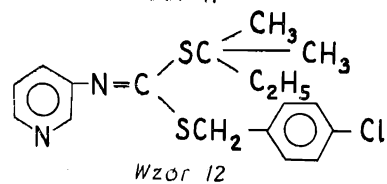
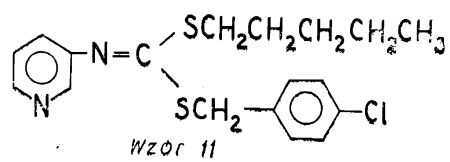
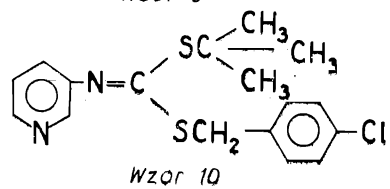
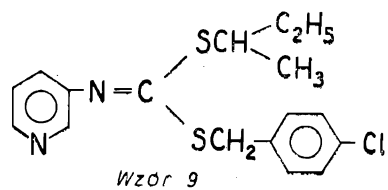
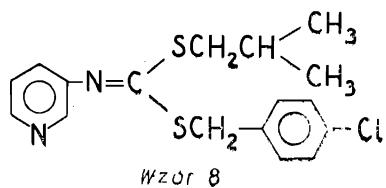
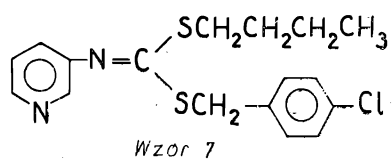
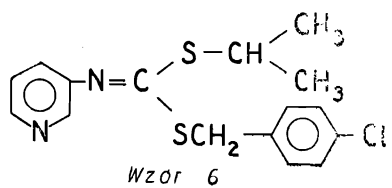
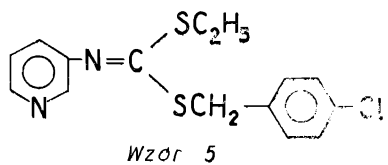
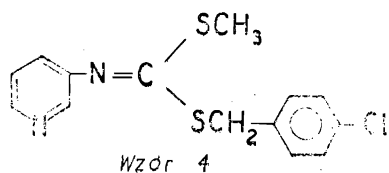
Wzór 1



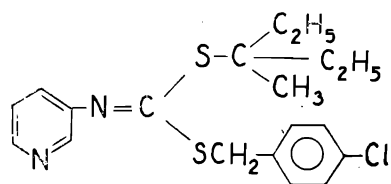
Wzór 2



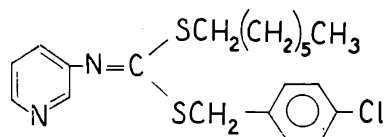
Wzór 3



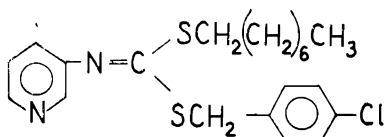
90208



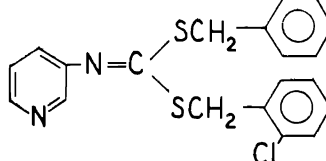
Wzór 14



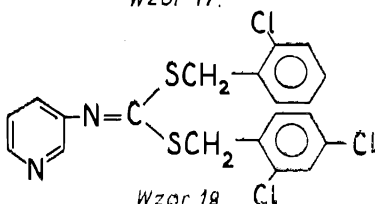
Wzór 15



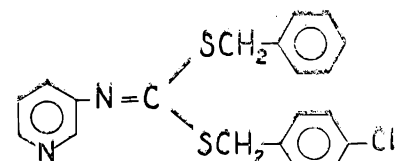
Wzór 16



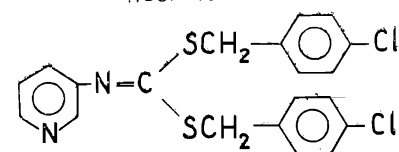
Wzór 17.



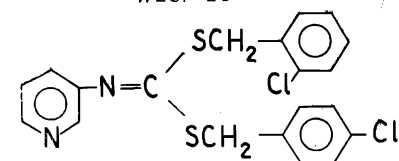
Wzór 18



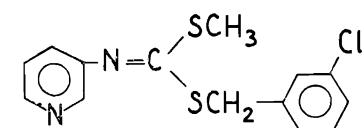
Wzór 19



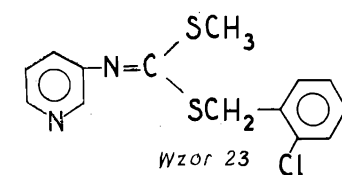
Wzór 20



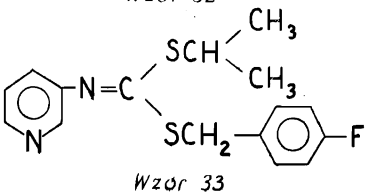
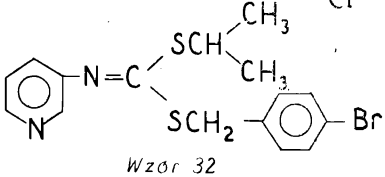
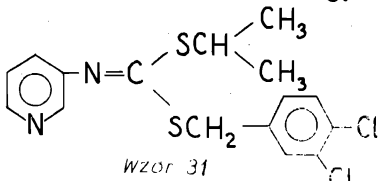
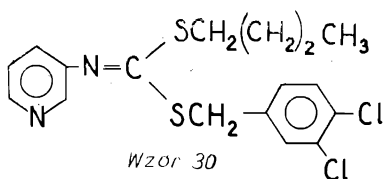
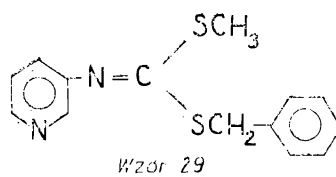
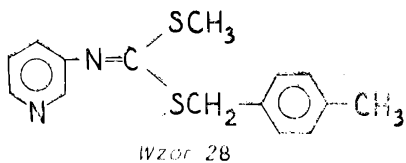
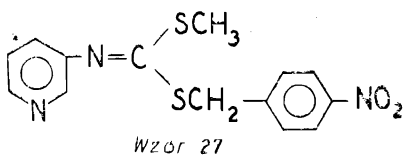
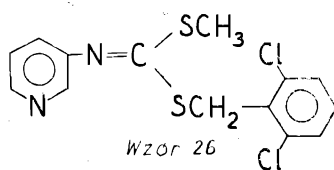
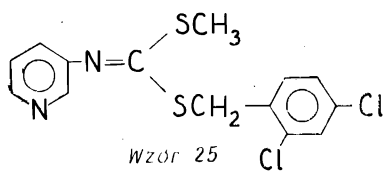
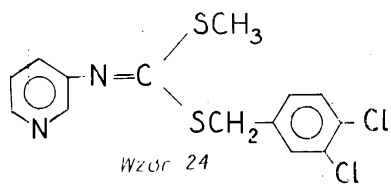
Wzór 21

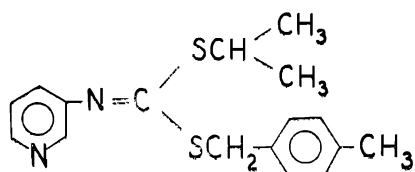


Wzór 22

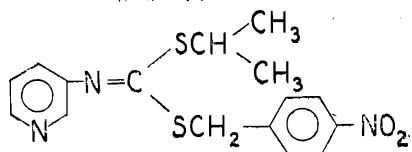


Wzór 23

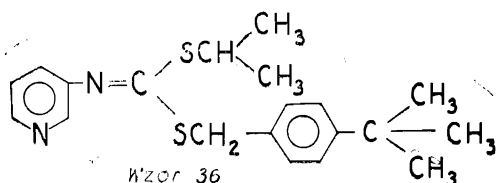




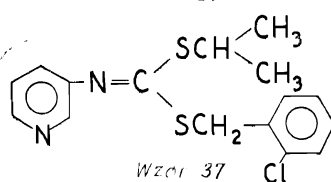
Wzór 34



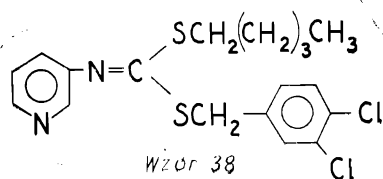
Wzór 35



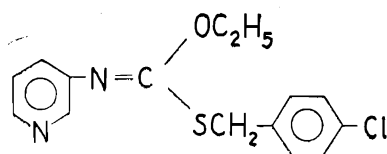
Wzór 36



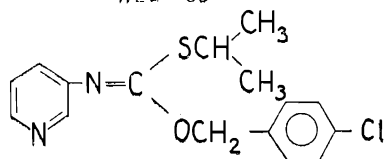
Wzór 37



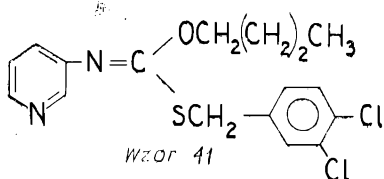
Wzór 38



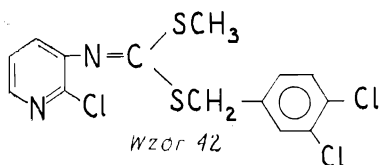
Wzór 39



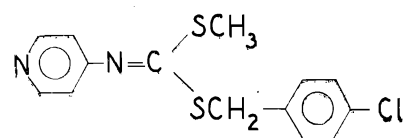
Wzór 40



Wzór 41

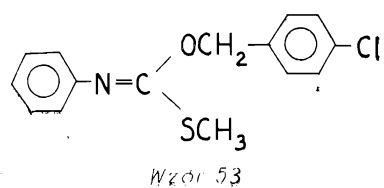
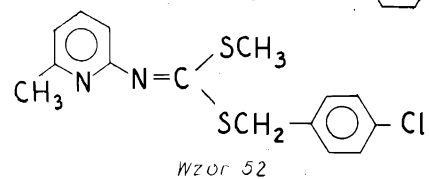
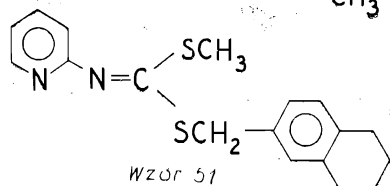
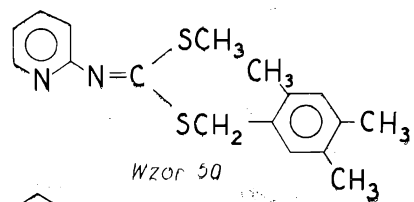
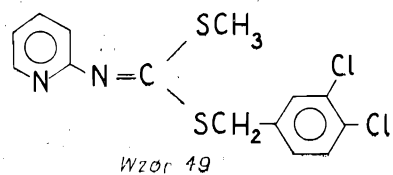
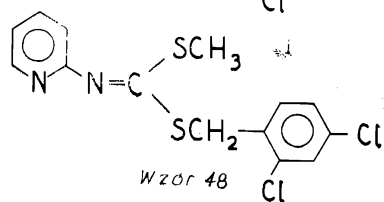
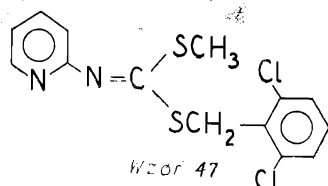
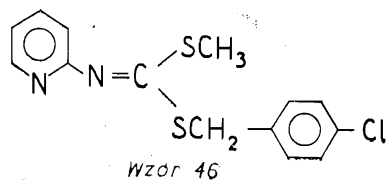
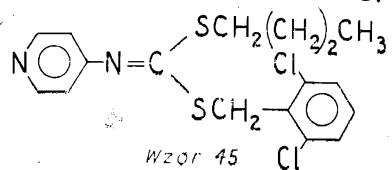
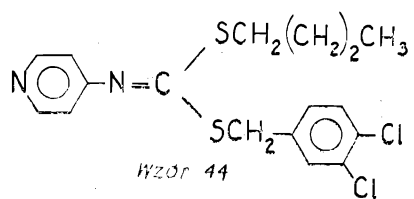


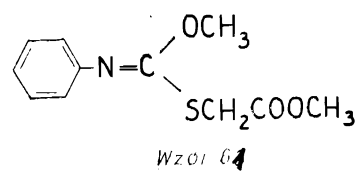
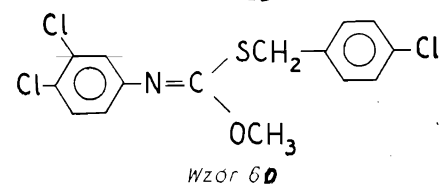
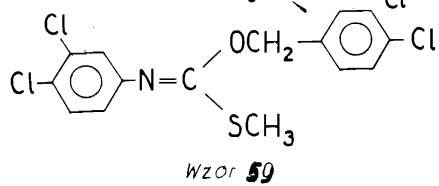
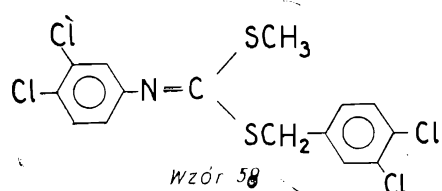
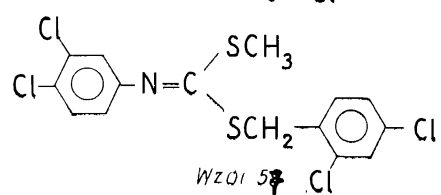
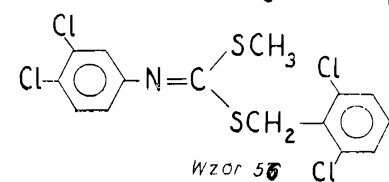
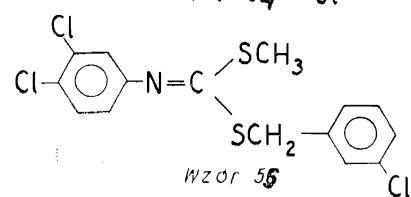
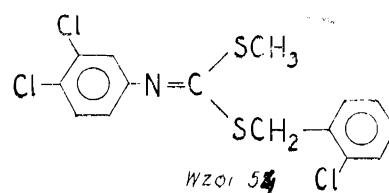
Wzór 42

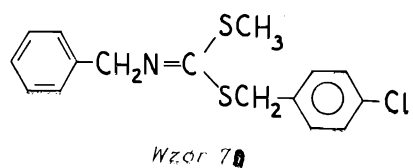
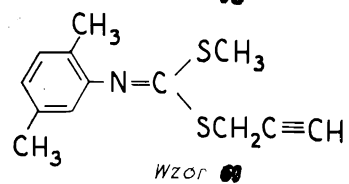
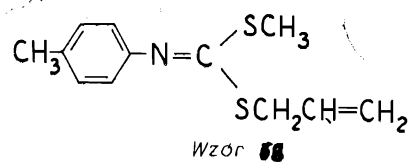
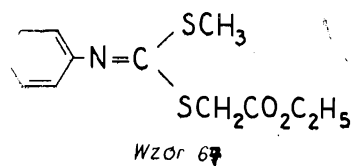
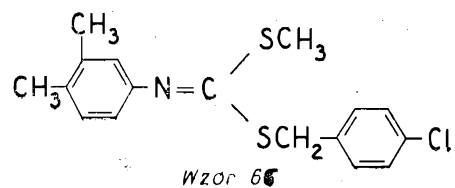
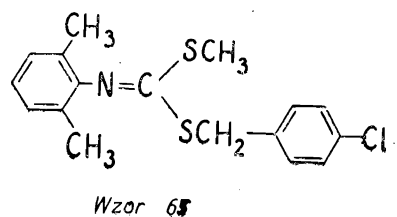
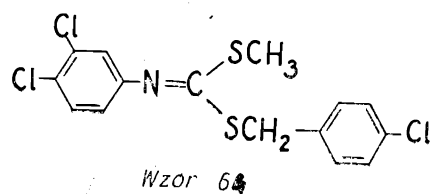
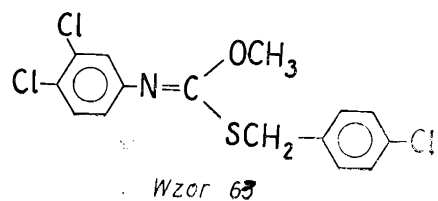
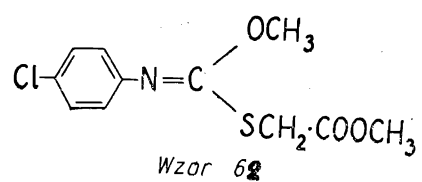


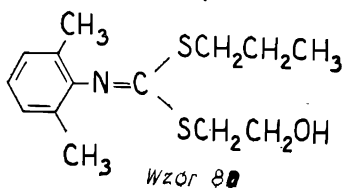
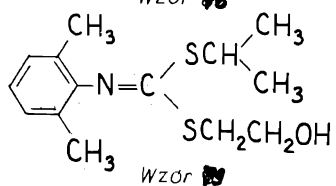
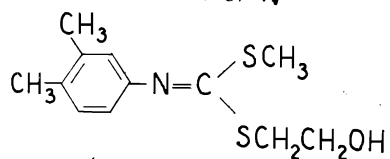
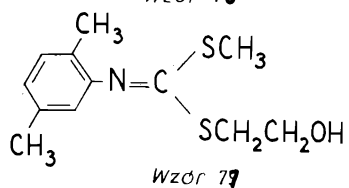
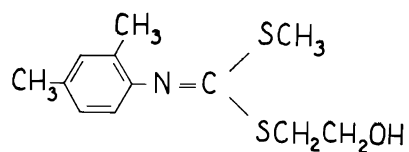
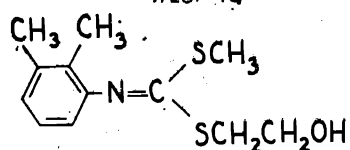
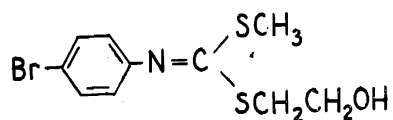
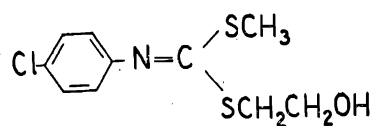
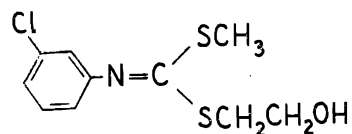
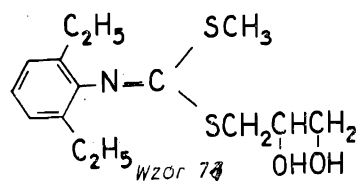
Wzór 43

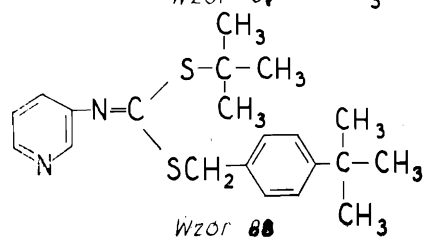
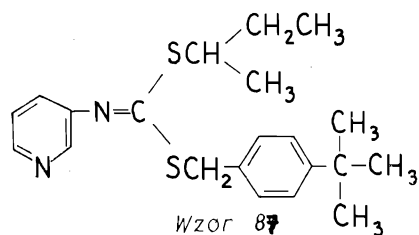
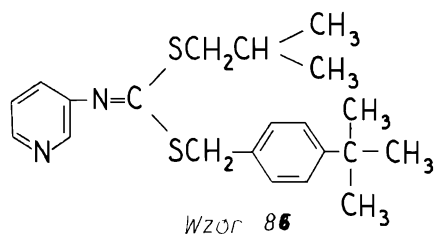
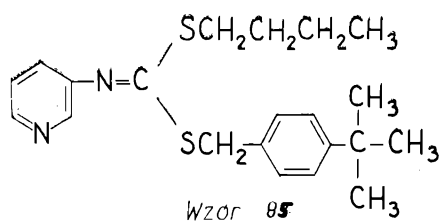
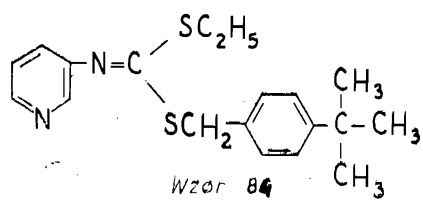
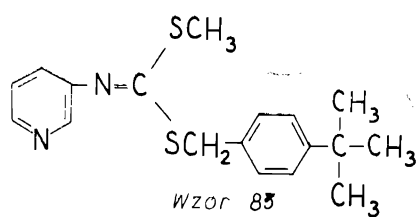
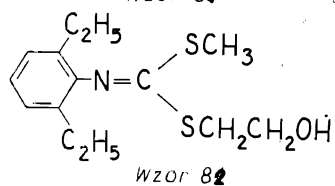
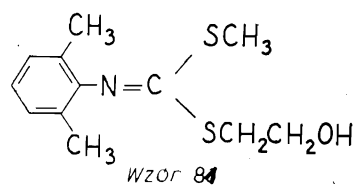
90208

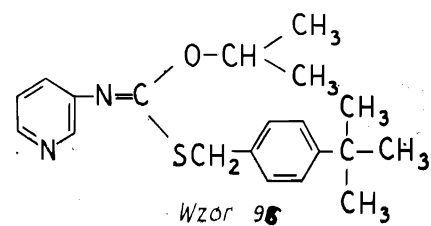
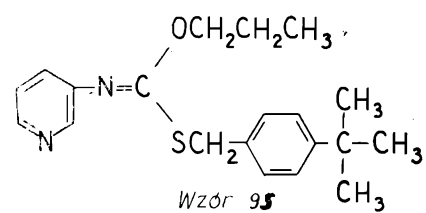
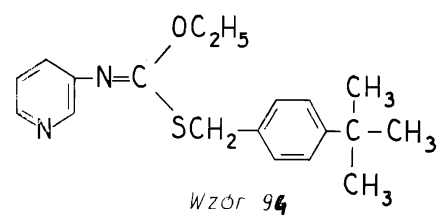
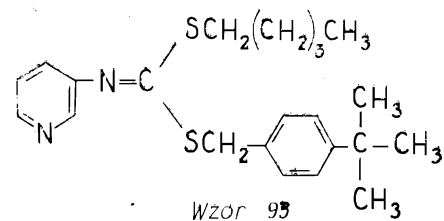
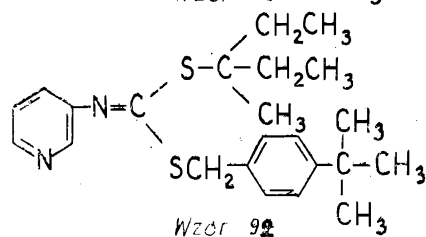
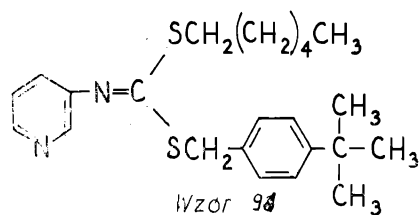
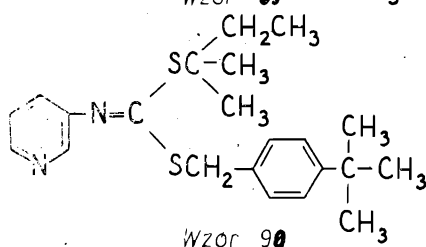
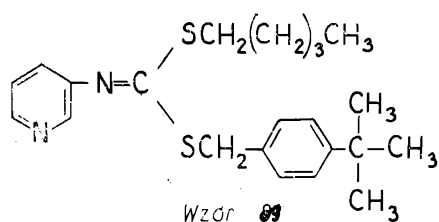


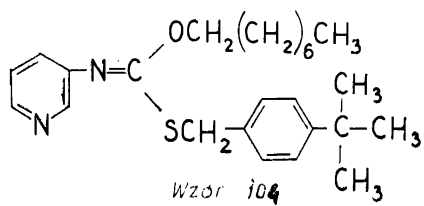
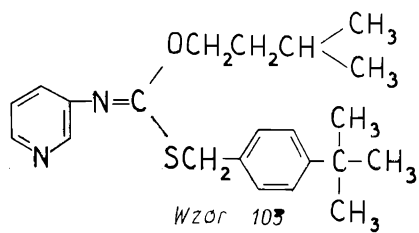
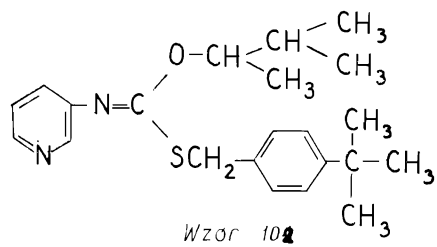
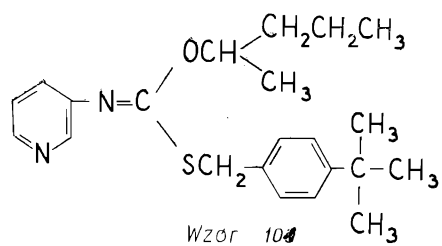
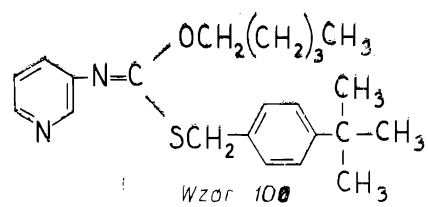
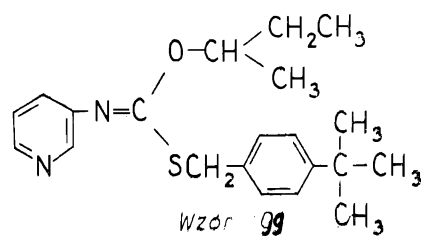
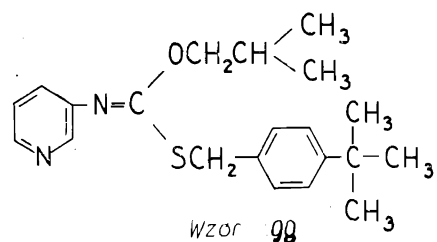
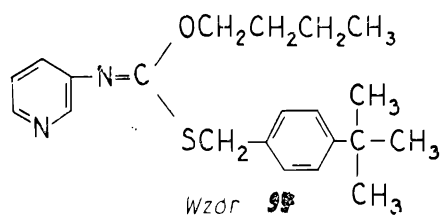




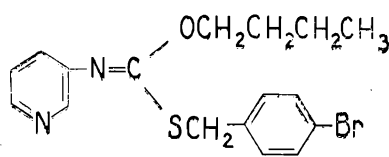
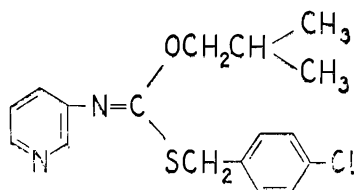
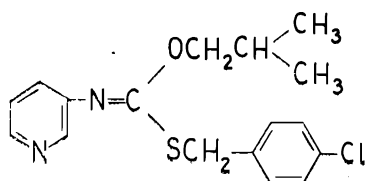
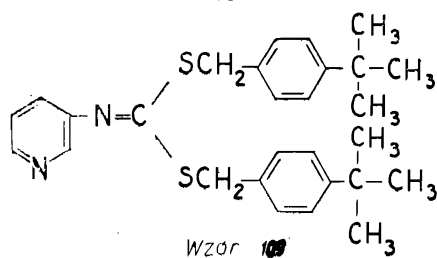
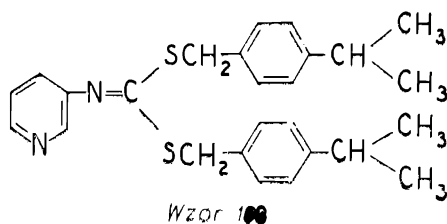
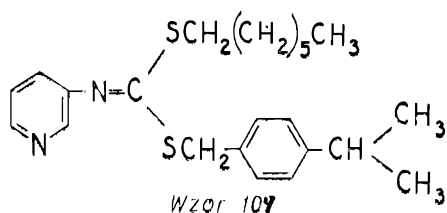
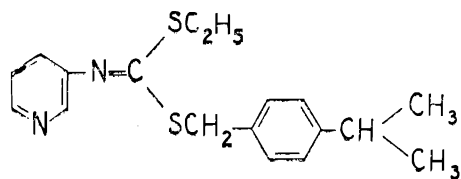
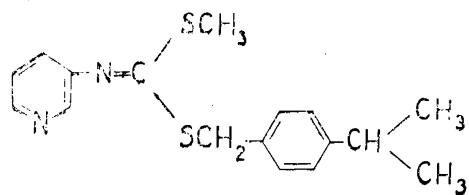




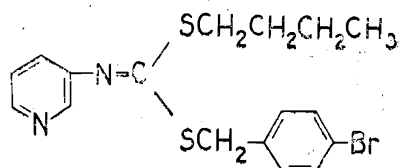




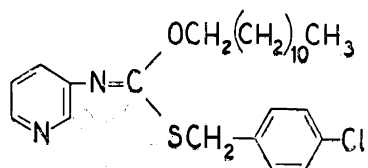
90208



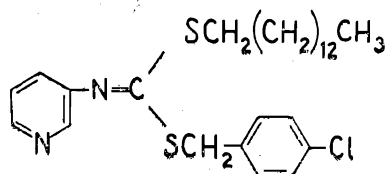
90208



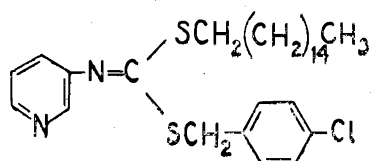
Wzór 113



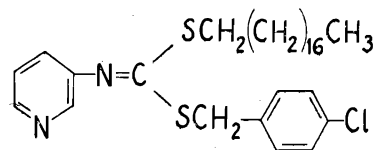
Wzór 114



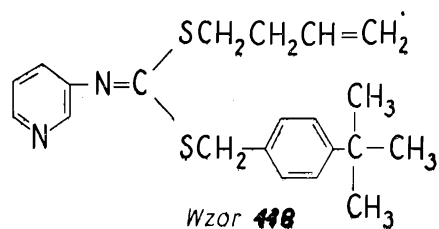
Wzór 115



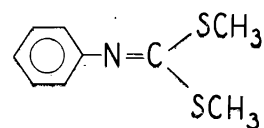
Wzór 116



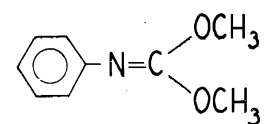
Wzór 117



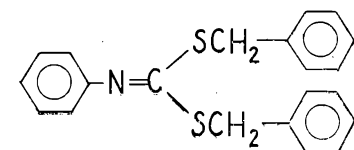
Wzór 118



Wzór 119



Wzór 120



Wzór 121

