

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **230984**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417964**

(51) Int.Cl.
C07C 381/12 (2006.01)
C07C 59/64 (2006.01)
A01N 31/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2016**

(54) **Nowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki ochrony roślin**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.01.2018 BUP 02/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2019 WUP 01/19

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN - PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
ANNA TURGUŁA, Poznań, PL
KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL
TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 230984 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki ochrony roślin.

Największym, najczęściej spotykanym oraz najbardziej kosztownym problemem w przemyśle rolnym jest występowanie w uprawach roślin niepożądanych, które w bezpośredni sposób przyczyniają się do zmniejszenia wydajności i jakości plonów, zwiększenia kosztów irygacji oraz zbierania i oczyszczania produktów rolnych z nasion oraz wegetatywnych części chwastów. Dodatkowo chwasty są odpowiedzialne za produkcję toksycznych lub drażniących substancji, które mogą powodować problemy zdrowotne ludzi i zwierząt.

W celu wyeliminowania lub znacznego zminimalizowania negatywnego wpływu chwastów stosuje się szereg działań, wśród których najpopularniejszym i najbardziej skutecznym jest stosowanie herbicydów – związków należących do grupy pestycydów, służących do selektywnego bądź nieselektywnego zwalczania chwastów. Herbicydowe środki ochrony roślin są liczną grupą związków, do których należą m.in. kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (DIKAMBA) oraz kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP). Powyższe związki zalicza się do tak zwanych regulatorów wzrostu tj. herbicydów imitujących działanie naturalnej auksyny jaką jest kwas indoliloctowy.

Stosowanie środków ochrony roślin mimo wielu nieocenionych zalet, niesie ze sobą również pewne ryzyko. Największe obawy budzi toksyczność stosowanych preparatów oraz ich wpływ na środowisko naturalne. Innym lecz nie mniej istotnym zagrożeniem jest brak przestrzegania odpowiednich dawek oraz nadmierne stosowanie preparatów zawierających takie same substancje aktywne, co może spowodować uodpornienie chwastu na działanie danego herbicydu. Ponadto może wystąpić zjawisko kompensacji chwastów, które polega na nagromadzeniu się populacji chwastów niewrażliwych na działanie zastosowanego herbicydu.

Zmniejszenie ryzyka związanego z uodpornianiem się chwastów na działanie preparatów chwastobójczych wiąże się z koniecznością stosowania rotacji herbicydów, zawierających substancje czynne o różnych mechanizmach działania.

Jedną z możliwych modyfikacji struktury dostępnych substancji czynnych w kierunku podniesienia ich skuteczności działania oraz minimalizowania negatywnego oddziaływania na zdrowie ludzi, zwierząt i środowisko naturalne poprzez zmniejszenie lotności środka, jest przeprowadzenie ich w postaci soli organicznej. W zależności od doboru kationu można wyróżnić działanie mające na celu poprawę właściwości związku wyjściowego poprzez zmianę parametrów fizykochemicznych lub synergistyczne działanie kationu w stosunku do aktywnie biologicznego anionu. Doniesienia literaturowo-patentowe ostatnich lat są bogate w przykłady ilustrujące pozytywny wpływ zastosowania w strukturze substancji chwastobójczej czwartorzędowych soli amoniowych, fosfoniowych, a także trzeciorzędowych soli sulfoniowych, co zostało przedstawione w: J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, T. *Tetrahedron* 2011, **67**, 4838–4844; J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2013, **69**, 4665–4669; E. J. Gaughan, J. B. Heather, A. Milhailovski, EP 0 369 076 A1, 1990. Otrzymane w ten sposób sole charakteryzują się większą wydajnością zwalczania chwastów, przy zastosowaniu mniejszych dawek substancji aktywnej od swoich herbicydowych odpowiedników w formie kwaśnej, soli sodowej lub potasowej, a także w formie estrowej.

Jako nowe związki z grupy trzeciorzędowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym i anionem herbicydowym, o wzorze ogólnym 1 można wymienić:

- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfoniowy,
- 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan trimetylosulfoniowy,
- 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionian trimetylosulfoniowy,
- 2,4-dichlorofenoksyoctan trimetylosulfoniowy.

Istotą wynalazku są nowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5, a sposób ich otrzymywania polega na tym, że trzeciorzędowy bromek trimetylosulfoniowy o wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji z wodnym albo alkoholowym, korzystnie metanolowym roztworem soli potasowej kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propio-

nowego w stosunku molowym soli trimetylosulfoniowej do soli kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego równym 1:1, którą prowadzi się w środowisku wodnym albo alkoholowym, korzystnie w metanolowym, w temperaturze 20°C–60°C, korzystnie w 40°C, w czasie 10–60 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie pozostałość rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w mieszaninie metanol-aceton w stosunku 2:5 (v/v), po czym oddziela się powstały osad, odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–70°C, korzystnie 60°C.

Drugi sposób otrzymywania polega na tym, że wodorotlenek trimetylosulfoniowy poddaje się reakcji zobojętniania w stosunku molowym 1:1 roztworem kwasu będącym źródłem anionu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowego, którą prowadzi się w polarnym, protycznym rozpuszczalniku korzystnie w metanolu albo wodzie w temperaturze 20°C, w czasie 30–60 minut, korzystnie przez 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, następnie pozostałość rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w mieszaninie aceton-metanol, w stosunku 10:1 (v/v), po czym oddziela się powstały osad, odparowuje rozpuszczalnik i pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–70°C, korzystnie 70°C.

Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 jako środki ochrony roślin.

Korzystnym jest, gdy sole organiczne stosuje się w postaci czystej albo w postaci roztworów wodnych, albo roztworów alkoholowych, albo roztworów wodno-alkoholowych.

Korzystnym jest również, gdy stężenie roztworów wynosi od 0,1% do 50%.

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

- syntezowano nowe trzeciorzędowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoniowym i anionem herbicydowym,
- opracowana metoda syntezy umożliwia prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach temperaturowych,
- otrzymane związki cechują się łatwością izolacji z mieszaniny poreakcyjnej,
- podczas reakcji nie powstają substancje toksyczne,
- otrzymane sole są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych m.in. w wodzie, metanolu oraz dimetylosulfotlenku,
- uzyskano wysokie wydajności przeprowadzonych syntez,
- otrzymane związki chemiczne są stabilne termicznie,
- otrzymane sole wykazują aktywność herbicydową,
- otrzymane sole posiadają niską prężność par, dzięki czemu stanowią mniejsze zagrożenie dla środowiska naturalnego,
- syntezowane sole są nowymi jednofunkcyjnymi, sulfoniowymi herbicydowymi solami organicznymi,
- otrzymane związki mają zastosowanie jako nowe środki ochrony roślin.

Sposób wytwarzania trzeciorzędowych soli herbicydowych z kationem sulfoniowym opisują poniższe przykłady:

Metoda I

Przykład 1

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu trimetylosulfoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 1,57 g (0,01 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Wytracony osad bromku potasu oddzielono przez filtrację próżniową, a przesącz zawierający wodorotlenek trimetylosulfoniowy zobojętniono dodając porcjami 2,00 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 1 godzinę. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego ciała stałego

dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 10:1 (v/v) i oddzielono nierozpuszczony osad. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 99%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,15 (s, 3H); 2,93 (s, 9H); 4,15 (s, 2H); 6,68 (d, $J = 8,58$ Hz, 1H); 7,08 (dd, $J_{1,2} = 2,56$ Hz, $J_{1,3} = 8,58$ Hz, 1H); 7,13 (d, $J = 2,26$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,06; 25,99 [3]; 68,46; 112,95; 122,47; 125,89; 127,77; 129,36; 156,21; 170,22.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$ (276,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 52,07; H = 6,19; S = 11,59; wartości zmierzone C = 52,37; H = 6,29; S = 11,75. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 2

Sposób otrzymywania 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu trimetylosulfoniowego

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 1,57 g (0,01 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 20 ml wody. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml wody. Reakcję prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę zawierającą wodorotlenek trimetylosulfoniowy zobojętniono dodając porcjami 2,14 g (0,01 mola) kwasu 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego w 30 ml wody, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze przy użyciu pH-metru. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 30 minut. Rozpuszczalnik odpędzono za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego ciała stałego dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:2 (v/v) i oddzielono nierozpuszczony osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 91%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 1,37 (d, $J = 6,71$ Hz, 3H); 2,13 (s, 3H); 2,94 (s, 9H); 4,16 (q, $J = 6,71$ Hz, 1H); 6,67 (d, $J = 8,65$ Hz, 1H); 7,07 (dd, $J_{1,2} = 2,68$ Hz, $J_{1,3} = 8,65$ Hz, 1H); 7,11 (d, $J = 2,53$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,03; 19,32; 25,89 [3]; 76,13; 113,33; 122,11; 125,80; 127,62; 129,24; 156,08; 173,02.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClO}_3\text{S}$ (290,81 g/mol): wartości obliczone (%): C = 53,69; H = 6,59; S = 11,03; wartości zmierzone C = 53,93; H = 6,71; S = 11,28. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

Sposób otrzymywania 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu trimetylosulfoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 3,14 g (0,02 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 50 ml metanolu. Następnie dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 40 ml metanolu. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad bromku potasu oddzielono przez filtrację próżniową, a przesącz zawierający wodorotlenek trimetylosulfoniowy zobojętniono dodając porcjami 4,42 g (0,02 mola) kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 1 godzinę. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego ciała stałego dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 10:1 (v/v) i oddzielono nierozpuszczony osad. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 40°C. Otrzymano produkt z wydajnością 96%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,94 (s, 9H); 3,79 (s, 3H); 7,09 (d, $J = 8,44$ Hz, 1H); 7,15 (d, $J = 8,58$ Hz, 1H);

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 25,99 [3]; 60,98; 125,05; 125,26; 126,44; 127,42; 114,20; 151,06; 165,43.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$ (297,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,45; H = 4,75; S = 10,79; wartości zmierzone C = 44,62; H = 4,83; S = 10,90. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 4

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu trimetylosulfoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 3,14 g (0,02 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 50 ml metanolu. Następnie dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 40 ml metanolu. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad bromku potasu oddzielono przez filtrację próżniową, a przesącz zawierający wodorotlenek trimetylosulfoniowy zobojętniono dodając porcjami 4,42 g (0,02 mola) kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 40 minut. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego ciała stałego dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 3:1 (v/v) i oddzielono nierozpuszczony osad. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 60°C. Otrzymano produkt z wydajnością 94%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,96 (s, 9H); 4,20 (s, 2H); 6,82 (d, $J = 9,01$ Hz, 1H); 7,27 (dd, $J_{1,2} = 2,56$ Hz, $J_{1,3} = 8,87$ Hz, 1H); 7,45 (d, $J = 2,56$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 26,05 [3]; 68,76; 115,10; 121,64; 122,91; 127,56; 128,68; 153,76; 168,96.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$ (297,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,45; H = 4,75; S = 10,79 wartości zmierzone C = 44,69; H = 4,82; S = 10,93. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Metoda II

Przykład 1

Sposób otrzymywania 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu trimetylosulfoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 3,14 g (0,02 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Następnie do kolby dodano 5,18 g (0,02 mola) 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu potasu w 40 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 10 minut. Metanol odpędzono za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Do uzyskanego osadu dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:2 (v/v) i oddzielono nierozpuszczalny osad bromku potasu. Rozpuszczalnik odpędzono za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej otrzymując produkt w postaci ciała stałego, który suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 92%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,97 (s, 9H); 3,81 (s, 3H); 7,06 (d, $J = 8,43$ Hz, 1H); 7,18 (d, $J = 8,58$ Hz, 1H);

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 25,99 [3]; 60,97; 125,05; 125,24; 126,44; 127,41; 114,15; 151,06; 165,43.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$ (297,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,45; H = 4,75; S = 10,79 wartości zmierzone C = 44,68; H = 4,88; S = 10,94. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 2

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu trimetylosulfoniowego

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 3,14 g (0,02 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 20 ml wody. Następnie do kolby dodano 5,18 g (0,02 mola) 2,4-dichlorofenoksyoctanu potasu rozpuszczonego w 20 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do uzyskanego osadu dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:2 (v/v) i oddzielono nierozpuszczalny osad bromku potasu. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 60°C. Otrzymano produkt z wydajnością 90%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,94 (s, 9H); 4,22 (s, 2H); 6,85 (d, $J = 9,03$ Hz, 1H); 7,27 (dd, $J_{1,2} = 2,56$ Hz, $J_{1,3} = 8,88$ Hz, 1H); 7,47 (d, $J = 2,56$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 26,00 [3]; 68,69; 115,03; 121,60; 122,91; 127,50; 128,68; 153,76; 168,89.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$ (297,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,45; H = 4,75; S = 10,79 wartości zmierzone C = 44,68; H = 4,87; S = 10,91. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

Sposób otrzymywania 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu trimetylosulfoniowego

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 1,57 g (0,01 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 15 ml wody. Następnie do kolby dodano 2,53 g (0,01 mola) 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu potasu rozpuszczonego w 10 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze 40°C przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do uzyskanego osadu dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:2 (v/v) i oddzielono nierozpuszczalny osad bromku potasu. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 60°C. Otrzymano produkt z wydajnością 91%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 1,35 (d, $J = 6,71$ Hz, 3H); 2,16 (s, 3H); 2,90 (s, 9H); 4,11 (q, $J = 6,71$ Hz, 1H); 6,61 (d, $J = 8,65$ Hz, 1H); 7,05 (dd, $J_{1,2} = 2,68$ Hz, $J_{1,3} = 8,65$ Hz, 1H); 7,13 (d, $J = 2,53$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,10; 19,31; 25,79 [3]; 76,09; 113,34; 122,12; 125,86; 127,62; 129,27; 156,06; 173,00.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClO}_3\text{S}$ (290,81 g/mol): wartości obliczone (%): C = 53,69; H = 6,59; S = 11,03 wartości zmierzone C = 53,91; H = 6,72; S = 11,21. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 4

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu trimetylosulfoniowego

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4,71 g (0,03 mola) bromku trimetylosulfoniowego rozpuszczonego w 50 ml wody. Następnie do kolby dodano 7,16 g (0,03 mola) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu rozpuszczonego w 60 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze 40°C przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do uzyskanego osadu dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:2 (v/v) i oddzielono nierozpuszczalny osad bromku potasu. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 40°C. Otrzymano produkt z wydajnością 95%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,13 (s, 3H); 2,98 (s, 9H); 4,11 (s, 2H); 6,66 (d, $J = 8,58$ Hz, 1H); 7,10 (dd, $J_{1,2} = 2,56$ Hz, $J_{1,3} = 8,59$ Hz, 1H); 7,15 (d, $J = 2,28$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,06; 25,97 [3]; 68,46; 112,96; 122,41; 125,85; 127,77; 129,41; 156,26; 170,28.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$ (276,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 52,07; H = 6,19; S = 11,59; wartości zmierzone C = 52,32; H = 6,25; S = 11,68. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykładowe zastosowanie

Oznaczenie aktywności biologicznej wobec chwastów

Sól organiczną zawierającą trzeciorzędowy atom siarki rozpuszczono w wodzie w ilości odpowiadającej 400 g MCPA w przeliczeniu na 1 ha. Jako środek porównawczy zastosowano komercyjny herbicyd zawierający MCPA w postaci soli dimetyloamoniowej (300 g w 1 litrze preparatu).

Nasiona chwastów wysiano do doniczek napełnionych glebą na głębokość równą 1 cm i umieszczono w szklarni w celu zapewnienia optymalnych warunków dla wzrostu roślin (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność powietrza 60%). Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Zabieg wykonano w fazie 4 liści roślin (BBCH 14) za pomocą opryskiwacza kabinyowego wyposażonego w rozpylacze TeeJet 110/02. Opryskiwacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością 3,7 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³.

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni. Po upływie 2 tygodni wykonano ocenę skuteczności działania badanych związków. Ich aktywność przedstawiono w skali procentowej, gdzie 0% oznacza brak działania środka, a 100% całkowite zniszczenie roślin. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie zrandomizowanym. Aktywność herbicydową przykładowej trzeciorzędowej soli sulfoniowej z anionem MCPA przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Obiekt	Skuteczność [%]	
	Chaber bławatek	Komosa biała
4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfonowy	90	95
Chwastox Extra 300 SL	90	90

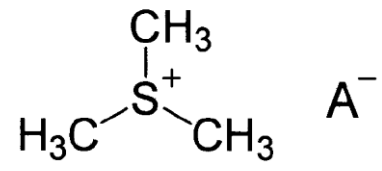
Badana sól wykazała wysoką skuteczność działania wobec chwastów. 4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfoniowy zadziałał na poziomie komercyjnego herbicydu wobec roślin chabra bławatka. W stosunku do komosy białej sól organiczna wykazała wyższą aktywność chwastobójczą w odniesieniu do preparatu porównawczego.

Zastrzeżenia patentowe

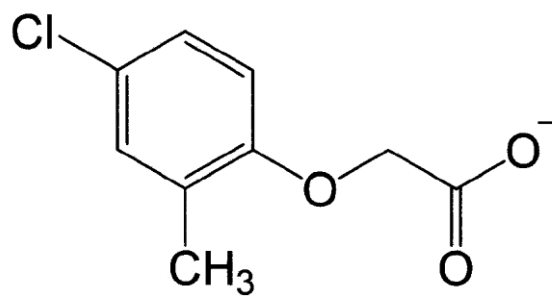
1. Nowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5.
2. Sposób otrzymywania soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5, określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że trzeciorzędowy bromek trimetylosulfoniowy o wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji z wodnym albo alkoholowym, korzystnie metanolowym roztworem soli potasowej kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego w stosunku molowym soli trimetylosulfoniowej do soli kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego równym 1:1, którą prowadzi się w środowisku wodnym albo alkoholowym, korzystnie w metanolowym, w temperaturze 20°C–60°C, korzystnie w 40°C, w czasie 10–60 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie pozostałość rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w mieszaninie metanol-aceton w stosunku 2:5 (v/v), po czym oddziela się powstały osad, odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–70°C, korzystnie 60°C.
3. Sposób otrzymywania soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5, określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że wodorotlenek trimetylosulfoniowy poddaje się reakcji zobojętniania w stosunku molowym 1:1 roztworem kwasu będącym źródłem anionu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowego, którą prowadzi się w polarnym, protycznym rozpuszczalniku korzystnie w metanolu albo wodzie w temperaturze 20°C, w czasie w czasie 30–60 minut, korzystnie przez 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, następnie pozostałość rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w mieszaninie aceton-metanol, w stosunku 10:1 (v/v), po czym oddziela się powstały osad, odparowuje rozpuszczalnik i pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–70°C, korzystnie 70°C.

4. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 określonych zastrzeżeniem 1, jako środki ochrony roślin.
5. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamienne tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci czystej.
6. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamienne tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci roztworów wodnych.
7. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamienne tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci roztworów alkoholowych.
8. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamienne tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci roztworów wodno-alkoholowych.
9. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 2 albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 3 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 4 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 5 według zastrz. 6, 7 i 8, **znamienne tym**, że stężenie roztworów wynosi od 0,1% do 50%.

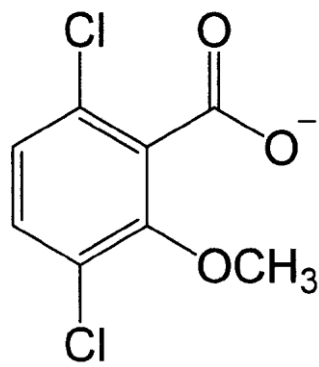
Rysunki



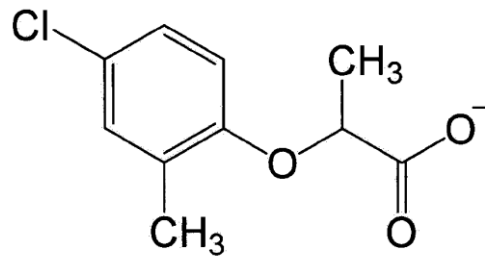
Wzór 1



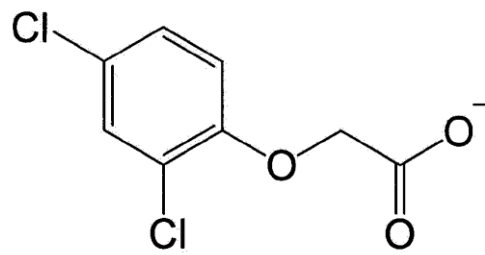
Wzór 2



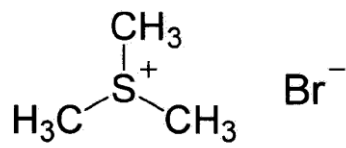
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6