



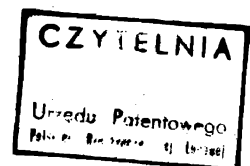
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.05.80 (P. 224431)

Pierwszeństwo: 25.05.79 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1985



Int. Cl.³
A01N 43/60
C07D 241/36

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wil-
mington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek grzybobójczy oraz sposób wytwarzania nowych chlorowcochinoksalinosulfonianów chlorowcoalkilu

1 Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobój-
czy oraz sposób wytwarzania nowych chlorowco-
chinoksalinosulfonianów chlorowcoalkilu o ogólnym
wzorze 1, w którym X oznacza atom fluoru, chloru
lub bromu, R oznacza grupę fluoroalkilową o 1—4
atomach węgla i 1—9 atomach fluoru lub grupę
trójchlorometylową, Y oznacza atom wodoru, atom
fluoru, atom chloru, atom bromu, grupę metylową,
grupę trójfluorometylową, grupę trójchloromety-
lową lub grupę nitrową, a Z oznacza atom wodoru,
atom fluoru, atom chloru, atom bromu, grupę me-
tylową, grupę trójfluorometylową lub grupę trój-
chlorometylową, przy czym gdy R oznacza grupę
trójchlorometylową, to wówczas Y oznacza atom
wodoru, atom fluoru, atom chloru lub atom bro-
mu, a Z oznacza atom wodoru.

Japoński ogłoszeniowy opis patentowy nr 40-23196
ujawnia środki grzybobójcze zawierające jako sub-
stancję czynną jeden lub więcej związków o ogólnym
wzorze 3 w którym Y oznacza atom wodoru, a W
oznacza grupę o wzorze SR, w którym R
oznacza niższą grupę alkilową. Stwierdzono, że
ujawnione związki są szczególnie użyteczne
w zwalczaniu pewnych chorób ryżu.

Japoński ogłoszeniowy opis na 39-27255 ujawnia
związki o wzorze 3, w którym W oznacza grupę
o wzorze OR, w którym R oznacza niższą grupę
alkilową, a Y oznacza atom wodoru, atom chlo-
rowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę
alkoksyłową. Ujawniono, że związki te stanowią

2 użyteczne substancje chemiczne do stosowania
w rolnictwie, leki, itd., a przy tym stanowią zwią-
zki pośrednie do wytwarzania innych związków.

5 W belgijskim opisie patentowym nr 635 579 ujaw-
niono związki o wzorze 3, w którym Y oznacza
atom wodoru, a W oznacza grupę o wzorze NR_1R_2 ,
w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, grupy
arylowe lub grupy cykloheksylowe, względnie
10 grupa o wzorze NR_1R_2 jest grupą morfolinową lub
piperydynową. Związki te są użyteczne jako sub-
stancje grzybobójcze.

15 W kanadyjskim opisie patentowym 13 562 ujaw-
niono związki o ogólnym wzorze 4, w którym X
oznacza atom chloru lub bromu, W oznacza grupę
o wzorze $SCX'Y'R'$, w którym X' i Y' oznaczają
atomy tlenu lub siarki, a R' oznacza podstawioną
grupę alkilową, aryloalkilową, cykloalkilową lub
arylową, Y oznacza grupę obojętną względem halo-
20 genków kwasowych, a n oznacza liczbę zero, 1, 2,
3 lub 4. Ujawniono, że związki te wykazują dzia-
łanie roztoczobójcze i grzybobójcze.

25 W japońskim ogłoszeniowym opisie patentowym
nr 12317/65 ujawniono związki o wzorze 4, w któ-
rym W oznacza grupę o wzorze AB, w którym A
oznacza atom tlenu lub siarki, a B oznacza niższą
grupę alilową, alkanylową lub hydroksyalkilową
lub ewentualnie podstawioną grupę fenyłową lub
benzyłową, X ma takie samo znaczenie jak W lub
30 oznacza atom chloru, n oznacza 1, a Y oznacza

grupę nitrową w pozycji 6. Ujawniono, że związki te wykazują działanie grzybobójcze.

W opisie patentowym RFN nr 1 194 631 ujawniono związki o wzorze 4, w którym X, Y i W oznaczają atomy chloru, a α oznacza zero, 1, 2, 3 lub 4. Związki te są użyteczne jako substancje grzybobójcze.

Istnieje stałe zapotrzebowanie na środki grzybobójcze, zwłaszcza wykazujące ulepszone lub silniejsze działanie. Jeszcze bardziej pożądane są substancje grzybobójcze, które przy silniejszym działaniu powodują niewielkie uszkodzenia zarazonych grzybami roślin lub nie powodują ich wcale.

Środek grzybobójczy według wynalazku zawiera substancję czynną i co najmniej środek powierzchniowo czynny lub odpowiedni rozpuszczalnik, a cechą tego środka jest to, że jako substancję czynną zawiera chlorowcochinoksalinosulfonian chlorowcoalkilu o ogólnym wzorze 1.

Związkami korzystnymi ze względu na ich działanie są związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru. Również korzystnymi związkami są związki o wzorze 1, w którym Z oznacza atom wodoru i związki o wzorze 1, w którym grupa $-R-CH_2OSO_2$ znajduje się w pozycji 6, to jest w którym grupa RCH_2OSO_2 stanowi podstawnik w pozycji 6. Bardziej korzystnymi związkami są te związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru, a grupa RCH_2OSO_2 znajduje się w pozycji 6 i to, w których dodatkowo Z oznacza atom wodoru. Najkorzystniejszymi związkami są związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru, grupa RCH_2OSO_2 znajduje się w pozycji 6, a R oznacza grupę perfluoroalkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę o wzorze $-(CF_2)_3CHF_2$, oraz związki o wzorze 1, w którym dodatkowo Z oznacza atom wodoru, przy czym do najkorzystniejszych wśród tych związków należą te związki o wzorze 1, w którym Y oznacza atom wodoru, atom fluoru, atom chloru, lub grupę metylową i w którym dodatkowo Y stanowi podstawnik w pozycji 7, a R oznacza grupę trójfluorometylową.

Szczególnie korzystnymi związkami o wzorze 1 są:

- 2,3,7-trójklorochinazolinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu,
- 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu,
- 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3-pięćfluoropropylu,
- 2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćfluoropropylu,
- 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćfluoropropylu,
- 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3-4,4,4-siedmiofluorobutylu,
- 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu,
- 2,3-dwuchloro-7-metylochinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu,
- 2,3-dwuchloro-7-metylochinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćfluoropropylu,
- 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu.

Dzięki środkom według wynalazku zwalczać można z doskonałym powodzeniem kilka ważnych ze względów ekonomicznych patogenów zarażających uprawy, zwłaszcza parcha jabłoniowego i mączniaka rzekomego winorośli, przy czym związki o wzorze 1 stosuje się w małych dawkach, a rośliny — gospodarze doznają jedynie niewielkich uszkodzeń lub nie doznają ich wcale.

Zgodny z wynalazkiem sposób wytwarzania nowych chlorowcochinoksalinosulfonianów chlorowcoalkilu polega na tym, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, a Y i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chlorowcoalkoholem o wzorze RCH_2OH , w którym R ma wyżej podane znaczenie, w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika i w temperaturze około 50—100°C, po czym powstały związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, ewentualnie poddaje się reakcji z bezwodnym fluorkiem potasowym, w temperaturze około 150—250°C i w obecności wysokowrzącego nieprotonowego rozpuszczalnika polarnego, otrzymując związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom fluoru.

Chlorek sulfonylu o wzorze 2 miesza się z chlorowcoalkoholem w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak tetrahydrofuran, dioksan lub chloroform, po czym dodaje się odpowiednią zasadę organiczną, taką jak dwuizopropylaminy lub trójetyloaminy. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze około 50—100°C do chwili zakończenia reakcji.

Związek wyjściowy o wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru wytwarza się metodą stanowiącą odpowiednią modyfikację metody ujawnionej w japońskim ogłoszeniowym opisie patentowym nr 40-27257 (patrz Chem. Abstr. 63, 7019h (1975)). Tak więc żądany chlorek 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonylu otrzymuje się drogą chlorowania odpowiedniego chlorku 1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dwuoksachinoksalinosulfonylu w obecności tlenochlorku fosforu zmieszanego z pięciotlenkiem fosforu jako promotora. Chlorek 1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dwuoksachinoksalinosulfonylu

otrzymuje się działając na odpowiednią 1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dwuoksachinoksalinę kwasem chlorosulfonowym metodą zbliżoną do ujawnionej w japońskim ogłoszeniowym opisie patentowym nr 40-26975 (patrz Chem. Abstr. 62, 11833d (1965)).

Związek wyjściowy o wzorze 2, w którym X oznacza atom bromu można otrzymać drogą reakcji odpowiedniego chlorku 1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dwuoksachinoksalinosulfonylu z tlenobromkiem fosforu lub pięciobromkiem fosforu, prowadzonej w temperaturze około 100—150°C, zgodnie z metodą ujawnioną przez H. Dorn w „Preparative Organic Chemistry”, wydanie G. Hilgetag i A. Martini, John Wiley and Sons, N. Y., 1972, str. 241—242.

Związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom fluoru można wytwarzać kontaktując odpowiedni związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, z bezwodnym fluorkiem potasowym w temperaturze około 150—250°C, w nieprotonowym polarnym rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia, takim jak dwumetylosulf-

tlenek lub dwumetylosulfon. Ten sposób wytwarzania stanowi modyfikację metody wytwarzania fluoropirydyn z innych chlorowcopiryn, opisanej przez G. C. Fingera i współautorów w J. Org. Chem. 23, 1666 (1963).

Ze związków o wzorze 1 można znanymi metodami sporządzać preparaty użytkowe, takie jak pyły, zawiesiny, zwilżalne proszki, itd. Wiele z tych preparatów można nanosić bezpośrednio. Preparaty do opryskiwania można roztworzać w odpowiednich mediach i stosować w objętościach od kilku litrów do kilkuset litrów na hektar.

Preparaty o dużej mocy stosuje się jako koncentraty, które rozcieńcza się przed ostatecznym użyciem. Preparaty zawierają na ogół około 0,1–99% wagowych substancji czynnej i co najmniej środek powierzchniowo czynny lub środki powierzchniowo czynne w ilości około 0,1–20% albo stały lub ciekły rozcieńczalnik lub rozcieńczalniki w ilości 1–99%. Dokładniej, preparaty zawierają te składniki w przybliżonych proporcjach podanych w tablicy 1.

Tablica 1

	Ilość (% wagowe)*		
	substancja czynna	rozcieńczalnik (rozcieńczalniki)	środek powierzchniowo-czynny (środki powierzchniowo-czynne)
1	2	3	4
Zwilżane proszki	20–90	0–74	1–10
Zawiesiny i emulsje olejowe	5–50	40–95	0–15
Wodne zawiesiny	10–50	40–84	1–20
Pyły	1–25	70–99	0–5
Preparaty dużej mocy	90–99	0–10	0–2

Substancja czynna i co najmniej środek powierzchniowo czynny lub rozcieńczalnik stanowią razem 100% wagowych.

W zależności od celu stosowania preparatu i chemicznych właściwości substancji czynnej można stosować mniejsze lub większe ilości związku, o wzorze 1. W pewnych przypadkach jest korzystne stosowanie większych ilości środka powierzchniowo czynnego w stosunku do substancji czynnej, co osiąga się przez wprowadzenie tego środka do preparatu lub przez mieszanie w zbiorniku.

Typowe stałe rozcieńczalniki opisali Watkins i współautorzy w „Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers”, wydanie II, Dorlandbokks, Caldwell, N. J., jakkolwiek stosować można inne

substancje stałe będące kopalinami lub produktami procesu przetwórczego.

W przypadku zwilżalnych proszków korzystniejsze są rozcieńczalniki o większej wchłanianiałości, a w przypadku pyłów rozcieńczalniki o wyższej gęstości. Typowe ciekłe rozcieńczalniki i rozpuszczalniki opisał Marsden w „Solvents Guide”, wydanie II, Interscience, New York, 1950. W przypadku koncentratów zawiesinowych ich rozpuszczalność powinna wynosić poniżej 0,1%.

Środki powierzchniowo czynne i zalecane metody ich stosowania opisano w „McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Co., Ridgewood, New Jersey i w „Encyclopedia of Surface Active Agents” Sisley'a i Wood'a, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964.

Wszystkie preparaty mogą zawierać niewielkie ilości środków pomocniczych zapobiegających pienieniu, zbrylaniu, korozji, wzrostowi drobnoustrojów, itd.

Sposoby sporządzania preparatów są dobrze znane. Roztwory sporządza się przez zwykłe zmieszanie składników. Preparaty stałe o małych cząstkach sporządza się przez zmieszanie i na ogół zmielenie, np. w młynie młotkowym lub strumieniowym. Zawiesiny sporządza się drogą mielenia na mokro, np. metodą podaną w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 060 084.

Dalsze informacje dotyczące sporządzania preparatów podano np. w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 360 616, w „Fungicides”, Torgeson, Vol. 1, Academic Press, New York, 1967 (rozdział 6 „Formulations”, E. Somers).

Środki według wynalazku zwalczają skutecznie wiele chorób roślin na wielu roślinach — gospodarzach, przy czym ich stosowanie jest bezpieczne dla roślin. Choroby są wywoływane przez grzybowe patogeny, takie jak między innymi *Venturia inaequalis*, *Cercospora beticola*, *Plasmopora viticola*, *Peridermium oryzae*, *Phytophthora infestans*, *Uromyces phaseoli*, *Cymnosporangium juniperi-virginianae*, *Puccinia graminis* i *Erysiphe chioiceraeum*.

Zwalczanie choroby realizuje się nanosząc środki według wynalazku na tę część rośliny, która ma być chroniona. Środki nanosi się profilaktycznie, przed zakażeniem patogenem.

Dawki nanoszenia środków według wynalazku zależą od rodzaju roślin — gospodarzy, grzybowych patogenów i wielu czynników związanych z otoczeniem, w związku z czym należy je określać dla danych warunków. W odpowiednich warunkach listowie można zabezpieczyć przed chorobą opryskując je preparatami zawierającymi 1–50 części na milion (ppm) substancji czynnej.

Środki według wynalazku mogą oprócz związków o wzorze 1 zawierać dodatkowo znane środki szkodnikobójcze, takie jak substancje owadobójcze, roztoczebójcze, bakterio-bójcze, nicieniobójcze i grzybobójcze, a także inne środki stosowane w rolnictwie, takie jak regulatory wzrostu roślin, nawozy, itd. Właściwy dobór znanego środka szkodnikobójczego i jego ilości może być dokonany przez fachowca z dziedziny ochrony roślin,

Przykładami substancji grzybobójczych, które można wprowadzać do preparatów zawierających jeden lub więcej związków o wzorze 1 lub dodawać do środków do opryskiwania zawierających te związki są:

dwusiarczek bis-(dwumetylotiokarbamoilu),
dwusiarczek czterometylotiuramu (thiram),
sole metali i kwasu etylenobisdwutiokarbaminowego lub propylenobisdwutiokarbaminowego, np. sole manganu, cynku, żelaza i sodu (maneb i zineb),
octan n-dodecyloguanidyny (dodyna),
N-(trójchlorometylotio)imid kwasu ftalowego (folpet),
N-(trójchlorometylitio)imid kwasu cykloheksanu-4-dwukarboksylowego-1,2 (kaptan),
cis-N-[(1,1,2,2-czterochloroetylo)tio]imid kwasu cykloheksano-4-dwukarboksylowego-1,2 (kaptafol),
2,4-dwuchloro-6-o-chloroanilino- α -triazyna (Dyrene),
3,3'-etylenobis(tetrahydro-4,6-dwumetylo-2H-1,3,5-tiadiazynotion-2) (milneb),
wodorotlenek trójfenylocyny (wodorotlenek fentynu),
octan trójfenylocyny (octan fentynu),
N'-dwuchlorofluorometylotio-N,N-dwumetylo-N'-fenylosulfamid (dwuchlorofluanid),
nitryl kwasu czterochloroizoftalowego (chlorothalonil),
trójasadowy siarczan miedziowy,
miedź związana,
siarka,
1-butylokarbamoilo-2-benzimidazolokarbaminian metylu (benomyl),
2-benzimidazolokarbaminian metylu (karbendazim),
1,2-bis (3-metoksykarbonylo-2-tioureido)benzen (methyl tiophanata),
2-cyjano-N-/etylokarbamoilo(-2)-metoksyiminoacetamid,
1,1-N-(2,6-dwumetylofenylo)-N-(2'-metoksyacetylo)- α -aminopropionian metylu,
1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-tiazolilo-1)butanon-2 (triadimefon),
 α -butylo- α -fenylo-1H-imidazolo-1-propanonitryl,
N-(3',5'-dwuchlorofenylo)imid kwasu 1,2-dwumetylocyklopropanodwukarboksylowego-1,2 (procymidon).

Wymienione powyżej substancje chemiczne stosowane w rolnictwie stanowią jedynie przykłady związków, które można mieszać z aktywnymi związkami według wynalazku w celu zwiększenia możliwości zwalczania chorób.

W opisanych poniżej próbach ilustrujących bardziej szczegółowo działanie biologiczne środków według wynalazku procentowe zwalczanie choroby obliczone ze wzoru

$$100 - \left[\frac{\text{wskaźnik choroby na roślinach poddanych zabiegowi}}{\text{wskaźnik choroby na roślinach nie poddanych zabiegowi}} \times 100 \right] = \text{procentowe zwalczanie}$$

Na roślinach — gospodarzach, które poddano działaniu środków według wynalazku przy podanych dawkach nanoszenia nie stwierdzono jakichkolwiek uszkodzeń.

Próba A. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości równej 10% objętości końcowej, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 (niejonowe estry alkoholi wielowodorotlenowych, Nopco Chemical Division of Diamond Shamrock) zawierające 116 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sadzonki jabłoni. Następnego dnia rośliny zakażono zawieszoną zarodków grzyba *Venturia inaequalis*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej w atmosferze nasyconej wilgocią w temperaturze 24°C w ciągu 24 godzin, a następnie w cieplarni w ciągu 11 dni, po upływie których dokonano oceny choroby.

Jak wynika z tablicy 2 środki według wynalazku doskonale zwalczają chorobę. Na roślinach poddanych zabiegowi listowie zawierało jedynie kilka ognisk choroby, natomiast rośliny nie poddane zabiegowi pokryte były ogniskami parcha.

Tablica 2

Związek	Procentowe zwalczanie parcha jabłoniowego
2,3,7-trójchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	99
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	99
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	100
2,3,7-trójchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	99
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	92
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutylu	94
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójchloroetylu	84
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu	77
2,3-dwuchloro-7-metylochinoksalinosulfonian-7 2,2,2-trójfluoroetylu	99
2,3-dwuchloro-7-metylochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	97
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójchloroetylu	91
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	

2,3,7-trójchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójchloroetylu badano w podobny sposób, z tą róż-

nicą, że sporządzono zeń zawiesinę w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierającą 100 ppm substancji czynnej, a rośliny po inkubacji w komorze nawilżającej inkubowano w cieplarni w ciągu 8 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby. Środek zawierający ten powoduje 100% zwalczania choroby. Na roślinach poddanych zabiegowi nie stwierdzono ognisk choroby, podczas gdy rośliny nie poddane zabiegowi były pokryte ogniskami parcha.

Próba B. 2,3,7-trójjchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjfluoroetylu rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% końcowej objętości, po czym z roztworu sporządzono zawiesinę w oczyszczonej wodzie zawierającej 600 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierającą 400 ppm substancji czynnej. Zawiesinę opryskano do spłynięcia 6–8 tygodniowe sadzonki buraka cukrowego. Następnego dnia sadzonki zarażono zawiesiną zarodków grzyba *Cercospora beticola*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej w atmosferze nasyconej wilgocią w temperaturze 22–26°C w ciągu 72 godzin. Dalszą inkubację prowadzono w cieplarni w ciągu 21 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby. Rośliny poddane działaniu środka zawierającego 2,3,7-trójjchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjfluoroetylu miały jedynie kilka ognisk na liściach (zwalczanie 92%), podczas gdy na wszystkich liściach roślin nie poddanych zabiegowi znajdowały się ogniska chwościka.

Próba C. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% objętości końcowej, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierające 80 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sadzonki winorośli. Następnego dnia rośliny zarażono zawiesiną zarodników grzyba *Plasmopara viticola*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej w atmosferze nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 48 godzin, a następnie w cieplarni w ciągu 5 dni i wreszcie w komorze nawilżającej w atmosferze nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 48 godzin, po upływie których dokonano oceny wskaźników choroby.

Jak wynika z tablicy 3 środki według wynalazku doskonale zwalczają chorobę. Rośliny poddane zabiegowi nie zawierały wcale ogniska choroby lub zawierały zaledwie kilka ognisk na liściach, podczas gdy rośliny nie poddane zabiegowi pokryte były mączniakiem rzekomym.

Próba D. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% objętości końcowej, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierające 80 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sadzonki ryżu. Następnego dnia sadzonki zarażono zawiesiną zarodników grzyba *Pyricularia oryzae*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej w atmosferze nasyconej wilgocią w temperaturze

Tablica 3

Związek	Procentowe zwalczanie mączniaka rzekomego winorośli
2,3,7-trójjchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjfluoroetylu	100
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjfluoroetylu	100
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćiofluoropropylu	93
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćiofluoropropylu	47
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutylu	100
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu	63

23°C w ciągu 24 godzin, a następnie w cieplarni w ciągu 7 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby.

Jak wynika z tablicy 4 środki według wynalazku powodują doskonałe zwalczanie choroby. Rośliny poddane zabiegowi były całkowicie zdrowe lub zawierały zaledwie kilka ognisk choroby na liściach, podczas gdy na każdym liściu roślin nie poddanych zabiegowi znajdowało się wiele ognisk zarazy ryżowej.

Tablica 4

Związek	Procentowe zwalczanie zarazy ryżowej
2,3,7-trójjchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjfluoroetylu	98
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjfluoroetylu	100
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójjchloroetylu	96
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćiofluoropropylu	92
2,3,7-trójjchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćiofluoropropylu	96
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięćiofluoropropylu	97
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutylu	87
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu	97

Próba E. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% objętości końcowej, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierające 80 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sześciotygodniowe rośliny pomidorów. Następnego dnia rośliny zarażono zawiesiną zarodników *Phytophthora infestans* po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 24 dni, a następnie w cieplarni w ciągu 4 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby.

Jak wynika z tablicy 5 większość związków o wzorze 1 powoduje doskonałe zwalczanie choroby. Na liściach roślin poddanych zabiegowi znalazło się zaledwie kilka ognisk choroby, podczas gdy rośliny nie poddane zabiegowi były pokryte ogniskami zarazy ziemniaczanej na pomidorach.

Tablica 5

Związek	Procentowe zwalczanie zarazy ziemniaczanej na pomidorach
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	99
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	68
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	94
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	91
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	18
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	86

Próba F. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% końcowej objętości, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej środek powierzchniowo czynny Trem 014 zawierające 16 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sadzonki fasoli. Następnego dnia rośliny zarażono zawiesiną zarodników grzyba *Uromyces phaseoli* var. *typica*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 24 godzin, a następnie w cieplarni w ciągu 7 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby.

Jak wynika z tablicy 6 środki według wynalazku powodują doskonałe zwalczanie choroby. Na roślinach poddanych zabiegowi znajdowało się zaledwie parę skupień rdzy, podczas gdy na wszystkich

liściach nie poddanych zabiegowi roślin znajdowały się liczne skupienia rdzy.

Tablica 6

Związek	Procentowe zwalczanie rdzy fasoli
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	98
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	97
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	99
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	89
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	44
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutyli	94
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu	90

Próba G. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% objętości końcowej, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierające 16 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sadzonki jabłoni. Następnego dnia rośliny zarażono zawiesiną zarodników grzyba *Gymnosporangium juniperi-virginianae*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 24 godzin, a następnie w cieplarni w ciągu 10 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby.

Jak wynika z tablicy 7 środki według wynalazku powodują doskonałe zwalczanie choroby. Na roślinach poddanych zabiegowi znajdowało się zaledwie kilka skupień rdzy, podczas gdy wszystkie liście roślin nie poddanych zabiegowi były pokryte skupieniami rdzy.

Próba H. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 10% objętości końcowej, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 250 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierające 80 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia sadzonki pszenicy. Następnego dnia rośliny zarażono zawiesiną zarodników *Puccinia graminis* var. *tritici*, po czym inkubację prowadzono w komorze nawilżającej nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 24 godzin, a następnie w cieplarni w ciągu 7 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby.

Tablica 7

Związek	Procentowe zwalczenie rdzy na jabłoniach
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	91
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	90
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	87
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	98
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	100

Jak wynika z tablicy 8 większość związków o wzorze 1 powoduje doskonałe zwalczenie choroby. Na roślinach poddanych zabiegowi znajdowało się zaledwie kilka skupień rdzy brunatnej, podczas gdy na wszystkich liściach roślin nie poddanych zabiegowi znajdowały się liczne skupienia rdzy.

Tablica 8

Związek	Procentowe zwalczenie brunatnej rdzy pszenicy
1	2
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	93
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	98
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	99
2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	58
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	77
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4-siedmiofluorobutylu	18
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5-ośmiofluoropentylu	50
2,3-dwuchloro-7-metylochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	67
2,3-dwuchloro-7-metylochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu	94
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu	98

1	2
2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	50—70
2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkloroetylu	90

Próba I. Związki o wzorze 1 rozpuszczono w acetonie użytym w ilości odpowiadającej 6% końcowej objętości, po czym z roztworów sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie zawierającej 2500 ppm środka powierzchniowo czynnego Trem 014 zawierającej 100 ppm substancji czynnej. Zawiesinami opryskano do spłynięcia jednodniowe rośliny ogórków odmiany Straight Eight. Następnego dnia rośliny zarażano zawiesiną zarodników grzyba *Erysiphechocarum* (mączniak właściwy ogórków), po czym inkubację prowadzono w cieplarni w ciągu 7 dni, po upływie których oceniono wskaźniki choroby.

Jak wynika z tablicy 9 badane związki powodują zwalczenie choroby przy braku lub niewielkim fitotoksyczności. Na listowiu roślin poddanych zabiegowi znajdowało się zaledwie kilka ognisk choroby, podczas gdy rośliny nie poddane zabiegowi były pokryte mączniakiem właściwym.

Tablica 9

Związek	Procentowe zwalczenie mączniaka właściwego ogórków
2,3-dwuchloro-6,7-dwumetylochinoksalinosulfonian-5 2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutylu	100
2,3-dwuchloro-7-nitrochinoksalinosulfonian-5 2,2,2-trójfluoroetylu zmieszany z izomerycznym chinoksalinosulfonianem-6	
2,3-dwuchloro-7-nitrochinoksalinosulfonian-5 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu zmieszany z izomerycznym chinoksalinosulfonianem-6	
2,3-dwuchloro-7-nitrochinoksalinosulfonian-5 2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutylu zmieszany z izomerycznym chinoksalinosulfonianem-6	100

Próba J. Badania porównawcze.

W celu porównania działania związków wytwarzanych sposobem według wynalazku oraz związków znanych przeprowadzono następujące doświadczenie. Badane związki o wzorze 7 (związki nr 1, 3 i 5 to związki nowe, a związki nr 2, 4 i 6 to związki znane) rozpuszczono w acetonie w ilości odpowiadającej 10% końcowej objętości, po czym sporządzono zawiesiny w oczyszczonej wodzie, uzyskując stężenia podane w tablicy 13 jako dawki

nanoszenia. Oczyszczona woda zawierała zazwyczaj około 250 ppm środka powierzchniowo czynnego (niejonowe estry alkoholi wielowodorotlenowych). Otrzymanymi zawiesinami opryskiwano do spłynięcia badane rośliny. Następnego dnia rośliny zarażono zawiesiną zarodników odpowiedniego grzyba, po czym prowadzono inkubację w komorze nawilżającej nasyconej wilgocią, a następnie w cieplarni. W przypadku roślin winorośli zarażonych *Plasmopara viticola* inkubację kontynuowano w komorze nawilżającej nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C w ciągu 48 godzin przed określeniem wskaźników schorzenia.

Warunki doświadczenia przedstawiono w tabelicy 10, zaś jego wyniki w tabelicy 113 (cyfry oznaczają zwalczenie procentowe, przy czym w nawiasach podano dawkę nanoszenia — stężenia w ppm).

Na podstawie danych przedstawionych w tabelicy 11 można stwierdzić, że w większości przypadków związki nowe (nr 1, 3 i 5) wykazują znacznie silniejsze działanie grzybobójcze od związków znanych (nr 2, 3 i 5), a więc są o wiele korzystniejsze.

Ilustrację wynalazku stanowią przykłady, w których wartości temperatur wyrażono w °C, a wartości procentowe w procentach wagowych, o ile nie podane inaczej.

Przykład I. Wytwarzanie 2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonianu-6 2,2,2-trójkloroetyl.

Do roztworu 470 g (1,42 mola) chlorku 2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonianu-6 i 153 g (1,53 mola) 2,2,2-trójkloroetanolu w 3 litrach bezwodnego tetrahydrofurano dodaje się w trakcie mieszania 183 g (1,42 mola) dwuizopropylodiaminy. Powstałą mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną odprowadzając wilgoć w ciągu 24 godzin. Rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując pozostałość, z której sporządza się zawiesinę w 1 litrze eteru etylowego. Powstałą mieszaninę przemycza się dwukrotnie 500 ml wody, suszy nad siarczanem magnezowym i przesącza. Przesącz odparowuje się, otrzymując surowy produkt, który kolejno rekrytalizuje się z cykloheksanu i izopropanolu-2, otrzymując 112 g (20% wydajności teoretycznej) prawie bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 142–144°C.

Tabela 10

Badana roślina	Badany grzyb	Komora nawilżająca		Cieplarnie czas (godziny)
		temperatura (°C)	czas (godziny)	
1	2	3	4	5
jabłoń	<i>Venturia inaequalis</i> (A)	20	24	11
winorośl	<i>Plasmopara viticola</i> (B)	20	48	5
ryż	<i>Piricularia oryzae</i> (C)	23	24	7
pomidory (6 tygodniowe)	<i>Phytophthora infestans</i> (D)	20	24	4
fasola	<i>Uromyces phaseoli</i> (E)	20	24	7
jabłoń	<i>Gymnosporangium juniperi- virginianae</i> (F)	20	24	10
pszenica	<i>Puccinia graminis</i> var. <i>tritici</i> (G)	20	24	7

Tabela 11

Związek nr	X	R	A	D	E	F	B	G	C
1	H	CF ₂ CF ₃	92(16)	67(80)	44(16)	83(3,2)	47(80)	77(80)	97(80)
2	H	CH ₂ CH ₃	73(16)	17(80)	3(16)	51(3,2)	27(80)	87(80)	95(80)
3	Cl	CF ₂ CF ₃	68(3,2)	18(80)	89(16)	64(3,2)	—	58(80)	96(80)
4	Cl	CH ₂ CH ₃	9(3,2)	15(80)	61(16)	41(3,2)	—	97(80)	93(80)
5	Cl	CF ₃	48(3,2)	48(16)	80(3,2)	86(3,2)	100(80)	93(80)	98(80)
6	Cl	CH ₃	14(3,2)	0(16)	22(3,2)	77(3,2)	20(80)	97(80)	95(80)

Analiza elementarna (%) dla $C_{10}H_4Cl_3F_3N_2O_3S$:
 Obliczono: C 30,36 H 1,02 N 7,08 Cl 26,89
 Stwierdzono: C 30,5 H 1,35 N 6,85 Cl 27,1

Stosując tok postępowania z przykładu I z użyciem odpowiednich związków o wzorze 2 i chłorowcoalkoholi, można otrzymać związki o wzorze 5 wymienione w tablicy 12 i związki o wzorze 6, np. związek w którym X oznacza Cl, Y oznacza $6-CH_3$, Z oznacza $7-CH_3$, a R oznacza CF_3 (temperatura topnienia $82-92^\circ C$).

Tablica 12

X	Y	Z	R	Temperatura topnienia ($^\circ C$)
Cl	H	H	CF_3	98—100
Cl	7-F	H	CF_3	106—108
Cl	7-Cl	H	CF_3	142—144
Cl	5- CCl_3	H	CF_3	114—117
Cl	H	H	CF_2CF_3	105—107
Cl	H	H	$(CF_2)_2CF_3$	116—120
Cl	H	H	$(CF_2)_3CF_2H$	91—92
Cl	7-Cl	H	CF_2CF_3	144—145
Cl	7-Cl	H	$(CF_2)_2CF_3$	144—147
Cl	7-F	H	CF_2CF_3	113—115
Cl	7-F	H	$(CF_2)_2CF_3$	119—120
Cl	7- CH_3	H	CF_2CF_3	119—121
Cl	7- CH_3	H	$(CF_2)_2CF_3$	116—117
Cl	H	H	CCl_3	102—103
Cl	7-F	H	CCl_3	133—134
Cl	7-Cl	H	CCl_3	57—60

Przykład II. Wytwarzanie 2,3-dwufluorochinoksalinosulfonianu-6 2,2,2-trójfluoroetylu.

Mieszaninę 36 g (0,10 mola) 2,3-dwuchlorochinolinosulfonianu-6 2,2,2-trójfluoroetylu i 100 g dwumetylosulfonu ogrzewa się do temperatury $110^\circ C$, po czym dodaje się 23 g (9,40 mola) bezwodnego fluorku potasowego. Temperaturę powstałej mieszaniny reakcyjnej doprowadza się do $200^\circ C$ i wartość tę utrzymuje się do zakończenia reakcji, co stwierdza się na podstawie chromatogramu cienkowarstwowego. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej dodaje się do niej 500 ml ciepłej wody, a następnie prowadzi się ekstrakcję eterem etylowym otrzymując 2,3-dwufluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójfluoroetylu.

Przykład III. Zwilżalny proszek.

2,3,7-tróchlorochinoksalinosulfonian-6
 2,2,2-trójfluoroetylu — 50%
 alkilonaftalenosulfonian sodu — 3%
 2-N-metylo-N-oleoilo/aminoetanosulfonian sodu — 2%
 ziemia okrzemkowa — 45%

Składniki miesza się, miele zgrubnie i miele w młynie powietrznym w celu uzyskania cząstek, których średnice zasadniczo w przypadku każdej cząstki wynoszą poniżej 10 mikrometrów. Produkt można poddać ponownemu mieszanemu przed zapakowaniem.

Przykład IV. Proszek do zawieszin olejowych.
 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6

2,2,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutyli — 40%
 dodecylobenzenosulfonian sodu — 3%
 poliwinylpirolidon — 1%
 krzemionka bezpostaciowa — 1%
 skrobia — 55%

Składniki dokładnie miesza się i przepuszcza przez młyn powietrzny w celu uzyskania cząstek o średniej średnicy poniżej 15 mikrometrów, miele ponownie i przesiewa przez sito o otworze 0,3 mm przed zapakowaniem. Przed opryskaniem upraw preparat można zdyspergować w oleju alifatycznym.

Przykład V.

2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6

2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu — 10%
 atapulgit — 10%
 talk — 80%

Substancję czynną miesza się z atapulgitem, a następnie przepuszcza przez młyn młotkowy w celu uzyskania cząstek, których średnice w przypadku zasadniczo każdej cząstki wynoszą poniżej 200 mikrometrów. Zmielony koncentrat miesza się następnie z talkiem do uzyskania jednorodności.

Przykład VI. Koncentrat dużej mocy.

2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6
 2,2,2-trójfluoroetylu — 98,5%
 sorożel krzemionkowy — 0,5%
 syntetyczna krzemionka bezpostaciowa o małych cząstkach — 1,0%

Składniki miesza się i miele w młynie młotkowym do uzyskania koncentratu o dużej mocy, którego zasadniczo wszystkie cząstki przechodzą przez sito o otworze 0,3 mm. Uzyskany koncentrat można następnie wykorzystywać do sporządzania wielu różnych preparatów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy zawierający substancję czynną oraz co najmniej środek powierzchniowo czynny lub odpowiedni rozcieńczalnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera chlorowcochinoksalinosulfonian chlorowcoalkilu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, R oznacza grupę fluoroalkilową o 1—4 atomach węgla i 1—9 atomach fluoru lub grupę trójfluorometylową, X oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, trójfluorometylową, tróchlorometylową lub nitrową, a Z oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, trójfluorometylową lub tróchlorometylową, przy czym gdy R oznacza grupę tróchlorometylową, to wówczas Y oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu, a Z oznacza atom wodoru.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkfluoroetylu.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchloro-6-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkfluoroetylu.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3,7-trójklorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,3,4,4,4-siedmiofluorobutylu.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchloro-7-fluorochinoksalinosulfonian-6 2,2,3,3,4,4,5,5-ośmiofluoropentylu.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchloro-7-metylochinosulfonian-6 2,2,2-trójkfluoroetylu.

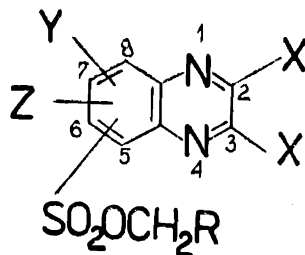
10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchloro-7-metylochinosulfonian-6 2,2,3,3,3-pięciofluoropropylu.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonian-6 2,2,2-trójkfluoroetylu.

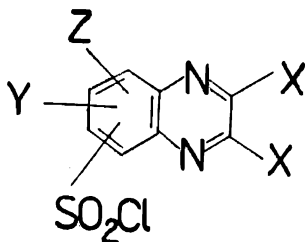
12. Sposób wytwarzania nowych chlorowcochinoksalinosulfonianów chlorowcoalkilu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, R oznacza grupę fluoroalkilową o 1—4 atomach węgla i 1—9 atomach fluoru lub grupę

trójkfluorometylową, Y oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, trójkfluorometylową, trójkchlorometylową lub nitrową, a Z oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, trójkfluorometylową lub trójkchlorometylową, przy czym R oznacza grupę trójkchlorometylową, to wówczas Y oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu, a Z oznacza atom wodoru, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru lub bromu a Y i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chlorowcoalkoholem o wzorze RCH_2OH .

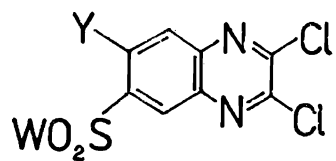
13. Sposób wytwarzania nowych chlorowcochinoksalinosulfonianów chlorowcoalkilu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom fluoru, R oznacza grupę fluoroalkilową o 1—4 atomach węgla i 1—9 atomach fluoru lub grupę trójkfluorometylową, Y oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, trójkfluorometylową, trójkchlorometylową lub nitrową, a Z oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, trójkfluorometylową lub trójkchlorometylową, przy czym R oznacza trójkchlorometylową, to wówczas Y oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu, a Z oznacza atom wodoru, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru lub bromu a Y i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chlorowcoalkoholem o wzorze RCH_2OH , przy czym powstały związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, poddaje się reakcji z bezwodnym fluorkiem potasowym, w temperaturze około 150—250°C i w obecności wysokowrzącego nieprotonowego rozpuszczalnika polarnego.



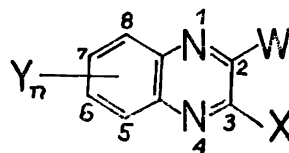
Wzór 1



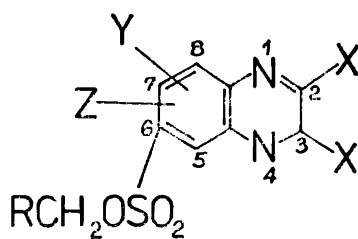
Wzór 2



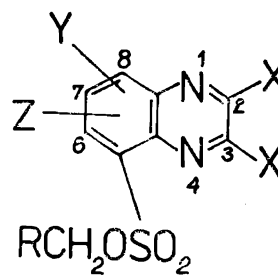
WZÓR 3



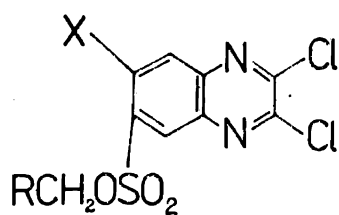
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7