

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **230985**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417965**

(51) Int.Cl.
C07C 381/14 (2006.01)
C07C 59/64 (2006.01)
A01N 41/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2016**

(54) **Nowe trzeciorzędowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoksoniowym,
sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy**

(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 230985 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe trzeciorzędowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoksoniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.

Herbologia jest nauką, która skupia się na chwastach oraz metodach ich zwalczania. Przedmiotem zainteresowania tej dziedziny są między innymi konkurencyjność chwastów w stosunku do roślin uprawnych, ocena biologicznej skuteczności działania herbicydów, a także ich mieszanek w zależności od przebiegu pogody, warunków glebowych i stopnia zachwaszczenia, opracowanie metody integrowanej zwalczania chwastów, ustalanie progów szkodliwości zachwaszczenia oraz mechanizm uodporniania się chwastów.

W ciągu kilkudziesięciu ostatnich lat większość badań dotyczących środków ochrony roślin odnosi się głównie do metod chemicznych. Pionierską grupą związków, która od wielu lat cieszy się nieślabnącym zainteresowaniem zarówno w kręgach naukowych, rolniczych jak i przemysłowych są m.in. pochodne kwasu benzoowego np. kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowy (DIKAMBA) oraz grupa fenoksy herbicydów: kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP).

Przez wzgląd na wieloletnią komercyjną obecność części środków ochrony roślin w przemyśle rolnym, może dochodzić do negatywnego zjawiska jakim jest uodpornianie się chwastów na określony rodzaj substancji aktywnej, ponadto może dojść również do zjawiska zwanego kompensacją chwastów, czyli pojawienia się na danym obszarze zwiększonej liczebności chwastów odpornych na działanie stosowanego preparatu herbicydowego. W celu przeciwdziałania negatywnym skutkom wykorzystywania herbicydów należy zastosować rotację środków chwastobójczych zawierających substancje aktywne cechujące się różnym mechanizmem działania lub zmodyfikować już istniejącą formę czynną.

Zmianę właściwości wyjściowego herbicydu uzyskać można poprzez wprowadzenie w jego strukturę kationu organicznego zawierającego czwartorzędowy atom azotu, co zostało przedstawione w literaturze: T. Praczyk, P. Kardasz, E. Jakubiak, A. Syguda, K. Materna, J. Pernak, *Weed Sc.* 2012, **60**, 189–192; J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2012, **68**, 4267–4273; R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, *Tetrahedron* 2014, **70**, 4784–4789; oraz fosforu, a także trzeciorzędowy atom siarki. Dobór odpowiedniego kationu pozwala na osiągnięcie wielu pożądanых cech, m.in. zmniejszenie toksyczności substancji aktywnej, poprawę właściwości fizykochemicznych preparatu chwastobójczego, zastosowanie mniejszych dawek herbicydu oraz zwiększenie wydajności zwalczania chwastów.

Przykładami nowych trzeciorzędowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym i anionem herbicydowym o wzorze ogólnym 1 są związki:

- 3,6-dichloro-2-metoksybenzoosan trimetylosulfoksoniowy,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfoksoniowy,
- 2,4-dichlorofenoksyoctan trimetylosulfoksoniowy,
- 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionian trimetylosulfoksoniowy.

Istotą wynalazku są nowe trzeciorzędowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoosanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5, a sposób ich otrzymywania polega na tym, że wodorotlenek trimetylosulfoksoniowy poddaje się reakcji zubożniania w stosunku molowym 1:1 roztworem kwasu będącego źródłem anionu 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego albo 2,4-dichloro-fenoksyoctanowego albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoosanowego, którą prowadzi się w protonowym, polarnym rozpuszczalniku korzystnie w wodzie, w temperaturze 20°C–30°C, korzystnie w 20°C, w czasie co najmniej 30 minut, korzystnie 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem i pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–80°C, korzystnie 70°C.

Drugi sposób otrzymywania polega na tym, że trzeciorzędowy jodek trimetylosulfoksoniowy o wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji z wodnym lub alkoholowym roztworem soli potasowej kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctowego albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego w stosunku molowym soli trimetylosulfoksoniowej do soli kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowego 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 30°C–50°C, korzystnie 40°C w czasie co najmniej 30 minut, korzystnie przez 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie pozostałość rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w metanolu, po czym usuwa się powstały osad, odparowuje rozpuszczalnik i pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–70°C, korzystnie 60°C.

Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5 jako herbicydy.

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

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

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

- uzyskano nowe trzeciorzędowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoksoniowym i anionem pochodzącym od kwasu herbicydowego,
- syntezę wg wynalazku przeprowadza się w temperaturze otoczenia, co skutkuje zmniejszeniem wydatków energetycznych,
- produkty otrzymane wg opracowanej metody można w łatwy sposób oczyścić i wyizolować z mieszaniny reakcyjnej,
- uzyskane związki wykazują rozpuszczalność w polarnych rozpuszczalnikach protycznych np. woda oraz metanol,
- opracowana metoda umożliwia otrzymanie soli organicznych z wysoką wydajnością,
- produkty syntezy są bezpieczne w przechowywaniu,
- otrzymane związki wykazują aktywność herbicydową,
- produkty reakcji cechują się stabilnością termiczną w szerokim zakresie temperaturowym,
- otrzymane związki są nowymi jednofunkcyjnymi sulfoksoniowymi herbicydowymi solami organicznymi,
- uzyskane trzeciorzędowe sole organiczne mają zastosowanie jako herbicydy.

Sposób otrzymywania soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym i anionem herbicydowym przedstawiają poniższe przykłady:

Sposób I

Przykład 1

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

Rozpuszczono w wodzie 2,20 g (0,01 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego uzyskując 20% roztwór, który następnie wprowadzono do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną oraz wodą. Obecność jonów jodkowych w eluacie kontrolowano przy użyciu roztworu azotanu(V) srebra. Eluaty zawierające wodorotlenek trimetylosulfoksoniowy, w których nie stwierdzono obecności halogenków, umieszczono w kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, a następnie dodano 2,21 g (0,01 mola) kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego rozpuszczonego w 30 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu rotacyjnej wyparki próżniowej otrzymując ciało stałe, które suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Uzyskano produkt z wydajnością 93%.

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

¹H NMR (DMSO-d₆) δ ppm = 3,80 (s, 3H); 4,01 (s, 9H); 7,07 (d, J = 8,50 Hz, 1H); 7,19 (d, J = 8,65 Hz, 1H);

¹³C NMR (DMSO-d₆) δ ppm = 38,67 [3]; 61,02; 125,14; 125,31; 126,66; 127,38; 140,89; 151,09; 165,82.

Analiza elementarna CHS dla C₁₁H₁₄Cl₂O₄S (313,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 42,18; H = 4,51; S = 10,24 wartości zmierzone C = 42,36; H = 4,59; S = 10,34. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 2

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,20 g (0,01 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego rozpuszczonego w 30 ml wody. W kolejnym etapie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml wody. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze otoczenia. Następnie roztwór wodorotlenku trimetylosulfoksoniowego zobojętniono dodając porcjami 2,15 g (0,01 mola) kwasu 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego w 30 ml wody, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze z wykorzystaniem pH-metru. Reakcję prowadzono przez 40 minut w temperaturze 20°C. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Otrzymany produkt, będący ciałem stałym suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Uzyskano produkt z wydajnością 90%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 1,38 (d, J = 6,71 Hz, 3H); 2,13 (s, 3H); 3,98 (s, 9H); 4,20 (q, J = 6,71 Hz, 1H); 6,67 (d, J = 8,80 Hz, 1H); 7,07 (dd, $J_{1,2}$ = 2,68 Hz, $J_{1,3}$ = 8,65 Hz, 1H); 7,11 (d, J = 2,68 Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,30; 19,26; 38,51 [3]; 75,94; 113,24; 122,30; 125,89; 127,69; 129,36; 155,96; 173,79.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClO}_4\text{S}$ (306,81 g/mol): wartości obliczone (%): C = 50,89; H = 6,24; S = 10,45 wartości zmierzone C = 51,06; H = 6,35; S = 10,59. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu trimetylosulfoksoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4,40 g (0,02 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego rozpuszczonego w 50 ml wody. W kolejnym etapie dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 40 ml wody. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze otoczenia. Następnie roztwór wodorotlenku trimetylosulfoksoniowego zobojętniono dodając porcjami 4,42 g (0,02 mola) kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego w 50 ml wody, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze z wykorzystaniem pH-metru. Reakcję prowadzono przez 50 minut w temperaturze 30°C. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Otrzymany produkt, będący ciałem stałym suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 40°C. Uzyskano produkt z wydajnością 93%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 3,95 (s, 9H); 4,25 (s, 2H); 6,84 (d, J = 9,00 Hz, 1H); 7,28 (dd, $J_{1,2}$ = 2,53 Hz, $J_{1,3}$ = 8,91 Hz, 1H); 7,46 (d, J = 2,69 Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 38,60 [3]; 68,59; 115,04; 121,61; 123,00; 127,44; 128,72; 153,78; 169,20.

Analiza elementarna CHS dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}$ (313,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 42,18; H = 4,51; S = 10,24 wartości zmierzone C = 42,28; H = 4,60; S = 10,45. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 4

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu trimetylosulfoksoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 6,60 g (0,03 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego rozpuszczonego w 60 ml wody. W kolejnym etapie dodano 1,68 g (0,03 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 50 ml wody. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze otoczenia. Następnie roztwór wodorotlenku trimetylosulfoksoniowego zobojętniono dodając porcjami 6,02 g (0,03 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w 50 ml wody, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze z wykorzystaniem pH-metru. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze 20°C. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Otrzymany produkt, będący ciałem stałym suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 80°C. Uzyskano produkt z wydajnością 91%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,14 (s, 3H); 3,94 (s, 9H); 4,18 (s, 2H); 6,68 (d, J = 8,62 Hz, 1H); 7,08 (dd, $J_{1,2}$ = 2,59 Hz, $J_{1,3}$ = 8,64 Hz, 1H); 7,14 (d, J = 2,62 Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,02; 40,04 [3]; 68,10; 112,88; 122,59; 125,94; 127,79; 129,48; 156,01; 170,00.

Analiza elementarna CHS dla $C_{12}H_{17}ClO_4S$ (292,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 49,23; H = 5,85; S = 10,95 wartości zmierzone C = 49,36; H = 5,98; S = 11,00. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Sposób II

Przykład 1

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu trimetylosulfoksoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono 4,40 g (0,02 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego rozpuszczonego w 40 ml wody. Następnie do kolby dodano 5,18 g (0,02 mola) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu rozpuszczonego w 25 ml wody. Reakcję prowadzono w 50°C przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do otrzymanego osadu dodano 40 ml metanolu, mieszaninę schłodzono i oddzielono wytrącony osad jodku potasu. Metanol 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 90%.

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

1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 2,14 (s, 3H); 3,95 (s, 9H); 4,17 (s, 2H); 6,66 (d, $J = 8,62$ Hz, 1H); 7,09 (dd, $J_{1,2} = 2,62$ Hz, $J_{1,3} = 8,62$ Hz, 1H); 7,13 (d, $J = 2,62$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,00; 40,06 [3]; 68,09; 112,80; 122,56; 125,91; 127,77; 129,42; 156,08; 170,03.

Analiza elementarna CHS dla $C_{12}H_{17}ClO_4S$ (292,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 49,23; H = 5,85; S = 10,95 wartości zmierzone C = 49,35; H = 5,92; S = 11,06. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 2

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu trimetylosulfoksoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono 2,59 g (0,01 mola) 2,4-dichlorofenoksyoctanu potasu i 30 ml metanolu. Następnie do kolby dodano 2,20 g (0,01 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 40°C przez 60 minut pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. W kolejnym etapie do kolby dodano mieszaninę aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v). Uzyskaną mieszaninę schłodzono i odsączono wytrącony osad soli nieorganicznej. 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 jądowego:

1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 3,97 (s, 9H); 4,25 (s, 2H); 6,84 (d, $J = 9,00$ Hz, 1H); 7,27 (dd, $J_{1,2} = 2,55$ Hz, $J_{1,3} = 8,87$ Hz, 1H); 7,48 (d, $J = 2,69$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 38,60 [3]; 68,59; 114,94; 121,64; 123,01; 127,54; 128,77; 153,71; 169,24.

Analiza elementarna CHS dla $C_{11}H_{14}Cl_2O_4S$ (313,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 42,18; H = 4,51; S = 10,24 wartości zmierzone C = 42,33; H = 4,64; S = 10,40. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono 4,40 g (0,02 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego rozpuszczonego w 40 ml wody. Następnie do kolby dodano 5,06 g (0,02 mola) 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu potasu i 30 ml wody. Reakcję prowadzono w 30°C przez 40 minut pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Do otrzymanego osadu dodano 40 ml metanolu, mieszaninę schłodzono i oddzielono wytrącony osad jodku potasu. Metanol 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 = 1,40 (d, $J = 6,72$ Hz, 3H); 2,14 (s, 3H); 3,98 (s, 9H); 4,23 (q, $J = 6,72$ Hz, 1H); 6,67 (d, $J = 8,82$ Hz, 1H); 7,08 (dd, $J_{1,2} = 2,68$ Hz, $J_{1,3} = 8,65$ Hz, 1H); 7,16 (d, $J = 2,69$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 16,35; 19,28; 38,50 [3]; 75,94; 113,26; 122,28; 125,92; 127,65; 129,32; 155,94; 173,82.

Analiza elementarna CHS dla $C_{13}H_{19}ClO_4S$ (306,81 g/mol): wartości obliczone (%): C = 50,89; H = 6,24; S = 10,45 wartości zmierzone C = 51,00; H = 6,33; S = 10,64. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 4

Sposób otrzymywania 3,6-dichloro-2-metoksybenzoenu trimetylosulfoksoniowego

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 5,18 g (0,02 mola) 3,6-dichloro-2-metoksybenzoenu potasu i 50 ml metanolu. Następnie do kolby dodano 4,40 g (0,02 mola) jodku trimetylosulfoksoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 60 minut pod chłodnicą zwrotną. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. W kolejnym etapie do kolby dodano mieszaninę aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v). Uzyskaną mieszaninę schłodzono i odsączono wytrącony osad soli nieorganicznej. Otrzymane ciało stałe suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 40°C. Otrzymano produkt z wydajnością 93%.

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

1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 3,85 (s, 3H); 4,05 (s, 9H); 7,08 (d, J = 8,51 Hz, 1H); 7,21 (d, J = 8,68 Hz, 1H);

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 38,66 [3]; 61,05; 125,12; 125,30; 126,67; 127,38; 140,89; 151,09; 165,84.

Analiza elementarna CHS dla $C_{11}H_{14}Cl_2O_4S$ (313,20 g/mol): wartości obliczone (%): C = 42,18; H = 4,51; S = 10,24 wartości zmierzone C = 42,38; H = 4,58; S = 10,38. Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykładowe zastosowanie

Oznaczenie aktywności biologicznej wobec chwastów

4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfoksoniowy rozpuszczono w wodzie, w ilości odpowiadającej 400 g MCPA w przeliczeniu na 1 ha. Jako substancje odniesienia zastosowano komercyjny środek herbicydowy 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 $20 \pm 2^\circ C$, 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 kabineowego 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, w temperaturze $20 \pm 2^\circ C$ i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlania wynosił 16 godzin na dobę. 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. W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań aktywności herbicydowej.

Tabela 1

Obiekt	Chaber bławatek	Komosa biała
	Skuteczność [%]	
4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfoksoniowy	95	92
Chwastox Extra 300 SL	90	90

4-chloro-2-metylofenoksyoctan trimetylosulfoksoniowy wykazał wysoką skuteczność w zwalczaniu chwastów. Badany związek wykazał wyższą aktywność herbicydową wobec chabra bławatka i komosy białej w odniesieniu do preparatu porównawczego.

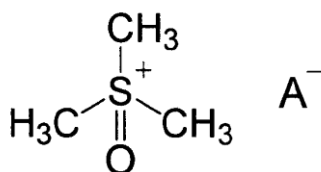
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe trzeciorzędowe sole organiczne z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5.
2. Sposób otrzymywania 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanów, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów, 2,4-dichlorofenoksyoctanów oraz 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianów trimetylosulfoksoniowych, określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że wodorotlenek trimetylosulfoksoniowy poddaje się reakcji zobojętniania w stosunku molowym 1:1 roztworem kwasu będącego źródłem anionu 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowego albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowego albo 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowego, którą prowadzi się w protonowym, polarnym rozpuszczalniku korzystnie w wodzie, w temperaturze 20°C–30°C, korzystnie w 20°C, w czasie co najmniej 30 minut, korzystnie 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem i pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–80°C, korzystnie 70°C.
3. Sposób otrzymywania soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5, określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że trzeciorzędowy jodek trimetylosulfoksoniowy o wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji z wodnym lub alkoholowym 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 trimetylosulfoksoniowej 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 30°C–50°C, korzystnie 40°C w czasie co najmniej 30 minut, korzystnie przez 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie pozostałość rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w metanolu, po czym usuwa się powstały osad, odparowuje rozpuszczalnik i pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C–70°C, korzystnie 60°C.
4. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5 określonych zastrzeżeniem 1, jako herbicydy.
5. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy (wzór 2), 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (wzór 3), 2,4-dichlorofenoksyoctanowy (wzór 4) oraz 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy (wzór 5) według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci czystej.
6. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci roztworów wodnych.
7. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci roztworów alkoholowych.
8. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4

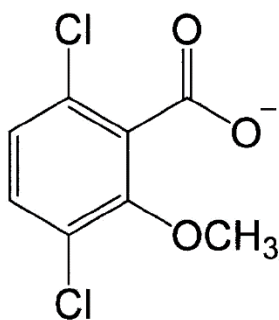
albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5 według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że sole organiczne stosuje się w postaci roztworów wodno-alkoholowych.

9. Zastosowanie nowych soli organicznych z kationem trimetylosulfoksoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy o wzorze 2 albo 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy o wzorze 3 albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy o wzorze 4 albo 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy o wzorze 5 według zastrz. 6, 7 i 8, **znamiennie tym**, że stężenie trimetylosulfoksoniowej soli organicznej wynosi od 0,1% do 50%.

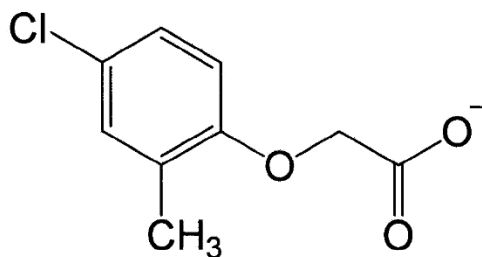
Rysunki



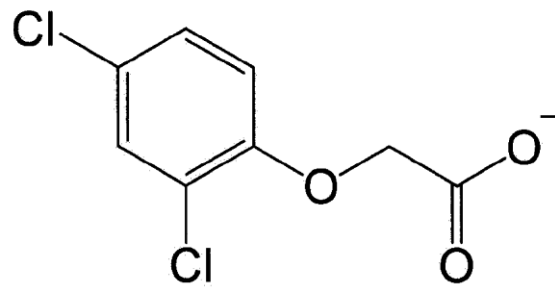
Wzór 1



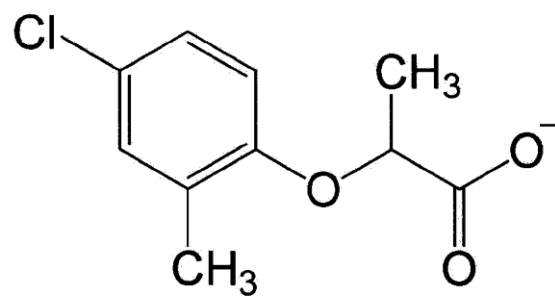
Wzór 2



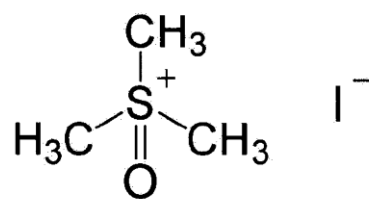
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6

