

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240024**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432719**

(51) Int.Cl.

A01N 33/12 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.01.2020**

(54) **Sole amoniowe florasulamu, sposoby ich otrzymywania
oraz ich zastosowanie jako herbicydów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.08.2021 BUP 18/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

07.02.2022 WUP 06/22

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO
PRODUKCYJNO-CONSULTINGOWE
ADOB SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ SPÓŁKA JAWNA,
Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
MICHAŁ NIEMCZAK, Inowrocław, PL
WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL
TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL
RADOSŁAW OLSZEWSKI, Poznań, PL
ADAM NAWROCKI, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jadwiga Sitkowska

PL 240024 B1

Opis wynalazku

Dziedzina techniki

Wynalazek dotyczy soli amoniowych florasulamu i sposobów ich otrzymywania. Sole amoniowe florasulamu mają działanie herbicydowe i znajdują zastosowanie w charakterze środków ochrony roślin.

Sole amoniowe z anionem herbicydowym są powszechnie znane, jednak zwykle są to sole kwasów organicznych z grupy fenoksykwasów (WO 2012006313 A2; PL 218145 B1; PL 218454 B1; J. Pernak et al., *Tetrahedron*, 2013, 69, 4665). Według obecnego stanu wiedzy, przekształcenie herbicydu w sól amoniową może przynieść wiele korzyści takich jak zmniejszenie dawki skutecznej czy zwiększenie bezpieczeństwa stosowania poprzez zmniejszenie lotności. Ponadto odpowiedni dobór kationu o określonych właściwościach pozwala na wprowadzenie do produktu nowych właściwości takich jak aktywność powierzchniowa lub mniejsza toksyczność. (J. Pernak et al., *Tetrahedron*, 2011, 67, 4838). Podsumowując, obecny stan wiedzy pozwala na przekształcenie znanych herbicydów, w nowe, o zoptymalizowanych parametrach użytkowych.

Opisane są sole amoniowe z anionem sulfonylomocznikowym, to jest sole amoniowe metsulfuronu metylu (J. Pernak et al., *J. Agr. Food. Chem.*, 2015, 63, 3357–3366).

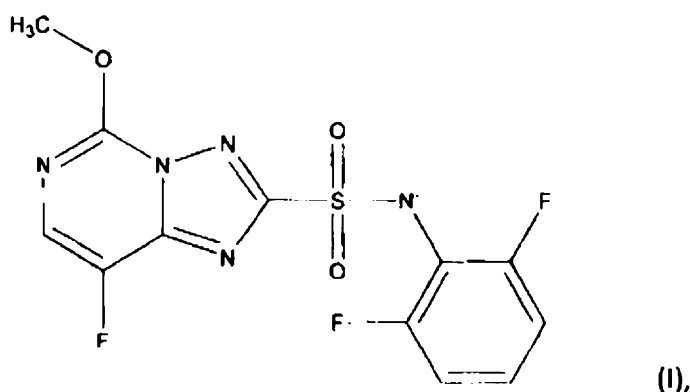
Aktualnie nie są znane publikacje poświęcone solom z anionem sulfamidowym.

Florasulam (N-(2,6-difluorofenilo)-8-fluoro-5-metoksy[1,2,4]triazolo-[1,5-c]pirymidyno-2-sulfonamid) jest herbicydem z grupy triazolopirymidyn, został po raz pierwszy otrzymany w 1998 r. zaś rok później zarejestrowano go w Polsce. (Tomlin C. D. S. (red.). 2006. *The Pesticide Manual*. 14th ed. British Crop Production Council, Alton, 1350 ss.) Jako substancja aktywna jest on pobierany głównie przez liście oraz korzenie. Ponadto, charakteryzuje się on bardzo niską rekomendowaną dawką aplikacji na poziomie 5 g/ha, niską toksycznością (LD₅₀ szczur 5000 mg/kg) oraz krótkim czasem rozkładu – DT₅₀ wynosi zaledwie 2,4 dnia (R. Jackson et al., *Pest. Manag. Sci.*, 2000, 56, 1065). Florasulam stosuje się w Polsce w formulacjach zawierających jedną substancję czynną, takich jak Saracen 050 SG (Nufarm) lub preparatach wieloskładnikowych jak Biathlon 4D (BASF).

W stanie techniki nie znaleziono żadnych doniesień na temat herbicydowych soli amoniowych florasulamu.

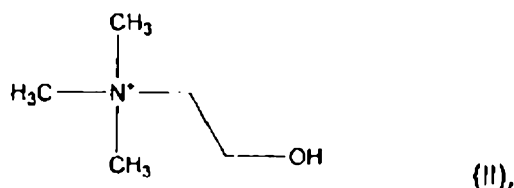
Podsumowanie wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sól amoniowa florasulamu, w której anionem jest anion florasulamu przedstawiony wzorem (I)

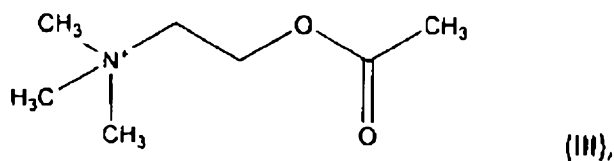


a kation jest wybrany z grupy składającej się z:

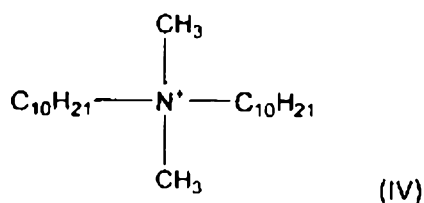
– kationu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego o wzorze (II)



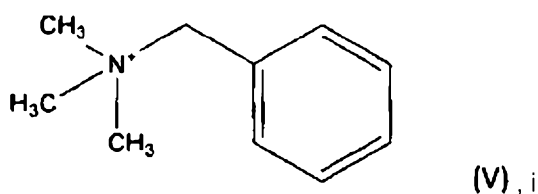
– kationu 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowego o wzorze (III)



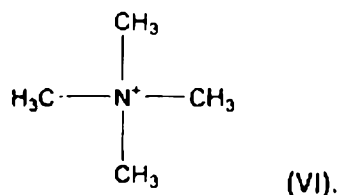
– kationu didecyldimetyloamoniowego o wzorze (IV)



– kationu benzylotrimetyloamoniowego o wzorze (V)



– kationu tetrametyloamoniowego o wzorze (VI)



Florasulam posiada bardzo wrażliwe na rozkład przez hydrolizę wiązanie sulfonamidowe i nie sposób jest przewidzieć z góry zachowania tego związku w warunkach tworzenia soli amoniowych. Przykładowo, chociaż w stanie techniki opisano sole amoniowe metsulfuronu metylu, to próby syntezy soli amoniowych cieczy jonowych z analogicznymi kationami i anionem tribenuronu metylu, innego herbicydu z grupy sulfonylomoczników, różniącego się od metsulfuronu metylu jedynie obecnością jednej grupy metylowej, zakończyły się niepowodzeniem, ponieważ anion tribenuronu metylu ulegał rozkładowi. Podatność na rozkład ulega zatem zasadniczej zmianie nawet przy niewielkiej zmianie struktury cząsteczki anionu. Jak zauważyłby znawca, istnieje duża różnica strukturalna pomiędzy florasulamem a metsulfuronem. Nie było zatem oczywiste dla znawcy, że będzie możliwe otrzymanie cieczy jonowych z anionem jodosulfuronu metylu, mimo przynależenia do tej samej grupy sulfonylomoczników co metsulfuron.

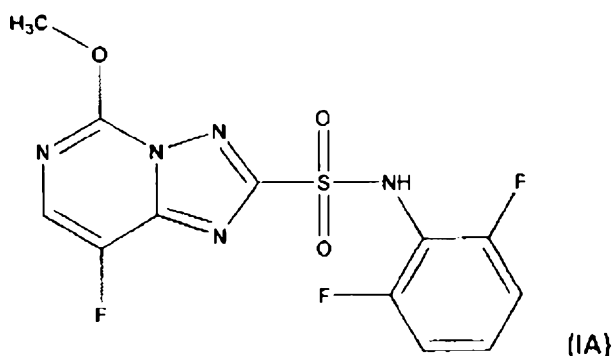
Hydroliza wiązania sulfamidowego stanowi zatem przeszkodę w wytwarzaniu soli florasulamu z kationami amoniowymi, chociaż jednocześnie hydroliza wiązania sulfamidowego ułatwia rozkład w glebie.

W toku badań dostrzeżono, że w wyniku deprotonowania jednego z atomów azotu ugrupowania sulfonamidowego cząsteczki florasulamu powstaje anion, który można połączyć z odpowiednim kationem organicznym. Co więcej, nieoczekiwanie okazało się, że anion florasulamu nie ulega rozkładowi w warunkach wytwarzania soli amoniowych, pomimo wrażliwości wiązania sulfamidowego na rozkład przez hydrolizę i możliwe jest wytworzenie stabilnej chemicznie soli amoniowej z anionem florasulamu.

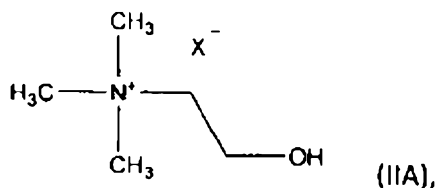
Wszystkie źródła kationów zastosowane w niniejszym wynalazku są szeroko używane w przemyśle, w wyniku czego są łatwo dostępne oraz niedrogie. Cholina, inaczej kation 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy, oraz acetylocholina, inaczej kation 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowy, są sub-

stancjami pochodzenia naturalnego, bezpiecznymi w użyciu, nietoksycznymi oraz ulegającymi łatwemu rozkładowi w środowisku naturalnym. Sole didecyldimetyloamoniowe to surfaktanty oraz środki dezynfekujące, mające szerokie spektrum działania przeciwko bakteriom oraz grzybom. Wodorotlenek benzylotrimetyloamoniowy, zwany inaczej Triton B, jest popularnym katalizatorem przeniesienia międzyfazowego, stosowanym w kondensacji aldolowej oraz w dehydratacji katalizowanej zasadowo. Wodorotlenek tetrametyloamoniowy, zwany TMAOH, jako źródło najprostszego kationu amoniowego oraz bardzo silna zasada ma wiele zastosowań w syntezach organicznych. Stosowany jest również jako surfaktant w syntezie ferrofluidów.

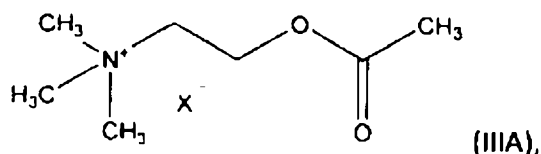
Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania soli amoniowej florasulamu określonej jak powyżej, polegający na tym, że florasulam o wzorze (IA)



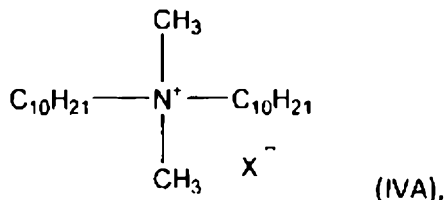
poddaje się reakcji zobojętniania, odpowiednio, z wodorotlenkiem 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIA)



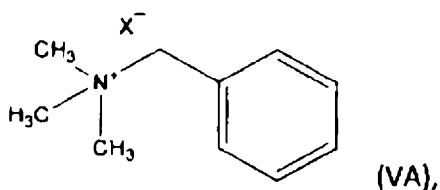
wodorotlenkiem 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIIA)



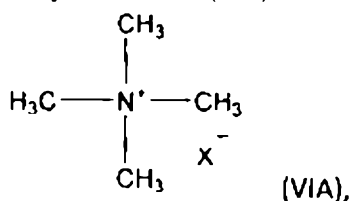
wodorotlenkiem didecyldimetyloamoniowym o wzorze (IVA)



wodorotlenkiem benzylotrimetyloamoniowym o wzorze (VA)



lub wodorotlenkiem tetrametyloamoniowym o wzorze (VIA)

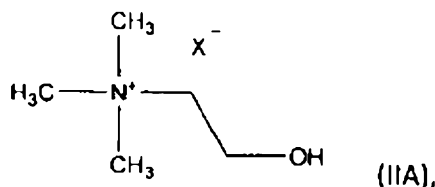


gdzie X oznacza OH,
w stosunku molowym 1:1.

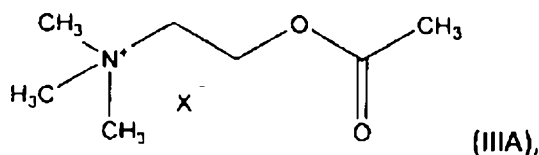
Reakcję prowadzi się w temperaturze od 5 do 50°C, korzystnie w 20°C, w metanolu, etanolu, izopropanolu lub wodzie jako rozpuszczalniku. Reakcja trwa od 1 minuty do 2 godzin, korzystnie 5 minut.

Jeśli reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, z mieszaniny poreakcyjnej odparowuje się następnie rozpuszczalnik, a pozostałość suszy. Jeśli reakcję prowadzi się w wodzie, z mieszaniny poreakcyjnej odsącza się produkt w postaci stałej, przemywa wodą i suszy.

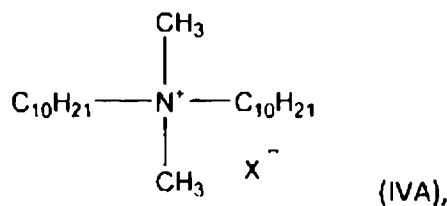
Alternatywnie, przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania soli amoniowej florasulamu określonej jak powyżej, polegający na tym, że sól sodową lub potasową florasulamu przedstawionego wzorem (IA), poddaje się reakcji, odpowiednio, z chlorkiem 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIA)



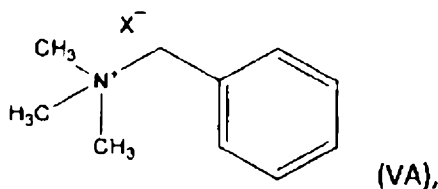
chlorkiem 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIIA)



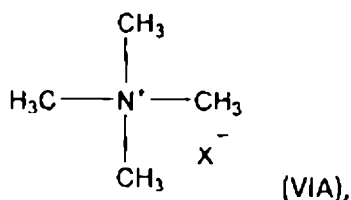
chlorkiem didecyldimetyloamoniowym o wzorze (IVA)



chlorkiem benzylotrimetyloamoniowym o wzorze (VA)



lub chlorkiem tetrametyloamoniowym o wzorze (VIA)



gdzie X⁻ oznacza Cl,
w stosunku molowym 1:1.

Reakcję prowadzi się w temperaturze od 5 do 50°C, korzystnie w 40°C, w metanolu lub etanolu jako rozpuszczalniku. Reakcja trwa od 1 godziny do 2 godzin, zwykle 1 godzinę.

Po zakończeniu reakcji powstającą ubocznie sól nieorganiczną (chlorek sodu lub potasu) odsąca się, po czym z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość suszy.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób zwalczania niepożądanego rośliności, polegający na tym, że herbicydowo skuteczną ilość określonej powyżej soli amoniowej florasulamu aplikuje się na wspomnianą niepożądaną roślinność lub miejsce jej występowania.

Sól amoniowa florasulamu według wynalazku może być stosowana w postaci czystej (nierozpuszczonej).

Sól amoniowa florasulamu według wynalazku może być także stosowana w postaci rozpuszczonej, jako roztwór wodny, wodno-alkoholowy lub alkoholowy o stężeniu co najmniej 0,01%. Alkoholem może być metanol, etanol lub izopropanol.

Jako przykładowe sole amoniowe z anionem florasulamu można wymienić:

- florasulam 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy (florosulfam choliny)
- florasulam 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowy (florosulfam acetylocholiny)
- florasulam didecyloдимetyloamoniowy
- florasulam benzylotrimetyloamoniowy
- florasulam tetrametyloamoniowy.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano ponadto następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- opracowano metodę otrzymywania nowych soli z kationem tetraalkiloamoniowym i anionem florasulamu,
- zsyntezowane związki są stabilne chemicznie i nie ulegają degradacji w środowisku kwaśnym jak i alkalicznym,
- opracowane metodologie syntezy pozwalają na uzyskanie produktów z bardzo wysokimi wydajnościami sięgającymi 95%,
- uzyskane związki charakteryzują się wysoką czystością, potwierdzoną technikami spektralnymi,
- otrzymane sole różnią się rozpuszczalnością w wodzie, co ułatwia ich dostosowanie do metody aplikacji,
- otrzymane sole charakteryzują się bardzo niskim ciśnieniem pary nasyconej, są to związki nielotne co zwiększa bezpieczeństwo ich stosowania oraz utrudnia ich migracje na sąsiednie uprawy,
- otrzymane sole wykazują selektywną aktywność herbicydową wobec roślin dwuliściennych, zatem mogą być stosowane jako środki do ochrony roślin uprawnych.

Sposób wytwarzania soli amoniowych według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

P r z y k ł a d I. *Florasulam choliny [(2,6-difluorofenyl)((8-fluoro-5-metoksy-[1,2,4]triazolo[1,5-c]-pirymidyn-2-yl)sulfonyl)amidan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy].*

Do kolby zawierającej 8,09 g 45% metanolowego roztworu wodorotlenku choliny (0,03 mol) dodano 1,08 g (0,03 mol) florasulamu, zawartość kolby mieszano przez 5 minut. Rozpuszczalnik odparowano, po czym zawartość kolby dokładnie wysuszono. Wydajność produktu, który był ciałem stałym o temperaturze topnienia 125–126°C, wyniosła 96%.

Na podstawie wykonanych widm NMR potwierdzono strukturę otrzymanego związku:

¹H NMR (300,4 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 3,16 (s, 9H); 3,45–3,49 (m, 2H); 3,86 (m, J = 4,87, 2,53 Hz, 2H); 4,21 (s, 3H); 5,36 (t, J = 4,87 Hz, 1H); 6,69–6,82 (m, 3H); 8,18 (d, J = 2,38 Hz, 1H).

¹³C NMR (75,46 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 53,2 (t); 55,2; 56,6; 67,0 (t); 110,6–111,0 (dd); 119,2 (t); 125,8 (t); 127,8 (d); 142,5; 145,8; 146,4; 146,6; 157,0 (d); 160,0 (d); 170,7.

¹⁹F NMR (282,31 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = -155,0; -119,7.

Analiza elementarna CHN dla C₁₇H₂₁F₃N₆O₄S (M_{mol} = 462,1 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,15; H = 4,58; N = 18,17; wartości zmierzone: C = 44,40; H = 4,90; N = 18,51.

P r z y k ł a d II. *Florasulam choliny [(2,6-difluorofenyl)((8-fluoro-5-metoksy-[1,2,4]triazolo[1,5-c]-pirymidyn-2-yl)sulfonyl)amidan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy].*

Do kolby zawierającej 16,18 g 45% etanolowego roztworu wodorotlenku choliny (0,06 mol) dodano 2,16 g (0,06 mol) florasulamu, zawartość kolby mieszano przez 5 minut. W trakcie mieszania

wydzielił się produkt, który odsączono i przemyto etanolem, po czym wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 2 godziny. Wydajność produktu, który był ciałem stałym o temperaturze topnienia 124–126°C, wyniosła 90%.

Wykonaniem widm NMR potwierdzono strukturę otrzymanego związku:

¹H NMR (300,4 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 3,14 (s, 9H); 3,43–3,47 (m, 2H); 3,86 (m, *J* = 4,87, 2,53 Hz, 2H); 4,22 (s, 3H); 5,38 (t, *J* = 4,87 Hz, 1H); 6,67–6,80 (m, 3H); 8,19 (d, *J* = 2,38 Hz, 1H).

¹³C NMR (75,46 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 53,1 (t); 55,4; 56,6; 67,1 (t); 110,6–111,0 (dd); 119,2 (t); 125,9 (t); 127,7 (d); 142,5; 145,7; 146,4; 146,7; 157,0 (d); 160,0 (d); 170,8.

¹⁹F NMR (282,31 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = -155,1; -119,8.

Analiza elementarna CHN dla C₁₇H₂₁F₃N₆O₄S (*M*_{mol} = 462,1 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,15; H = 4,58; N = 18,17; wartości zmierzone: C = 44,52; H = 4,98; N = 18,57.

P r z y k ł a d III. *Florasulam acetylocholino* [(2,6-difluorofenylo)((8-fluoro-5-metoksy-[1,2,4]-triazolo[1,5-*c*]pirymidyn-2-yl)sulfonylo)amidan 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowy].

Do reaktora zawierającego 2,52 g (6,6 mmol) florasulamu sodu oraz 20 cm³ gorącego metanolu dodano 1,20 g (6,6 mmol) chlorku acetylocholino rozpuszczonego w 5 cm³ metanolu, w wyniku czego cała sól florasulamu uległa rozpuszczeniu. Roztwór mieszano 5 godzin, po czym odparowano 10 cm³ rozpuszczalnika. Następnie zawartość reaktora ochłodzono do 4°C, odsączono powstały osad soli nieorganicznej. Z przesączu odparowano metanol, a pozostałość ługowano acetonem, w celu usunięcia resztek soli nieorganicznej. Wytrącony osad odsączono, zaś przesącz odparowano, w wyniku czego otrzymano 2,80 g białego produktu, który był ciałem szklistym. Zsyntezowano sól amoniową z wydajnością 84%. Na podstawie wykonanych widm NMR potwierdzono strukturę otrzymanego związku:

¹H NMR (401,15 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 2,04 (s, 3H); 3,17 (s, 9H); 3,71–3,74 (m, 2H); 4,21 (s, 3H); 4,42–4,46 (m, 2H); 6,68–6,82 (m, 3H), 8,17 (d, 1H).

¹³C NMR (100,88 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 20,6; 53,0; 56,6; 57,7; 63,7; 110,4–111,0 (dd); 119,0 (t); 125,9 (t); 127,8 (d); 142,9; 145,4; 146,4; 146,6; 157,2 (d); 159,7 (d); 169,8; 170,8.

¹⁹F NMR (282,66 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = -155,0; -119,7.

Analiza elementarna CHN dla C₁₉H₂₃F₃N₆O₅S (*M*_{mol} = 504,5 g/mol): wartości obliczone (%): C = 45,24; H = 4,60; N = 16,66; wartości zmierzone: C = 45,08; H = 4,25; N = 16,92.

P r z y k ł a d IV. *Florasulam didecyloдимetyloamoniowy* [(2,6-difluorofenylo)((8-fluoro-5-metoksy-[1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pirymidyn-2-yl)sulfonylo)amidan didecyloдимetyloamoniowy].

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło umieszczono 25% etanolowy roztwór zawierający 3,6 g (10 mmol) chlorku didecyloдимetyloamoniowego oraz ekwimolarną ilość (4 g, 10 mmol) soli potasowej florasulamu. Po przeprowadzeniu reakcji, odsączono wydzielony produkt uboczny, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej. Powstałe ciało stałe osuszono w temperaturze 25°C przez 8 godzin w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wyniosła 80%, produkt topił się w przedziale 75,5–78°C.

Strukturą otrzymanej cieczy jonowej potwierdzono przy pomocy analizy widm NMR:

¹H NMR (300,4 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,81–0,88 (m, 6H) 1,14–1,33 (m, 28H) 1,62 (s, 4H) 3,02 (s, 6H) 3,20–3,31 (m, 4H) 4,20 (s, 3H) 6,60–6,83 (m, 3H) 8,16 (d, *J* = 2,26 Hz, 1H).

¹³C NMR (75,46 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 13,8; 21,6; 22; 25,7; 28,4; 28,6; 28,8; 31,2; 49,9; 56,5; 62,8; 110,5–110,8 (dd); 119,0 (t); 125,8–126,2 (t); 127,6–127,9 (d); 142,5; 145,8; 146,4; 146,6; 156,9 (d); 160,0 (d); 170,9.

¹⁹F NMR (282,32 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = -155,0; -119,7.

Analiza elementarna CHN dla C₃₄H₅₅F₃N₆O₃S (*M*_{mol} = 684,4 g/mol): wartości obliczone (%): C = 59,62; H = 8,09; N = 12,27; wartości zmierzone: C = 59,97; H = 8,30; N = 12,66.

P r z y k ł a d V. *Florasulam benzylotrimetyloamoniowy* [(2,6-difluorofenylo)((8-fluoro-5-metoksy-[1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pirymidyn-2-yl)sulfonylo)amidan benzylotrimetyloamoniowy].

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 4,18 g (10 mmol) 40% wodnego roztworu wodorotlenku benzylotrimetyloamoniowego. Następnie dodano 3,6 g (10 mmol) florasulamu celem przeprowadzenia reakcji zobojętnienia. Wraz z postępowaniem reakcji z mieszaniny wydzielił się produkt, z którego usunięto wodę przy użyciu wyparki próżniowej. Tak otrzymany produkt dodatkowo osuszono w warunkach obniżonego ciśnienia na linii próżniowej w czasie 2 godzin. Otrzymano produkt, który był ciałem stałym o temperaturze topnienia 146–148°C z wydajnością 90%.

Wykonano analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego, na podstawie której potwierdzono poprawność struktur chemicznych otrzymanego związku:

¹H NMR (300,43 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 3,08 (s, 9H); 4,19 (s, 3H); 4,16 (s, 2H); 6,66–6,84 (m, 3H); 7,45–7,62 (m, 5H); 8,17 (d, 1H).

¹³C NMR (75,55 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 51,7; 56,6; 67,7; 110,5–111,2 (dd); 119,3; 125,8 (t); 127,8 (d); 128,1; 128,4; 128,8; 130,2; 132,8; 142,5; 145,8; 146,4; 146,7; 156,8 (d); 160,1 (d); 170,7.

¹⁹F NMR (282,66 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = -155,6; -120,2.

Analiza elementarna CHN dla C₂₂H₂₃F₃N₆O₃S (M_{mol} = 508,5 g/mol): wartości obliczone (%): C = 51,96; H = 4,56; N = 16,53; wartości zmierzone: C = 52,33; H = 4,85; N = 16,92.

P r z y k ł a d VI. *Florasulam tetrametyloamoniowy* [(2,6-difluorofenylo)((8-fluoro-5-metoksy-[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirymidyn-2-ylo)sulfonylo)amid)an tetrametloamoniowy].

4,22 g 25% roztworu izopropanolowego wodorotlenku tetrametyloamoniowego (11,6 mmol) umieszczono w reaktorze zaopatrzonym w mieszkadło magnetyczne, po czym dodano 5 cm³ izopropanolu. Następnie do roztworu dodawano stopniowo stechiometryczną ilość (4,2 g, 11,6 mmol) florasulamu, w celu przeprowadzenia reakcji zobojętnienia. Zawartość kolby ochłodzono do temperatury 5°C, powstały osad odsączono, po czym przemyto izopropanolem. Surowy produkt poddano suszeniu w suszarce próżniowej w 50°C przez 15 godzin. Produkt reakcji o temperaturze topnienia 154–155°C otrzymano z wydajnością równą 93%.

Na podstawie analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę otrzymanego związku:

¹H NMR (399,91 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 3,16 (s, 12H); 4,21 (s, 3H); 6,68–6,83 (m, 3H); 8,17 (d, 1H).

¹³C NMR (100,57 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 54,4; 56,6; 110,6–111,0 (dd); 119,1 (t); 125,9 (t); 127,8 (d); 142,9; 145,4; 146,4; 146,6; 157,2 (d); 159,7 (d); 170,8.

¹⁹F NMR (282,66 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = -155,6; -120,3.

Analiza elementarna CHN dla C₁₆H₁₉F₃N₆O₃S (M_{mol} = 432,4 g/mol): wartości obliczone (%): C = 59,62; H = 8,09; N = 12,27; wartości zmierzone: C = 59,97; H = 8,40; N = 12,56.

Przykładowe zastosowanie:

Badania biologicznej aktywności wobec chwastów w warunkach szklarniowych.

Rośliną testową był chaber bławatek (*Centaurea cyanus* L.). Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Po wytworzeniu 4 liści rośliny opryskiwano cieczą zawierającą badane związki za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz Tee Jet 110/02, przemieszczający się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³.

Sól amoniową zastosowano w postaci roztworów wodnych w ilości odpowiadającej 5 g anionu florasulamu w przeliczeniu na 1 ha. Przygotowano roztwory o stężeniach z zakresu od 0,1 do 5%. Jako środek porównawczy zastosowano komercyjny herbicyd zawierający florasulam (50 g s.c. w 1 dm³ preparatu).

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (±2°C) i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlania wynosił 16 godzin na dobę. Po upływie 2 tygodni poddane opryskowi rośliny ścięto przy powierzchni gleby i zważono, a następnie w porównaniu do kontroli wyznaczono redukcję świeżej masy w skali procentowej. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie losowym.

W tabeli 1 przedstawiono skuteczność działania soli amoniowych według wynalazku.

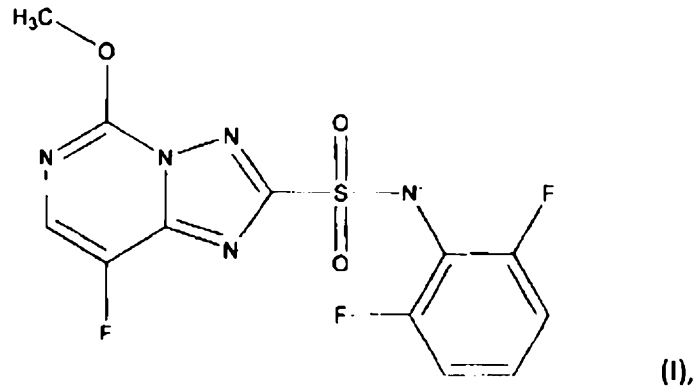
Tabela 1

Nr obiektu	Nazwa środka	Redukcja świeżej masy (%)
1	Florasulam tetrametyloamoniowy	83
2	Florasulam benzylotrimetyloamoniowy	83
3	Florasulam cholinowy	85
4	Florasulam acetylocholinowy	87
5	Florasulam sodu	46
6	Saracen 050 S.C.	83

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na silną aktywność biologiczną testowanych soli, porównywalną lub lepszą od preparatu komercyjnego oraz znacząco wyższą od soli sodowej.

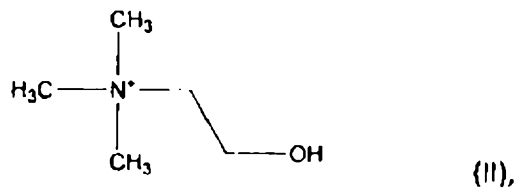
Zastrzeżenia patentowe

1. Sól amoniowa florasulamu, w której anionem jest anion florasulamu przedstawiony wzorem (I)

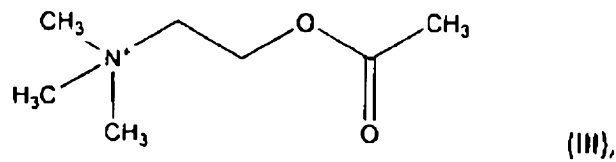


a kation jest wybrany z grupy składającej się z:

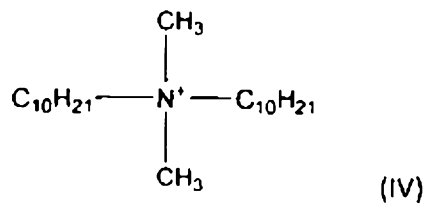
- kationu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego o wzorze (II)



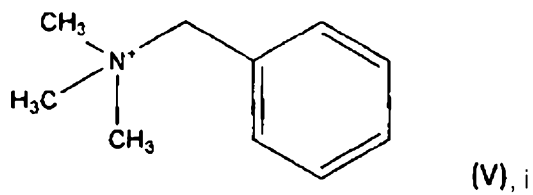
- kationu 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowego o wzorze (III)



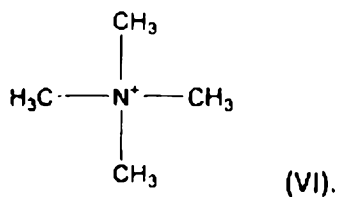
- kationu didecyldimetyloamoniowego o wzorze (IV)



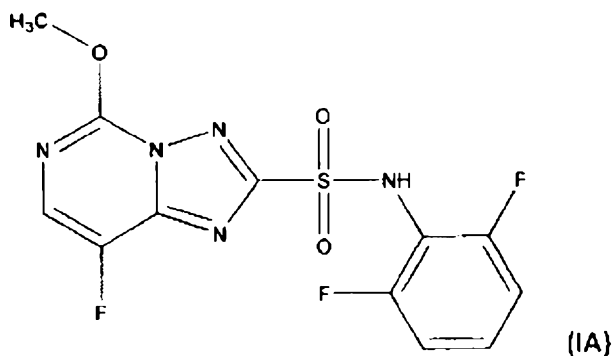
- kationu benzylotrimetyloamoniowego o wzorze (V)



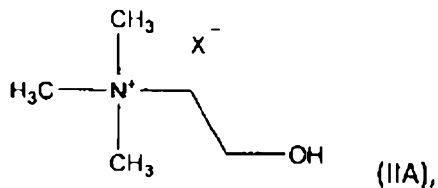
– kationu tetrametyloamoniowego o wzorze (VI)



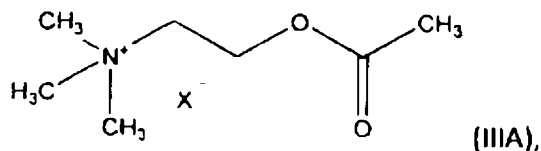
2. Sposób wytwarzania soli amoniowej florasulamu określonej jak w zastrz. 1, **znamienny tym**, że florasulam o wzorze (IA)



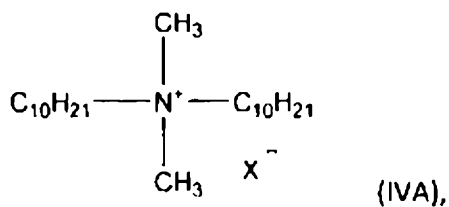
poddaje się reakcji zobojętniania, odpowiednio, z wodorotlenkiem 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIA)



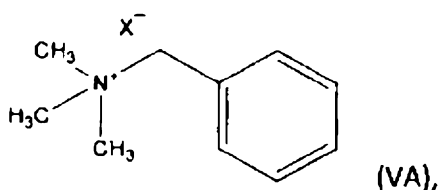
wodorotlenkiem 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIIA)



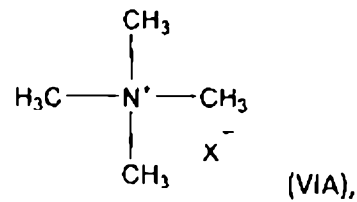
wodorotlenkiem didecyldimetyloamoniowym o wzorze (IVA)



wodorotlenkiem benzylotrimetyloamoniowym o wzorze (VA)

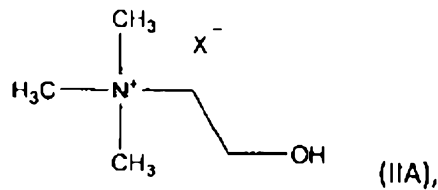


lub wodorotlenkiem tetrametyloamoniowym o wzorze (VIA)

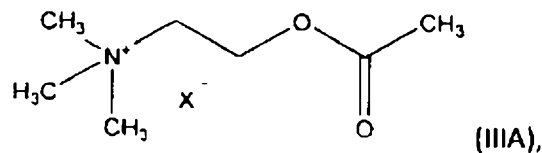


gdzie X^- oznacza OH ,
w stosunku molowym 1:1.

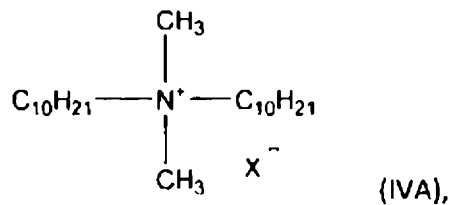
3. Sposób wytwarzania soli amoniowej florasulamu określonej jak w zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól sodową lub potasową florasulamu przedstawionego wzorem (IA), poddaje się reakcji z, odpowiednio, chlorkiem 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIA)



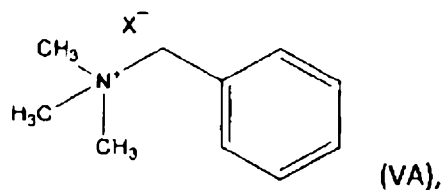
chlorkiem 2-(acetyloksy)etylotrimetyloamoniowym o wzorze (IIIA)



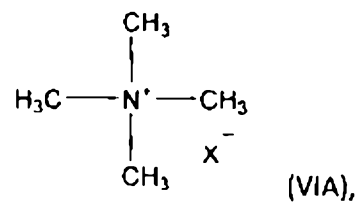
chlorkiem didecyldimetyloamoniowym o wzorze (IVA)



chlorkiem benzylotrimetyloamoniowym o wzorze (VA)



lub chlorkiem tetrametyloamoniowym o wzorze (VIA)



gdzie X^- oznacza Cl ,
w stosunku molowym 1:1.

4. Sposób zwalczania niepożądanego rośliności, **znamienny tym**, że herbicydowo skuteczną ilość soli amoniowej florasulamu określonej jak w zastrz. 1, aplikuje się na wspomnianą niepożądaną rośliność lub miejsce jej występowania.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że sól amoniową florasulamu stosuje się w postaci czystej (nierozpuszczonej).
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że sól amoniową florasulamu stosuje się w postaci rozpuszczonej, jako roztwór wodny, wodno-alkoholowy lub alkoholowy o stężeniu co najmniej 0,01%.