

KA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57192

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 31.III.1965 (P 108 135)

Pierwszeństwo: 16.II.1965 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 31.III.1969

Kl. 45 I, 19/02

MKP ~~4011~~

C07c 12506

UKD

Współtwórcy wynalazku: Kenneth Ralph Wilson, Kenneth Lee Hill

Właściciel patentu: FMC Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób wytwarzania związków chwastobójczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków chwastobójczych o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_3 oznaczają rodniki alifatyczne, R_2 i R_4 oznaczają wodór lub rodnik alifatyczny, R_5 oznacza wodór lub grupę metylową, X oznacza tlen, przy czym R_1 i R_2 mogą ewentualnie tworzyć pierścień heterocykliczny.

Szczególnie korzystnym działaniem chwastobójczym odznaczają się związki o wzorze 2, w którym R_1 i R_3 oznaczają ewentualnie nasycone rodniki alifatyczne o 1—6 atomach węgla o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu lub rodniki cykliczne R_2 i R_4 oznaczają atomy wodoru lub rodniki alifatyczne o 1—6 atomach węgla, nasycone lub nienasycone, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym lub rodniki cykliczne, a R_5 oznacza wodór lub metal. Podstawniki R_1 i R_2 mogą ewentualnie tworzyć z atomem azotu pierścień heterocykliczny, przy czym pierścień ten może również zawierać tlen.

Związkami o korzystnym działaniu chwastobójczym wytwarzanymi sposobem według wynalazku są związki o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alifatyczne o 1—6 atomach węgla, cykliczny, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, nasycony lub nienasycony, a R_3 oznacza wodór, metyl lub etyl.

Znane jest otrzymywanie karbaminianów przez reakcję amin i fenoli z fosgenem, chloromrówczanami, halogenkami karbamoilu i innymi substancjami. Na przykład, proces reakcji m-amino-

2

fenolu z izocyjanianem jest opisany przez M.J. Kolbezena, R.L. Metcalfa i T.R. Fukuto w *J. Agr. and Food Chem.*, 2 (1954), str. 864—70. Acylowanie m-aminofenolu prowadzi się metodami stosowanymi do wytwarzania amidów z halogenków acylu, na przykład według L.C. Raiforda i K. Alexandra w *J. Org. Chem.*, 5 (1940), str. 300—312. Dobór reagentów oraz metody prowadzenia procesu zależą oczywiście od rodzaju produktu końcowego.

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne związki o działaniu chwastobójczym przedstawione wzorem 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i X mają wyżej podane znaczenie, jeżeli pochodne aminofenolu lub ich sole, poddaje się reakcji z halogenkami karbamoilu, bądź też z izocyjanianami w obecności katalizatora, bądź też pochodzą aminofenolu poddaje się reakcji z fosgenem a następnie z aminą pierwszo- lub drugorzędową.

Jako pochodne aminofenolu stosuje się związki o wzorze 4 lub 5, w których symbole R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i X mają wyżej podane znaczenie.

Jeżeli do reakcji stosuje się pochodną aminofenolu o wzorze 4 i izocyjanian alkiłu o wzorze R_1NCO , to jako katalizator tej reakcji używa się na przykład trójetyloaminę, 1,4-dwuazadwucyklo (2,2,2)-oktan, dwuocian dwubutylocynowy, dwuchlorek dwubutylocynowy, dwubutylek dwudecylocynowy. W wyniku reakcji otrzymuje się ester N-jednopodstawionego kwasu karbaminowego.

Według wynalazku można również działać na pochodną aminofenolu o wzorze 4 lub jej sól, halogenkiem dwualkilokarbamoilu o wzorze R_1R_2NCOX' , w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie a X' oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chlor, lub też halogenkiem alkilokarbamoilu o wzorze R_1NHCOX' , w którym R_1 i X' ma wyżej podane znaczenie. W pierwszym przypadku otrzymuje się estry N,N-dwupodstawionego kwasu karbaminowego, zaś w drugim estry N-jedn

podstawionego kwasu karbaminowego. Zgodnie z wynalazkiem można postępować również w ten sposób, że na związek o wzorze 4, w którym R_3 , R_4 , R_5 i X mają wyżej podane znaczenie działa się fosgenem a następnie pierwszobądź drugorzędową aminą o wzorach R_3NH_2 lub R_1R_2NH , w których R_1 i R_2 mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1. W pierwszym stadium tej reakcji wytwarza się pod działaniem fosgenu odpowiedni ester kwasu chloromrówkowego m-ureidofenolu, zaś w drugim stadium pod wpływem pierwszorzędowej aminy tworzy się N-jedn

podstawiony karbaminian m-ureidofenyliu, a pod wpływem drugorzędowej aminy N,N-dwupodstawiony karbaminian m-ureidofenyliu. Inny sposób wytwarzania związków o wzorze 1, polega na poddawaniu reakcji pochodnej aminofenolu o wzorze 5, w którym R_1 , R_2 i R_5 mają wyżej podane znaczenie z izocyjanianem alkilu o wzorach R_3NCO lub R_2NCO , w których R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatora.

Według wynalazku można również na pochodną aminofenolu o wzorze 5 działać halogenkiem dwualkilokarbamoilu o wzorze R_3R_4NCOX' , albo halogenkiem alkilokarbamoilu o wzorze $R_3HN-COX'$, przy czym R_3 i R_4 mają znaczenie takie jak we wzorze 1 zaś X' oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chlor.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku związek o wzorze 5, w którym R_1 , R_2 i R_5 mają znaczenie takie jak we wzorze 1 poddaje się reakcji z fosgenem a następnie z pierwszobądź drugorzędową aminą o wzorach R_3NH_2 lub R_1R_2NH , w których R_3 i R_4 mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1. W pierwszym stadium reakcji to jest pod działaniem fosgenu tworzy się karbaminian m-izocyjanatofenyliu, który pod działaniem aminy przekształca się w karbaminian m-ureidofenyliu.

Związki wyjściowe o wzorach 4 i 6, w których R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i X mają znaczenie takie jak we wzorze 1, otrzymuje się jeżeli poddaje się reakcji m-aminofenol lub N-jedn

podstawiony m-aminofenol lub też jeżeli na m-aminofenol działa się halogenkiem N-jedn

podstawionego lub N,N-dwupodstawionego karbamoilu.

W przypadku wytwarzania związków chwastobójczych o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alifatyczne o 1—6 atomach węgla do reakcji stosuje się pochodną aminofenolu o wzorze 6, lub jej sól, przy czym R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, bądź też związek o wzorze 7, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie.

Dobór reagentów i warunków do syntezy które

kolwiek ze związków wytwarzanych sposobem według wynalazku zależy oczywiście od struktury produktu, który ma być wytworzony. Karbaminiany m-ureidofenyliu stosuje się w postaci mieszanin chwastobójczych wytwarzanych przez zmieszanie z tymi związkami substancji pomocniczych i nośników, stosowanych zwykle do ułatwienia dyspersji aktywnych składników o zastosowaniu rolniczym, takimi jak talk, glinki naturalne, ziemia okrzemowa, mączki z łupin orzechów włoskich i nasion bawełny, oraz inne substancje organiczne i nieorganiczne działające jako nośniki środka toksycznego, przy czym wielkość cząstek tych substancji jest mniejsza od 50 mikronów. Skład mieszaniny i sposób jej zastosowania wynika z aktywności środka. Aktywne związki chwastobójcze stosuje się, na przykład w mieszaninach mających postać granulek o stosunkowo dużej wielkości, proszku do rozpylania, proszku zwilżalnego, koncentratów do emulgowania, roz

tworów, lub innych, zależnie od sposobu stosowania preparatu. Do zwalczania chwastów przed wejściem roślin mieszaninę chwastobójczą stosuje się zwykle do opylania, opryskiwania lub w postaci granulek. W okresie po wejściu roślin stosuje się zwykle opryskiwanie lub opylanie mieszaninę chwastobójczą. Preparaty takie zawierają 0,5—95% wagowych, lub więcej, składnika aktywnego. Typowy preparat do opylania zawiera 1% wagowy karbaminianu m-ureidofenyliu i 99% talku.

Zwilżalne proszki występują w postaci małych cząstek dyspergujących łatwo w wodzie czy innym ośrodku. Proszek taki stosuje się bądź w postaci suchej, bądź w postaci emulsji w wodzie lub innej cieczy. Typowymi nośnikami zwilżalnych proszków są ziemia Fullera, glinki kaolinowe, krzemionki i inne wysoce absorbujące i łatwo zwilżalne rozcieńczalniki nieorganiczne. Proszki takie zawierają zwykle około 5—80% wagowych składnika aktywnego w zależności od absorbencji nośnika, oraz niewielką ilość środka zwilżającego, dyspergującego lub emulgującego. Korzystnie preparat zawiera na przykład 80,8% wagowych karbaminianu m-ureidofenyliu, 17,9% wagowych glinki Palmetto oraz 1% wagowy lignosulfonianu sodowego i 0,3% wagowy sulfonowanego poliestru alifatycznego jako czynników zwilżających.

Innymi pożytecznymi preparatami do celów chwastobójczych są koncentraty do emulgowania występujące w postaci jednorodnych mieszanin ciekłych lub pastowatych, dyspergujących w wodzie lub innym ośrodku, przy czym koncentraty te składają się zasadniczo wyłącznie z karbaminianu m-ureidofenyliu z ciekłym lub stałym środ

kiem emulgującym, albo zawierają również ciekły nośnik, taki jak ksylen, ciężkie benzyny aromatyczne, izoforon i inne nietłone rozpuszczalniki organiczne. Do celów chwastobójczych, koncentraty te dysperguje się w wodzie lub innym ciekłym ośrodku i takim preparatem opryskuje się dany teren. Procent wagowy składnika aktywnego waha się zależnie od rodzaju zastosowania preparatu, przy czym na ogół preparat taki zawiera 0,5–95% składnika aktywnego.

Odpowiednikami do takich preparatów typowymi środkami zwilżającymi, dyspergującymi lub emulgującymi są na przykład sulfoniany i siarczany alkilu i alkiloarylu oraz ich sole sodowe, alkohole wielowodorotlenowe, oraz inne dostępne w handlu środki powierzchniowo czynne. Ilość środka powierzchniowo czynnego wynosi zasadniczo 1–15% wagowych w stosunku do ilości preparatu chwastobójczego.

Innymi preparatami chwastobójczymi są roztwory środka aktywnego w ośrodku dyspergującym, takim jak aceton, alkilowane naftaleny, ksylen i inne rozpuszczalniki organiczne. Preparaty granulowane, w których środek toksyczny naniesiony jest na stosunkowo grube cząstki nośnika, mają szczególne zastosowanie do opylania. Poza tym, stosuje się opryskiwanie sprężonymi preparatami, zwłaszcza aerozolami zawierającymi zdyspergowany w miążkiej postaci środek aktywny, przez odparowanie rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia, takiego jak na przykład freon.

Poniższe przykłady ilustrują wytwarzanie sposobem według wynalazku oraz właściwości i aktywność chwastobójczą typowych związków chwastobójczych. Części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej, a temperaturę podaje się wszędzie w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Wytwarzania N-metylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu.

Pośredni 3-(m-hydroksyfenylo)-1,1-dwumetylomocznik wytworzono w następujący sposób: roztwór 22,9 części m-aminofenolu i 11,8 części chloru dwumetylokarbamolu w 200 częściach 1,2-dwumetoksyetanu pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej, po czym rozcieńczono tę masę 100 częściami wody, odsączono i wypłukano osad wodą. Po wysuszeniu w próżni, otrzymano 12 części surowego 3-(m-hydroksyfenylo)-1,1-dwumetylomocznika o temperaturze topnienia 198,5–200°C, a po przekrystalizowaniu tej substancji z acetonitrylu otrzymano czyste, białe bryłki o temperaturze topnienia 200–201°C.

Dla

$C_9H_{12}N_2O_2$ wyliczono: C — 60,0; H — 6,7; N — 15,5.
stwierdzono: C — 60,1; H — 6,6; N — 15,4.

Do roztworu 18,0 części tego 3-(m-hydroksyfenylo)-1,1-dwumetylomocznika w 190 częściach N-N-dwumetyloformamidu dodano 2–3 kropli trójetylogminy, po czym wkroplono, mieszając, 8,0 części izocyjanianu metylu, mieszano całość przez 2 godziny, po czym pozostawiono mieszaninę na noc w temperaturze pokojowej. Po usunięciu w próżni rozpuszczalnika i nadmiaru izocyjanianu metylu

oraz wypłukaniu osadu wodą, odsączeniu go i wysuszeniu, otrzymano 20,1 części surowego N-metylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu o temperaturze topnienia 150–157°C, która wzrosła do 157,5–158,5°C po przekrystalizowaniu produktu z etanolu.

Dla $C_{11}H_{15}N_3O_3$

wyliczono: C — 55,68; H — 6,37; N — 17,71.

stwierdzono: C — 55,33; H — 6,36; N — 17,49.

Przedwzrostową aktywność chwastobójczą N-metylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu wyznaczono jak następuje. W płaskich misach umieszczono na głębokość 7,5 cm mieszaninę gleby pyłowo-piaszczystej i gleby piaskowej — słabo gliniastej w stosunku 1:1. Następnie w glebie tej na głębokości 6–12 mm umieszczono nasiona szarłat (Amaranthus retroflexus), gorczycy (Brassica juncea), palusznika krwawego (Digitaria sanguinalis), prosta niemieckiego (Setaria italica); lnu zwyczajnego (linum usitatissimum), piaskowca (Cerastium vulgatum) oraz sałaty siewnej (Lactuca sativa), jako reprezentantów szerokiego wachlarza gatunków roślinnych. Natychmiast po wysianiu nasion i podlaniu, spryskano glebę związkiem chwastobójczym rozpuszczonym w mieszaninie acetonu z wodą w ilości podanej w tablicy I.

Zarówno misy z glebą spryskaną jak i próbki niespryskane umieszczono w cieplarni na okres 2–3 tygodni, po czym wyznaczono aktywność zastosowanego środka jako procent zniszczenia roślin w stosunku do próbek niespryskanych. Użyte wyniki podano w tablicy I.

Tablica I

Gatunek rośliny	% zniszczenia roślin przy zastosowaniu związku w ilości	
	1,7 kg/ha	6,8 kg/h
Palusznik krwawy	100	100
Len zwyczajny	100	100
Proso niemieckie	100	100
Gorczyca	100	100
Piaskowiec	100	100
Szarłat	100	100
Sałata siewna	100	100

Uderzająca skuteczność przy zredukowanej dawce 1,7 kg/ha wskazuje na niezwykle wysoką przedwzrostową aktywność stosowanego środka chwastobójczego.

Powzrostową aktywność chwastobójczą N-metylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu wyznaczono jak następuje. W sterylnej glebie piaszczysto-gliniastej umieszczono nasiona kukurydzy (Zea mays), bawełny Gossypium hirsutum), orzecha ziemnego (Arachis hypogaea), soi (Glycine max) i owsa (Avena sativa), na głębokości około 2,5 cm, oraz nasiona lnu zwyczajnego (Linum usitatissimum), marchwi (Daucus carota), sałaty siewnej (Lactuca sativa), gorczycy (Brassica juncea), palusznika krwawego (Digitaria sanguinalis), szar-

iatu (*Amaranthus retroflexus*) i chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crusgalli*), na głębokości 6–12 mm.

Po podlaniu pozostawiono nasiona na 2 tygodnie w cieplarni. Zachowując kilka próbek niespryskiwanych, resztę roślin spryskano roztworem N-metylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu w mieszaninie wody i acetonu, przy czym ilość mieszaniny acetonu z wodą wynosiła 378,5 litra/ha. Po 16 dniach policzono liczbę roślin niezniszczonych i wyznaczono procentowe zniszczenie w stosunku do próbek niespryskanych. Wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Rodzaj rośliny	% zniszczenia roślin przy zastosowaniu związku w ilości	
	1,7 kg/ha	6,8 kg/ha
Palusznik krwawy	95	100
Gorczyca	100	100
Salata siewna	100	100
Len zwyczajny	100	100
Szariat	100	100
Kukurydza	0**)	0*)
Owies	100	100
Orzech ziemny	80*)	100
Bawełna	100	100
Soja	100	100
Chwastnica jednostronna	90	100
Marchew	100	100

**) rośliny uszkodzone, prawdopodobnie wyzdrowieją
*) rośliny uszkodzone, prawdopodobnie nie wyzdrowieją.

Dane zamieszczone w tablicy II wykazują niezwykłą skuteczność stosowanego środka chwastobójczego w okresie powzrostowym, nawet przy niskich dawkach tego środka.

Przykłady II — VIII ilustrują sposób według wynalazku wytwarzanie związków 6 różnych grup karbaminianowych.

Właściwości chwastobójcze tych związków, wyznaczone zostały w taki sposób jak w przykładzie I, podano je w tablicach III i IV.

Przykład II. Wytwarzanie N,N-dwumetylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu.

Sodową sól 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika wytworzono jak następuje. Do 54 g metanolanu sodowego w 900 ml metanolu dodano zawieszinę 180 g 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika w 900 ml metanolu, po czym oddestylowano metanol w próżni, a uzyskany osad wypłukano dwukrotnie benzenem.

Do mieszanej zawiesziny 20,2 g sodowej soli 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika w 150 ml bezwodnego acetonitrylu dodano 12,9 chloru dwumetylokarbamioilu i pozostawiono mieszaninę reakcyjną na kilka dni w temperaturze pokojowej. Następnie usunięto strącony chlorek sodo-

wy przez odsączenie, a przesącz odparowano do sucha w próżni. Po wypłukaniu stałej substancji wodą, wysuszeniu jej i przekrystalizowaniu z toluenu, otrzymano N,N-dwumetylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu o temperaturze topnienia 122,5–123,5°C.

Przykład III. Wytwarzanie N-etylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu.

Mieszaninę 9,0 g 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika, 4,0 g izocyjanianu etylu i 5 kropli trójetyloaminy mieszano i ogrzewano przez 3 godziny w kąpeli wodnej w temperaturze 70°C. Po przekrystalizowaniu surowej substancji, która zestaliła się po ochłodzeniu, z etanolu, otrzymano N-etylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu o temperaturze topnienia 143–144°C.

Dla $C_{12}H_{17}N_3O_3$

wyliczono: C — 57,35; H — 6,82; N — 16,72

20 stwierdzono: C — 57,35; H — 6,91; N — 17,00.

Przykład IV. Wytwarzanie N-izopropylkarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu.

Postępując jak w przykładzie I, 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznik poddano reakcji z izocyjanianem izopropylu, otrzymując N-izopropylkarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu, który po przekrystalizowaniu z wodnego etanolu topił się w temperaturze 164–164,5°C.

30 Dla $C_{13}H_{19}N_3O_3$

wyliczono: C — 58,85; H — 7,22; N — 15,84

stwierdzono: C — 58,78; H — 6,96; N — 15,74.

Przykład V. Wytwarzanie N-izobutylkarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu.

Do mieszanego roztworu 11,4 g surowego chloromrówczanu m-(3,3-dwumetyloureido) fenylu w 200 ml octanu etylu wkroplono w temperaturze pokojowej roztwór 6,8 g izobutylaminy w 50 ml octanu etylu, przy czym już po wprowadzeniu pierwszych kilku kropli zaczęła się strącać stała substancja. Uzyskaną masę mieszano w ciągu 2–3 godzin, a następnie odsączono. Po wypłukaniu otrzymanego osadu wodą w celu usunięcia chlorowodoru aminy i wysuszeniu, otrzymano 3,1 g produktu o temperaturze topnienia 177°–178°C. Po przekrystalizowaniu tego produktu z etanolu, otrzymano czysty N-izobutylkarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu o temperaturze topnienia 184–185°C.

50 Dla $C_{14}H_{21}N_3O_3$

wyliczono: C — 60,19; H — 7,58; N — 15,04.

stwierdzono: C — 59,89; H — 7,46; N — 14,89.

Przykład VI. Wytwarzanie N-III-rzęd.-butylkarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu.

W małej kolbie Erlenmeyera umieszczono 9,0 g 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika, 5,35 g izocyjanianu III-rzęd. butylu i 1,7 g dwu-
octanu dwubutyllocyny. Reagenty te zmieszano, po czym zamknięto kolbę i ogrzewano ją w ciągu 24 godzin w kąpeli wodnej o temperaturze 60–70°C. Po wypłukaniu mieszaniny heksanem, odsączeniu jej i przekrystalizowaniu uzyskanej
55 substancji z octanu etylu, otrzymano 7,1 g N-III-

rzęd-butylkarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu o temperaturze topnienia 163–164°C. Temperatura ta wzrosła do 169–169,5°C po dalszym dwukrotnym przekrystalizowaniu produktu.

Dla $C_{14}H_{21}N_3O_3$

wyliczono: C — 60,19; H — 7,58; N — 15,04
stwierdzono: C — 60,43; H — 7,73; N — 14,86

Przykład VII. Wytwarzanie N-ellilkarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu.

Postępując jak w przykładzie III, poddano reakcji 3,3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznik z izocyjanianem allilu, w wyniku której otrzymano N-allilkarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu. Produkt ten topił się w temperaturze 164–165°C po przekrystalizowaniu z wodnego etanolu.

Dla $C_{13}H_{17}N_3O_3$

wyliczono: C — 59,29; H — 6,50; N — 15,96
stwierdzono: C — 59,04; H — 6,19; N — 15,89.

Przykład VIII. Wytwarzanie N-(1,1,3,3-czterometylobutylkarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu.

Pośredni chloromrówcian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu wytworzono jak następuje. Do 54 g metanolu sodowego w 900 ml metanolu dodano zawieszinę 180 g 3-(m-hydroksy-fenilo)-1,1-dwumetylomocznika w 900 ml metanolu, po czym oddestylowano metanol w próżni, a uzyskany osad wy-

plukano dwukrotnie benzenem. Otrzymano 20,2 g sodowej soli 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika zawieszono w 300 ml octanu etylu, po czym ochłodzono tę mieszaninę do 0°C i mieszano szybko przepuszczając fosgen przez barbotkę z prędkością 0,1 litra/min. w ciągu 26 minut i jednocześnie utrzymując temperaturę w granicach 0–5°C.

Po zakończeniu wprowadzania fosgenu, mieszano całość przez następne pół godziny, a następnie odsączono mieszaninę reakcyjną w celu usunięcia nieprzereagowanej soli fenolowej i utworzonego chlorku sodowego. Po odparowaniu przesącza do sucha w próżni, otrzymano 12,8 g surowego chloromrówcianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu o temperaturze topnienia 93–95°C.

12,8 g tego produktu rozpuszczono w 200 ml octanu etylu, po czym, mieszając, wkroplono roztwór 14,2 g 1,1,3,3-czterometylobutylaminy w 50 ml octanu etylu. Mieszaninę tę mieszano przez noc, a następnie przez odsączenie usunięto strącony chlorowoderek aminy. Po odparowaniu przesącza do sucha w próżni i trzykrotnym przekrystalizowaniu oleistego produktu z etanolu, otrzymano N-(1,1,3,3-czterometylobutyl)karbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu o temperaturze topnienia 125–126°C.

Dla $C_{18}H_{29}N_3O_3$

wyliczono: C — 64,45; H — 8,72; N — 12,53
stwierdzono: C — 64,42; H — 8,95; N — 12,38.

Tablica III

Przedwzrostowa aktywność chwastobójcza N-podstawionych i N,N-dwupodstawionych karbaminianów m-(3,3-dwualkiloureido)fenylu

Rodzaj rośliny	% zniszczenia roślin przy zastosowaniu 6,8 kg/ha związku otrzymanego sposobem według przykładów						
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Palusznik krwawy	100	100	100	100	100	100	90
Len zwyczajny	100	100	—	—	—	100	100
Niemieckie proso	100	100	100	100	100	100	25
Gorczyca	100	100	100	100	100	100	—
Piaskowiec	100	100	100	100	100	—	100
Szarłat	100	—	100	100	100	—	100
Salata siewna	—	—	100	100	100	100	100

Tablica IV

Powzrostowa aktywność chwastobójcza N-podstawionych i N,N-dwupodstawionych karbaminianów m-(3,3-dwualkiloureido)fenylu

Rodzaj roślin	% zniszczenia roślin przy zastosowaniu środka otrzymanego w przykładach II—VIII w ilościach					
	II 1,7 kg/ha	IV 0,6 kg/ha	V 0,6 kg/ha	VI 0,6 kg/ha	VII 1,7 kg/ha	VIII 1,7 kg/ha
Palusznik krwawy	95	100	50	100	100	0
Gorczyca	95	100	100	100	100	100
Niemieckie proso	100	100	70	100	—	0
Salata siewna	100	100	100	100	100	—
Len zwyczajny	100	30	0	90	0	100
Szarłat	—	100	100	100	100	100
Piaskowiec	—	100	100	100	—	100
Chwastnica jednostronna	—	100	10	100	100	—

Przykłady IX—XIV ilustrują syntezę N-jedno- i N,N-dwupodstawionych karbaminianów jednoalkiloureidofenyłu. Właściwości chwastobójcze tych związków wyznaczone jak opisano w przykładzie I, podano w tablicach V i VI.

Przykład IX. Wytwarzanie N-metylokarbaminianu m-(3-metyloureido)fenyłu.

Do mieszanego roztworu 10,9 g m-aminofenolu i 3 kropli trójetyloaminy w 75 ml dioksanu wkrapiano 12,5 g izocyjanianu metylu, utrzymując temperaturę 40°C przy pomocy kąpeli wody z lodem. Wkrótce po zakończeniu wkrapiania wyosobniła się duża ilość białej woskowej substancji. Po odsączeniu mieszaniny, sproszkowaniu wyosobnionej substancji i wypłukaniu jej heksanem, otrzymano 21,0 g brunatnego stałego surowego N-metylokarbaminianu m-(3-metyloureido) fenylu o temperaturze topnienia 157—160°C, która wzrosła do 160—162°C po dwukrotnym przekrystalizowaniu produktu z etanolem.

Przykład X. Wytwarzanie N-II-rzęd. butylokarbaminianu m-(3-metyloureido)fenyłu.

Pośredni 1-(m-hydroksyfenylo)-3-netylomocznik wytworzono jak następuje.

Do roztworu 22,25 g m-aminofenolu w 200 ml dioksanu skroplono 14,25 g izocyjanianu metylu. Po wyosobnieniu i wysuszeniu powstałego osadu, otrzymano 36,0 g 3-(m-hydroksyfenylo)-1,1-dwumetylomocznika o temperaturze topnienia 140 — 141°C. Po przekrystalizowaniu z octanu etylu produkt ten topił się w temperaturze 141°C.

Dla $C_8H_{10}N_2O_2$

wyliczono: C — 57,83; H — 6,07; N — 16,86
stwierdzono: C — 57,81; H — 6,30; N — 16,65

Mieszaninę 16,6 g tego produktu, 9,9 g izocyjanianu II-rzęd. butylu i 5 kropli trójetyloaminy ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu, wyosobnieniu osadu przez odsączenie i przekrystalizowaniu go z etanolem, otrzymano produkt o temperaturze topnienia 194 — 195°C.

Dla $C_{13}H_{19}N_3O_3$

wyliczono: C — 58,85; H — 7,22; N — 15,84
stwierdzono: C — 58,70; H — 7,21; N — 15,58.

Przykład XI. Wytwarzanie N-etylokarbaminianu m-(3-etyloureido)fenyłu.

Do roztworu 27,3 g m-aminofenolu w 100 ml dioksanu dodano 18 g izocyjanianu etylu, po czym gotowano tę mieszaninę w ciągu 1 godziny. Po ochłodzeniu i odsączeniu oraz wysuszeniu wykryształizowanego produktu, otrzymano 45,5 g surowego 1-etylo-3-(m-hydroksyfenylo) mocznika o temperaturze topnienia 103—106°C. Po poddaniu tego produktu reakcji z izocyjanianem etylu otrzymano N-etylokarbaminian m-(3-etyloureido) fenylu, który po przekrystalizowaniu z mieszaniny czterochloru węgla i octanu etylu topił się w temperaturze 142,5—144°C.

Przykład XII. Wytwarzanie N,N-dwumetylokarbaminianu m-(3-metyloureido) fenylu.

Postępując jak w przykładzie II, wytworzono sodową sól 1-(m-hydroksyfenylo)-3-metylomocznika z 1-(m-hydroksyfenylo)-3-metylomocznika i etanolu sodowego, który następnie poddano reakcji z chlorkiem dwumetylokarbamolu otrzymując N,N-dwumetylokarbaminian m-(3-metyloureido) fenylu. Po przekrystalizowaniu z benzenu, produkt ten topił się w temperaturze 119,5—120°C.

Dla $C_{11}H_{15}N_3O_3$

wyliczono: C — 55,73; H — 6,37; N — 17,70
stwierdzono: C — 56,10; H — 6,20; N — 17,45

Przykład XIII. Wytwarzanie N-metylokarbaminianu m-(3-propyloureido) fenylu.

Postępując jak w przykładzie X, wytworzono 1-(m-hydroksyfenylo)-3-propylomocznik z m-aminofenolu i izocyjanianu propylu, a następnie poddano go reakcji z izocyjanianem metylu, w wyniku której otrzymano N-metylokarbaminian m-(3-propyloureido) fenylu. Po przekrystalizowaniu z octanu etylu produkt ten topił się w temperaturze 140—142°C.

Przykład XIV. Wytwarzanie N-metylokarbaminianu m-(3-butyloureido) fenylu.

Postępując jak w przykładzie X, wytworzone 1-butyl-3-(m-hydroksyfenylo)mocznik z m-aminofenolu i izocyjanianu butylu, a następnie poddano go reakcji z izocyjanianem metylu, w wyniku której otrzymano N-metylokarbaminian m-(3-butyloureido) fenylu o temperaturze topnienia 133—138°C.

Tablica V

Przedwzrostowa aktywność chwastobójcza N-podstawionych i N,N-dwupodstawionych karbaminianów m-(3-alkiloureido) fenylu

Rodzaj rośliny	% zniszczenia roślin przy zastosowaniu 6,8 kg/ha związku otrzymanego w przykładach					
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Palusznik krwawy	100	—	90	50	25	100
Len zwyczajny	100	100	100	100	95	30
Niemieckie proso	100	100	100	95	20	100
Gorczyca	100	100	100	100	100	100
Piaskowiec	100	100	100	100	100	100
Szarłat	100	100	100	100	100	50

Tablica VI

Powzrostowa aktywność chwastobójcza N-podstawionych i N-N-dwupodstawionych karbaminianów m-(alkiloureido) fenylu

Rodzaj rośliny	% zanieczyszczenia roślin przy zastosowaniu związku otrzymanego w przykładach IX—XIV w ilościach					
	IX 4,5 kg/ha	X 3,4 kg/ha	XI 4,5 kg/ha	XII 4,5 kg/ha	XIII 4,5 kg/ha	XIV 4,5 kg/ha
Palusznik krwawy	95	100	20	75	0	0
Gorczyca	100	100	100	100	100	100
Niemieckie proso	100	100	10	95	0	20
Salata siewna	—	—	—	—	—	—
Szarłat	—	100	—	—	—	—
Piaskowiec	100	100	100	100	95	100
Włośnica sina	100	—	90	100	0	50

Przykłady XV—XXI ilustrują syntezę innych związków, między innymi karbaminianów alkiloureidofenylu, podstawionych alkilem w pozycji 1,3-mocznika. Własności chwastobójcze tych związków, wyznaczone jak opisano w przykładzie I, podano w tablicach VII i VIII.

Przykład XV. Wytwarzanie N-metylokarbaminianu m-(1,3-dwumetyloureido) fenylu.

Postępując jak w przykładzie IX, przeprowadzono reakcję m-(metyloamino) fenolu z izocyjanianem metylu, otrzymując N-metylokarbaminian m-(1,3-dwumetyloureido) fenylu, który po przekrystalizowaniu z wody topił się w temperaturze 162—164°C.

Przykład XVI. Wytwarzanie cykloheksanokarbaminianu m-(3-metyloureido)-fenylu.

Mieszaninę 16,6 g 1-(m-hydroksyfenilo)-3-metylomocznika, 12,5 g izocyjanianu cykloheksylu i 5 kropli trójetylaminy ogrzewano w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu, wyosobnieniu produktu przez odsączenie i przekrystalizowaniu go z wodnego etanolu, otrzymano cykloheksanokarbaminian m-(3-metyloureido) fenylu o temperaturze topnienia 187—188°C.

Dla $C_{15}H_{21}N_3O_3$

wyliczono: C — 61,84; H — 7,26; N — 14,42
stwierdzono: C — 62,04; H — 7,16; N — 14,23.

Przykład XVII. Wytwarzanie N-III-rzęd. butylokarbaminianu m-(3-metyloureido) fenylu.

Postępując jak w przykładzie X, przeprowadzono reakcję 1-(m-hydroksyfenilo)-3-metylomocznika z izocyjanianem III-rzęd. butylu, otrzymując N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu, który po przekrystalizowaniu z metanolu topił się w temperaturze 170—172°C.

Dla $C_{15}H_{19}N_3O_3$

wyliczono: C — 58,85; H — 7,22; N — 15,84.
stwierdzono: C — 58,74; H — 7,31; N — 15,78.

Przykład XVIII. Wytwarzanie N-heksylokarbaminianu m-(3-metyloureido)fenylu.

Mieszaninę 16,6 g 1-(m-hydroksyfenilo)-3-metylomocznika, 12,7 g izocyjanianu heksylu i 5 kropli trójetylaminy ogrzewano w ciągu 2 godzin do

temperatury 60°C. Po ochłodzeniu, wyosobnieniu produktu przez odsączenie i przekrystalizowaniu go z wodnego etanolu, otrzymano N-heksylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu o temperaturze topnienia 136,0—136,5°C.

Dla $C_{15}H_{23}N_3O_3$

wyliczono: C — 61,41; H — 7,90; N — 14,33.
stwierdzono: C — 61,62; H — 7,92; N — 14,22.

Przykład XIX. Wytwarzanie N-(2-metoksyetylo)karbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)-fenylu.

Postępując jak w przykładzie VIII, przeprowadzono reakcję chloromrówczanu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu z 2-metoksyetyloaminą, otrzymując N-(2-metoksyetylo)-karbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu, który po przekrystalizowaniu z octanu etylu topił się w temperaturze 129—130°C.

Dla $C_{13}H_{19}N_3O_4$

wyliczono: C — 55,50; H — 6,81.
stwierdzono: C — 55,79; H — 6,67.

Przykład XX. Wytwarzanie N-allilokarbaminianu m-(3-metyloureido)fenylu.

Postępując jak w przykładzie X, poddano reakcji 1-(m-hydroksyfenilo)-3-metylomocznik z izocyjanianem allilu otrzymując N-allilokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu, który po przekrystalizowaniu z wodnego etanolu topił się w temperaturze 148—149°C.

Dla $C_{12}H_{15}N_3O_3$

wyliczono: C — 57,81; H — 6,06; N — 16,85.
stwierdzono: C — 57,97; H — 5,94; N — 16,87.

Przykład XXI. Wytwarzanie N-II-rzęd. butylokarbaminianu m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu.

Mieszaninę 18,0 g 3-(m-hydroksyfenilo)-1,1-dwumetylomocznika, 9,9 g izocyjanianu II-rzęd. butylu i 5 kropli trójetylaminy ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu i wyosobnieniu produktu przez odsączenie, otrzymano N-II-rzęd. butylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu, który po przekrystalizowaniu z wodnego etanolu topił się w temperaturze 175—176°C.

Dla $C_{14}H_{21}N_3O_3$

wyliczono: C — 60,19; H — 7,58; N — 15,04.
stwierdzono: C — 60,26; H — 8,11; N — 14,84.

Tablica VII

Przedwzrostowa aktywność chwastobójcza karbaminianów m-ureidofenyłu

Rodzaj rośliny	Procent zniszczenia roślin przy zastosowaniu 6,8 kg/ha związku otrzymanego według przykładów.						
	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Palusznik krwawy	100	0	100	—	100	100	100
Len zwyczajny	100	40	100	75	100	100	100
Niemieckie proso	80	25	100	60	100	100	100
Gorczyca	100	100	100	100	—	100	100
Piaskowiec	100	—	100	100	100	—	100
Szarłat	100	—	—	100	100	—	100
Szczaw kędzierzawy	—	100	—	—	—	—	—

Tablica VIII

Powzrostowa aktywność chwastobójcza karbaminianów m-ureidofenyłu

Rodzaj rośliny	Procent zniszczenia roślin przy zastosowaniu 6,8 kg/ha związku otrzymanego według przykładów.					
	XV	XVI	XVII	XIX	XX	XXI
Palusznik krwawy	70	—	100	0	100	100
Gorczyca	100	100	100	100	100	100
Niemieckie proso	100	60	—	10	100	—
Salata	—	100	100	—	—	100
Len	100	—	100	60	40	100
Szarłat	100	100	100	100	100	—
Piaskowiec	100	100	—	20	100	100
Chwastnica jednostronna	—	95	100	—	—	—

Stosując sposób według wynalazku wytwarza się również następujące związki, które nadają się do stosowania w postaci mieszanin chwastobójczych.

1. N-butylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu
2. N-propylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu
3. N-heksylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
4. N-neopentylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
5. N-dwuizopropylokarbaminian m-(3-izopropyl-1-metyloureido)fenylu
6. N-metylokarbaminian m-(3-etyloureido)fenylu
7. N-2-propynylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu
8. N-2-propynylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
9. N-butylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
10. N-izopropylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu
11. N-oktylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
12. N-etylokarbaminian m-(3-metyloureido)fenylu
13. N-propylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu

14. N-(2-metyloallilo)karbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
15. N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(1,3,3-trójmetyloureido)fenylu
16. N-2-propynylokarbaminian m-(3,3-dwumetylo-2-tioureido)fenylu
17. 4-morfolinokarboksylan m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
18. N-etylokarbaminian m-(piperydynokarbonyloamino)fenylu
19. 1-piperydynokarboksylan m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
20. N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(3-III-rzęd. butyloureido)fenylu
21. N,N-dwumetylokarbaminian m-(3,3-dwuetyloureido)fenylu
22. N-metylokarbaminian m-(3,3-dwuetylo-2-tioureido)fenylu
23. cykloheksanokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
24. N,N-dwuoktylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
25. cyklopropanokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
26. N-izopropylokarbaminian m-(1,3-dwumetyloureido)fenylu
27. N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(3-butylo-3-metyloureido)fenylu
28. N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(3-izopropyloureido)fenylu
29. N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(3,3-dwuetyloureido)fenylu

30. N-III-rzęd. butylokarbaminian m-(3-alliloureido)fenylu
 31. N,N-dwu-II-rzęd. butylokarbaminian m-(3,3-dwumetyloureido)fenylu
 32. N-metylokarbaminian m-(3-allilo-3-metyloureido)fenylu
 33. N-izopentylokarbaminian m-(3-etylo-3-metyloureido)fenylu

34. N-izopropylkarbaminian m-(3-cykloheksylo-3-metyloureido)fenylu
 35. N-2-propynylokarbaminian m-(3,3-dwuetyloureido)fenylu.

5 W celu zilustrowania własności chwastobójczych niektórych spośród powyższych związków w tablicy IX pokazano przed i powzrostową aktywność tych związków.

Tablica IX

Rodzaj rośliny	Procent zniszczenia roślin przy zastosowaniu 6,8 kg/ha związku nr						
	Okres przedwzrostowy				Okres powzrostowy		
	8	17	21	29	4	14	22
Palusznik krwawy	100	100	100	100	—	—	95
Len	—	100	100	100	—	—	100
Niemieckie proso	100	100	100	100	100	100	100
Gorczyca	100	100	100	100	100	100	100
Piaskowiec	100	100	—	—	100	100	—
Szarłat	100	100	—	—	100	100	—
Salata	100	—	100	100	100	100	100
Chwastnica jednostronna	—	—	—	—	100	100	—

Aktywność chwastobójcza opisanych powyżej karbaminianów m-ureidofenylu jest oczywista, a jej stopień zależy od rodzaju związku w pewnym stopniu od rodzaju rośliny, na której ma być zastosowany. Dobór odpowiedniego związku chwastobójczego dla danej rośliny jest więc łatwy.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku można mieszać innymi znanymi środkami owadobójczymi, grzybobójczymi, nicianobójczymi, środkami regulującymi wzrost roślin, nawozami mineralnymi i innymi chemikaliami stosowanymi w rolnictwie, a także stosować jako skuteczne środki wyjaławiające glebę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków chwastobójczych o wzorze 1, w którym R_1 i R_3 oznaczają rodniki alifatyczne, R_2 i R_4 oznaczają wodór lub rodnik alifatyczny, R_5 oznacza wodór lub grupę metylową, X oznacza tlen, przy czym R_1 i R_2 mogą ewentualnie tworzyć pierścień heterocykliczny, **znamienny tym**, że pochodne aminofenolu poddaje się reakcji z fosgenem a następnie z aminą pierwszo- lub drugorzędową, bądź też pochodne aminofenolu poddaje się reakcji z halogenkami karbamoilu lub izocyjanianami w obecności katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodną aminofenolu o wzorze 4, w którym R_3 , R_4 , R_5 i X mają znaczenie podane w zastrz. 1, lub jej sól, poddaje się reakcji z izocyjanianem o wzorze R_1NCO , w którym R_1 ma znaczenie podane w zastrz. 1, w obecności katalizatora.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodną aminofenolu o wzorze 4, w którym

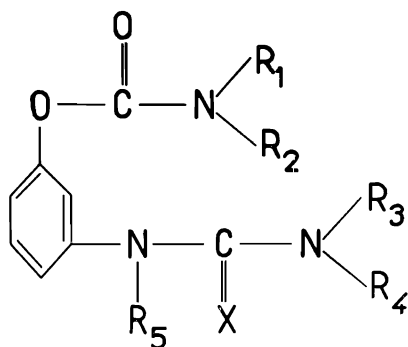
R_3 , R_4 , R_5 i X mają znaczenie podane w zastrz. 1, lub jej sól poddaje się reakcji z halogenkiem alkilokarbamoilu lub dwualkilokarbamoilu o wzorach R_1NHCOX' lub R_1R_2NCOX' , w których R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a X' oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chlor.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na pochodną aminofenolu o wzorze 4, w którym R_3 , R_4 , R_5 i X mają znaczenie podane w zastrz. 1 działa się fosgenem, a następnie pierwszo- lub drugorzędową aminą o wzorze R_1NH_2 lub R_1R_2NH , w których R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 5, w którym R_1 , R_2 i R_5 mają znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się reakcji z izocyjanianem alkilu o R_1NCO lub R_2NCO , w których R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1, w obecności katalizatora.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 5, w którym R_1 , R_2 i R_5 mają znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się reakcji z halogenkiem alkilokarbamoilu lub dwualkilokarbamoilu o wzorach R_3HNCOX' lub R_3R_4NCOX' , w których R_3 i R_4 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a X' oznacza atom chlorowca, a zwłaszcza chlor.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 5, w którym R_1 , R_2 i R_5 mają znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się reakcji z fosgenem a następnie z pierwszo- lub drugorzędową aminą o wzorach R_3NH_2 lub R_3R_4NH , w których R_3 i R_4 mają znaczenie jak w zastrz. 1.
8. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związków chwasto-

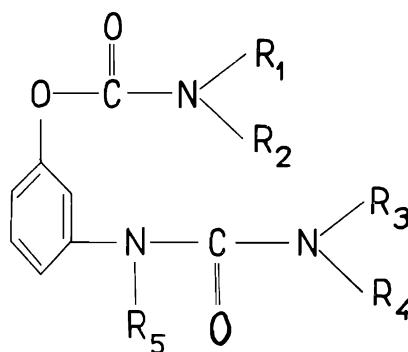
bójczych, o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alifatyczne o 1—6 atomów węgla a R_3 oznacza wodór lub rodnik alifatyczny o 1—6 atomach węgla do reakcji stosuje się związek o wzorze 6, w którym R_2 i R_3 mają

wyżej podane znaczenie lub jego sól.

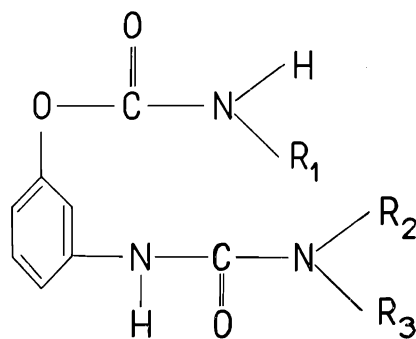
9. Sposób według zastrz. 1 i 5—7, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związków chwastobójczych o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alifatyczne o 1—6 atomach węgla, stosuje się do reakcji związek o wzorze 7, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie.



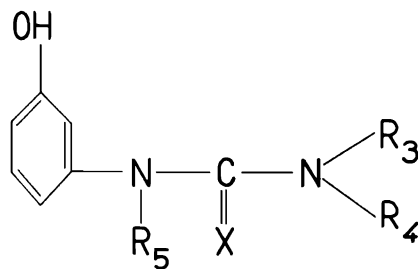
Wzór 1



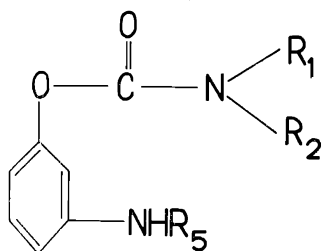
Wzór 2



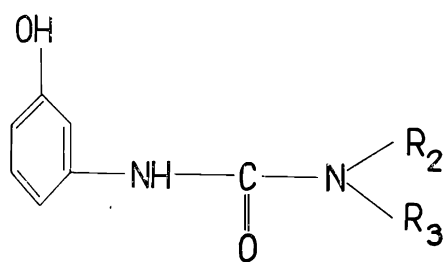
Wzór 3



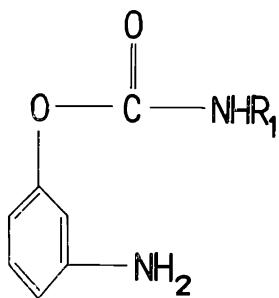
Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7