



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **429168**

(22) Data zgłoszenia: **06.03.2019**

(51) Int.Cl.

**C07C 211/63 (2006.01)**

**C07C 209/12 (2006.01)**

**C07C 59/68 (2006.01)**

**A01N 33/12 (2006.01)**

(54) **Sole bisamoniowe z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym,  
sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki chwastobójcze**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**07.09.2020 BUP 19/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**08.02.2021 WUP 03/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN PAŃSTWOWY  
INSTYTUT BADAWCZY, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL  
TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL  
DARIA CZURYSZKIEWICZ, Poznań, PL  
ADAM MAĆKOWIAK, Środa Wielkopolska, PL  
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Barbara Urbańska-Łuczak**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są sole bisamoniowe z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki chwastobójcze.

Powszechnie występującym problemem w rolnictwie jest obecność chwastów, które przyczyniają się do zmniejszenia zbieranych plonów. Chwasty konkurują z roślinami uprawnymi o dostęp do światła, wodę i sole mineralne, przez co powodują ich nienależyty rozwój. Cechą charakterystyczną chwastów jest szybka adaptacja do danej techniki uprawnej, a także produkcja nasion potrafiących przebywać w stanie spoczynku przez długi czas, co warunkuje ich niemal stałą obecność na polach uprawnych. Niektóre z nich mogą powodować wylęganie zbóż lub mechaniczne uszkodzenie i blokowanie maszyn rolniczych, przez co zbiór plonów może być utrudniony. Niektóre gatunki chwastów mogą być trujące dla ludzi i zwierząt, a także mogą przenosić choroby bakteryjne, wirusowe lub grzybiczne.

Herbicydy to powszechnie stosowane środki ochrony roślin o działaniu chwastobójczym. Wśród licznych substancji chwastobójczych, obecnie w handlu dostępne są między innymi sole potasowe, sodowe lub amoniowe kwasów: 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), 2-(2,4-dichlorofenoksy)propanowego (2,4-DP), 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propanowego (MCPA), czy 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), co przedstawiają patenty: US 3036908 A, US 14119503, CN 201110327315. Współcześnie stosowane środki herbicydowe wykazują relatywnie wysoką toksyczność, która w połączeniu z długim okresem zalegania w glebie oraz możliwością przedostawania się do wód powierzchniowych i gruntowych, pozwala na zaklasyfikowanie ich jako substancje negatywnie wpływające na środowisko naturalne.

Czwartorzędowe sole amoniowe to związki zbudowane z czterech grup organicznych, połączonych trzema wiązaniami kowalencyjnymi i jednym wiązaniem koordynacyjnym z centralnym atomem azotu. Związki te charakteryzują się projektowalnością, dzięki której możliwe jest otrzymanie związków o pożądanych właściwościach fizycznych, chemicznych oraz aktywności biologicznej. Ogromna ilość możliwych do zsyntezowania czwartorzędowych soli amoniowych oraz szereg ich właściwości i zastosowań sprawia, że cieszą się one dużym zainteresowaniem w środowisku naukowym. Czwartorzędowe sole amoniowe mogą być stosowane m.in., jako środki chwastobójcze, bakteriobójcze, grzybobójcze, powierzchniowo czynne, zmiękczające, antyelektrostatyczne, antykorozyjne.

Sole bisamoniowe są szczególnym przypadkiem czwartorzędowych soli amoniowych. Związki te posiadają w swojej strukturze dwa czwartorzędowe atomy azotu, połączone ze sobą tzw. mostkiem. Ze względu na budowę bliźniaczą charakteryzują się niskim stężeniem micelizacji, wysoką aktywnością powierzchniową i stabilnością termiczną. Wykazano, że czwartorzędowe sole bisamoniowe ze względu na obecność odpowiednich kationów i właściwie dobranych anionów, mogą charakteryzować się wysoką aktywnością biologiczną tj. chwastobójczą, co opisano w publikacji Niemczak M., Giszter R., Czeraniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F., RSC Adv., 2015, 5, 20, 15487–15493.

Aktualnym trendem w nauce jest wykorzystywanie substancji pochodzenia naturalnego, które charakteryzują się powszechną dostępnością, odnawialnością i biodegradowalnością. Przykładem związku pochodzenia naturalnego jest kwas cynamonowy (kwas 3-fenyloprop-2-enowy), występujący w cynamonie, maśle shea oraz balsamie peruwiańskim. Kwas cynamonowy jest wykorzystywany w przemyśle głównie jako składnik perfum, barwników oraz dodatek do środków przeciwsłonecznych. Wykazuje także aktywność przeciwbakteryjną oraz przeciwgrzybiczą, co opisano w publikacji Tonari K., Mitsui K., Yonemoto K., J. Oleo. Sci., 2002, 51, 4, 271–273. Według patentu WO 1999021433 A1 kwas cynamonowy może być również stosowany jako jeden ze składników środków konserwujących i aromatyzujących do napojów herbacianych. Ze względu na niską toksyczność i atrakcyjne właściwości, może być on wykorzystany w syntezie nowych środków chwastobójczych.

Istotą wynalazku są sole bisamoniowe z kationem alkilo-1,X-bis-(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1, w którym A<sup>1</sup> oznacza anion cynamonianowy o wzorze 2, A<sup>2</sup> oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że dibromek alkilo-1,X-bis(alkilodimetyloamoniowy) o wzorze 4 poddaje się reakcji wymiany z solami potasowymi albo sodowymi kwasu cynamonowego i kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego, w wodzie o objętości 40 do 70 cm<sup>3</sup>, korzystnie 50 cm<sup>3</sup>, w temperaturze od 40 do 70°C, korzystnie 50°C, w czasie od 15 do 60 minut, korzystnie 30 minut, następnie układ poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikowej za pomocą chloroformu w ilości od 40 do

80 cm<sup>3</sup>, korzystnie 50 cm<sup>3</sup>, po czasie od 12 do 48 godzin, korzystnie 24 godzin oddziela się fazę organiczną, a rozpuszczalnik odparowuje pod obniżonym ciśnieniem, po czym otrzymany produkt poddaje się suszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze od 30 do 60°C, korzystnie 40°C.

Zastosowanie soli bisamoniowych z kationem alkilo-1,X-bis-(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1, w którym A<sup>1</sup> oznacza anion cynamonianowy o wzorze 2, A<sup>2</sup> oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3, jako środki chwastobójcze.

Korzystnym jest, gdy sole podaje się w postaci roztworów wodnych i dawce wynoszącej co najmniej 300 g substancji czynnej/ha.

Zastosowanie rozwiązania według wynalazku pozwoliło na uzyskanie następujących korzyści technologiczno-ekonomicznych:

- otrzymano nowe sole bisamoniowe z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 95%,
- wszystkie otrzymane związki charakteryzują się wysoką czystością,
- bisamoniowe sole z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym są rozpuszczalne w wodzie, metanolu, 2-propanolu i chloroformie,
- syntezowane sole wykazują aktywność chwastobójczą wobec chwastów dwuliściennych wrażliwych na MCPA.

Wynalazkiem są nowe sole bisamoniowe z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym, których sposób otrzymywania przedstawiają poniższe przykłady:

#### Przykład I

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan heksylo-1,6-bis(dimetylooktyloamoniowy), skrót [6,8]

W kolbie umieszczono 0,05 mola dibromku heksylo-1,6-bis(dimetylooktyloamoniowego) rozpuszczonego w 60 cm<sup>3</sup> wody oraz stechiometryczną ilość cynamonianu potasu i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu. Układ reagentów poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze 50°C przez 30 minut. Następnie mieszaninę wytrząsnęto w rozdzielaczu z 70 cm<sup>3</sup> chloroformu i pozostawiono na 24 godziny. Z dolnej fazy organicznej odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 40°C. Wydajność reakcji wyniosła 97%.

Strukturę produktu potwierdzono przy pomocy protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 0,84 (m, 6H); 1,29 (m, 20H); 1,39 (m, 4H); 1,76 (m, 8H); 2,27 (s, 3H); 3,09 (m, 8H); 3,25 (m, 12H); 4,94 (s, 2H); 6,58 (s, 1H); 6,78 (d, 1H); 7,13 (d, 1H); 7,36 (s, 1H); 7,38 (m, 1H); 7,44 (m, 2H); 7,49 (d, 2H); 7,58 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 14,55; 16,81; 23,40; 23,76; 23,88; 27,01 27,57; 30,69; 30,94; 33,24; 51,45; 65,35 65,73; 69,34; 113,12; 125,90; 126,48; 127,12; 128,58; 129,79; 130,19; 130,27; 131,27; 137,38; 141,15; 157,37; 174,93; 176,46.

Analiza elementarna CHN dla C<sub>44</sub>H<sub>73</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Mmol = 745,51 g/mol): wartości obliczone (%): C = 70,89; H = 9,87; N = 3,76; wartości zmierzone (%): C = 70,62; H = 9,69; N = 3,50.

#### Przykład II

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan heksylo-1,6-bis(dimetylodecyloamoniowy), skrót [6,10]

Do reaktora zawierającego 0,03 mola dibromku heksylo-1,6-bis(dimetylodecyloamoniowego) rozpuszczonego w 50 cm<sup>3</sup> wody dodano stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i cynamonianu potasu. Roztwór poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze 50°C przez 20 minut. Otrzymany układ reagentów poddano ekstrakcji rozpuszczalnikowej za pomocą 50 cm<sup>3</sup> chloroformu. Mieszaninę umieszczono w rozdzielaczu i poddano wytrząsaniu, po 12 godzinach rozdzielono fazy. Z fazy chloroformowej usunięto rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. Wydajność reakcji wyniosła 97%.

Strukturę otrzymanej soli bisamoniowej potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 0,88 (m, 6H); 1,22 (m, 28H); 1,39 (m, 4H); 1,77 (m, 8H); 2,27 (s, 3H); 3,03 (m, 8H); 3,29 (m, 12H); 4,91 (s, 2H); 6,52 (s, 1H); 6,78 (d, 1H); 7,14 (d, 1H); 7,35 (s, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,42 (m, 2H); 7,47 (d, 2H); 7,59 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 14,63; 16,72; 23,51; 23,75; 23,84; 26,93; 27,52; 30,61; 30,98; 33,30; 51,26; 65,32; 65,68; 69,16; 113,66; 125,96; 126,59; 127,38; 128,65; 129,92; 130,24; 130,29; 131,23; 137,32; 141,19; 157,47; 174,64; 176,10.

Analiza elementarna CHN dla C<sub>48</sub>H<sub>81</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Mmol = 801,62 g/mol): wartości obliczone (%): C = 71,92; H = 10,18; N = 3,49; wartości zmierzone (%): C = 71,65; H = 10,00; N = 3,24.

**Przykład III**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan heksylo-1,6-bis(dimetylododecyloamoniowy), skrót [6,12]

W kolbie okrągłodennej w 60 cm<sup>3</sup> wody rozpuszczono 0,05 mola dibromku heksylo-1,6-bis(dimetylododecyloamoniowego). Do roztworu dodano w stosunku równomolowym sól potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego i sól potasową kwasu cynamonowego. Reagenty mieszano w temperaturze 70°C w czasie 15 minut. Następnie otrzymany roztwór umieszczono w rozdzielaczu, dodano 80 cm<sup>3</sup> chloroformu i poddano intensywnemu wytrząsaniu. Po upływie 16 godzin oddzielono warstwę organiczną oraz odparowano rozpuszczalnik w warunkach obniżonego ciśnienia na wyparce rotacyjnej. Uzyskany produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 30°C. Wydajność reakcji wyniosła 96%.

Struktura syntezowanej soli została potwierdzona za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 0,87 (m, 6H); 1,29 (m, 36H); 1,36 (m, 4H); 1,76 (m, 8H); 2,26 (s, 3H); 3,06 (m, 8H); 3,26 (m, 12H); 4,95 (s, 2H); 6,56 (s, 1H); 6,76 (d, 1H); 7,05 (d, 1H); 7,35 (s, 1H); 7,38 (m, 1H); 7,43 (m, 2H); 7,49 (d, 2H); 7,58 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 14,60; 16,91; 23,54; 23,76; 23,85; 27,00; 27,50; 30,60; 30,90; 33,27; 51,23; 65,38; 65,68; 69,18; 113,70; 125,95; 126,54; 127,33; 128,63; 129,91; 130,18; 130,26; 131,20; 137,39; 141,16; 157,42; 174,82; 176,24.

Analiza elementarna CHN dla C<sub>52</sub>H<sub>89</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Mmol = 857,73 g/mol): wartości obliczone (%): C = 72,82; H = 10,46; N = 3,27; wartości zmierzone (%): C = 73,01; H = 10,65; N = 3,09.

**Przykład IV**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan heksylo-1,6-bis(dimetylotetradecyloamoniowy), skrót [6,14]

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,04 mola dibromku heksylo-1,6-bis(dimetylotetradecyloamoniowego), 70 cm<sup>3</sup> wody oraz stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i cynamonianu potasu. Układ intensywnie mieszano w temperaturze 60°C w czasie 25 minut. Następnie roztwór umieszczono w rozdzielaczu, dodano 70 cm<sup>3</sup> chloroformu i poddano wytrząsaniu. Po upływie 20 godzin z warstwy organicznej usunięto rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Wydajność reakcji wyniosła 99%.

Strukturę cynamonianu, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu heksylo-1,6-bis(dimetylotetradecyloamoniowego) potwierdzono za pomocą spektroskopii <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 0,89 (m, 6H); 1,28 (m, 44H); 1,37 (m, 4H); 1,75 (m, 8H); 2,25 (s, 3H); 3,05 (m, 8H); 3,27 (m, 12H); 4,90 (s, 2H); 6,54 (s, 1H); 6,74 (d, 1H); 7,09 (d, 1H); 7,34 (s, 1H); 7,36 (m, 1H); 7,39 (m, 2H); 7,43 (d, 2H); 7,53 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 14,63; 16,71; 23,50; 23,73; 23,86; 26,99; 27,59; 30,60; 30,92; 33,20; 51,29; 65,31; 65,66; 69,17; 113,69; 125,95; 126,52; 127,32; 128,67; 129,96; 130,24; 130,27; 131,26; 137,37; 141,14; 157,36; 174,78; 176,17.

Analiza elementarna CHN dla C<sub>56</sub>H<sub>97</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Mmol = 773,57 g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,60; H = 10,70; N = 3,07; wartości zmierzone (%): C = 73,96; H = 10,98; N = 3,43.

**Przykład V**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanheksylo-1,6-bis(dimetyloheksadecyloamoniowy), skrót [6,16]

Do kolby wprowadzono 0,02 mola dibromkuheksylo-1,6-bis(dimetyloheksacyloamoniowego) rozpuszczonego w 60 cm<sup>3</sup> stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu i cynamonianu sodu. Reagenty poddano intensywnemu mieszanemu w temperaturze 40°C w czasie 60 minut. Układ reagentów umieszczono w rozdzielaczu, dodano 60 cm<sup>3</sup> chloroformu i poddano wytrząsaniu. Po 30 godzinach oddzielono dolną fazę organiczną i usunięto z niej rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Syntezowany produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 40°C. Wydajność reakcji wyniosła 97%.

Za pomocą analizy widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę otrzymanego związku:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm: 0,88 (m, 6H); 1,27 (m, 52H); 1,34 (m, 4H); 1,79 (m, 8H); 2,26 (s, 3H); 3,07 (m, 8H); 3,24 (m, 12H); 4,94 (s, 2H); 6,58 (s, 1H); 6,79 (d, 1H); 7,15 (d, 1H); 7,32 (s, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,40 (m, 2H); 7,45 (d, 2H); 7,56 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,45; 16,78; 23,50; 23,68; 23,76; 26,96; 27,64; 30,67; 30,98; 33,25; 51,34; 65,30; 65,68; 69,19; 113,73; 125,99; 126,58; 127,36; 128,69; 129,98; 130,26; 130,29; 131,28; 137,39; 141,18; 157,46; 174,68; 176,19.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{60}\text{H}_{105}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 969,94 g/mol): wartości obliczone (%): C = 74,30; H = 10,91; N = 2,89; wartości zmierzone (%): C = 74,50; H = 10,59; N = 2,75.

#### Przykład VI

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan oktylo-1,8-bis(dimetylooktyloamoniowy), skrót [8,8]

Do reaktora zawierającego 0,06 mola dibromku oktylo-1,8-bis(dimetylooktyloamoniowego) rozpuszczonego w  $40\text{ cm}^3$  wody dodano stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i cynamonianu potasu. Roztwór poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  przez 40 minut. Otrzymany układ reagentów poddano ekstrakcji rozpuszczalnikowej za pomocą  $40\text{ cm}^3$  chloroformu. Mieszaninę umieszczono w rozdzielaczu i poddano wytrząsaniu, po 36 godzinach rozdzielono fazy. Z fazy chloroformowej usunięto rozpuszczalnik za pomocą wyparki rotacyjnej. Uzyskany produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ . Wydajność reakcji wyniosła 99%.

Strukturę otrzymanej bisamoniowej soli potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,90 (m, 6H); 1,30 (m, 24H); 1,34 (m, 4H); 1,78 (m, 8H); 2,21 (s, 3H); 3,03 (m, 8H); 3,24 (m, 12H); 4,96 (s, 2H); 6,57 (s, 1H); 6,79 (d, 1H); 7,11 (d, 1H); 7,31 (s, 1H); 7,33 (m, 1H); 7,37 (m, 2H); 7,41 (d, 2H); 7,49 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,31; 16,53; 23,70; 23,75; 23,97; 27,43; 27,59; 30,17; 30,89; 33,30; 51,40; 65,52; 65,59; 69,26; 113,73; 125,99; 127,18; 127,37; 128,68; 129,97; 130,16; 130,36; 131,35; 137,61; 140,77; 157,43; 175,23; 176,33.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{46}\text{H}_{77}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 773,57 g/mol): wartości obliczone (%): C = 71,42; H = 10,03; N = 3,62; wartości zmierzone (%): C = 71,73; H = 10,33; N = 3,90.

#### Przykład VII

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan oktylo-1,8-bis(dimetylododecyloamoniowy), skrót [8,10]

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,07 mola dibromku oktylo-1,8-bis(dimetylododecyloamoniowego),  $60\text{ cm}^3$  wody oraz 0,07 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i 0,07 mola cynamonianu potasu. Układ intensywnie mieszano w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  w czasie 45 minut, a następnie umieszczono w rozdzielaczu. Do roztworu dodano  $70\text{ cm}^3$  chloroformu i poddano wytrząsaniu. Po czasie 40 godzin z warstwy organicznej usunięto rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Wydajność reakcji wyniosła 95%.

Strukturę otrzymanego związku potwierdzono za pomocą techniki protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 6H); 1,22 (m, 32H); 1,33 (m, 4H); 1,76 (m, 8H); 2,21 (s, 3H); 3,03 (m, 8H); 3,27 (m, 12H); 4,91 (s, 2H); 6,53 (s, 1H); 6,77 (d, 1H); 7,08 (d, 1H); 7,33 (s, 1H); 7,35 (m, 1H); 7,38 (m, 2H); 7,41 (d, 2H); 7,52 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,55; 16,64; 23,57; 23,61; 23,76; 27,32; 27,46; 30,08; 30,61; 33,07; 51,20; 65,38; 65,44; 69,06; 113,59; 125,84; 127,17; 127,24; 128,54; 129,86; 130,01; 130,21; 131,17; 137,45; 140,50; 157,27; 175,25; 176,15.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{50}\text{H}_{85}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 829,67 g/mol): wartości obliczone (%): C = 72,38; H = 10,33; N = 3,38; wartości zmierzone (%): C = 72,73; H = 10,08; N = 3,02.

#### Przykład VIII

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan oktylo-1,8-bis(dimetylododecyloamoniowy), skrót [8,12]

W kolbie umieszczono 0,05 mola dibromku oktylo-1,8-bis(dimetylododecyloamoniowego) rozpuszczonego w  $60\text{ cm}^3$  wody oraz stechiometryczną ilość cynamonianu sodu i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu. Układ reagentów poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  przez 50 minut. Następnie mieszaninę poddano wytrząsaniu w rozdzielaczu z  $60\text{ cm}^3$  chloroformu. Po 48 godzinach z fazy organicznej odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Wydajność reakcji wyniosła 98%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,83 (m, 6H); 1,22 (m, 40H); 1,32 (m, 4H); 1,71 (m, 8H); 2,22 (s, 3H); 3,01 (m, 8H); 3,24 (m, 12H); 4,86 (s, 2H); 6,51 (s, 1H); 6,70 (d, 1H); 7,05 (d, 1H); 7,29 (s, 1H); 7,33 (m, 1H); 7,36 (m, 2H); 7,40 (d, 2H); 7,47 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,43; 16,89; 23,62; 23,69; 23,92; 27,45; 27,66; 30,24; 30,98; 33,38; 51,46; 65,57; 65,64; 69,26; 113,92; 125,86; 127,07; 127,28; 128,52; 129,98; 130,16; 130,32; 131,31; 137,56; 140,77; 157,40; 175,08; 176,26.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{54}\text{H}_{93}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 885,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,22; H = 10,58; N = 3,16; wartości zmierzone (%): C = 73,05; H = 10,82; N = 3,41.

#### **Przykład IX**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan oktylo-1,8-bis(dimetylotetradecyloamoniowy), skrót [8,14]

Do reaktora wprowadzono 0,03 mola dibromku oktylo-1,8-bis(dimetylotetradecyloamoniowego) rozpuszczonego w 70  $\text{cm}^3$  wody oraz stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu i cynamonianu sodu. Reagenty poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze 40°C w czasie 45 minut. Mieszaninę umieszczono w rozdzielaczu, dodano 60  $\text{cm}^3$  chloroformu i poddano wytrząsaniu. Po 16 godzinach oddzielono fazę organiczną oraz usunięto z niej rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem.

Otrzymany produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 60°C.

Wydajność reakcji wyniosła 98%.

Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdziła strukturę syntezowanej soli bisamoniowej:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 6H); 1,31 (m, 48H); 1,41 (m, 4H); 1,81 (m, 8H); 2,30 (s, 3H); 3,11 (m, 8H); 3,32 (m, 12H); 4,97 (s, 2H); 6,60 (s, 1H); 6,78 (d, 1H); 7,14 (d, 1H); 7,38 (s, 1H); 7,43 (m, 1H); 7,49 (m, 2H); 7,52 (d, 2H); 7,58 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,64; 16,73; 23,66; 23,69; 23,86; 27,39; 27,55; 30,14; 30,88; 33,19; 51,28; 65,47; 65,54; 69,17; 113,69; 125,92; 127,11; 127,32; 128,62; 129,93; 130,10; 130,26; 131,25; 137,52; 140,66; 157,36; 175,13; 176,16.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{58}\text{H}_{101}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 941,89 g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,96; H = 10,81; N = 2,97; wartości zmierzone (%): C = 74,31; H = 10,50; N = 2,62.

#### **Przykład X**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanoktylo-1,8-bis(dimetyloheksadecyloamoniowy), skrót [8,16]

Do kolby wprowadzono 70  $\text{cm}^3$  wodnego roztworu zawierającego 0,06 mola dibromku oktylo-1,8-bis(dimetyloheksadecyloamoniowego) oraz stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i cynamonianu potasu. Reagenty mieszano w temperaturze 60°C w czasie 25 minut. Następnie układ umieszczono w rozdzielaczu, dodano 70  $\text{cm}^3$  chloroformu i poddano intensywnemu wytrząsaniu. Po czasie 12 godzin oddzielono fazę organiczną oraz odparowano z niej rozpuszczalnik w warunkach obniżonego ciśnienia na wyparce rotacyjnej. Uzyskany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Wydajność reakcji wyniosła 98%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona za pomocą protonowego i węglowego widma magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,85 (m, 6H); 1,25 (m, 56H); 1,32 (m, 4H); 1,77 (m, 8H); 2,29 (s, 3H); 3,00 (m, 8H); 3,28 (m, 12H); 4,92 (s, 2H); 6,51 (s, 1H); 6,79 (d, 1H); 7,08 (d, 1H); 7,26 (s, 1H); 7,31 (m, 1H); 7,37 (m, 2H); 7,45 (d, 2H); 7,57 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,59; 16,76; 23,69; 23,73; 23,89; 27,43; 27,61; 30,18; 30,92; 33,34; 51,32; 65,58; 65,61; 69,28; 113,72; 125,96; 127,08; 127,33; 128,62; 129,96; 130,11; 130,31; 131,30; 137,56; 140,72; 157,46; 175,10; 176,16.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{62}\text{H}_{109}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 997,99 g/mol): wartości obliczone (%): C = 74,62; H = 11,01; N = 2,81; wartości zmierzone (%): C = 74,98; H = 10,77; N = 3,13.

#### **Przykład XI**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan dodecylo-1,12-bis(dimetylooktyloamoniowy), skrót [12,8]

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne rozpuszczono w 40  $\text{cm}^3$  wody 0,04 mola dibromku dodecylo-1,12-bis(dimetylooktyloamoniowego) oraz w stosunku równomolowym 4-chloro-2-metylofenoksyoctan potasu i cynamonian potasu. Układ intensywnie mieszano w temperaturze 50°C. Po czasie 30 minut roztwór umieszczono w rozdzielaczu i dodano 40  $\text{cm}^3$  chloroformu. Mieszaninę poddano intensywnemu wytrząsaniu. Po czasie 24 godzin z fazy organicznej usunięto rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 50°C. Wydajność reakcji wyniosła 96%.

Strukturę otrzymanego cynamonianu, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu dodecylo-1,12-bis(dimetyloamoniowego), potwierdzono przy użyciu widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,91 (m, 6H); 1,27 (m, 32H); 1,38 (m, 4H); 1,74 (m, 8H); 2,26 (s, 3H); 3,04 (m, 8H); 3,28 (m, 12H); 4,91 (s, 2H); 6,53 (s, 1H); 6,75 (d, 1H); 7,08 (d, 1H); 7,33 (s, 1H); 7,35 (m, 1H); 7,38 (m, 2H); 7,42 (d, 2H); 7,52 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,60; 16,69; 23,60; 23,65; 23,84; 27,47; 27,51; 30,30; 30,72; 33,17; 51,29; 65,40; 69,12; 113,60; 125,84; 126,85; 127,27; 128,58; 129,86; 130,07; 130,23; 131,19; 137,44; 140,80; 157,30; 175,01; 176,28.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{50}\text{H}_{85}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 829,67 g/mol): wartości obliczone (%): C = 72,38; H = 10,33; N = 3,38; wartości zmierzone (%): C = 72,61; H = 10,56; N = 3,10.

#### Przykład XII

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan dodecylo-1,12-bis(dimetylododecyloamoniowy), skrót [12,10]

Do reaktora zawierającego 0,07 mola dibromku dodecylo-1,12-bis(dimetylododecyloamoniowego) rozpuszczonego w 60  $\text{cm}^3$  wody dodano stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i cynamonianu potasu. Roztwór poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze 50°C przez 35 minut. Otrzymany układ reagentów poddano ekstrakcji rozpuszczalnikowej za pomocą 60  $\text{cm}^3$  chloroformu. Mieszaninę umieszczono w rozdzielaczu i poddano wytrząsaniu, po 35 godzinach z fazy chloroformowej usunięto rozpuszczalnik za pomocą wyparki rotacyjnej. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. Wydajność reakcji wyniosła 96%.

Strukturę otrzymanej bisamoniowej soli potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (m, 6H); 1,26 (m, 40H); 1,34 (m, 4H); 1,71 (m, 8H); 2,20 (s, 3H); 2,99 (m, 8H); 3,20 (m, 12H); 4,86 (s, 2H); 6,49 (s, 1H); 6,78 (d, 1H); 7,12 (d, 1H); 7,32 (s, 1H); 7,34 (m, 1H); 7,36 (m, 2H); 7,39 (d, 2H); 7,49 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,71; 16,73; 23,68; 23,73; 23,96; 27,58; 27,63; 30,41; 30,82; 33,24; 51,36; 65,47; 69,19; 113,73; 125,94; 126,93; 127,37; 128,68; 129,93; 130,15; 130,27; 131,28; 137,53; 140,88; 157,38; 175,09; 176,18.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{54}\text{H}_{93}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 885,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,22; H = 10,58; N = 3,16; wartości zmierzone (%): C = 73,50; H = 10,82; N = 3,41.

#### Przykład XIII

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctandodecylo-1,12-bis(dimetylododecyloamoniowy), skrót [12,12]

W kolbie umieszczono 0,02 mola dibromku dodecylo-1,12-bis(dimetylododecyloamoniowego) rozpuszczonego w 50  $\text{cm}^3$  wody oraz stechiometryczną ilość cynamonianu sodu i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu. Układ reagentów poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze 50°C przez 15 minut. Następnie mieszaninę poddano wytrząsaniu w rozdzielaczu z 50  $\text{cm}^3$  chloroformu. Po czasie 48 godzin z fazy organicznej odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 40°C. Wydajność reakcji przeprowadzonej reakcji to 96%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (m, 6H); 1,29 (m, 48H); 1,39 (m, 4H); 1,74 (m, 8H); 2,28 (s, 3H); 3,09 (m, 8H); 3,26 (m, 12H); 4,95 (s, 2H); 6,52 (s, 1H); 6,77 (d, 1H); 7,05 (d, 1H); 7,31 (s, 1H); 7,33 (m, 1H); 7,36 (m, 2H); 7,45 (d, 2H); 7,54 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,62; 16,78; 23,62; 23,66; 23,88; 27,56; 27,61; 30,37; 30,79; 33,23; 51,23; 65,52; 69,23; 113,77; 125,99; 126,99; 127,36; 128,67; 129,98; 130,16; 130,31; 131,30; 137,52; 140,86; 157,43; 175,16; 176,20.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{58}\text{H}_{101}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 941,89 g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,96; H = 10,81; N = 2,97; wartości zmierzone (%): C = 73,60; H = 10,44; N = 2,66.

#### Przykład XIV

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctandodecylo-1,12-bis(dimetylotetradecyloamoniowy), skrót [12,14]

Do kolby wprowadzono 0,03 mola dibromku dodecylo-1,12-bis(dimetylotetradecyloamoniowego) oraz 0,03 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu i 0,03 mola cynamonianu potasu w postaci roztworów zawierających 70  $\text{cm}^3$  wody. Reagenty mieszano w temperaturze 40°C w czasie 20 minut. Następnie mieszaninę umieszczono w rozdzielaczu, dodano 70  $\text{cm}^3$  chloroformu i poddano intensywnemu

wytrząsaniu. Po upływie 24 godzin oddzielono fazę organiczną oraz odparowano z niej rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskany produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 30°C. Wydajność reakcji wymiany wyniosła 95%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona za pomocą protonowego i węglowego widma magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 6H); 1,30 (m, 56H); 1,35 (m, 4H); 1,78 (m, 8H); 2,28 (s, 3H); 3,07 (m, 8H); 3,28 (m, 12H); 4,91 (s, 2H); 6,56 (s, 1H); 6,76 (d, 1H); 7,06 (d, 1H); 7,33 (s, 1H); 7,36 (m, 1H); 7,39 (m, 2H); 7,48 (d, 2H); 7,57 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,64; 16,72; 23,65; 23,69; 23,86; 27,51; 27,55; 30,33; 30,75; 33,19; 51,33; 65,43; 69,15; 113,68; 125,91; 126,89; 127,31; 128,63; 129,90; 130,10; 130,26; 131,24; 137,48; 140,83; 157,35; 175,06; 176,18.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{62}\text{H}_{109}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 997,99 g/mol): wartości obliczone (%): C = 74,62; H = 11,01; N = 2,81; wartości zmierzone (%): C = 74,90; H = 11,38; N = 2,55.

#### **Przykład XV**

Cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctandodecylo-1,12-bis(dimetyloheksadecyloamoniowy), skrót [12,16]

Do kolby wprowadzono 50 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu zawierającego 0,04 mola dibromku dodecylo-1,12-bis(dimetyloheksadecyloamoniowego) oraz stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksyocyanu sodu i cynamonianu sodu. Reagenty poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze 60°C w czasie 30 minut. Następnie mieszaninę umieszczono w rozdzielaczu, dodano 50 cm<sup>3</sup> chloroformu i poddano wytrząsaniu. Po 40 godzinach oddzielono organiczną warstwę oraz usunięto z niej rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 50°C. Wydajność reakcji wyniosła 95%.

Widmo protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdziły strukturę otrzymanego związku:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 0,85 (m, 6H); 1,26 (m, 64H); 1,36 (m, 4H); 1,74 (m, 8H); 2,21 (s, 3H); 3,02 (m, 8H); 3,29 (m, 12H); 4,90 (s, 2H); 6,53 (s, 1H); 6,74 (d, 1H); 7,09 (d, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,39 (m, 2H); 7,42 (d, 2H); 7,53 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm: 14,58; 16,88; 23,54; 23,59; 23,80; 27,41; 27,44; 30,26; 30,85; 33,13; 51,23; 65,25; 68,95; 113,48; 125,80; 126,82; 127,20; 128,55; 129,81; 130,13; 131,10; 131,17; 137,35; 140,72; 157,19; 175,16; 176,17.

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{66}\text{H}_{117}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (Mmol = 1054,10 g/mol): wartości obliczone (%): C = 75,20; H = 11,19; N = 2,66; wartości zmierzone (%): C = 75,43; H = 11,42; N = 2,31.

#### **Przykład zastosowania**

##### **Oznaczenie aktywności herbicydowej**

Badania aktywności herbicydowej otrzymanych soli bisamoniowych z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyocyanowym zostały przeprowadzone w Instytucie Ochrony Roślin w Poznaniu. Do badań wytypowano chwast powszechnie występujący na polach uprawnych – komosę białą.

Do doniczek o objętości 0,5 dm<sup>3</sup>, wypełnionych komercyjnym podłożem do uprawy roślin, wysiano nasiona komosy białej. Następnie doniczki zostały umieszczone w szklarni stałych i kontrolowanych warunkach (temperatura 20°C, wilgotność 50% oraz fotoperiod dzień/noc: 16/8 godz.). Po osiągnięciu przez rośliny stadium czwartego liścia (BBCH 14), rośliny opryskano wodnym roztworem testowanych soli bisamoniowych za pomocą opryskiwacza kabinowego (Aporo, Poznań) wyposażonego w rozpylacz TeeJet XR 110/02 VP. Wydatek cieczy użytkowej wynosił 200 dm<sup>3</sup>/ha. W badaniu zastosowano dawkę odpowiadającą dawce 400 g MCPA w przeliczeniu na 1 ha. Środkiem porównawczym był zarejestrowany w Polsce herbicyd, dostępny komercyjnie: Chwastox Extra 300 SL (zawierający 300 g kwasu MCPA w postaci soli sodowo-potasowych w 1 dm<sup>3</sup> preparatu). Po przeprowadzonym zabiegu, rośliny ponownie umieszczono w szklarni w/w warunkach środowiskowych. Po upływie 3 tygodni od zabiegu, rośliny ścięto tuż nad powierzchnią gleby określano ich masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Test został wykonany w czterech powtórzeniach w układzie losowym. Otrzymane wyniki pozwoliły na obliczenie redukcji świeżej masy roślin porównując do roślin obiektu kontrolnego.

Testowane sole bisamoniowe z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyocyanowym wykazują aktywność chwastobójczą, co przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

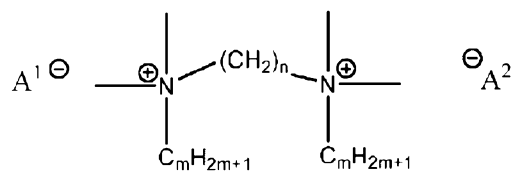
Substancja	Redukcja świeżej masy roślin [%]
[6,10]	86
[6,14]	65
[6,16]	69
[8,10]	86
[8,14]	71
[8,16]	72
[12,10]	86
[12,14]	65
[12,16]	69
Chwastox Extra 300 SL	55

Testowane sole bisamoniowe z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym charakteryzowały się wyższą skutecznością od herbicydu komercyjnego. Różnica w skuteczności zwalczania komosy białej mieściła się w zakresie od 9 do 31%. Najwyższą efektywnością charakteryzował się cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan oktylo-1,8-bis(dimetylodecyloamoniowy), którego skuteczność była na poziomie 86%. Najniższą aktywność wobec komosy białej wykazał cynamonian, 4-chloro-2-metylofenoksyoctan heksylo-1,6-bis(dimetylotetradecyloamoniowy), dla którego odnotowano 65% redukcji świeżej masy rośliny. Na podstawie otrzymanych wyników wnioskuje się, że wpływ długości łańcucha węglowego w łączniku pomiędzy atomami azotu jest znikomy, natomiast długość łańcuchów alkilowych przyłączonych do atomów azotu wyraźnie wpływa na aktywność herbicydową. Zauważono także, że testowane sole bisamoniowe zawierające w swojej strukturze łańcuchy odchodzące od atomu azotu zbudowane z 10 atomów węgla charakteryzowały się najwyższą aktywnością chwastobójczą.

### Zastrzeżenia patentowe

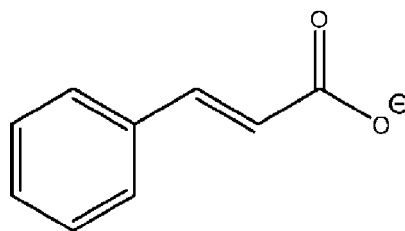
1. Sole bisamoniowe z kationem alkilo-1,X-bis-(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1, w którym A<sup>1</sup> oznacza anion cynamonianowy o wzorze 2, A<sup>2</sup> oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3.
2. Sposób otrzymywania soli bisamoniowych z anionem cynamonianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że dibromek alkilo-1,X-bis-(alkilodimetyloamoniowy) o wzorze 4 poddaje się reakcji wymiany z solami potasowymi albo sodowymi kwasu cynamonowego i kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego, w wodzie o objętości 40 do 70 cm<sup>3</sup>, korzystnie 50 cm<sup>3</sup>, w temperaturze od 40 do 70°C, korzystnie 50°C, w czasie od 15 do 60 minut, korzystnie 30 minut, następnie układ poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikowej za pomocą chloroformu w ilości od 40 do 80 cm<sup>3</sup>, korzystnie 50 cm<sup>3</sup>, po czasie od 12 do 48 godzin, korzystnie 24 godzin oddziela się fazę organiczną, a rozpuszczalnik odparowuje pod obniżonym ciśnieniem, po czym otrzymany produkt poddaje się suszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze od 30 do 60°C, korzystnie 40°C.
3. Zastosowanie soli bisamoniowych z kationem alkilo-1,X-bis-(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1, w którym A<sup>1</sup> oznacza anion cynamonianowy o wzorze 2, A<sup>2</sup> oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3, jako środki chwastobójcze.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że sole podaje się w postaci roztworów wodnych i dawce wynoszącej co najmniej 300 g substancji czynnej/ha.

## Rysunki

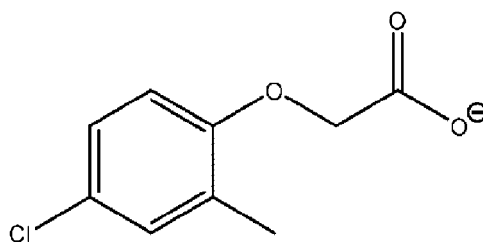


$n = 6, 8, 12$   
 $m = 8, 10, 12, 14, 16$

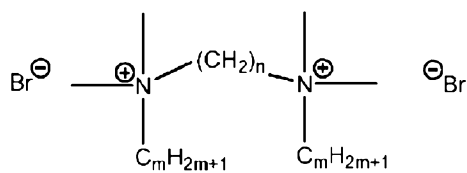
## Wzór 1



## Wzór 2



## Wzór 3



$n = 6, 8, 12$   
 $m = 8, 10, 12, 14, 16$

## Wzór 4