

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238501**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423849**

(22) Data zgłoszenia: **12.12.2017**

(51) Int.Cl.

C07D 487/18 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

(54)

Czwartorzędowe sole amoniowe o czynności herbicydowej

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.06.2019 BUP 13/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.08.2021 WUP 22/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DAMIAN KACZMAREK, Izabelin, PL
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
KAMIL STRUŻYNA, Włocławek, PL
KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL
TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL
MARIUSZ KOT, Poznań, PL
MICHAŁ NIEMCZAK, Inowrocław, PL
ADAM NAWROCKI, Poznań, PL
RADOSŁAW OLSZEWSKI, Poznań, PLz**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jadwiga Sitkowska

PL 238501 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są czwartorzędowe sole amoniowe zawierające anion herbicydu z grupy fenoksykwasów oraz kation 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanowy, będące cieczami jonowymi i mające zastosowanie jako środki o działaniu herbicydowym. Wynalazek dotyczy także sposobu ich wytwarzania, zawierającej je kompozycji herbicydowej oraz ich zastosowania w sposobie zwalczania chwastów.

Ciecze jonowe składają się z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. Ładunek dodatni w kationie najczęściej zlokalizowany jest na atomach azotu, fosforu lub siarki. Z kolei w przypadku anionu organicznego ładunek ujemny może znajdować się na atomie tlenu lub azotu. Najlepiej zbadane ciecze jonowe zawierają kationy: amoniowy, imidazoliowy, pirydyniowy, fosfoniowy, piperydyniowy, morfoliniowy lub sulfoniowy. Możliwe jest również otrzymanie soli piryliowej, reprezentującej nową grupę cieczy jonowych, w których ładunek dodatni zlokalizowany jest na atomie tlenu. Charakterystyczną cechą, pozwalającą na umieszczenie takiego związku w grupie cieczy jonowych jest jego temperatura topnienia, która umownie nie może przekroczyć 100°C, to jest temperatury wrzenia wody.

Dzięki znikomej prężności par herbicydowych cieczy jonowych nie istnieje niebezpieczeństwo przedostania herbicydowej cieczy jonowej na sąsiednie pola uprawne, jak dzieje się w przypadku wielu środków chwastobójczych będących estrami. Kolejną zaletą braku lotności herbicydowej cieczy jonowej jest wzrost bezpieczeństwa w trakcie wykonywania zabiegu oprysku.

Herbicydy w postaci cieczy jonowych nie reagują z zawartymi w glebie metalami ciężkimi, jak jest w przypadku konwencjonalnych preparatów. Zastosowanie herbicydowych cieczy jonowych pozwala na zmniejszenie ryzyka przedostania się takich jonów, jak Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} czy Ni^{2+} do produktów spożywczych.

Ciecze jonowe z anionem kwasu (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego MCPA wykazują większą aktywność biologiczną niż fenoksykwasy w postaci soli sodowych lub potasowych. Dodatkowo, dzięki zmniejszaniu kąta zwilżania ułatwiony jest kontakt roztworu cieczy jonowej z rośliną. W przypadku herbicydowych cieczy jonowych z anionem kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego 2,4-D ich skuteczność w zwalczaniu chwastów jest porównywalna do formy estrowej. Ruchliwość w glebie, jak i w wodach gruntowych cieczy jonowych z anionem 2,4-D może być kontrolowana poprzez dobór odpowiedniego kationu, który decyduje o hydrofobowości całej cząsteczki.

Zatem herbicydy w postaci cieczy jonowych są bardzo pożądane.

Herbicydowe ciecze jonowe posiadające jon herbicydowy z grupy fenoksykwasów o działaniu herbicydowym są opisane w literaturze. Herbicydowe ciecze jonowe zawierające anion fenoksykwasów o działaniu herbicydowym MCPA (kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy), MCPP (kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy) i 2,4-D (kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy) oraz kation imidazoliowy, pirydyniowy, piperydyniowy, morfoliniowy, czwartorzędowy amoniowy z długim łańcuchem alkilowym, na przykład tallow alkil, lub czwartorzędowy fosfoniowy opisane są w artykule J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk; Ionic liquids with herbicidal anions *Tetrahedron* **67**, 4838–4844 (2011).

Ciecze jonowe o działaniu herbicydowym zawierające anion MCPA oraz różne czwartorzędowe kationy pochodzące z azotowych heterocyklicznych związków lub czwartorzędowe kationy amoniowe są ujawnione w WO2008/140338.

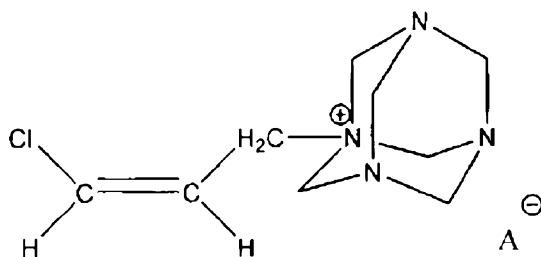
Ciecze jonowe o działaniu herbicydowym zawierające anion MCPA lub 2,4-D oraz długołańcuchowy czwartorzędowy kation amoniowy z łańcuchem alkilowym soja, oleil lub tallow ujawniono w EP 2880978A1.

Ciecze jonowe o działaniu herbicydowym zawierające anion MCPA lub 2,4-D oraz czwartorzędowy kation typu betainowego ujawniano w EP3092898A1.

Istnieje nadal potrzeba poszukiwania nowych cieczy jonowych o działaniu herbicydowym, które można otrzymać jako stabilne i termicznie trwałe związki.

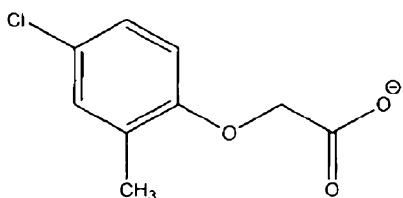
Szczególnie pożądane są przy tym te ciecze jonowe, które wykazują wysoką aktywność, można je otrzymać w prosty sposób z szeroko dostępnych i tanich surowców, i sposób ich otrzymywania zapewniałby wysoką wydajność oraz czystość wytwarzanego produktu.

Przedmiotem wynalazku jest czwartorzędowy związek amoniowy o wzorze ogólnym (I)

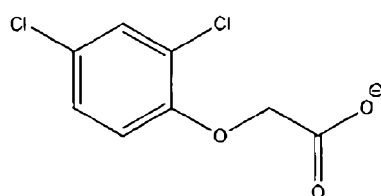


(I)

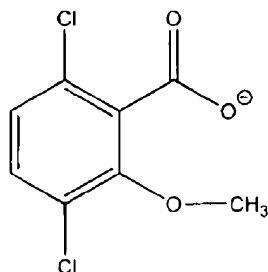
gdzie A jest wybrany z grupy składającej się z reszt kwasowych kwasów 4-chloro-2-metylofenoksy-octowego o wzorze (II), 2,4-dichlorofenoksyoctowego o wzorze (III), 3,6-dichloro-2-metoksybenzo-esowego o wzorze (IV), 4-chloro-2-metylo-fenoksypropionowego o wzorze (V) i 3,6-dichloropirydyno-2-karboksylowego o wzorze (VI)



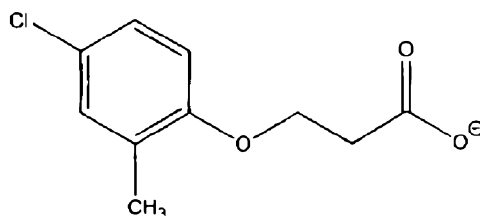
(II)



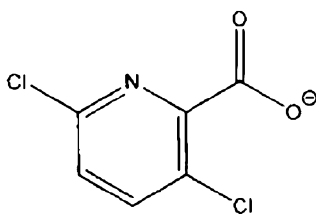
(III)



(IV)



(V)



(VI).

Związkami według wynalazku o wzorze (I) są:

- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu (sól herbicydu MCPA – anion o wzorze (II))
- 2,4-dichlorofenoksyoctan 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu (sól herbicydu 2,4-D – anion o wzorze (III)),
- 3,6-dichloro-2-metoksybenzo-esesan 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu (sól herbicydu dicamba – anion o wzorze (IV)),

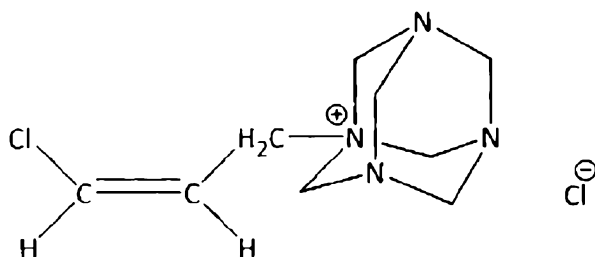
- 4-chloro-2-metylofenoksypropionian 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu (sól herbicydu MCPP – anion o wzorze **(V)**)
- 3,6-dichloropirydino-2-karboksylan 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu (sól herbicydu chlopyralid – anion o wzorze **(VI)**).

Łącząc kation pochodzący od znanego i dostępnego w handlu związku azoniaadamantanowego, posiadającego właściwości bakteriobójcze i będącego związkiem nietoksycznym, stosowanego jako konserwant w produktach kosmetycznych i pielęgnacyjnych takich jak produkty do pielęgnacji niemowląt, pielęgnacji włosów, lotiony, pudry i kremy, oraz aniony herbicydów chwastobójczych, otrzymano nowe ciecze jonowe o kombinacji tych właściwości. Okazało się, że w wyniku połączenia można otrzymać stabilny i trwały termicznie produkt, wykazujący właściwości cieczy jonowej. Każdy anion użyty do syntezy posiada inne właściwości chwastobójcze i działa specyficznie na różne rodzaje chwastów. Nowo zsyntezowane ciecze jonowe wykazują aktywność herbicydową oraz mogą mieć aktywność bakteriobójczą i przeciwwirusową. Zaletą związku azoniaadamantanowego jest to, że jako konserwant nie szkodzi ludziom oraz otoczeniu.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące szereg efektów techniczno-ekonomicznych:

- otrzymane sole są stabilnymi związkami – cieczami jonowymi o temperaturze topnienia poniżej 100°C,
- otrzymane ciecze jonowe są dobrze rozpuszczalne w alkoholach, w tym w metanolu i etanolu, oraz w roztworach wodno-alkoholowych,
- syntezy związków przebiegają w łagodnych warunkach z wysoką wydajnością, a produkty charakteryzują się wysoką czystością,
- w syntezie nie powstają żadne szkodliwe substancje – jedynym produktem ubocznym są chlorek sodu lub potasu.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania wyżej określonego związku o wzorze **(I)**, który to sposób polega na tym, że poddaje się reakcji chlorek 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantaniowy o wzorze **(VII)**



(VII)

z solą sodową lub potasową kwasu wybranego, odpowiednio, z grupy składającej się z kwasów 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, 2,4-dichlorofenoksyoctowego, 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowego, 4-chloro-2-metylofenoksypropionowego i 3,6-dichloropirydino-2-karboksylowego, przy równomolowym stosunku chlorku o wzorze **(I)** do soli kwasu, w temperaturze w zakresie od 25 do 35°C.

Reakcję prowadzi się w wodzie lub rozpuszczalniku z grupy alkoholi alifatycznych, zwłaszcza metanolu, etanolu lub izopropanolu. W przypadku prowadzenia reakcji w wodzie produkt reakcji można wyodrębnić przez ochłodzenie mieszaniny i odsączenie produktu ubocznego – chlorku sodu lub chlorku potasu, po czym odparowanie rozpuszczalnika. Surowy produkt można oczyścić przez rozpuszczenie w acetonie, odsączenie osadu reagenta i odparowanie rozpuszczalnika. W przypadku prowadzenia reakcji w alkoholu produkt reakcji można wyodrębnić przez odparowanie rozpuszczalnika, rozpuszczenie osadu w acetonie, odsączenie wytrąconego osadu soli nieorganicznej i odparowanie rozpuszczalnika.

Sole amoniowe o powyższym wzorze ogólnym **(I)** oraz ich szczególne wykonania są cieczami jonowymi.

Zawierające anion fenoksykwasu o działaniu herbicydowym sole amoniowe według wynalazku zachowują czynność herbicydową tego fenoksykwasu, wykazują zatem jako takie czynność herbicydową i w związku z tym mogą znaleźć zastosowanie jako środki chwastobójcze.

Sole amoniowe według wynalazku mogą być stosowane w postaci nierozcieńczonej rozpuszczalnikiem/nośnikiem lub w postaci kompozycji herbicydowej z rozpuszczalnikiem/nośnikiem.

Zatem przedmiotem wynalazku jest także kompozycja herbicydowa, która zawiera herbicyd i nośnik, w której herbicydem jest sól amoniowa określona jak w powyższym wzorze (I) lub którymkolwiek z jego szczególnych wykonania.

Nośnikiem w kompozycji herbicydowej może być roztwór wodno-alkoholowy z niskocząsteczkowym alkoholem alifatycznym, szczególnie metanolem, etanolem lub izopropanolem, korzystnie etanolem. Szczególnie korzystnym nośnikiem jest mieszanina 1:1 wody i etanolu. Stężenie soli amoniowej wynosi co najmniej 0,05% w/v.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie soli amoniowej określonej jak w powyższym wzorze (I) lub którymkolwiek z jego szczególnych wykonania lub kompozycji herbicydowej zawierającej taką sól do zwalczania niepożądanego roślinności poprzez aplikację herbicydowo skutecznej ilości soli amoniowej na wspomnianą niepożądaną roślinność lub miejsce jej występowania.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Sposób otrzymywania (2,4-dichlorofenoksy)octanu 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu:

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4,02 g (0,02 mola) soli 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu rozpuszczonego w 15 cm³ wody destylowanej. Po czym dodano 5,02 g (0,02 mola) chlorku 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azaadamantowego rozpuszczonego w 15 cm³ wody destylowanej. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C. Następnie mieszaninę ochłodzono do temperatury -20°C, po czym odsączono wytrącony osad chlorku sodu, a wodę odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Surowy produkt rozpuszczono w acetonie, oddzielono wytrącony osad z nadmiaru reagenta, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 92%.

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

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 3,43 (m, 6H); 3,91 (m, 2H); 4,31 (m, 6H); 5,05 (s, 2H); 5,88 (m, 1H); 6,11 (m, 1H); 7,12 (m, 1H); 7,29 (m, 1H); 7,45 (m, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 53,4; 79,5; 77,5; 87,0; 117,1; 120,6; 121,5; 126,6; 128,0; 129,0; 131,4; 152,7; 180,5.

Analiza elementarna CHN dla C₁₇H₂₁Cl₃N₄O₃ (Mmol = 435,73 g/mol): wartości obliczone (%): C = 46,86; H = 4,86; N = 12,86; wartości zmierzone (%): C = 46,60; H = 4,59; N = 12,52.

Przykład 2

Sposób otrzymywania (4-chloro-2-metylofenoksy)octanu 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu:

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,58 g (0,01 mola) soli potasowej kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego rozpuszczonej w 30 cm³ izopropanolu. Do soli potasowej dodano 2,51 g (0,01 mola) chlorku 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azaadamantowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 30°C przez 24 godziny, po czym odparowano rozpuszczalnik. Następnie otrzymaną mieszaninę rozpuszczono w acetonie i za pomocą sączenia próżniowego oddzielono wydzielony osad chlorku potasu. Po czym rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt suszono za pomocą suszarki próżniowej w temperaturze 40°C. Otrzymano produkt w postaci cieczy o wysokiej lepkości z wydajnością 95%.

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

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 2,15 (s, 3H); 3,43 (m, 6H); 3,91 (m, 2H); 4,31 (m, 6H); 5,05 (s, 2H); 5,88 (m, 1H); 6,11 (m, 1H); 6,85 (m, 1H); 7,29 (m, 1H); 7,34 (m, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 14,9; 53,4; 78,3; 79,5; 87,0; 111,8; 120,6; 125,9; 126,5; 126,6; 127,9; 129,8; 156,7; 180,5.

Analiza elementarna CHN dla $C_{18}H_{24}Cl_2N_4O_3$ (Mmol = 415,32 g/mol): wartości obliczone (%): C = 52,06; H = 5,82; N = 13,49; wartości zmierzone (%): C = 52,39; H = 5,44; N = 13,82.

Przykład 3

Sposób otrzymywania (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesu 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu:

5,02 g (0,02 mola) chlorku 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu rozpuszczonego w 20 cm³ metanolu umieszczono w kolbie zaopatrzoną w mieszadło magnetyczne. Następnie do kolby dodano stechiometryczną ilość (0,02 mola) 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesu sodu rozpuszczonego w 20 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono przez 25 minut w temperaturze 25°C, po czym odparowano metanol. Następnie rozpuszczono go w acetonie, odsączono wytrącony osad soli nieorganicznej, a rozpuszczalnik odparowano. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Wydajność przeprowadzonej reakcji wynosi 96%, a produkt był cieczą o wysokiej lepkości.

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

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 3,83 (s, 3H); 3,43 (m, 6H); 3,91 (m, 2H); 4,31 (m, 6H); 5,88 (m, 1H); 6,11 (m, 1H); 7,23 (m, 1H); 7,64 (m, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 53,4; 61,3; 79,5; 87,0; 120,6; 124,1; 124,2; 125,3; 126,6; 133,7; 137,0; 157,8; 177,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{17}H_{21}Cl_3N_4O_3$ (Mmol = 435,73 g/mol): wartości obliczone (%): C = 46,86; H = 4,86; N = 12,86; wartości zmierzone (%): C = 46,59; H = 4,99; N = 12,59.

Przykład 4

Sposób otrzymywania (4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu:

W kolbie zaopatrzoną w mieszadło magnetyczne umieszczono 5,02 g (0,02 mola) chlorku 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu i rozpuszczono w 15 cm³ metanolu. Następnie do kolby dodano stechiometryczną ilość (0,02 mola) 4-chloro-2-metylofenoksypropionianu potasu rozpuszczonego w 15 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono przez 25 minut w temperaturze 25°C, po czym odparowano rozpuszczalnik. Następnie otrzymaną mieszaninę rozpuszczono w acetonie i za pomocą sączenia próżniowego oddzielono wydzielony osad chlorku potasu. Produkt suszono za pomocą suszarki próżniowej w temperaturze 40°C. Otrzymano produkt w postaci cieczy o wysokiej lepkości z wydajnością 97%.

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

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 1,48 (m, 3H); 2,15 (s, 3H); 3,43 (m, 6H); 3,91 (m, 2H); 4,31 (m, 6H); 4,66 (m, 1H); 5,88 (m, 1H); 6,11 (m, 1H); 6,85 (m, 1H); 7,29 (m, 1H); 7,34 (m, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 14,9; 16,8; 53,4; 79,5; 87,0; 87,4; 111,9; 120,6; 125,8; 126,0; 126,6; 127,5; 129,4; 153,5; 176,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{19}H_{26}Cl_2N_4O_3$ (Mmol = 429,33 g/mol): wartości obliczone (%): C = 53,15; H = 6,10; N = 13,05; wartości zmierzone (%): C = 53,55; H = 6,50; N = 13,40.

Przykład 5

Sposób otrzymywania 3,6-dichloropirydino-2-karboksylanu 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu:

10,04 g (0,04 mola) chlorku 1-(*cis*-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanu rozpuszczonego w 30 cm³ izopropanolu, następnie do kolby dodano stechiometryczną ilość (0,04 mola) 3,6-dichloropirydino-2-karboksylanu sodu rozpuszczonego w 30 cm³ izopropanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 20 minut, po czym izopropanol odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Otrzymany związek rozpuszczono w acetonie oraz odsączono wytrącony osad nieorganiczny, po czym aceton odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Otrzymano produkt w postaci cieczy z wydajnością 95%.

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

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 1,48 (m, 3H); 2,15 (s, 3H); 3,43 (m, 6H); 3,91 (m, 2H); 4,31 (m, 6H); 5,88 (m, 1H); 6,11 (m, 1H); 7,99 (m, 1H); 8,63 (m, 1H);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 53,4; 79,5; 87,0; 120,6; 126,6; 128,0; 129,1; 139,3; 147,4; 153,6; 171,0.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_3$ (Mmol = 406,69 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,30; H = 4,46; N = 17,22; wartości zmierzone (%): C = 44,65; H = 4,69; N = 17,62.

Przykład 6

Zastosowanie związków według wynalazku

Badania aktywności biologicznej syntezowanych cieczy jonowych z anionem herbicydowym zostały przeprowadzone w Instytucie Ochrony Roślin w Poznaniu. Do badań wybrano dwie rośliny testowe: rzepak ozimy (*Brassica napus*) oraz chaber bławatek (*Centaurea cyanus*). Nasiona tych roślin wysiano do doniczek wypełnionych glebą. Po wytworzeniu liścieni rośliny przerwano do 5 w doniczkę. W fazie czterech liści wykonano zabieg za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz Tee Jet 110/02, przemieszczający się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Rozpylacz znajdował się w odległości 40 cm od wierzchołków roślin, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa. Wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³. Związki rozpuszczano w mieszaninie wody i etanolu o stosunku objętościowym 1:1 w dawce odpowiadającej 400 g MCPA i 2,4-D lub 200 g dikamby w przeliczeniu na 1 ha. Środkami porównawczymi były komercyjne herbicydy: Chwastox Extra 300 SL zawierający 300 g kwasu MCPA w formie soli sodowo-potasowych w 1 dm³ preparatu, Aminopielik Standard 600 SL będący roztworem 600 g soli dimetyloamoniowej 2,4-D w 1 dm³ środka oraz Oceal 700 SG zawierający 700 g dikamby w 1 dm³ preparatu.

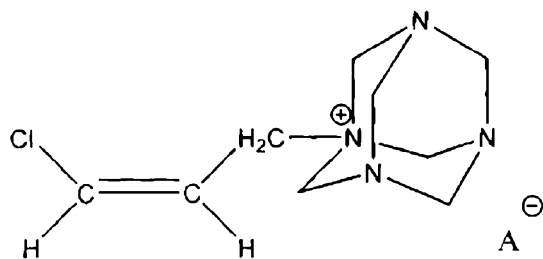
Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (± 2) i wilgotności powietrza 60%. Po upływie dwóch tygodni rośliny ścięto tuż nad glebą i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie wykonano w czterech powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny nietraktowane herbicydem). Wyniki przedstawiono poniżej w Tabeli 1.

Nr obiektu	Schemat doświadczenia	Chaber bławatek	Rzepak ozimy
	Nazwa środka*	Redukcja (%)	Redukcja (%)
1	[ADAM][MCPA]	76,22	67,23
2	[ADAM][2,4-D]	91,06	72,56
3	[ADAM][Dicamba]	64,74	0,00
4	[ADAM]MCPA	47,63	60,01
5	[ADAM][Chlop]	93,40	0,00
6	Chwastox Extra 300 SL	85,64	36,03
7	Aminopielik Standard 600 SL	78,91	40,93
8	Dikamba 700 SG	66,23	1,76
9	Cliophar 300 SL	91,61	0,08

*ADAM oznacza kation 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantowy

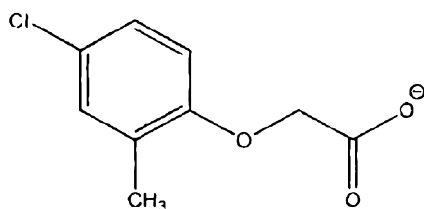
Zastrzeżenia patentowe

1. Związek o wzorze ogólnym (I)

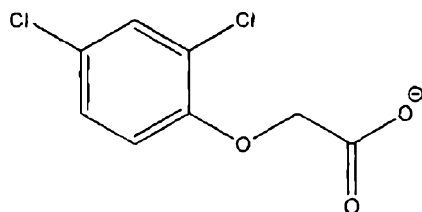


(I)

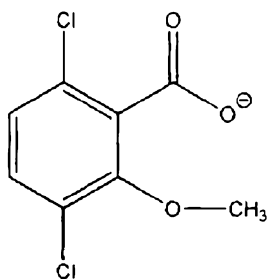
gdzie A jest wybrany z grupy składającej się z reszt kwasowych kwasów 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego o wzorze (II), 2,4-dichlorofenoksyoctowego o wzorze (III), 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego o wzorze (IV), 4-chloro-2-metylofenoksypropionowego o wzorze (V) i 3,6-dichloropirydino-2-karboksylowego o wzorze (VI)



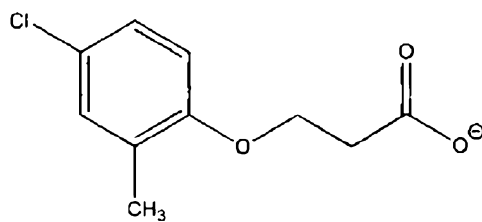
(II)



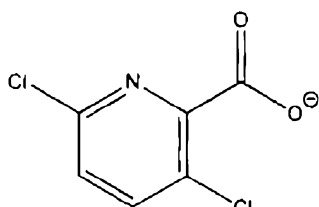
(III)



(IV)

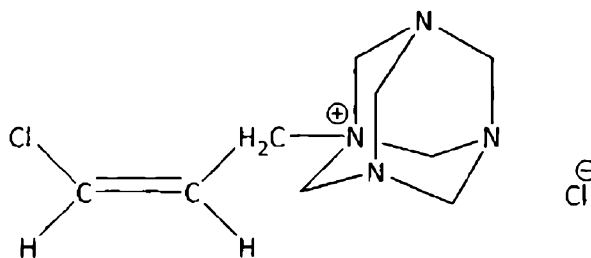


(V)



(VI).

2. Sposób otrzymywania soli amoniowych o wzorze ogólnym (I) określonym w zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji chlorek 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantaniowy o wzorze (VII)



(VII)

- z solą sodową lub potasową kwasu wybranego, odpowiednio, z grupy składającej się z kwasów 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, 2,4-dichloro-fenoksyoctowego, 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego, 4-chloro-2-metylofenoksypropionowego i 3,6-dichloropirydino-2-karboksylowego, przy równomolowym stosunku molowym chlorku o wzorze (I) do soli kwasu, w temperaturze w zakresie od 25 do 35°C.
3. Kompozycja herbicydowa, która zawiera herbicyd i nośnik, **znamienna tym**, że herbicydem jest sól amoniowa o wzorze (I) określona jak w zastrz. 1.
4. Zastosowanie soli amoniowej o wzorze (I) określonej jak w zastrz. 1 lub kompozycji określonej jak w zastrz. 3 do zwalczania niepożądanego roślinności przez aplikację herbicydowo skutecznej ilości soli amoniowej na wspomnianą niepożądaną roślinność lub miejsce jej występowania.
5. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sól amoniową o wzorze (I) stosuje się w postaci nierozcieńczonej rozpuszczalnikiem.
6. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sól amoniową o wzorze (I) stosuje się w postaci roztworu wodno-alkoholowego.