

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247337 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441278**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.27 BUP 48/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.16 WUP 24/2025**

(51) MKP:

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 209/12 (2006.01)

A01N 33/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MICHAŁ NIEMCZAK, Poznań, PL

WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Nowe czwartorzędowe sole bisamoniowe z kationem alkilo-1,ω-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) oraz anionami 2-metylo-4-chlorofenoksyoctanowymi, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki ochrony roślin

PL 247337 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są czwartorzędowe sole bisamoniowe z kationem alkilo-1, ω -bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) oraz anionami 2-metylo-4-dichlorofenoksyoctanowymi, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki ochrony roślin.

Sole bisamoniowe są nowym rodzajem związków organicznych zaliczanych do czwartorzędowych soli amoniowych, które są związkami organicznymi o budowie jonowej, mającymi w swojej strukturze ładunek dodatni umieszczony na atomie azotu. W solach bisamoniowych dwa kationy są połączone ze sobą za pomocą łącznika, którym może być długi lub krótki niepolarny łańcuch alkilowy podstawiony różnymi grupami funkcyjnymi. Związki te znalazły zastosowanie głównie jako środki powierzchniowo czynne, gdyż wykazują wysoką aktywność powierzchniową, a także niskie krytyczne stężenie micelizacji. Dzięki temu górują one nad konwencjonalnymi kationowymi surfaktantami i stanowią dla nich znakomitą alternatywę. Czwartorzędowe sole amoniowe, w których między łańcuchem alkilowym a czwartorzędnym atomem azotu znajduje się wiązanie estrowe nazywa się esterquatami. W literaturze znane są również sole bisamoniowe zaliczane do esterquadów (A.R. Tehrani-Bagha, H. Oskarsson, C.G. van Ginkel, K. Holmberg, *J Colloid Interface Sci.* 2007, 312, 444–452). Zauważono, że sole bisamoniowe z wiązaniem estrowym charakteryzują się znacznie lepszą podatnością na biodegradację, w wyniku czego są przyjaźniejsze dla środowiska w porównaniu do soli bisamoniowych zawierających jedynie proste łańcuchy alkilowe przyłączone do atomów azotu.

N,N,N-trimetyloglicyna znana jest jako betaina glicynowa i stanowi w przybliżeniu 27% melasy będącej produktem ubocznym przemysłu cukierniczego. Jako związek pochodzenia naturalnego jest łatwo dostępna, biodegradowalna i nietoksyczna. W efekcie betaina stosowana jest obecnie jako dodatek do kremów i maści, leczniczych środków czyszczących, płynów po goleniu i dezodorantów. Przeprowadzone badania polowe wskazują, że betaina może wpłynąć na zwiększenie plonów owoców i warzyw o ponad 20%, jeśli jest zastosowana podczas fazy środkowego kwitnienia roślin. (M. Niemczak, Ł. Sobiech, M. Grzanka, *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68 (47), 13661–13671). Nie jest znane zastosowanie betainy do syntezy soli bisamoniowych esterquatów zawierających aniony aktywnie biologicznie jako herbicydy. W literaturze opisano jedynie estry alkilowe betainy z jednym wiązaniem estrowym i anionem herbicydowym. (M. Niemczak, Ł. Sobiech, M. Grzanka, *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68 (47), 13661–13671; A. Nawrocki, R. Olszewski, J. Pernak, T. Praczyk, M. Niemczak, K. Czerniak, EP 3092898A1; J. Pernak, M. Niemczak, K. Czerniak, T. Praczyk, PL 230034; J. Pernak, I. Kędzia, M. Niemczak, PL 230764; J. Pernak, M. Niemczak, I. Kędzia, Z. Bartoszewska, K. Marcinkowska, T. Praczyk, PL 231021). Należy jednak nadmienić, że żaden ze wskazanych doniesień literaturowych nie wskazuje, że jest możliwe otrzymanie bisamoniowych pochodnych betainy.

Zastosowanie soli bisamoniowych jako środków ochrony roślin zostało już wielokrotnie opisane, między innymi w patencie PL 228522, gdzie opracowano syntezę bisamoniowych soli z kationem alkilodiylobis(dietanolometyloamoniowym) i z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym oraz 3,6-dichloro-2-metyloksybenzoesanowym oraz sposób ich wytwarzania. W patencie PL 236261 opisano bisamoniowe cieczki jonowe z kationem alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy. Bisamoniowe cieczki jonowe di[2-(2,4-dichlorofenoksy)propioniany] alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowe), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy opracowano również w patencie PL 228230. W 2018 roku opublikowano pracę na temat syntezy dikationowych herbicydowych cieczy jonowych z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym (J. Niu et al., *J. Agric. Food Chem.* 2018, 66, 10362–10368), uzyskując satysfakcjonujące wyniki dotyczące skuteczności chwastobójczej, jednak badania nie ujmowały losu środowiskowego zsyntezowanych związków, zaś kationy wykorzystane w ich syntezie mogą być trudne w biodegradacji i zalegać w środowisku. (W. Wilms, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, J. Pernak, R.D. Rogers, Ł. Chrzanowski, *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 10456–10488) W publikacji: M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, *RSC Adv.*, 2015, 5, 15487–15493, opisano bisamoniowe herbicydowe sole, jednak w tych związkach łącznikiem pomiędzy dodatnio naładowanymi atomami azotu był prosty łańcuch alkilowy lub łańcuch alkilowy z wiązaniem eterowym, różniącym się znacząco pod kątem właściwości fizykochemicznych od wiązania estrowego. Analizując stan techniki należy stwierdzić, że wykorzystanie esterequatów bisamoniowych jako środków ochrony roślin nie doczekało się dotychczas zainteresowania w środowisku naukowym. Jedynie w zgłoszeniu patentowym P.439594 opisano sole z kationem alkilo-1, ω -bis(dimetylodecylo(karboksymetylo)amoniowym) i anionami 3,6-dichloro-2-metoksyoctanowymi, jednak w ich produkcji nie wykorzystuje się występującej powszechnie

w środowisku betainy glicynowej. Co więcej, wielokrotnie dowiedziono, że obecność w kationie długich łańcuchów alkilowych utrudnia biodegradację na skutek dużej toksyczności wobec bakterii. Ponadto, synteza związków będących przedmiotem wynalazku jest tania i prosta. Otrzymuje się je w wyniku reakcji 1,X-dibromoalkanów z betainą glicynową, będącą odpadem powstającym przy produkcji cukru z buraków cukrowych. Podczas syntezy nie występują reakcje uboczne ani konkurencyjne, a proces ten nie obciąża środowiska. W literaturze obecnie nie są znane bisamoniowe sole czwartorzędowe z kationem alkilo-1,ω-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) oraz anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi, ani też żadne inne sole z tym kationem, które wykazywałyby aktywność herbicydową.

Istotą wynalazku są nowe czwartorzędowe sole bisamoniowe z kationem alkilo-1,X-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) i anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi o wzorze ogólnym **1**.

Jako przykładowe bisamoniowe sole czwartorzędowe z kationem alkilo-1,ω-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) oraz anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi można wymienić:

- Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan)butylo-1,4-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)
- Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan)heksylo-1,6-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)
- Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan)oktylo-1,8-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)
- Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan)decylo-1,10-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)
- Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan)dodecylo-1,12-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania nowych czwartorzędowych soli bisamoniowych z kationem alkilo-1,X-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) i anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi o wzorze ogólnym **1**, w którym to sposobie bromek alkilo-1,X-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy), o wzorze ogólnym **2**, poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową lub potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w stosunku molowym bromku bisamoniowej soli czwartorzędowej do soli kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego 1:2, w temperaturze od 20 do 50°C, korzystnie 40°C, w etanolu, w obecności buforu o pH obojętnym, po czym produkt izoluje się.

Korzystnie z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt reakcji osusza się.

Korzystnym jest także, kiedy z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a dalsze oczyszczanie produktu następuje na drodze rozpuszczenia na gorąco w acetonie lub mieszaninie octanu etylu i etanolu w stosunku objętościowym 1:1, dekantacji roztworu z nadzanieczyszczeń, a następnie jego schłodzeniu, odsączeniu produktu, jego przemyciu octanem etylu i wysuszeniu.

Oczyszczanie może polegać na odsączeniu pozostałości nieorganicznych, następnie schłodzeniu mieszaniny do temperatury od -20 do -4°C, odfiltrowaniu produktu i jego wysuszeniu.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie nowych czwartorzędowych soli bisamoniowych z kationem alkilo-1,X-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) i anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi o wzorze ogólnym **1** jako środków ochrony roślin, korzystnie w postaci roztworu w wodzie destylowanej w ilości odpowiadającym 400 g substancji aktywnej na 200 dm³ cieczy użytkowej w przeliczeniu na 1 ha. Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- opracowano prostą i efektywną metodę otrzymywania nowej grupy bisamoniowych soli czwartorzędowych z kationem alkilo-1,X-dioksybis(N,N,N-trimetylo-2-oksoetyloamoniowym) oraz anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi;
- otrzymane sole ze względu na obecność dwóch wiązań jonowych charakteryzują się niezwykle niską lotnością i nie stwarzają ryzyka zanieczyszczenia atmosfery;
- zsyntezowane związki dzięki dwóm wiązaniom estrowym w kationie są podatne na hydrolizę oraz biodegradację w środowisku naturalnym, nie stwarzając ryzyka jego zanieczyszczenia;
- opracowane metody syntezy nie generują dodatkowych, trudnych do zagospodarowania zanieczyszczeń;
- ze względu na niestabilność kationu w warunkach kwasowych jak i zasadowych związki otrzymywane są poprzez reakcję wymiany anionu przy ścisłej kontroli pH mieszaniny reakcyjnej;
- reakcje wymiany anionu należy prowadzić w środowisku etanolu, gdyż zastosowanie metanolu prowadzi do transestryfikacji użytego kationu bisamoniowego, natomiast w dłuższych alkoholach reakcja nie zachodzi;
- celem uniknięcia niepożądanych reakcji hydrolizy należy kontrolować zawartość wody w mieszaninie, aby nie przekroczyła wartości 2%;

- opracowane metody syntezy przebiegają z wydajnościami sięgającymi 99%, ze 100% efektywnością atomową, a uzyskane sole zgodnie charakteryzują się wysoką czystością;
- produkty wykazują selektywną aktywność herbicydową wobec roślin dwuliściennych, są to nowe środki ochrony roślin uprawnych.

Sposób wytwarzania tytułowych czwartorzędowych soli bisamoniowych ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Sposób wytwarzania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) butylo-1,4-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ umieszczono 6,53 g (0,0145 mol) butylo-1,4-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego), dodano 6,92 g (0,0290 mol) soli potasowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego oraz 20 cm³ bezwodnego etanolu.

Do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,5 cm³ alkoholowego roztworu buforu fosforanowego o pH równym 7. Reakcję wymiany jonowej prowadzono pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 40°C przez 5 min, stale mieszając reagenty. Po tym czasie wytrącił się osad soli nieorganicznej, który odsączono, a następnie z przesączu odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 10 g ciała stałego. Ostatnim etapem syntezy było oczyszczenie produktu za pomocą rozpuszczenia na gorąco w mieszaninie octanu etylu i etanolu (objętościowo 1:1), dekantacji roztworu z nadzanieczyszczeń, a następnie schłodzenia do 4°C. Schłodzona mieszanina została przefiltrowana pod zmniejszonym ciśnieniem, a osad przemyto octanem etylu. Stałą pozostałość umieszczono w suszarce próżniowej i wysuszono do otrzymania 9,0 g di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) butylo-1,4-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego) z wydajnością 90%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,69-1,75 (m, 4H); 3,32 (s, 18H); 2,16 (s, 6H); 4,20-4,26 (m, 4H); 4,29 (s, 4H); 4,68 (s, 4H); 6,70 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,07-7,11 (m, 2H); 7,15 (dd, *J* = 2,8; 0,7 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 16,0; 24,4; 52,9; 62,2; 65,1; 67,9; 112,8; 122,8; 125,9; 127,9; 129,5; 156,0; 165,2; 170,3.

Przykład II

Sposób wytwarzania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) heksylo-1,6-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego)

Do naczynia reakcyjnego o pojemności 500 cm³ wprowadzono 26,7 g (0,0557 mol) dibromku heksylo-1,6-dioksybis(trimetylo-2-oksoetyloamoniowego) oraz 26,6 g (0,1114 mol) soli potasowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego. Następnie wprowadzono 120 cm³ bezwodnego etanolu. Dodano 2 cm³ buforu MOPS o pH równym 7, po czym prowadzono reakcję przez 5 min w temperaturze 50°C pod chłodnicą zwrotną, stale mieszając układ do wytrącenia się osadu. Następnie obniżono temperaturę mieszaniny do temperatury pokojowej, by zmniejszyć rozpuszczalność produktu ubocznego, czyli soli nieorganicznej. Otrzymany w toku reakcji osad odsączono, po czym z przesączu odparowano rozpuszczalnik i dodano 120 cm³ acetonu. Otrzymaną mieszaninę ogrzano do wrzenia przy ciągłym mieszaniu. Otrzymany roztwór został zlaný z nadzanieczyszczeń na drodze dekantacji, a następnie umieszczony w temperaturze -20°C do obniżenia temperatury układu. W kolejnym etapie zastosowano filtrację pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując produkt w postaci białego ciała stałego. Po przemyciu osadu octanem etylu i osuszeniu stwierdzono, iż reakcja zaszła z wydajnością 95%, dając 38 g produktu, jakim był di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) heksylo-1,6-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy).

Tożsamość produktu potwierdzono wykonując widma ¹H i ¹³C NMR:

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,33-1,41 (m, 4H); 1,58-1,68 (m, 4H); 3,35 (s, 18H); 4,20 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H); 4,73 (s, 4H); 2,16 (s, 6H); 4,26 (s, 4H); 6,70 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,07-7,11 (m, 2H); 7,15 (dd, *J* = 2,8; 0,7 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 16,0; 24,7; 27,6; 52,9; 62,2; 65,5; 67,9; 112,8; 122,8; 125,9; 127,9; 129,5; 156,0; 164,9; 170,3.

Przykład III

Sposób wytwarzania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) oktylo-1,8-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)

Do reaktora o pojemności 250 cm³ wprowadzono 13,58 g (0,0268 mol) dibromku oktylo-1,8-dioksybis(trimetylo-2-oksoetyloamoniowego), 11,94 g (0,0536 mol) soli sodowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, 45 cm³ 98% etanolu i 1 cm³ alkoholowego roztworu buforu fosforanowego o pH równym 7. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej, stale mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego. Z mieszaniny reakcyjnej wytrącił się osad surowego produktu zanieczyszczonego bromkiem sodu. Osad oddzielono, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Następnie do pozostałości dodano 50 cm³ acetonu o temperaturze 56°C. Całość mieszano 20 minut, po czym osad soli nieorganicznej odsączono, a przesącz został ochłodzony do -20°C, w wyniku czego wytrącił się produkt. Kolejno przeprowadzono proces sączenia próżniowego, a następnie osad przemyto octanem etylu i osuszono. Otrzymano 19 g produktu w postaci białego ciała stałego, czyli di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) oktylo-1,8-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego).

Wydajność reakcji wynosiła 95%.

Na podstawie analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę związku:

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm]= 1,26-1,40 (m, 8H); 1,57-1,67 (m, 4H); 2,16 (s, 6H); 3,34 (s, 18H); 4,19 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 4,26 (s, 4H); 4,71 (s, 4H); 6,70 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,07-7,11 (m, 2H); 7,15 (dd, *J* = 2,8; 0,7 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm]= 16,0; 25,2; 27,9; 28,6; 28,9; 52,9; 62,3; 65,7; 67,9; 112,8; 122,8; 125,9; 127,9; 129,5; 156,0; 165,1; 170,3.

Przykład IV

Sposób wytwarzania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) decylo-1,10-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego)

W naczyniu reakcyjnym o pojemności 100 cm³ wyposażonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 6,91 g (0,0129 mol) dibromku decylo-1,10-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego) oraz 5,75 g (0,0258 mol) soli sodowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego. Do naczynia dodano 60 cm³ bezwodnego etanolu oraz dodano 0,5 cm³ buforu MOPS o pH wynoszącym 7. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C przez 7 minut pod chłodnicą zwrotną. Pozostałość nieorganiczną odsączono, a następnie mieszaninę schłodzono do -20°C. Po wykonaniu sączenia z przesączu usunięto rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymano 8,5 g produktu w postaci białego ciała stałego z wydajnością 85%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm]= 1,20-1,33 (m, 12H); 1,54-1,63 (m, 4H); 2,16 (s, 6H); 3,27 (s, 18H); 4,15 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 4,26 (s, 4H); 4,61 (s, 4H); 6,70 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,07-7,11 (m, 2H); 7,15 (dd, *J* = 2,8; 0,7 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 16,0; 25,2; 27,8; 28,6; 28,9; 52,9; 62,3; 65,7; 67,9; 112,8; 122,8; 125,9; 127,9; 129,5; 156,0; 165,1; 170,3.

Przykład V

Sposób wytwarzania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) dodecylo-1,12-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego)

Do kolby o pojemności 250 cm³ wprowadzono 10,52 g (0,0187 mol) dibromku dodecylo-1,12-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego) oraz 8,93 g (0,0374 mol) soli potasowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego. Następnie dodano 100 cm³ bezwodnego etanolu oraz 0,7 cm³ buforu MOPS, którego pH było równe 7. Reakcję prowadzono przez 5 min w temperaturze 40°C pod chłodnicą zwrotną, stale mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego. Po zakończeniu reakcji, gdy wytrącił się osad bromku potasu, oddzielono go za pomocą sączenia. Z otrzymanego przesączu będącego etanolem roztworem produktu odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Ustalono, iż reakcja przebiegła z 95% wydajnością i otrzymano 14,25 g di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) dodecylo-1,12-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowego).

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma ¹H i ¹³C NMR:

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm]= 1,20-1,33 (m, 16H); 1,54-1,63 (m, 4H); 2,16 (s, 6H); 3,27 (s, 18H); 4,15 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 4,26 (s, 4H); 4,60 (s, 4H); 6,70 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,07-7,11 (m, 2H); 7,15 (dd, *J* = 2,8; 0,7 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm]= 16,0; 25,2; 27,9; 28,6; 28,9; 52,9; 62,3; 65,7; 67,9; 112,8; 122,8; 125,9; 127,9; 129,5; 156,0; 165,1; 170,3.

Przykładowe zastosowanie:

Badania biologicznej aktywności wobec chwastów w warunkach szklarniowych.

Rośliną testową była gorczyca biała (*Sinapis Alba* L.). Nasiona roślin zostały wysiane do oddzielnych doniczek o średnicy 12 cm wypełnionych glebą. Nasiona były wysiewane na głębokość około 1 cm, a następnie przysypane glebą i podlane. Rośliny były hodowane w odpowiednio przygotowanym pomieszczeniu o wilgotności wynoszącej 60% i temperaturze 25°C w dzień i 22°C w nocy. Cykl dobowy wynosił 18 godzin światła i 6 godzin ciemności. Po wykiełkowaniu i wytworzeniu liści przeprowadzono przerywkę, pozostawiając po 5 roślin w każdej z doniczek. Po wykształceniu przez rośliny pierwszych 4 liści dokonano selekcji, które z roślin powinny być włączone do grup badanych oraz grupy kontrolnej, a które usunięte z badania. Selekcji dokonano na podstawie obserwacji rozwoju roślin, a grupy tworzone w taki sposób, aby rośliny we wszystkich grupach były na podobnym poziomie rozwoju. Ostatecznie dla każdego badanego związku i grupy kontrolnej wyselekcjonowano po 5 doniczek, każda zawierająca po 5 roślin.

Utworzone grupy badane zostały następnie poddane opryskom przy użyciu ręcznego opryskiwacza ciśnieniowego, którego dysza została umieszczona w odległości 40 cm od roślin. Oprysk był wykonywany po uprzednim skalibrowaniu opryskiwacza dla każdego roztworu aplikacyjnego poprzez wykonanie oprysku na misę łapiącą o powierzchni tożsamer z powierzchnią doniczki. Każda doniczka została opryskana oddzielnie. Roztwory aplikacyjne zostały przygotowane poprzez rozpuszczenie badanego związku w wodzie destylowanej w ilości odpowiadającym 400 g substancji aktywnej na 200 dm³ cieczy użytkowej w przeliczeniu na 1 ha. Jako herbicyd referencyjny wykorzystano sól potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Po dokonaniu oprysków rośliny zostały umieszczone w sposób zrandomizowany w pomieszczeniu. Po okresie dwóch tygodni rośliny zostały ścięte przy powierzchni gleby i ważone. Masy roślin po aplikacji soli herbicydowych zostały porównane z masami obiektów kontrolnych. W oparciu o te dane wyznaczono wartości redukcji świeżej masy. W tabeli 1 przedstawiono skuteczność działania wybranych związków oraz handlowej substancji chwastobójczej.

Tabela 1

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

Nr. Próby	Nazwa środka	Redukcja świeżej masy (%)
1	di(2-metylo-4-chlorofenoksyoctan) butylo-1,4-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)	67%
2	di(2-metylo-4-chlorofenoksyoctan) dodecylo-1,12-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy)	56%
3	2-metylo-4-chlorofenoksyoctan potasu	40%

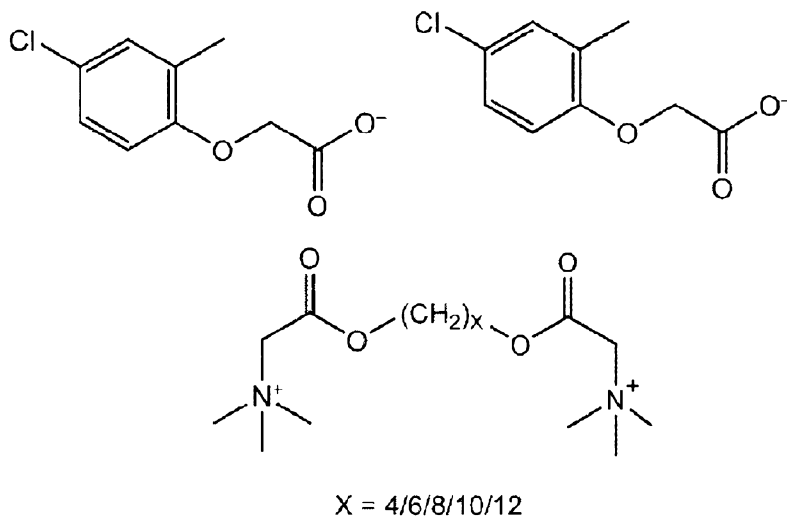
Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na lepszą aktywność biologiczną testowanych soli bisamoniowych w porównaniu do soli potasowej herbicydu. Po ich aplikacji zaobserwowano wartość redukcji świeżej masy roślin wyższą o co najmniej 16% w porównaniu do soli potasowej.

Zastrzeżenia patentowe

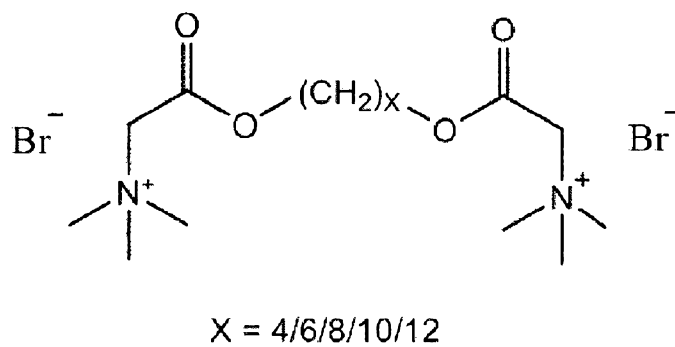
1. Nowe czwartorzędowe sole bisamoniowe z kationem alkilo-1,X-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowym) i anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi o wzorze ogólnym **1**.
2. Sposób wytwarzania bisamoniowych soli czwartorzędowych opisanych w zastrz. 1 **znamienny tym**, że bromek alkilo-1,X-bis(trimetylo(karboksymetylo)amoniowy), o wzorze ogólnym **2**, poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową lub potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w stosunku molowym bromku bisamoniowej soli czwartorzędowej do soli kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego 1:2, w temperaturze od 20 do 50°C, korzystnie 40°C, w etanolu, w obecności buforu o pH obojętnym, po czym produkt izoluje się.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt reakcji osusza się.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a dalsze oczyszczanie produktu następuje na drodze rozpuszczenia na gorąco w acetonie lub mieszaninie octanu etylu i etanolu w stosunku objętościowym 1:1, dekantacji roztworu znad zanieczyszczeń, a następnie jego schłodzeniu, odsączeniu produktu, jego przemyciu octanem etylu i wysuszeniu.
5. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że oczyszczanie polega na odsączeniu pozostałości nieorganicznych, następnie schłodzeniu mieszaniny do temperatury od -20 do -4°C, odfiltrowaniu produktu i jego wysuszeniu.
6. Zastosowanie bisamoniowych soli czwartorzędowych opisanych w zastrz. 1 jako środków ochrony roślin, korzystnie w postaci roztworu w wodzie destylowanej w ilości odpowiadającym 400 g substancji aktywnej na 200 dm³ cieczy użytkowej w przeliczeniu na 1 ha.

Rysunki



wzór 1



wzór 2