

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246758 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442919**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.03.11 BUP 11/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.03 WUP 09/2025**

(51) MKP:

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 219/10 (2006.01)

C07C 229/34 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01P 13/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MICHAŁ NIEMCZAK, Poznań, PL

WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL

ADRIANA OLEJNICZAK, Babin, PL

MARCIN WYSOCKI, Swarzędz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Nowe czwartorzędowe bromki amoniowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako herbicydy

PL 246758 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe czwartorzędowe bromki amoniowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako herbicydy.

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy z uwagi na właściwości herbicydowe jest powszechnie stosowanym herbicydem z grupy fenoksykwasów. Jest przy tym selektywny, niszcząc tylko określone gatunki spośród roślin dwuliściennych, zazwyczaj niepożądanych. Jednocześnie wykazuje on znikomą szkodliwość dla roślin uprawnych, najczęściej należących do grupy roślin jednoliściennych. Selektywnością herbicydu można sterować, odpowiednio dobierając jego stężenie oraz formę. Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (znany także jako MCPA) stosowany może być w formie wolnego kwasu lub soli, które mimo skuteczności, cechują się pewnym oporem związanym z przedostaniem się przez obecne na powierzchni roślin woski. Inną możliwością jest stosowanie MCPA w formie estrów, które są łatwiej biodegradowalne, a także ze względu na swoją budowę, są łatwiej przyswajalne przez roślinę.

W ostatnich latach estry betainy zawierające anion bromkowy opisano jako skuteczne kationowe związki powierzchniowo czynne (A. R. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, „*Cationic Ester-Containing Gemini Surfactants: Adsorption at Tailor-Made Surfaces Monitored by SPR and QCM*”, *Langmuir* 2008, 24, 6140–6145). Ponadto, znane są również estry betainy z anionami nadchloranowym, tetrafluoroboranowym, mleczanowym oraz dicyjanoamidkowym (Y. De Gaetano, A. Mohamadou, S. Boudesocque, J. Hubert, R. Plantier-Royon, L. Dupont, „*Ionic liquids derived from esters of Glycine Betaine: Synthesis and characterization*”, *J. Mol. Liq.* 2015, 207, 60–66). W pracy J. J. Parajó, I. PE. Macário, Y. De Gaetano, L. Dupont, J. Salgado, J. L. Pereira, F. J. M. Gonçalves, A. Mohamadou, S. P. M. Ventura, „*Glycine-betaine-derived ionic liquids: Synthesis, characterization and ecotoxicological evaluation*”, *Ecotox. Environ. Safe.* 2019, 184, 109580 przedstawiono estry alkilowe betainy zawierające w anionie tiocyjanian oraz sulfonobursztynian, które otrzymano w reakcji wymiany anionu prowadzonej we wrzącej wodzie wychodząc z metanosulfonianów betainianów alkilu, a produkty ekstrahowano za pomocą octanu etylu. Znane są również sole jodosulfuronu i betainianów alkilowych o zastosowaniu w renowacji drewna (polskie zgłoszenie wynalazku P.435407), gdzie odpowiedni chlorek lub bromek betainianu alkilowego i sól sodową lub potasową jodosulfuronu metylowego poddaje się reakcji wymiany w acetonitrylu w podwyższonej temperaturze, ochładza się w celu wydzielenia produktu ubocznego w postaci soli nieorganicznej, sączy, odparowuje rozpuszczalnik i suszy.

Sole betainianów alkilowych wrażliwe są na kwaśne lub zasadowe pH, wrażliwość ta jest silnie zależna od anionu. W publikacji polskiego zgłoszenia wynalazku P.437424 autorzy rozwiązyali ten problem prowadząc reakcję wymiany w dimetyloformamidzie o stabilizowanym pH poprzez dodatek buforu. W publikacji EP 3092898 B1 opisano herbicydowe sole z anionem MCPA lub 2,4-D i kationem betainy lub alkilobetainiany lub alkilobetainianu alkilu lub betainianu alkilu lub karnityny lub alkilokarnityny lub alkilokarnitynianu alkilu lub karnitynianu alkilu otrzymywane metodą wymiany w wodzie, krótkołańcuchowym alkoholu z grupy: metanol, etanol, propanol, izopropanol, lub butanol lub mieszaninie wody z odpowiednim alkoholem.

Istnieją również związki zawierające w kationie kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy połączony z choliną poprzez acylowanie odpowiednimi chlorkami kwasowymi (A. Parus, J. Homa, D. Radoński G. Framski, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, „*Novel esterquat-based herbicidal ionic liquids incorporating MCPA and MCPP for simultaneous stimulation of maize growth and fighting cornflower*”, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2021, 208 111595). Jednakże związki zawierające w kationie kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy połączony poprzez wiązanie estrowe z betainą nie zostały do tej pory opisane w literaturze. Należy podkreślić, że dotychczas nie opisano także żadnych estryfikowanych pochodnych betainy zawierających jakąkolwiek część aktywną herbicydowo w kationie, czyli substancji o strukturze zbliżonej do związków będących przedmiotem niniejszego wynalazku. Dlatego też w świetle aktualnego stanu techniki otrzymane i scharakteryzowane związki stanowią nowość naukową.

Istotą wynalazku są nowe czwartorzędowe bromki amoniowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym o wzorze ogólnym 1, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla.

Przykładami tego typu związków są:

bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;
bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;

bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyotoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;
bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydecoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;
bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodecoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych bromków amoniowych zawierających kation 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 1, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla.

W sposobie tym ester n-bromoalkilowy kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla, poddaje się reakcji O-alkilowania betainy glicynowej w stosunku molowym estru do betainy od 1:0,9 do 1:1,1, korzystnie 1:1, w temperaturze od 20°C do 200°C, w rozpuszczalniku z grupy: aceton, acetonitryl, dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid lub heksametylofosforamid. Po czym rozpuszczalnik odparowuje się lub oddestylowuje pod próżnią, a surowy produkt przemywa się i suszy.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie nowych czwartorzędowych bromków amoniowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym o wzorze ogólnym 1, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla jako środki ochrony roślin do zwalczania chwastów dwuliściennych.

Wyjątkowo korzystnie związki stosuje się w postaci roztworu wodnego w dawce wynoszącej co najmniej 400 g w przeliczeniu na substancję aktywną na 1 hektar.

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

- opracowano metodę otrzymywania nowej grupy czwartorzędowych bromków amoniowych z kationem będącym pochodną betainy połączoną poprzez łańcuch alkilowy ze strukturą komercyjnego herbicydu – kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego;
- uzyskany kation zawiera w sobie dwa wiązania estrowe, które dzięki podatności na hydrolizę zwiększają jego biodegradowalność.

Ponadto otrzymane bromki czwartorzędowe wykazują stabilność termiczną w szerokim zakresie temperatur, a zsyntezowane sole jako związki o budowie jonowej wykazują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie.

Opisane syntezy przebiegają z bardzo wysokimi wydajnościami przekraczającymi 95%, a uzyskane bromki czwartorzędowe charakteryzują się wysoką czystością. Dodatkowo obecność kationu z długim podstawnikiem alkilowymi powoduje, że część z otrzymanych bromków czwartorzędowych posiada aktywność powierzchniową, są to nowe kationowe związki powierzchniowo czynne.

Wszystkie otrzymane związki wykazują wysoką aktywność herbicydową i nie wymagają dodatku adiuwantów, mających na celu poprawienie aktywności biologicznej zastosowanej substancji aktywnej.

Wynalazek opisano poniżej w odniesieniu do następujących przykładów.

Należy rozumieć, że przykłady przedstawiono dla zilustrowania wynalazku i że nie ograniczają one w żaden sposób zakresu wynalazku.

Przykład 1

Sposób otrzymywania bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do kolby zawierającej 2,0 g (6 mmol) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 4-bromobutyłu wprowadzono 10 cm³ acetonu oraz 0,7 g (6 mmol) betainy. Zawartość kolby ogrzano do 56°C i mieszano przez 36 godzin od chłodnicą zwrotną. Następnie usunięto rozpuszczalnik przy pomocy wyparki rotacyjnej i przemywano dwukrotnie 5 cm³ octanu etylu. Przemyty osad suszono pod próżnią w temperaturze 70°C przez 4 godziny. Otrzymano produkt w postaci białych kryształów. Wydajność reakcji wyniosła 95%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,63-1,72 (m, 4H); 2,20 (s, 3H); 3,33 (s, 9H); 4,11-4,23 (m, 4H); 4,65 (s, 2H); 4,86 (s, 2H); 6,88-6,92 (d, *J*=8,72 Hz, 1H); 7,15-7,20 (dd, *J*_{1,2}=8,72 Hz; *J*_{1,3}=2,66 Hz, 1H); 7,23-7,27 (d, *J*=2,66 Hz, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 15,7; 24,3; 24,5; 53,0; 62,3; 64,0; 65,1; 65,2; 113,1; 124,4; 126,3; 128,5; 130,0; 154,6; 164,9; 168,6.

Przykład 2

Sposób otrzymywania bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do reaktora zawierającego 30 mmol (3,52 g) betainy wkraplano 30 mmol (10,91 g) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 6-bromoheksylu w postaci 1-molowego roztworu w acetonitrylu. Zawartość reaktora mieszano przez 20 godzin w temperaturze 80°C, po czym usunięto rozpuszczalnik przy użyciu wyparki rotacyjnej i przemyto heksanem, a następnie wysuszono w temperaturze 70°C. W efekcie uzyskano produkt w postaci białych kryształów. Wydajność wyniosła 98%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,17-1,40 (m, 4H); 1,44-1,65 (m, 4H); 2,16 (s, 3H); 3,30 (s, 9H); 4,04-4,11 (t, $J=4,87$ Hz, 2H); 4,14-4,20 (t, $J=6,56$ Hz, 2H); 4,64 (s, 2H); 4,82 (s, 2H); 6,83-6,88 (dd, $J_{1,2}=8,81$ Hz, $J_{1,3}=4,41$ Hz, 1H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 24,8; 27,7; 51,8; 52,4; 53,0; 62,4; 64,4; 65,0; 65,1; 65,6; 113,1; 124,4; 126,3; 128,5; 130,0; 154,6; 165,0; 168,7.

Przykład 3

Sposób otrzymywania bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyotoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło umieszczono 30% roztwór zawierający 11,75 g (30 mmol) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 8-bromooktylu rozpuszczonego w N,N-dimetyloformamidzie oraz stechiometryczną ilość (3,5 g, 30 mmol) betainy. Następnie zawartość reaktora ogrzano do temperatury 150°C i mieszano przez 10 godzin. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej i produkt przemyto mieszaniną heksanu i octanu etylu (1:1 v/v). Powstałe ciało stałe suszono pod ciśnieniem 0,6 mbar w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Wydajność reakcji wyniosła 96%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,15-1,35 (m, 8H); 1,43-1,64 (m, 4H); 2,16 (s, 3H); 3,29-3,34 (d, $J=3,72$ Hz, 9H); 3,31 (s, 9H); 4,04-4,10 (td, $J_{1,2}=2,03$ Hz; $J_{1,3}=4,39$ Hz, 4H); 4,13-4,19 (td, $J_{1,2}=2,87$ Hz; $J_{1,3}=3,72$ Hz, 4H); 4,63-4,69 (d, $J=12,0$ Hz, 2H); 4,79-4,83 (d, $J=3,55$ Hz, 2H); 6,83-6,88 (dd, $J_{1,2}=8,81$ Hz, $J_{1,3}=4,41$ Hz, 1H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 25,1; 28,0; 28,4; 52,9; 62,3; 64,4; 65,1; 65,6; 113,0; 124,4; 126,2; 128,4; 130,0; 154,6; 164,9; 168,6.

Przykład 4

Sposób otrzymywania bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do wyposażonego w mieszadło magnetyczne reaktora wprowadzono 0,01 mol (4,2 g) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 10-bromodecyłu, po czym dodano 20 cm³ dimetylosulfotlenku i mieszano. Do układu dodano następnie równomolową ilość betainy, ogrzano do temperatury 180°C i mieszano przez 5 godzin. Rozpuszczalnik usunięto poprzez destylację próżniową, a produkt w postaci białych kryształów został przemyty tetrahydrofuranem i osuszony pod próżnią w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 96%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,16-1,42 (m, 12H); 1,50-1,67 (m, 4H); 2,19 (s, 3H); 3,29-3,35 (d, $J=2,87$ Hz, 9H); 3,31 (s, 9H); 4,07-4,13 (t, $J=6,42$ Hz, 2H); 4,15-4,21 (t, $J=6,08$ Hz, 2H); 4,61-4,67 (d, $J=8,4$, 2H); 4,64 (s, 2H); 4,82-4,86 (t, $J=2,20$ Hz, 2H); 4,84 (s, 2H); 6,83-6,88 (dd, $J_{1,2}=8,81$ Hz, $J_{1,3}=4,41$ Hz, 1H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 25,1; 27,8; 28,0; 28,5; 28,8; 53,0; 62,3; 64,4; 65,1; 65,6; 113,0; 124,4; 126,2; 128,4; 130,0; 154,6; 164,9; 168,6.

Przykład 5

Sposób otrzymywania bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono roztwór zawierający 0,008 mol (3,58 g) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 12-bromododecyłu w 35 cm³ heksametylofosforamidu. W dalszej kolejności do układu wprowadzono ekwimolarną ilość betainy. Powstały układ intensywnie mieszano w czasie dalszych 10 minut, utrzymując stałą temperaturę procesu równą 200°C. Następnie rozpuszczalnik oddestylowano pod próżnią, a produkt w postaci białych kryształów przemyto mieszaniną tetrahydrofuranu i octanu etylu (2:1 v/v) i suszono pod próżnią w temperaturze 70°C. Po przeprowadzeniu suszenia frakcji stałej uzyskano gotowy produkt z wydajnością 98%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,15-1,40 (m, 16H); 1,44-1,67 (m, 4H); 2,17 (s, 3H); 3,26-3,32 (d, $J=2,1$ Hz, 9H); 3,29 (s, 9H); 4,04-4,10 (t, $J=6,48$ Hz, 2H); 4,12-4,20 (t, $J=6,30$ Hz, 2H); 4,57-4,63 (d, $J=5,78$ Hz, 2H); 4,61 (s, 2H); 4,78-4,85 (t, $J=2,20$ Hz, 2H); 4,81 (s, 2H); 6,83-6,88 (dd, $J_{1,2}=8,81$ Hz, $J_{1,3}=4,41$ Hz, 1H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 25,2; 27,8; 28,0; 28,6; 28,69; 53,0; 62,3; 64,4; 65,1; 65,7; 113,0; 124,4; 126,2; 128,4; 130,0; 154,6; 164,9; 168,6.

Przykład zastosowania:

Badania biologicznej aktywności w warunkach szklarniowych.

Rośliną testową była gorczyca biała (*Sinapis alba* L.). Nasiona wysiano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Po dwóch tygodniach od wysiania, rośliny w fazie wzrostu BBCH14-16 opryskiwano cieczą zawierającą badane związki za pomocą opryskiwacza ręcznego skalibrowanego przed opryskiem. Każdy obiekt testowy opryskano oddzielnie. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 35 cm, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³.

Badane środki rozpuszczono w wodzie w ilości odpowiadającej dawce 400 g substancji aktywnej (herbicydu) w przeliczeniu na 1 ha. Jako środek porównawczy zastosowano zarejestrowany w Polsce herbicyd zawierający MCPA w formie soli sodowej i potasowej, Chwastox extra 300 SL produkowany przez firmę Ciech Sarzyna. Po wykonaniu zabiegu opryskiwania doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) w dzień i 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) w nocy i wilgotności powietrza 40–60%.

Po 2 tygodniach rośliny ścięto tuż na glebę i określono ich masę z dokładnością do 0,1 g, osobno dla każdej doniczki. Badanie wykonano w 5 powtórzeniach. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny nieopryskiwane badanymi związkami) oraz oceniono aktywność herbicydową wizualnie.

Wszystkie badane środki okazały się aktywne herbicydowo na poziomie produktu komercyjnego zawierającego adiuwant, tak więc mogłyby zastać zastosowane jako jego zamiennik (tabela 1).

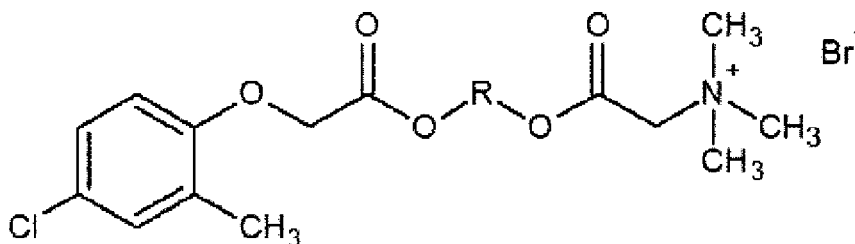
Tabela 1
Skuteczność działania badanych związków oraz
preparatu referencyjnego wobec roślin gorczycy białej.

Nr próby	Środek	Redukcja świeżej masy [%]	Aktywność herbicydowa (Ocena wizualna) [%]
1.	Produkt z przykładu 1	42	80
2.	Produkt z przykładu 2	51	80
3.	Produkt z przykładu 3	53	80
4.	Produkt z przykładu 4	44	80
5.	Produkt z przykładu 5	38	80
6.	Chwastox extra 300 SL	42	80

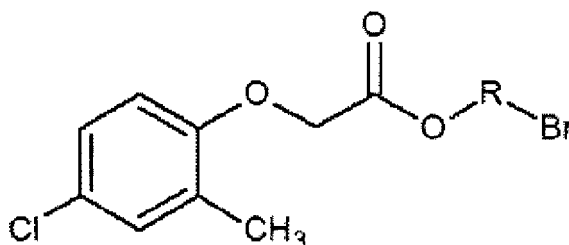
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe czwartorzędowe bromki amoniowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym o wzorze ogólnym 1, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla.
2. Sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych bromków amoniowych zawierających kation 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy określonych zastrz. 1, **znamienny tym**, że ester n-bromoalkilowy kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla, poddaje się reakcji O-alkilowania betainy glicynowej w stosunku molowym estru do betainy od 1:0,9 do 1:1,1, korzystnie 1:1, w temperaturze od 20°C do 200°C, w rozpuszczalniku z grupy: aceton, acetonitryl, dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid, heksametylofosforamid, po czym rozpuszczalnik odparowuje się lub oddestylowuje pod próżnią, a surowy produkt przemycza się i suszy.
3. Zastosowanie nowych czwartorzędowych bromków amoniowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym o wzorze ogólnym 1, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od czterech do dwunastu atomów węgla jako środki ochrony roślin do zwalczania chwastów dwuliściennych.
4. Zastosowanie nowych czwartorzędowych bromków amoniowych według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że związki stosuje się w postaci roztworu wodnego w dawce wynoszącej co najmniej 400 g w przeliczeniu na substancję aktywną na 1 hektar.

Rysunki



wzór 1



wzór 2