

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235460**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417294**

(22) Data zgłoszenia: **24.05.2016**

(51) Int.Cl.
C07C 61/29 (2006.01)
C07D 207/06 (2006.01)
A01N 37/08 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

(54) **Czwartorzędowe abietyniany amoniowe z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym,
sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe
szkodników magazynowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
10.08.2020 WUP 11/20

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BARTOSZ ŁĘGOSZ, Szamotuły, PL
TOMASZ KLEJDYSZ, Poznań, PL
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
DARIA CZURYSZKIEWICZ, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 235460 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są czwartorzędowe abietyniany amoniowe z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych.

Ciecze to grupa związków o budowie jonowej, których temperatura topnienia nie przekracza 100°C. W zdecydowanej większości cieczy jonowych – amoniowych, imidazoliowych, pirydyniowych, pirolidyniowych, ładunek dodatni w kationie zlokalizowany jest na atomie azotu. Ze względu na zróżnicowaną charakterystykę wynikającą bezpośrednio z budowy, substancje te są stosowane w wielu gałęziach nauki i przemysłu.

Pirolidyniowe ciecze jonowe są stosunkowo słabo opisaną w literaturze grupą tych związków. Znane są ich właściwości powierzchniowe i możliwości zastosowania jako surfaktantów, opisane przez Bakera i współpracowników *The Analyst*, 2004, 129, 890–892, aktywność katalityczna w reakcji Dielsa-Aldera, przedstawiona przez Stefaniaka i współpracowników *Catalysis Letters*, 2011, 141, 742–747 oraz korzystna wobec klasycznych rozwiązań charakterystyka elektrochemiczna, opisana przez Barghamadiego i współpracowników (*Electrochimica Acta*, 2015, 180, 636–644) pozwalająca na stosowanie tej grupy cieczy jonowych jako elektrolitów, co zilustrowano w patencie US 6552843 B1. Imobilizacja pirolidyniowych cieczy jonowych na nośnikach nieorganicznych pozwala na stosowanie ich w katalizie heterogenicznej, co ułatwia oczyszczenie mieszaniny poreakcyjnej, co przedstawia patent WO 2012078783 A2. W przemyśle pirolidyniowe ciecze jonowe mogą być wykorzystywane w procesie oczyszczania olefin, co ilustruje patent US 20110092758. Właściwości antystatyczne pirolidyniowych cieczy jonowych umożliwiają stosowanie ich jako dodatków ograniczających palność i wybuchowość substancji, co opisano w patencie US 20090200513 A1. Dodatkowo, pirolidyniowe ciecze jonowe wykazują działanie smarujące, jednocześnie zapobiegając korozji metali, co przedstawiono w patencie EP 2602307 A1.

Surowce syntezy chemicznej pochodzenia naturalnego zyskują popularność wśród środowisk naukowych z uwagi na takie właściwości jak odnawialność, biodegradowalność, dostępność oraz powszechne występowanie. Jednym ze związków rozpowszechnionych w roślinach jest kwas abietynowy (kwas abieta-7,13-dien-18-owy). Odnacza się aktywnością antyalergiczną, antynowotworową i przeciwwstrząsową. Znane są estry i sole kwasu abietynowego. Sól sodowa może być wykorzystana jako emulgator, co ilustruje patent US 5456861A. Sole kwasu abietynowego, w tym protonowe sole trietanolaminy i morfoliny posiadają właściwości inhibujące korozję metali, co przedstawia patent US 3068081A. Abietynian srebra może być wykorzystany w przemyśle włókienniczym jako czynnik bakteriobójczy Vidoliz, A., Degirmencioglu, M., *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2015, 2015, Article ID 215354. Kwas abietynowy stosuje się również jako dodatek zwiększający kompatybilność polimerów w przemyśle tworzyw sztucznych, co przedstawia patent WO 8202396.

Ze względu na szereg atrakcyjnych właściwości kwas abietynowy może być wykorzystany w syntezie cieczy jonowych, co opisano na przykładzie cieczy jonowych o właściwościach deterentnych w zgłoszeniach P.415152 i P.416216.

Istotą wynalazku są czwartorzędowe abietyniany amoniowe z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym, o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający 2–18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy, a sposób ich otrzymywania polega na tym, że halogenek 1-alkilo-1-metylopirolidyniowy o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający 2–18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy, poddaje się reakcji z solą sodową lub potasową kwasu abietynowego, w środowisku alkoholowym, korzystnie w metanolu, w temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie 25°C w czasie od 5 do 30 minut, korzystnie 10 minut, po czym osad soli nieorganicznej odsącza się, a z przesącza odparowuje rozpuszczalnik, a powstały produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze od 30 do 60°C, korzystnie 40°C.

Zastosowanie czwartorzędowych abietynianów 1-alkilo-1-metylopirolidyniowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający 2–18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych.

Korzystnym jest, gdy czwartorzędowe abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe stosuje się w postaci czystej.

Korzystnym jest również, gdy czwartorzędowe abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe stosuje się w postaci roztworu w alkoholu o stężeniu co najmniej 1%.

Także korzystnym jest, gdy alkoholem jest metanol albo etanol albo 2-propanol.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- otrzymano nowe abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe, które występują jako ciecze w szerokim zakresie temperaturowym, przez co zaliczają się do grupy cieczy jonowych,
- ciecze jonowe z anionem abietynianowym otrzymuje się z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 80%,
- syntezowane związki odznaczają się wysoką czystością,
- w otrzymywaniu abietynianów 1-alkilo-1-metyloimidazoliowych stosuje się kwas abietynowy, naturalny związek pochodzenia roślinnego,
- syntezowane ciecze jonowe rozpuszczalne są w alkoholach i chloroformie, nie wykazują rozpuszczalności w wodzie, heksanie i DMSO,
- abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe działają detrentnie na szkodniki magazynowe: wołka zbożowego, trojszyka ulca i skórka zbożowego.

Wynalazkiem są czwartorzędowe abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe, których sposób otrzymywania zobrazowano w następujących przykładach:

Przykład I

Abietynian 1-etylo-1-metylopirolidyniowy [C2mPyr]

Do kolby wprowadzono 0,05 mola chlorku 1-etylo-1-metylopirolidyniowego rozpuszczonego w 50 ml metanolu oraz stechiometryczną ilość abietynianu sodu. Reagenty poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze otoczenia w czasie 15 minut. Powstały osad soli nieorganicznej odsączono w kolejnym etapie pod obniżonym ciśnieniem, a z przesączu usunięto za pomocą wyparki próżniowej rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszono następnie w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 30°C przez 6 godzin. Ciecz jonową otrzymano z 92% wydajnością.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,18 (s, 3H); 1,41 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,80–1,86 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,18–2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,74 (m, 6H); 5,34 (s, 1H); 5,73 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 9,4; 13,9; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 21,6; 22,4; 25,8; 27,4; 34,4; 34,7; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,4; 144,7; 183,5.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_2$ ($M = 415,65$ g/mol): wartości obliczone: C = 78,02; H = 10,91; N = 3,37; wartości zmierzone: C = 77,74; H = 11,25; N = 3,00.

Przykład II

Abietynian 1-butylo-1-metylopirolidyniowy [C4mPyr]

W kolbie umieszczono 0,05 mola bromku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego rozpuszczonego w 50 ml metanolu oraz stechiometryczną ilość abietynianu sodu. Mieszaninę reakcyjną poddano intensywnemu mieszaniu w temperaturze otoczenia w czasie 10 minut. Wytrącony osad soli nieorganicznej usunięto przez sączenie, a z uzyskanego przesączu usunięto rozpuszczalnik przez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany abietynian 1-butylo-1-metylopirolidyniowy suszono następnie w temperaturze 40°C w czasie 8 godzin. Wydajność reakcji wyniosła 89%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,18 (s, 3H); 1,26 (m, 2H); 1,41 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,80–1,86 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,18–2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,74 (m, 6H); 5,34 (s, 1H); 5,74 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 13,9; 17,8; 18,6; 20,9; 21,3; 21,6; 22,4; 25,8; 27,4; 34,3; 34,7; 37,8; 38,6; 45,1; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,6; 121,5; 122,5; 135,4; 144,7; 183,2.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NO}_2$ (g/mol): wartości obliczone: C = 78,50; H = 11,13; N = 3,16; wartości zmierzone: C = 78,88; H = 11,36; N = 2,91.

Przykład III

Abietynian 1-heksylo-1-metylopirolidyniowy [C6mPyr]

W reaktorze umieszczono 50 ml metanolu zawierającego 0,05 mola bromku 1-heksylo-1-metylopirolidyniowego oraz 0,05 mola abietynianu potasu. Układ mieszano w temperaturze 40°C przez 20 minut, po czym odsączono sól nieorganiczną. Z przesączu usunięto metanol przez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem. Produkt reakcji suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 8 godzin. Wydajność reakcji wyniosła 91%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,81 (s, 3H); 0,87 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,18 (s,

3H); 1,26 (m, 6H); 1,41 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,80 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,18–2,30 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,62–3,74 (m, 6H); 5,33 (s, 1H); 5,73 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 13,9; 17,9; 18,6; 20,8; 21,3; 21,7; 22,4; 25,8; 27,3; 34,4; 34,7; 37,8; 38,6; 45,1; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,3; 144,7; 183,2.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{NO}_2$ ($M = 471,76$ g/mol): wartości obliczone: C = 78,92; H = 11,32; N = 2,97; wartości zmierzone: C = 79,27; H = 11,00; N = 3,34.

Przykład IV

Abietynian 1-oktylo-1-metylopirolidyniowy [C8mPyr]

Do reaktora wprowadzono 0,05 mola bromku 1-oktylo-1-metylopirolidyniowego w postaci metanolowego roztworu oraz stechiometryczną ilość abietynianu potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C przez 30 minut, po czym odsączono osad soli nieorganicznej, a przesącz przeniesiono na wyparkę próżniową, gdzie pod obniżonym ciśnieniem usunięto metanol. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 30°C przez 8 godzin w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność procesu wyniosła 85%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,81 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,17 (s, 3H); 1,27 (m, 10H); 1,43 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,67 (m, 2H); 1,80–1,86 (m, 5H); 1,94–2,13 (m, 4H); 2,18–2,31 (m, 5H); 3,23 (s, 3H); 3,63–3,75 (m, 6H); 5,38 (s, 1H); 5,79 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 13,9; 17,9; 18,6; 20,8; 21,3; 21,5; 22,4; 25,8; 27,3; 34,4; 34,6; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,8; 51,1; 59,2; 63,7; 121,4; 122,5; 135,5; 144,7; 183,22.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{NO}_2$ ($M = 499,81$ g/mol): wartości obliczone: C = 79,30; H = 11,49; N = 2,80; wartości zmierzone: C = 79,00; H = 11,23; N = 3,05.

Przykład V

Abietynian 1-decylo-1-metylopirolidyniowy [C10mPyr]

W kolbie umieszczono 0,05 mola chlorku 1-decylo-1-metylopirolidyniowego, 50 ml metanolu oraz 0,05 mola abietynianu sodu. Mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze 25°C w czasie 15 minut. Osad soli nieorganicznej odsączono, a z przesączu usunięto rozpuszczalnik wykorzystując wyparkę próżniową. Produkt reakcji suszono następnie pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C przez 8 godzin. Wydajność reakcji wyniosła 93%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98–1,02 (dd, 7H); 1,18 (s, 3H); 1,28 (m, 14H); 1,42 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,69 (m, 2H); 1,80–1,89 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,16–2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,74 (m, 6H); 5,33 (s, 1H); 5,73 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 13,7; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 21,5; 22,7; 25,8; 27,4; 34,3; 34,7; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,5; 51,1; 59,2; 63,7; 121,5; 122,4; 135,4; 144,5; 183,2.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{35}\text{H}_{61}\text{NO}_2$ ($M = 527,86$ g/mol): wartości obliczone: C = 79,64; H = 11,65; N = 2,65; wartości zmierzone: C = 79,99; H = 11,41; N = 2,88.

Przykład VI

Abietynian 1-dodecylo-1-metylopirolidyniowy [C12mPyr]

Do reaktora wprowadzono 0,05 mola chlorku 1-dodecylo-1-metylopirolidyniowego w postaci roztworu w metanolu oraz 0,05 mola abietynianu potasu. Reagenty mieszano w temperaturze 60°C w czasie 25 minut, po czym poprzez sączenie pod obniżonym ciśnieniem usunięto osad soli nieorganicznej. W kolejnym etapie z przesączu odparowano rozpuszczalnik w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 10 godzin. Wydajność procesu wyniosła 85%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,78 (s, 3H); 0,89 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,16 (s, 3H); 1,26 (m, 18H); 1,41 (t, 3H); 1,49–1,55 (m, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,81–1,86 (m, 5H); 1,94–2,13 (m, 4H); 2,18–2,31 (m, 5H); 3,25 (s, 3H); 3,63–3,74 (m, 6H); 5,31 (s, 1H); 5,69 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 14,0; 17,8; 18,6; 20,7; 21,3; 21,6; 22,4; 25,8; 27,4; 34,3; 34,7; 37,8; 38,6; 45,6; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,7; 121,7; 122,4; 135,4; 144,5; 183,2.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{37}\text{H}_{65}\text{NO}_2$ ($M = 555,92$ g/mol): wartości obliczone: C = 79,94; H = 11,79; N = 2,52; wartości zmierzone: C = 80,26; H = 12,01; N = 2,19.

Przykład VII

Abietynian 1-tetradecylo-1-metylopirolidyniowy [C14mPyr]

W reaktorze umieszczono 0,05 mola chlorku 1-tetradecylo-1-metylopirolidyniowego rozpuszczonego w 50 ml metanolu oraz 0,05 mola abietynianu potasu. Układ mieszano w temperaturze 45°C w czasie 10 minut, a powstały osad soli nieorganicznej usunięto przez filtrację pod obniżonym ciśnie-

niem. Z przesączu usunięto metanol pod obniżonym ciśnieniem, a produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 10 godzin. Wydajność reakcji wyniosła 81%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,81 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,18 (s, 3H); 1,29 (m, 22H); 1,40 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,80–1,84 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,18–2,29 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,77 (m, 6H); 5,34 (s, 1H); 5,73 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 13,9; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 21,6; 22,5; 25,7; 27,4; 34,4; 34,7; 37,8; 38,6; 45,0; 46,7; 47,9; 50,9; 59,2; 63,9; 121,5; 122,5; 135,4; 144,7; 183,2.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{39}\text{H}_{69}\text{NO}_2$ ($M = 583,97$ g/mol): wartości obliczone: C = 80,21; H = 11,91; N = 2,40; wartości zmierzone: C = 79,91; H = 12,17; N = 2,66.

Przykład VIII

Abietynian 1-heksadecylo-1-metylopirolidyniowy [C16mPyr]

Do kolby zawierającej 0,05 mola chlorku 1-heksadecylo-1-metylopirolidyniowego rozpuszczonego w 50 ml metanolu dodano 0,05 mola abietynianu potasu i całość intensywnie mieszano w temperaturze 25°C przez 15 minut. Osad soli nieorganicznej odsączono, a z przesączu rozpuszczalnik usunięto przez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono następnie w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 8 godzin. Wydajność procesu wyniosła 83%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,89 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,15 (s, 3H); 1,27 (m, 26H); 1,41 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,65 (m, 2H); 1,80–1,86 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,18–2,33 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,73 (m, 6H); 5,33 (s, 1H); 5,73 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 13,9; 17,8; 18,6; 20,8; 21,1; 21,7; 22,6; 25,8; 27,4; 34,4; 34,7; 37,8; 38,5; 45,2; 46,7; 47,7; 51,1; 59,2; 63,8; 121,5; 122,4; 135,4; 144,8; 183,2.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{H}_7\text{NO}_2$ ($M = 612,02$ g/mol): wartości obliczone: C = 80,46; H = 12,02; N = 2,29; wartości zmierzone: C = 80,19; H = 12,21; N = 1,98.

Przykład IX

Abietynian 1-oktadecylo-1-metylopirolidyniowy [C18mPyr]

W kolbie umieszczono 0,05 mola chlorku 1-oktadecylo-1-metylopirolidyniowego, 50 mL metanolu oraz stechiometryczną ilość abietynianu sodu. Układ intensywnie mieszano w temperaturze 50°C przez 10 minut, po czym odsączono wytrąconą sól nieorganiczną. Z przesączu odparowano pod obniżonym ciśnieniem metanol, a otrzymany produkt suszono następnie w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 6 godzin. Wydajność reakcji wyniosła 85%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,17 (s, 3H); 1,29 (m, 30H); 1,40 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,80–1,86 (m, 5H); 1,95–2,13 (m, 4H); 2,18–2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,76 (m, 6H); 5,31 (s, 1H); 5,75 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 14,1; 17,8; 18,6; 20,8; 21,4; 21,6; 22,4; 25,8; 27,2; 34,4; 34,7; 37,5; 38,6; 45,1; 46,7; 47,9; 50,8; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,6; 144,9; 183,6.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{43}\text{H}_{77}\text{NO}_2$ ($M = 640,08$ g/mol): wartości obliczone: C = 80,69; H = 12,13; N = 2,19; wartości zmierzone: C = 81,05; H = 11,86; N = 1,75.

Przykład X

Abietynian 1-benzylo-1-metylopirolidyniowy [BenzmPyr]

Do reaktora wprowadzono 0,05 mola bromku 1-benzylo-1-metylopirolidyniowego, 50 mL metanolu oraz stechiometryczną ilość abietynianu potasu. Reagenty mieszano intensywnie w temperaturze 40°C w czasie 25 minut, po czym osad soli nieorganicznej odsączono, a z przesączu odparowano pod obniżonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszono następnie w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C przez 8 godzin. Wydajność procesu wyniosła 90%.

Strukturę produktu potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,98–1,01 (dd, 7H); 1,18 (s, 3H); 1,41 (t, 3H); 1,50–1,54 (m, 4H); 1,80–1,86 (m, 5H); 1,97–2,13 (m, 4H); 2,18–2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63–3,74 (m, 6H); 5,34 (s, 1H); 5,73 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 9,4; 13,9; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 21,6; 22,4; 25,8; 27,4; 34,4; 34,7; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,4; 144,7; 183,22.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{NO}_2$ ($M = 477,72$ g/mol): wartości obliczone: C = 80,45; H = 9,92; N = 2,93; wartości zmierzone: C = 77,74; H = 11,25; N = 3,00.

Przykład zastosowania

Krażki pszenne o średnicy 1 cm, po zważeniu z dokładnością do 0,1 mg, nasączono roztworami roboczymi badanych związków o stężeniu 1% oraz czystym metanolem (próbka referencyjna). Po odparowaniu rozpuszczalnika (30 min) krążki zostały umieszczone w pojemnikach doświadczalnych zawierających badane owady. Czas prowadzenia doświadczenia wynosił 5 dni. Po tym czasie krążki zważono i obliczono ubytek masy krążków nasączonych roztworami badanych związków oraz krążków referencyjnych. Wartość różnicy między wartościami stanowiła ilość skonsumowanego przez owady pokarmu. Owady preferowały krążki nienasączone roztworami badanych związków.

Oznaczenie aktywności deterentnej wobec szkodników magazynowych

Otrzymane związki testowano wobec chrząszczy wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*), chrząszczy i larw trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) oraz larw skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*). Badania wykonano w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu, według procedury opisanej przez prof. Nawrota i jego zespół (Acta Entomol. Bohemoslov., 1986, 83, 327–335). Działanie deterentne zostało określone na podstawie pokarmu pobranego przez organizmy testowe. Wyliczone zostały wartości trzech wskaźników. Wskaźnik bezwzględny (A) został obliczony na podstawie wzoru:

$$A = (CC - TT) / (CC + TT) \times 100,$$

W którym CC jest ilością pokarmu pobranego w układzie kontrolnym, a TT ilością pokarmu pobranego w układzie badawczym, w którym obecna była jedynie próbka testowa.

Wskaźnik względny (R) obliczono z zależności:

$$R = (C - T) / (C + T) \times 100,$$

Gdzie C jest ilością pokarmu pobraną w układzie kontrolnym z możliwością wyboru, a T ilością pokarmu w układzie testowym, w którym owady miały wybór pomiędzy próbką odniesienia i próbką badaną.

Wskaźnik sumaryczny jest sumą wartości wskaźników bezwzględnego i względnego:

$$T = A + R$$

Działanie deterentne stosowanych związków było określane na podstawie ilości uzyskanych punktów według skali:

200 – 151	bardzo dobre
150 – 101	dobrze
100 – 51	średnie
<50	słabe.

Działanie deterentne otrzymanych amoniowych cieczy jonowych przedstawiono w tabeli 1.

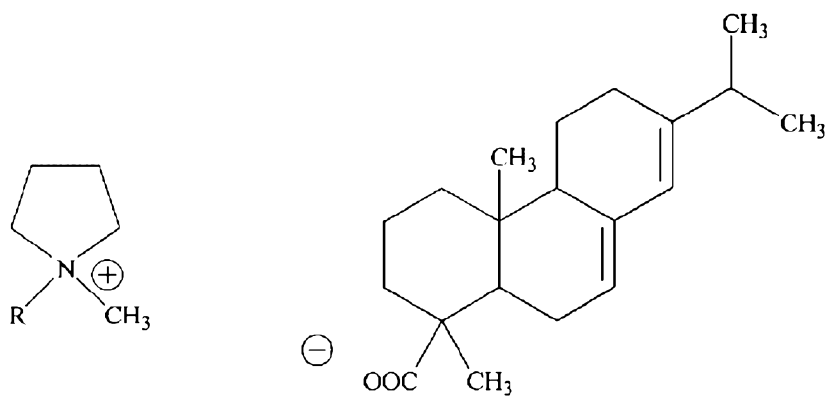
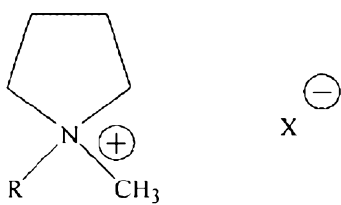
Tabela 1

Związek	<i>Sitophilus granarius</i> chrząszcz			<i>Tribolium confusum</i> chrząszcz		
	A	R	T	A	R	T
[C2mPyr]	17,6	75,9	93,5	29,2	65,7	94,9
[C8mPyr]	26,0	100,0	126,0	37,2	92,3	129,5
[C16mPyr]	43,6	100,0	143,6	81,0	97,5	178,5
[BenzmPyr]	42,9	100,0	142,9	23,4	91,3	114,6
Azadirachtyna	99,0	91,3	190,3	100,0	85,0	185,0

Aktywność deterentna testowanych związków silnie zależy od ich struktury. Najbardziej efektywne są ciecze jonowe zawierające długi podstawnik alifatyczny ([C8mPyr], [C16mPyr]). Charakteryzują się one dobrymi lub bardzo dobrymi właściwościami antyfidantnymi wobec testowanych organizmów. Najskuteczniejszym preparatem jest abietynian 1-heksadecylo-1-metylopirolidyniowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Czwartorzędowe abietyniany amoniowe z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym, o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający 2–18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy.
2. Sposób otrzymywania czwartorzędowych abietynianów określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że halogenek 1-alkilo-1-metylopirolidyniowy o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający 2–18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy, poddaje się reakcji z solą sodową lub potasową kwasu abietynowego, w środowisku alkoholowym, korzystnie w metanolu, w temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie 25°C w czasie od 5 do 30 minut, korzystnie 10 minut, po czym osad soli nieorganicznej odsącza się, a z przesączu odparowuje rozpuszczalnik, a powstały produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze od 30 do 60°C, korzystnie 40°C.
3. Zastosowanie czwartorzędowych abietynianów 1-alkilo-1-metylopirolidyniowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający 2–18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że czwartorzędowe abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe stosuje się w postaci czystej.
5. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że czwartorzędowe abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe stosuje się w postaci roztworu w alkoholu o stężeniu co najmniej 1%.
6. Zastosowanie według zastrz. 3 i 5, **znamiennie tym**, że alkoholem jest korzystnie metanol albo etanol albo 2-propanol.

Rysunki**Wzór 1**

X=Cl, Br

Wzór 2