

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234884**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425314**

(22) Data zgłoszenia: **23.04.2018**

(51) Int.Cl.
C07C 211/62 (2006.01)
A01N 65/00 (2009.01)
A01N 33/12 (2006.01)

(54) **Pochodne czwartorzędowych soli amoniowych z funkcją terpenową i ich zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.11.2019 BUP 23/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT
PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WIESŁAW MAREK GOŁĘBIEWSKI,
Warszawa, PL
MIROSŁAW GUCMA,
Nowy Dwór Mazowiecki, PL
KRZYSZTOF ŻELECHOWSKI, Łomianki, PL
MARIA KRAWCZYK, Warszawa, PL
ALICJA MICHALCZYK, Warszawa, PL**

PL 234884 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem, wynalazku są nowe związki z grupy czwartorzędowych soli amoniowych zawierające grupę terpenoidową związaną z atomem azotu. Część terpenoidowa może wywodzić się z cyklicznych lub acyklicznych monoterpenu i liniowych diterpenów. Te związki według wynalazku wykazują działanie fungicydowe i herbicydowe.

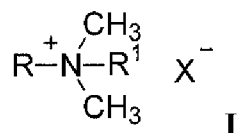
Znana jest z literatury patentowej aktywność pestycydowa czwartorzędowych soli amoniowych. W opisie patentowym TW433981 przedstawiono aktywność mikrobicydową soli amoniowych hamujących wzrost bakterii, grzybów i wirusów. Sól amoniowa ujawniona w tym opisie jest zdefiniowana wzorem $[NR_1R_2R_3R_4]^+Y^-$, w którym R_1 oznacza grupę alkilową mającą od 6 do 18 atomów węgla lub grupę benzylową; R_2 dobrane jest z grupy składającej się z grupy alkilowej o 1 do 18 atomach węgla lub atomu wodoru i grupy alkenylowej lub aryloalkilowej o 8 do 18 atomach węgla, R_3 niezależnie oznacza grupę alkilową o 12 do 22 atomach węgla, a R_4 oznacza resztę alkilową o 8 do 18 atomach węgla lub o wzorze ogólnym $R_5CONH(CH_2)_n$, w którym R_5 oznacza resztę alkilową o 2 do 22 atomach węgla, n jest równe 2 lub 3, zaś Y oznacza anion zawierający 1 do 3 halogenkowych atomów chlorowców.

Właściwości fungicydowe czwartorzędowych soli amoniowych są znane z japońskich opisów patentowych JP2003306698, JPS62281805 i JPH0341002. W opisach patentowych CN105646328, CN105566148 i JPS604112 ujawniono właściwości herbicydowe czwartorzędowych soli amoniowych.

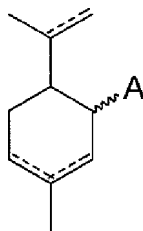
Z drugiej strony z doniesień patentowych, na przykład TN2013000301 i US6849276, wynika aktywność pestycydowa terpenoidów. Ze zgłoszeń patentowych CN102888350, US5849956, RU2010130104 i zgłoszenia europejskiego EP0517569 znana jest aktywność fungicydowa kompozycji zawierających terpeny. Patenty chiński CN103848843 i francuski FR2906243 opisują aktywność bakteriobójczą terpenoidów, a patent rosyjski RU2014138260 i amerykański US6010978 donoszą o aktywności herbicydowej tych związków. Międzynarodowe zgłoszenie patentowe WO9507807 natomiast dokumentuje rolę składników terpenowych w kompozycjach zabezpieczających drewno przed niszczącymi je patogenami.

Czwartorzędowe sole amoniowe oraz terpenoidy mogą być, i niejednokrotnie są stosowane łącznie, w formie mieszaniny zawierającej oba składniki aktywne. Te dwa różne indywidua chemiczne nie poddają się jednak łatwo formułacji, ze względu na odmienne właściwości fizykochemiczne. Problem ten został rozwiązany przez wprowadzenie funkcji terpenowej do szkieletu czwartorzędowych soli amoniowych.

Istotę wynalazku stanowią pochodne czwartorzędowych soli amoniowych o wzorze ogólnym I,



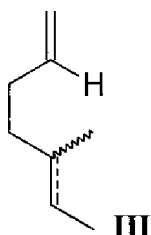
w którym: podstawnik R oznacza grupę alkilową o 1–16 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, X^- oznacza anion fluorowca F, Cl, Br, I, korzystnie anion chlorkowy lub bromkowy, R^1 oznacza fragment mono terpenu cyklicznego z jednym lub dwoma wiązaniami alkenowymi o wzorze II, w którym A oznacza atom wodoru lub grupę hydroksylową,



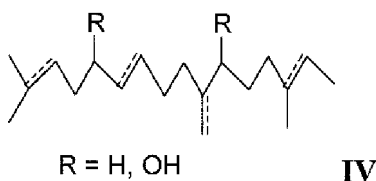
A = H, OH

II

albo R¹ oznacza fragment monoterpenu acyklicznego z jednym lub dwoma wiązaniami alkenowymi o wzorze III.



albo R¹ oznacza fragment diterpenu liniowego o wzorze IV, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę hydroksylową.



Istotą wynalazku jest również zastosowanie związków o wzorze I do zwalczania chwastów i grzybów, zwłaszcza grzybów atakujących rośliny i drewno.

Korzystnie związki o wzorze I stosuje się do zwalczania grzybów: *Alternaria alternata* (A. a.), *Botrytis cinerea* (B. c.), *Fusarium culmorum* (F. c.), *Phytophthora cactorum* (Ph. c.), *Phytophthora infestans* (Ph. i.), *Rhizoctonia solani* (Rh. s.).

Korzystnie związki o wzorze I stosuje się do zwalczania chwastów z klasy jedno- i dwuliścienych, najkorzystniej: *Galium aparine*, *Polygonum nodosum*, *Papaver rhoeas*, *Apera spicaventi*, *Galinsoga parviflora*, *Chenopodium album*, *Plantago lanceolata*, *Brassica nigra*, *Amaranthus retroflexus*, *Stelaria media*.

Nowe związki według wynalazku grupują w jednej cząsteczce dwa układy toksoforów – czwartorzędowych soli amoniowych i terpenów, stanowią zatem alternatywę wobec częstego stosowania mieszanin dwu lub więcej substancji aktywnych. Pojedyncze związki chemiczne mogą łatwiej poddawać się formulacji, niż mieszanina związków, z których każdy zawiera pojedynczy toksofor.

Związki według wynalazku otrzymywano w wyniku alkilowania dimetyloalkiloamin pochodnymi fluorowcowymi monoterpenu i diterpenów. Te ostatnie otrzymywano w reakcji Appel'a fluorowcowania handlowych monoterpenu i diterpenów zawierających grupę hydroksylową.

Przedmiot wynalazku przedstawiono na poniższych przykładach.

P r z y k ł a d I

Chlorek *N,N*-dimetylo-*N*-{[4-(prop-1-en-2-ylo)cykloheks-1-enylo]metylo}decyloamoniowy

(3)

W kolbie umieszczono 1-(chlorometylo)-4-(prop-1-en-2-ylo)cykloheksen (1) (0,49 g, 2,9 mmola) i 10 ml bezwodnego, benzenu. Następnie dodano bezwodną *N,N*-dimetylo-*N*-decyloaminę (2) (0,9 ml, 3,7 mmola). Reakcję prowadzono przez 6 godzin w temperaturze wrzenia i mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Następnego dnia odparowano mieszaninę reakcyjną na wyparce. Potem dodano benzenu do rozpuszczenia i wprowadzono eter etylowy. Trzymano mieszaninę reakcyjną przez noc w zamrażalniku i oddzielono krystaliczną woskową substancję, którą suszono w eksykatorze próżniowym nad bezwodnym CaCl₂, 0,650 g (70%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6,31 (s, 1H, H-3, -CH₂-CH=C-), 4,73 (d, J = 23,1 Hz, 2H; H-9a, H-9b, H₂C=C-), 4,27 (s, 2H, H-1, -C=C-CH₂-N-), 3,52 (t, d, J = 8,1 Hz, 2H, H-13, -CH₂-CH₂-N-), 3,31 (s, 6H, H-11, H-12, (H₃C)₂N-), 1,74 (s, 3H, H-10, H₃C-C=C-), 2,45-1,10 (m, 19H, -CH- i -CH₂-), 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 3H, H₃C-CH₂-); ¹³C NMR (CDCl₃, 75,5 MHz) δ 147,65 (-C=C-CH₃), 138,92, 125,83, 108,68, 69,75, 63,56, 49,94, 49,85, 38,97, 31,18, 30,45, 29,90, 28,77, 28,58, 26,64, 25,76, 22,32, 21,99, 20,12, 13,48 ppm.

HR-ESI-MS dla wzoru C₂₂H₄₂N obliczono: 320.3317, znaleziono: 320.3324.

Przykład II

Bromek *N,N*-dimetylo-*N*-{[4-(prop-1-en-2-ylo)cykloheks-1-enylo]metylo}oktyloamoniowy

(6a)

W kolbie umieszczono 1-(bromometylo)-4-(prop-1-en-2-ylo)cykloheksen **4** (1,0 mmol), potem wprowadzono bezwodny benzen i *N,N*-dimetylooktyloaminę (**5**) (1,1 mmola). Reakcję prowadzono, w temperaturze wrzenia przez 5 godzin i mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Odparowano na wyparce i po rozpuszczeniu w małej ilości benzenu wytrącano eterem etylowym. Następnie zostawiano na noc w zamrażalniku, zdekantowano w niskiej temperaturze. Czynność powtarzano dwa razy. Sól **6a** otrzymano z 98% wydajnością po usunięciu pozostałości rozpuszczalnika pod obniżonym ciśnieniem. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.31 (s, 1H, H₃, CH₂-CH=C), 4.74 (d, J = 24 Hz, 2H, H₉), 4.24 (s, 2H), 3.51-3.48 (m, 2H), 3.30 (s, 6H), 2.63 (bs, 1H), 2.35-2.05 (m, 5H, H_{4,5}, 7), 1.74-1.65 (m, 2H), 1.74 (s, 3H, H₁₀), 1.58-1.46 (m, 1H), 1.4-1.12 m, 10H), 0.88 (t, J = 6 Hz, 3H, H₃C-CH₂); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 148.0, 139.4, 126.0, 109.0, 70.2, 64.0, 50.5, 50.4, 39.3, 31.3, 30.8, 30.3, 28.9, 28.81, 27.0, 26.0, 22.6, 22.3, 20.5, 13.8 ppm.

Przykład III

Bromek *N,N*-dimetylo-*N*-{[4-(prop-1-en-2-ylo)cykloheks-1-enylo]metylo}decyloamoniowy

(6b)

Sól otrzymano podobnie jak związek **6a** z 98% wydajnością. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.32 (s, 1H, H₃), 4.77 (s, H, H_{9a}), 4.69 (s, H, H_{9a}), 4.25 (s, 2H), 3.50 (m, 2H), 3.30 (s, 6H, H₃C)₂N), 2.38-2.05 (m, 5H), 1.87-1.74 (m, 2H), 1.74 (s, 3H, H₁₀, H₃C-C), 1.56-1.47 (m, 1H), 1.4-1.23 (m, 14H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 147.9, 139.2, 125.9, 108.9, 70.0, 63.8, 50.3, 50.2, 39.1, 31.4, 30.6, 29.0, 28.8, 26.8, 25.9, 22.5, 22.2, 20.3, 13.6 ppm.

Przykład IV

Bromek *N*-dodecylo-*N,N*-dimetylo-*N*-(3,7-dimetylokt-6-en-7-ylo)amoniowy (7c)

Sól otrzymano podobnie jak związek **6a** z 90% wydajnością. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.06 (m, 1H, H₆), 3.78-3.68 (m, 4H, H₁, H_{1'}), 3.39 (s, 6H, NMe₂), 2.06-1.93 (m, 2H), 1.68 (m, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.60-1.56 (m, 2H), 1.38-1.26 (m, 20H), 1.00 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H₄), 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 3H, H_{12'}) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 131.72, 123.60, 63.59, 62.42, 51.32 (2C), 36.56, 30.20, 29.38 (2C), 29.29, 29.26, 29.18, 28.99, 28.91, 26.04, 25.96, 25.52, 25.05, 22.56, 22.40, 19.12, 17.55, 13.91 ppm.

Przykład V

Bromek *N*-tetradecylo-*N,N*-dimetylo-*N*-(3,7-dimetyloktadien-2,6-enylo)amoniowy (10d)

Sól otrzymano podobnie jak związek **4a** z 85% wydajnością. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.28 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H₂), 5.01 (m, 1H, H₆), 4.26 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H₁), 3.52-3.44 (m, 2H, H_{1'}), 3.31 (s, 6H, NMe₂), 2.20-2.14 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.80-1.70 (m, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.43-1.22 (m, 20H), 0.88 (t, J = 6.3 Hz, H_{12'}); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 151.82, 132.17, 122.82, 110.30, 62.79, 61.36, 53.29 (2C), 42.56, 39.68, 31.56, 29.31, 29.29 (2C), 29.24, 29.13, 29.04, 28.99, 28.90, 26.39, 24.11, 22.62, 17.56, 17.45, 13.87 ppm.

Przykład VI

Bromek *N*-heksadecylo-*N,N*-dimetylo-*N*-(3,7,11,15-tetrametyloheksadecen-2-enylo)amoniowy (13)

Sól otrzymano podobnie jak związek **4a** z 70% wydajnością. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.30 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H₂), 4.26 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H₁), 3.52-3.43 (m, 2H, H_{1'}), 3.33 (s, 6H, NMe₂), 2.23-2.08 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.84-1.68 (m, 2H), 1.58-1.47 (m, 2H), 1.42-1.18 (m, 31H), 0.87 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.85 (t, J = 6.6 Hz, 3H, H_{16'}) ppm.

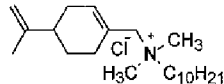
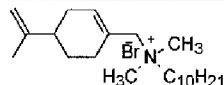
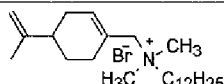
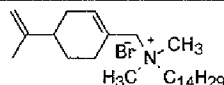
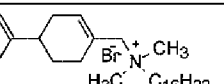
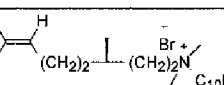
Przykład VII

Badania aktywności grzybobójczej

Aktywność grzybobójczą (fungicydową) badano w testach „*in vitro*” oceniając dla danego związku stopień hamowania wzrostu grzybni na pożywce agarowej. Jako bioindykatory stosowano następujące grzyby: *Alternaria alternata* (A. a), *Botrytis cinerea* (B. c.), *Fusarium culmorum* (F. c.), *Phytophthora cactorum* (Ph. c.), *Phytophthora infestans* (Ph. i.), *Rhizoctonia solani* (Rh. s.).

Test przeprowadzono nalewając na szalkę pożywkę agarową z badanym związkiem. Po zastygnięciu pożywki nanoszono kolonie badanego grzyba. Po 3–5 dniach inkubacji w szafie termostatycznej (21°C) dokonywano oceny wzrostu liniowego hamowania kolonii grzyba.

T a b e l a 1 – aktywność przeciwgrzybowa związków 1-15 wobec patogenów roślin według wynalazku

Nr. zw.	Struktura	Aktywności grzybobójcze szczepów w stęż. 200 mg/l					
		<i>A. a.</i>	<i>B. c.</i>	<i>F. c.</i>	<i>Ph. c.</i>	<i>Ph. i.</i>	<i>Rh. s.</i>
1		100	100	45,2	100	-	100
2		100 66,6 ²	100 88,8 ²	83,7 30,7 ²	100 100 ²	100 59,1 ²	100 59,4 ²
3		75	75,6	32,4	85,7	60,5	69,8
4		66,7	75,6	10,8	85,7	50,0	44,8
5		77,8	75,6	27,0	57,1	50,0	47,9
6		86,1	87,8	100	100	73,7	72,9

7		80,6	78,0	16,2	85,7	50,0	71,9
8		77,8	65,9	29,7	100	47,4	66,7
9		77,8	73,2	32,4	85,7	52,6	62,5
10		80,0	100	100	100	100	100
11		86,0	100	37,0	100	69,5	84,8
12		83,0	86,0	11,1	100	52,6	63,0
13		76,0	80,0	0	100	66,3	45,7
14		66,7	65,5	0	100	56,3	34,8
15		47,2	36,6	61,2	51,4	18,4	47,9
16 ¹	$\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}^{-} 60\%$ $\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}^{-} 40\%$	86,0	87,0	7,4	100	35,8	71,7
17 ¹	$\text{CH}_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^{-}$	60,0	72,4	0	80,0	72,1	25,0

¹ Substancja odniesienia; ² wartości w stężeniu 20 mg/l

Przykład VIII

Badanie działania mikrobiologicznego

Mikroorganizmy testowe: W badaniach wykorzystano mikroorganizmy referencyjne pochodzące z kolekcji czystych kultur drobnoustrojów przemysłowych Instytutu Technologii i Mikrobiologii Wydziału Chemii Spożywczej i Biotechnologii Politechniki Łódzkiej: *Chaetomium globosum* ŁOCK 0476. *Aspergillus terreus* ŁOCK 0451.

Metodyka: Podstawowym celem badania było określenie stopnia hamowania wzrostu grzybów testowych pod wpływem działania badanych związków. Badanie zostało wykonane na płytkach Petriego metodą rozcieńczeń w podłożu agarowym.

Do badań użyto acetonowo-wodnych roztworów (3:2, v/v) o stężeniach wyjściowych 1, 0,50 i 0,25%, które w pożywce agarowej Sabourauda zostały 10-krotnie rozcieńczone, a następnie rozlane na płytki Petriego. Po odparowaniu acetonu w warunkach aseptycznych, na powierzchni zestalonej pożywki agarowej umieszczano krążki grzybni ($\varnothing$ 5 mm) wycięte korkoborem z homogennej kultury grzybów, grzybnią do podłoża. Kontrolę stanowiły płytki, w których do pożywki Sabourauda dodawano aceton i wodę (3:2, v/v), a po odparowaniu acetonu inokulowano – krążkami grzybni. Badanie wykonano w trzech powtórzeniach. Zaszczepione płytki inkubowano w temp. 28°C przez okres 3–5 dni. Oceny działania grzybobójczego związków dokonano mierząc średnicę wyrosłej grzybni i porównano z wartościami kontrolnymi. Z wyników pomiarów obliczano za pomocą wzoru Abbota skuteczność S_g (w%) badanego związku, której miarą jest % zahamowania wzrostu grzybni.

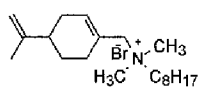
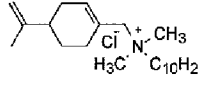
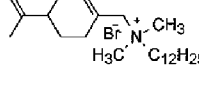
$$\text{Skuteczność } S_g(\%) = (K_g - F_g) \times 100 / K_g$$

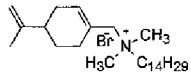
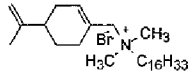
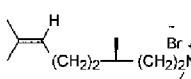
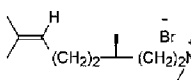
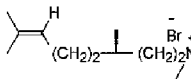
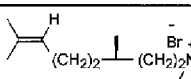
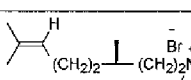
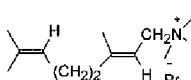
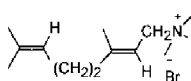
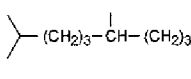
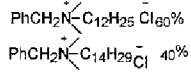
gdzie:

K_g – średnica kultury grzyba w kontroli (średnie z pomiarów)

Tabela 2

Skuteczność badanych związków 1-13 [%] wobec grzybów niszczących drewno

Nr	Związek	Stężenie	<i>Ch. globosum</i>	<i>A. terreus</i>	<i>A. niger</i>	<i>Pen. ochlochlorum</i>
1		1%	100	51,03	40,16	100
		0,50%	88,04	37,77	2934	100
2		1%	100	74,11	NB	NB
3		1%	86,89	70,62	67,55	100
		0,50%	86,89	69,91	NB	100

4		1%	61,82	74,11	61,06	57,14
5		1%	40,33	63,62	NB	NB
6		0,50%	100	2,77	33,66	79,59
		0,25%	82,09	0	NB	79,59
7		1%	100	71,34	65,38	65,31
		0,50%	97,13	63,62	55,99	65,31
		0,25%	62,96	51,74	42,32	51,02
8		1%	100	58,04	63,95	100
		0,50%	100	48,26	48,81	79,59
		0,25%	88,04	43,35	30,76	44,9
9		1%	78,51	68,53	45,17	51,02
		0,50%	78,51	58,75	NB	42,86
10		1%	100	72,01	NB	NB
11		1%	100	71,34	56,73	100
		0,50%	100	52,45	43,01	100
		0,25%	100	41,96	33,66	100
12		1%	45,06	60,84	48,07	48,98
		0,50%	41,47	46,16	39,42	40,82
		0,25%	33,17	15,36	29,34	34,69
13		1%	43,91	59,42	44,48	36,73
14 ¹		0,50%	36,75	34,24	6,23	28,57
		1%	94,12	56,20	70,66	100
		0,50%	92,15	55,66	70,34	100
		0,25%	76,47	55,66	68,66	71,88

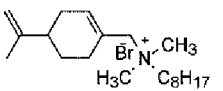
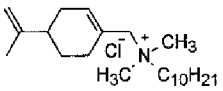
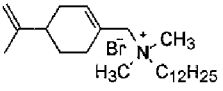
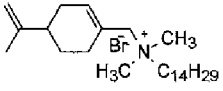
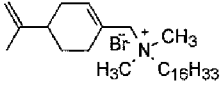
¹ Substancja odniesienia

Przykład IX

Badanie działania herbicydowego

Badania potencjalnego działania chwastobóczego wykonano w doświadczeniach wazonowych w warunkach szklarniowych w teście: przedwschodowym powschodowym (nalistnym). Jako bioindykatory użyto 10 gatunków pospolitych chwastów klimatu umiarkowanego z klasy jedno- i dwuliściennych: *Galium aparine*, *Polygonum nodosum*, *Papaver rhoeas*, *Apera spica-venti*, *Galinsoga parviflora*, *Chenopodium album*, *Plantago lanceolata*, *Brassica nigra*, *Amaranthus retroflexus*, *Stelaria media*. Aplikację powschodową wykonywano na około 2-tygodniowe siewki roślin w fazie 2 liści. Ocenę działania związków przeprowadzano oddzielnie dla każdego gatunku rośliny: w teście powschodowym – 2 tygodnie po zabiegu, notując stopień uszkodzenia roślin w procentach w porównaniu z nietraktowaną kontrolą. Dawka 2 kg/ha, objętość cieczy roboczej – 500 l/ha. Temperatura podczas wegetacji: 15–25°C.

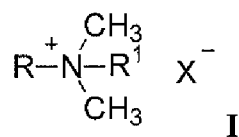
Tabela 3
Działanie chwastobócze czwartorzędowych soli amoniowych 1-15

Nr	Związek	<i>Galium aparine</i>	<i>Polygonum</i>	<i>Papaver rhoeas</i>	<i>Apera spica-venti</i>	<i>Galinsoga</i>	<i>Chenopodium</i>	<i>Plantago</i>	<i>Brassica nigra</i>	<i>Amaranthus</i>	<i>Stelaria media</i>
1		70	100	100	20	70	100	20	70	100	70
2		20	70	100	40	70	100	55	100	100	20
3		20	40	100	20	20	100	40	40	40	0
4		20	70	100	40	40	100	70	100	100	20
5		20	40	100	40	70	100	70	100	70	0

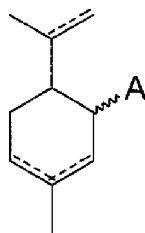
6		30	70	100	40	70	100	55	100	100	20	
7		30	100	100	70	100	100	70	100	100	20	
8		10	100	70	20	70	100	70	100	100	20	
9		40	100	100	70	100	100	70	100	100	40	
10		40	40	100	0	70	100	40	70	70	20	
11		20	20	40	0	20	20	20	20	20	20	
12		40	40	70	0	20	40	20	40	40	20	
13		20	20	20	0	20	20	20	20	20	0	
14		20	20	40	0	20	40	20	20	20	0	
15		20	20	20	20	20	20	20	20	20	0	

Zastrzeżenia patentowe

1. Pochodne czwartorzędowych soli amoniowych o wzorze ogólnym I,



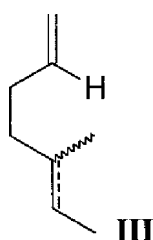
w którym: podstawnik R oznacza grupę alkilową o 1-16 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, X⁻ oznacza anion fluorowca F, Cl, Br, I, korzystnie anion chlorkowy lub bromkowy, R¹ oznacza fragment monoterpenu cyklicznego z jednym lub dwoma, wiązaniami alkenowymi o wzorze II, w którym A oznacza atom wodoru lub grupę hydroksylową.



A = H, OH

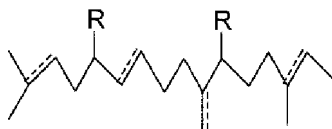
II

albo R¹ oznacza fragment monoterpenu acyklicznego z jednym lub dwoma wiązaniami alkenowymi o wzorze III,



III

albo R¹ oznacza fragment diterpenu acyklicznego z jednym, dwoma lub trzema wiązaniami alkenowymi o wzorze IV, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę hydroksylową.



R = H, OH

IV

2. Zastosowanie związków o wzorze I określonym w zastrzeżeniu 1 do zwalczania grzybów, grzybów atakujących rośliny i/lub drewno oraz do zwalczania chwastów.
3. Zastosowanie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że związki o wzorze 1 stosuje się do zwalczania grzybów: *Alternaria alternata* (A. a.), *Botrytis cinerea* (B. c.), *Fusarium culmorum* (F. c.), *Phytophthora cactorum* (Ph. c.), *Phytophthora infestans* (Ph. i.), *Rhizoctonia solani* (Rh. s.).
4. Zastosowanie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że związki o wzorze I stosuje się do zwalczania chwastów z klasy jedno- i dwuliściennych.
5. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że chwasty są wybrane spośród: *Galium aparine*, *Polygonum nodosum*, *Papaver rhoeas*, *Apera spicaventi*, *Galinsoga parviflora*, *Chenopodium album*, *Plantago lanceolata*, *Brassica nigra*, *Amaranthus retroflexus*, *Stelaria media*.