
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004440**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **2-Sulfinyl-5-sulfonyl-1.3.4-thiadiazoolderivaten, werkwijze voor de bereiding daarvan, alsmede hen bevattende fungicide middelen.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07D285/12, A01N43/82.
- ⑦1 Aanvrager: Schering Aktiengesellschaft te Berlijn en Bergkamen, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8004440.
- ②2 Ingediend 4 augustus 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 13 augustus 1979.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2933008 .
- ②3 - -
- ⑥1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 februari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

2-sulfinyl-5-sulfonyl-1.3.4-thiadiazoolderivaten, werkwijze voor de bereiding daarvan, alsmede hen bevattende fungicide middelen.

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1.3.4-thiadiazoolderivaten, een werkwijze voor de bereiding van deze verbindingen alsmede fungicide middelen voor toepassing in de landbouw.

5 Fungicide 2-5-sulfonyl-1.3.4-thiazoolderivaten zijn reeds bekend (Duits octrooischrift 1.695.847). Deze vertonen echter niet steeds een bevredigende werking in het bijzonder tegen graanschimmels.

10 Doel van de onderhavige uitvinding is de ontwikkeling van een fungicide middel met bijzondere werking tegen graanschimmels.

Deze opgave wordt volgens de uitvinding door een middel opgelost, dat hierdoor is gekenmerkt, dat het een of meerdere verbindingen van de algemene formule 1 van het formuleblad bevat, in welke formule R_1 en R_2 hetzelfde of verschillend zijn en telkens C_1-C_6 alkyl, C_2-C_6 alkenyl, C_2-C_6 alkynyl of C_3-C_6 cycloalkyl voorstellen.

20 De verbindingen volgens de uitvinding bezitten tegenover graanschimmels verrassenderwijze een betere werking dan de bekende verbindingen met analoge bouw en kunnen uit dien hoofde met bijzonder voordeel ter bescherming van graanculturen, zoals gerst, haver, rogge en tarwe tegen aantasting door schimmels worden toegepast.

25 Bovendien vertonen deze verbindingen een uitstekende werking tegenover blad- en bodemschimmels van de meest verschillende verwantschapsgroepen en bezitten ze bovendien een voldoende chemotherapeutische index.

Een verder belangrijk voordeel bestaat hierin, dat ze in vergelijking tot de weliswaar fungicide zeer werkzame echter toxicologisch bezwaarlijke kwikverbindingen bijzonder milieuvriendelijk zijn.

De verbindingen volgens de uitvinding zijn voorts ook aan in de praktijk bekende middelen van andere samenstelling ten dele superieur als b.v. mangaanethyleenbisdithiocarbamaat, N-trichloormethylmercaptotetrahydroftaalimide, 3-trichloormethyl-5-ethoxy-1.2.4-thiadiazool, pentachloornitrobenzeen, methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazoolcarbamaat en 3-(3.5-dichloorfenyl)-5-methyl-5-vinyl-1.3-oxazolidine-2.4-dion.

Daar de verbindingen volgens de uitvinding bovendien in de in de praktijk in aanmerking komende te gebruiken hoeveelheden bij goede bodemstabiliteit niet toxisch zijn, kunnen ze ook voor bodem- en aardebehandeling met groot resultaat worden toegepast.

Tot de goed te bestrijden schimmels behoren *Botrytis cinerea*, *Leptosphaeria nodorum* (= *Septoria nodorum*), *Micronectriella nivalis* (= *Fusarium nivale*), *Phytophthora infestans*, *Piricularia oryzae*, *Plasmopara viticola*, *Pyrenophora graminea* (= *Helminthosporium gramineum*), *Tilletia caries*, *Uromyces appendiculatus* (= *Uromyces phaseoli*), *Ustilago avenae*, *Venturia inaequalis* (= *Fusicladium centraticum*) en andere.

Onder de verbindingen volgens de uitvinding kenmerken zich met zeer grote fungicide werking diegene waarbij in de formule 1 R_1 en/of R_2 methyl, ethyl, propyl, isopropyl, cyclopropyl, 2-propenyl, 2-propynyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, n-pentyl, sec-pentyl, isopentyl, n-hexyl, sec-hexyl of isohexyl voorstellen.

Een uitmuntende werking vertonen hiervan speciaal de verbindingen:

2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool,
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool,
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool,
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool, en
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen in het fungicide middel hetzij alleen, gemengd met elkaar of ook met andere actieve stoffen worden toegepast. Naar wens kunnen andere fungiciden, nematociden, insecticiden of verdere pesticiden, afhankelijk van het gewenste doel, worden toegevoegd.

800 44 40

Doelmatig worden de actieve stoffen in de vorm van preparaten zoals b.v. poeders, strooimiddelen, granulaten, oplossingen, emulsies of suspensies onder toevoeging van vloeibare en/of vaste dragers resp. verdunningsmiddelen en eventueel van oppervlakte-actieve stoffen toegepast.

Geschikte vloeibare dragers zijn water, minerale oliën of andere organische oplosmiddelen zoals b.v. xyleen, chloorbenzeen, cyclohexanol, dioxan, acetonitrile, ethylacetaat, dimethylformamide, isoforon en dimethylsulfoxyde.

Als vaste dragers zijn geschikt kalk, kaolien, krijt, talk, attaclay en andere kleisoorten alsmede natuurlijke of synthetische kiezelzuren.

Als oppervlakteactieve stoffen worden b.v. genoemd: lignien-sulfonzuren zouten, zouten van gealkyleerde benzeensulfonzuren, gesulfoneerde zuuramiden en de zouten daarvan, gepolyethoxyleerde aminen en alcoholen.

Voorzover de actieve stoffen voor zaaigoedbehandeling moeten worden toegepast kunnen ook kleurstoffen worden bijgemengd om het behandelde zaaigoed een duidelijk zichtbare kleur te verlenen.

Het gehalte van de actieve stof resp. actieve stoffen in het middel kan ruim variëren, waarbij de nauwkeurige concentratie van de voor het middel toegepaste actieve materiaal in hoofdzaak van de hoeveelheid afhangt waarin de middelen moeten worden toegepast. B.v. bevatten de middelen ongeveer 1 - 95 gew.%, bij voorkeur 20 - 50 gew.% actief materiaal en ongeveer 99 - 5 gew.% vloeibare of vaste dragers alsmede eventueel tot 20 gew.% oppervlakteactieve stoffen.

Het aanbrengen van middelen kan op gebruikelijke wijze plaats vinden b.v. door spuiten, sproeien, vernevelen, verstuiwen, vergassen, verroken, verstrooien, gieten of beitsen.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen b.v. worden bereid doordat men verbindingen van de algemene formule 2 van het formuleblad met verbindingen van de algemene formule 3 van het formuleblad bij aanwezigheid van organische basen of in de vorm van de alkalizouten daarvan tot verbindingen van de algemene formule 4

van het formuleblad omzet en deze dan met oxydatiemiddelen, bij voorkeur organische hydroperoxyden, perzuren of anorganische oxydatiemiddelen in equimolaire hoeveelheden, opgelost in een inert oplosmiddel, behandelt, waarbij R_1 en R_2 de boven vermelde betekenissen hebben.-

De vermelde 2-chloor-5-sulfonyl-1.3.4-thiadiazoolderivaten worden volgens op zichzelf bekende wijze bereid. Bij de verdere omzetting met alkylthiolen kunnen als organische basen pyridine, 4-dimethylaminopyridine of 4-pyrrolidinepyridine of tertiaire aminen, b.v. triëthylamine of N.N-dimethylaniline, worden toegepast. Als alkalizouten komen vooral die van natrium en kalium in aanmerking.

Voor de sulfoxydatie kunnen als organische oxydatiemiddelen hydroxyperoxyden zoals tert-butylhydroperoxyde, of perzuren zoals m-chloorperbenzoëzuur, of N-halogeencarbonzuuramiden, zoals N-broom-succinimide, worden toegepast.

Even goed kunnen anorganische oxydatiemiddelen, zoals waterstofperoxyde of natriummetaperjodaat worden gebruikt. Op 1 mol van de thioverbinding worden hiervoor 2 oxydatie-equivalenten gebruikt. In het algemeen worden de reacties uitgevoerd tussen 0°C en de kookpunten van de gebruikte oplosmiddelen. Voor de sulfoxydatie mag de reactietemperatuur niet boven 60°C komen. Voor de synthese van de verbindingen volgens de uitvinding worden de reactiecomponenten in ongeveer equimolaire hoeveelheden toegepast.

Als reactiemediën zijn tegenover de reactiecomponenten inerte oplosmiddelen geschikt. De keuze ervan hangt volgens algemeen bekende gezichtspunten van het doel van de uit te voeren reacties af.

Als oplosmiddelen worden genoemd: carbonzuren, zoals azijnzuur, carbonzuuramiden, zoals dimethylformamide, carbonzuurnitrilen, zoals acetonitrile, alcoholen, zoals methanol, ethers, zoals dioxan en vele andere.

De isolering van de gevormde verbindingen volgens de uitvinding vindt tenslotte plaats door afdestilleren van het toegepaste oplosmiddel bij normale of verlaagde druk of door neerslaan met water, bij hydrofiele oplosmiddelen tenslotte door kristallisatie.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van onder-

staande voorbeelden.

Voorbeeld I

2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.

5 Een oplossing van 53,29 g 2-ethylthio-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool in 500 cm³ azijnzuur wordt met 23 g 30% 's waterstofperoxyde gemengd. De reactie vindt plaats door laten staan bij kamertemperatuur gedurende een nacht. Daarna wordt aan de reactieoplossing 1 dm³ water toegevoegd, de afgescheiden olie met dichloormethaan geëxtraheerd, het extract door uitschudden met sodaoplossing
10 van de azijnzuur bevrijd, de dichloormethaanfase met magnesiumsulfaat gedroogd en het oplosmiddel geheel tenslotte in vacuum afgedestilleerd. Het achterblijvende residu wordt uit isopropylether/isopropanol geherkristalliseerd.

Opbrengst: 48,9 g = 87% van de theorie.

15 Smp. 43°C.

Voorbeeld II

2-isopropylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.

20 13,3 g 2-isopropylthio-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool worden in 50 cm³ dichloormethaan opgelost en onder roeren en afkoelelen bij 10 - 15°C druppelsgewijs met een oplossing van 8,63 g m-chloorperbenzoëzuur in 200 cm³ dichloormethaan gemengd. Het reactiemengsel wordt nog 30 minuten geroerd, daarna met waterige sodaoplossing tot verwijdering van het metachloorbenzoëzuur uitgeschud, de organische fase afgescheiden en boven magnesiumsulfaat gedroogd. Na
25 het afdestilleren van het oplosmiddel verkrijgt men een residu, dat uit acetonitrile wordt geherkristalliseerd.

Opbrengst: 12,0 g = 85% van de theorie.

Smp. 165°C (ontl.).

30 Op analoge wijze kunnen de in onderstaande tabel vermelde verbindingen volgens de uitvinding worden bereid:

<u>Naam van de verbinding</u>	<u>Fysische constante</u>
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 75°C
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 61°C

	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	Smp. 38°C
	2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	Smp. 118°C
5	2-ethylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	n_D^{20} 1.5361
	2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	Smp. 87°C
10	2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4- thiadiazool	Smp. 78°C
	2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	Smp. 66°C
	2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	Smp. 93°C
15	2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	n_D^{20} 1.5375
	2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thia- diazool	Smp. 64°C
20	2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thia- diazool	Smp. 99°C
	2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5299
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5284
25	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5288
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5249
30	2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5222
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5195
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfo- nyl)-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5222
35	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	n_D^{20} 1.5280

800 44 40

	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5173
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5128
5	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5168
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5150
10	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5220
	2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 145°C
	2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 62°C
15	2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 63°C
	2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 93°C
	2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 63°C
	2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 52°C
20	2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5488
	2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5420
	2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 71°C
	2-ethylsulfonyl-5-sec-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 76°C
25	2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 63°C
	2-sec-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	n_D^{20} 1.5508
30	2-sec-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 92°C
	2-ethylsulfonyl-5-tert-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 112°C (ontl.)
	2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 43°C
35	2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 62°C

	2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 68°C
	2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadia-	
	zool	Smp. 73°C
	2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 56°C
5	2-tert-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thia-	
	diazool	Smp. 108°C (ontl.)
	2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thia-	
	diazool	Smp. 106°C
	2-tert-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thia-	
10	diazool	Smp. 62°C
	2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadia-	
	zool	Smp. 52°C
	2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 52°C
	2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 65°C
15	2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadia-	
	zool	Smp. 75°C
	2-sec-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thia-	
	diazool	Smp. 84°C
	2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thia-	
20	diazool	Smp. 73°C

De verbindingen volgens de uitvinding zijn kleur- en reuk-
loze stabiele oliën of kristallijne stoffen die in water onoplos-
baar, in lagere koolwaterstoffen weinig oplosbaar echter in de ge-
bruikelijke organische oplosmiddelen zoals carbonzuren, carbonzuur-
amiden, carbonzuuresters, alcoholen, ethers enz. goed oplosbaar
zijn.

De uitgangsverbindingen ter bereiding van de verbindingen
volgens de uitvinding kunnen op onderstaande wijzen worden bereid:

Voorbeeld III

2-ethylthio-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.

114,5 g 2-butylsulfonyl-5-chloor-1.3.4-thiadiazool worden
tezamen met 36 cm³ ethylmercaptan in 400 cm³ dioxan opgelost. Aan-
sluitend worden hieraan onder roeren 70 cm³ triëthylamine toege-
druppeld en de oplossing 1 uur tot koken onder reflux verwarmd.

Na afkoelen wordt het reactiemengsel in ijswater gebracht, de zich

afscheidende olie met dichloormethaan geëxtraheerd, de methyleen-chloridefase met magnesiumsulfaat gedroogd en het oplosmiddel restloos tenslotte in hoog vacuum, afgedestilleerd. Aldus verkrijgt men 125,3 g = 99% van de theorie van een kleurloze olie met $n_D^{20} = 1.5552$.

Op analoge wijze kunnen de in onderstaande tabel vermelde uitgangs- resp. tussenprodukten worden bereid:

	<u>Naam van de verbinding</u>	<u>Fysische constante</u>
	2-ethylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 78°C
10	2-ethylthio-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 36°C
	2-ethylthio-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5401$
	2-ethylthio-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 42°C
	2-isopropylsulfonyl-5-propylthio-1.3.4-thiadiazool	Smp. 31°C
15	2-isopropylsulfonyl-5-isopropylthio-1.3.4-thiadiazool	Smp. 48°C
	2-isobutylthio-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5490$
	2-butylthio-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5490$
20	2-hexylthio-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5420$
	2-ethylsulfonyl-5-isopropylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5653$
	2-methylsulfonyl-5-methylthio-1.3.4-thiadiazool	Smp. 67°C
25	2-methylsulfonyl-5-propylthio-1.3.4-thiadiazool	Smp. 47°C
	2-isopropylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 36°C
	2-ethylsulfonyl-5-methylthio-1.3.4-thiadiazool	Smp. 50°C
	2-ethylsulfonyl-5-propylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5692$
30	2-ethylsulfonyl-5-butylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5600$
	2-ethylsulfonyl-5-pentylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5552$
	2-ethylsulfonyl-5-hexylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5481$
35	2-ethylsulfonyl-5-isobutylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5616$

800 44 40

	2-ethylsulfonyl-5-sec-butylthio-1.3.4-thiadia-	$n_D^{20} = 1.5630$
	zool	
	2-sec-butylsulfonyl-5-propylthio-1.3.4-thiadia-	$n_D^{20} = 1.5542$
	zool	
5	2-sec-butylsulfonyl-5-isopropylthio-1.3.4-thia-	$n_D^{20} = 1.5457$
	diazool	
	2-ethylsulfonyl-5-tert-butylthio-1.3.4-thiadia-	$n_D^{20} = 1.5575$
	zool	
	2-butylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5687$
10	2-tert-butylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadia-	$n_D^{20} = 1.5633$
	zool	
	2-isobutylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	Smp. 54°C
	2-methylsulfonyl-5-pentylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5614$
	2-hexylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5542$
15	2-butylsulfonyl-5-methylthio-1.3.4-thiadia-	$n_D^{20} = 1.5772$
	zool	
	2-butylsulfonyl-5-propylthio-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5551$
	2-butylsulfonyl-5-isopropylthio-1.3.4-thiadia-	$n_D^{20} = 1.5533$
	zool	
20	2-butylsulfonyl-5-butylthio-1.3.4-thiadiazool	Smp. 40°C
	2-isopentylthio-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	$n_D^{20} = 1.5620$

Deze verbindingen zijn eveneens stabiele oliën of kristallij-
ne stoffen. Ze zijn goed oplosbaar in carbonzuren, carbonzuuramiden,
carbonzuuresters, alcoholen, ketonen, ethers en zijn onoplosbaar in
water.

De volgende voorbeelden dienen ter toelichting van de supe-
rieure werking en de toepassingsmogelijkheden van de verbindingen
volgens de uitvinding, die in de vorm van haar preparaten plaats
vindt.

Voorbeeld IV

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van *Pythium ultimum*:

20%'s poedervormige actieve stof-preparaten werden gelijkma-
tig met de bodem vermengd, die door *Pythium ultimum* sterk is besmet.

Men bracht de behandelde bodem in $0,5 \text{ dm}^3$ aarde bevattende stenen

schalen en zaaide zonder wachttijd per schaal 20 korrels erwten (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) van de soort "Wonder van Kelvedon" uit. Na een kweekduur van 3 weken bij 20 - 24°C in de broeikas werd het aantal gezonde erwten bepaald en een wortelbeoordeling (1 - 4) uitgevoerd.

Actieve stoffen, toegepaste hoeveelheden en resultaten zijn in onderstaande tabel vermeld.

Wortelbeoordeling: 4 = witte wortels zonder schimmelnecrose
3 = witte wortels, geringe schimmelnecrose
2 = bruine wortels, reeds sterkere schimmelnecrose
1 = sterke schimmelnecrose, wortels vergaan.

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van
Pythium ultimum

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie actieve stof in mg/dm ³ aarde	Aantal gezonde erwten	Wortelbeoordeling (1 - 4)
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	6	1
	40 mg	20	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	17	3
	40 mg	18	4
	80 mg	18	4

	2-ethylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl- 20 mg	8	2
	1.3.4-thiadiazool 40 mg	15	4
	80 mg	15	4
5	2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl- 20 mg	6	1
	1.3.4-thiadiazool 40 mg	8	1
	80 mg	17	4
	2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl- 20 mg	12	2
10	1.3.4-thiadiazool 40 mg	18	4
	80 mg	17	4
	2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfi- 20 mg	17	4
	nyl-1.3.4-thiadiazool 40 mg	18	4
15	80 mg	17	4
	2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfi- 20 mg	13	1
	nyl-1.3.4-thiadiazool 40 mg	15	3
	80 mg	15	4
20	2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfo- 20 mg	8	1
	nyl-1.3.4-thiadiazool 40 mg	14	2
	80 mg	17	4
25	2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsul- 20 mg	8	1
	fonyl-1.3.4-thiadiazool 40 mg	8	1
	80 mg	17	4
	<u>Vergelijkingsmiddelen</u>		
	mangaan-ethyleen-1.2-bis-dithio- 20 mg	4	1
30	carbamaat 40 mg	5	1
	80 mg	10	2
	N-trichloormethylmercapto-tetra- 20 mg	2	1
	hydroftaelimide 40 mg	2	1
35	80 mg	9	2

800 44 40

Controle I (3 herhalingen)

besmette bodem zonder behandeling	-	0	1
	-	1	1
	-	0	1

5 Controle II (3 herhalingen)

gestoomde bodem	-	18	4
	-	20	4
	-	19	4

Voorbeeld V

10 Grensconcentratieproef bij de bestrijding van *Fusarium avenaceum*:

20% 's poedervormige actieve-stofpreparaten werden gelijkmatig met de bodem vermengd, die door *Fusarium avenaceum* sterk besmet is. Men bracht de behandelde bodem in 0,5 dm³ aarde bevattende sterren schalen en zaaide zonder wachttijd per schaal 20 korrels erwten (Pisum sativum L. convar. medullare Alef.) van de soort "Wonder van Kelvedon". Na een kweekduur van 18 dagen bij 20 - 24°C in de broeikas werd het aantal der gezonde erwten bepaald en een wortelbeoordeling (1 - 4) uitgevoerd.

20 Actieve stoffen, toegepaste hoeveelheden en resultaten zijn in de navolgende tabel vermeld:

Wortelbeoordeling: 4 = witte wortels zonder schimmelnecrose
3 = witte wortels, geringe schimmelnecrose
2 = bruine wortels, reeds sterke schimmelnecrose

25 1 = sterke schimmelnecrose, wortels vergaan

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van
Fusarium avenaceum

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie actieve stof in mg/dm ³ aarde	Aantal gezonde erwten	Wortelbeoordeling (1 - 4)
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	25 mg	14	4
	50 mg	18	4
	100 mg	18	4

800 44 40

	2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfi-	25 mg	14	2
	nyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg	19	4
		100 mg	19	4
5	2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-	25 mg	12	3
	1.3.4-thiadiazool	50 mg	19	4
		100 mg	16	4
	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-	25 mg	17	3
10	1.3.4-thiadiazool	50 mg	19	4
		100 mg	20	4
	2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfo-	25 mg	8	1
	nyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg	16	3
15		100 mg	17	4
	2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-	25 mg	11	2
	1.3.4-thiadiazool	50 mg	18	4
		100 mg	16	4
20	2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfo-	25 mg	6	2
	nyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg	14	4
		100 mg	16	4
25	2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfi-	25 mg	11	2
	nyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg	11	3
		100 mg	17	4
	2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-	25 mg	3	1
30	1.3.4-thiadiazool	50 mg	14	3
		100 mg	18	4
	2-ethylsulfinyl-5-sec-butylsulfo-	25 mg	5	1
	nyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg	13	2
35		100 mg	16	4

8004440

	2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-	25 mg	4	2
	1.3.4-thiadiazool	50 mg	7	3
		100 mg	16	4
	<u>Vergelijkingsmiddel</u>			
5	3-trichloormethyl-5-ethoxy-1.2.4-thiadiazool	25 mg	0	1
		50 mg	0	1
		100 mg	0	1
	mangaan-ethyleen-1.2-bis-dithio-	25 mg	0	1
10	carbamaat	50 mg	0	1
		100 mg	11	1
	<u>Controle I</u> (3 herhalingen)			
	besmette bodem zonder behandeling	-	0	1
		-	0	1
15		-	0	1
	<u>Controle II</u> (3 herhalingen)			
	gestoomde bodem	-	18	4
		-	19	4
		-	18	4
20	<u>Voorbeeld VI</u>			
	Remming van de schimmelgroei op voedingsoplossing:			
	20 cm ³ van een voedingsoplossing uit druivensap en water			
	(1/1) werden in 100 cm ³ glazen kolven gebracht en met de poedervor-			
	mige actieve stof-preparaten gemengd. Daarna werd met conidiën			
25	(sporen) of sclerotiën van de te beproeven schimmel geënt. Na een			
	bebroedingsduur van 6 dagen bij 21 - 23°C werd de schimmelontwikke-			
	ling op het oppervlak van de voedingsoplossing beoordeeld. De te be-			
	proeven schimmels waren: Penicillium digitatum, Botrytis cinerea,			
	Alternaria solani, Fusarium avenaceum, Corticium rolfsii.			
30	Beoordeling: 0 = geen schimmelgroei			
	1 = afzonderlijke schimmelkolonies op het oppervlak			
	2 = oppervlakte 5 - 10% door schimmelvelden bedekt			
	3 = oppervlakte 10- 30%		"	
	4 = oppervlakte 30- 60%		"	
35	5 = oppervlakte 60-100%		"	

Actieve stoffen, concentraties van de actieve stoffen in de voedingsoplossing en resultaten zijn in de navolgende tabel vermeld:

8004440

Remming van de schimmelgroei op voedingsoplossing

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie: actieve stof in voedings- oplossing	Penicil- lium di- gitatum	Botry- tis ci- nerea	Alternaria solan	Fusarium avena- ceum	Cortic- um rolfsii
2-ethylsulfonyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	0 0	1 0	0 0	0 0	1 0
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	1 0	1 0	0 0	0 0	0 0
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	1 0	1 0	0 0	0 0	1 0
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	1 0	2 1	0 0	0 0	1 0
2-ethylsulfonyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	1 0	1 0	0 0	0 0	1 0
2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	1 0	1 0	0 0	0 0	1 1
2-methylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,002% 0,004%	1 0	1 0	0 0	0 0	1 1

8004440

Vergelijkingspreparaten

methy1-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazool- carbamaat	0,002%	5	0	5	0	5
	0,004%	5	0	5	0	5
3-(3.5-dichloorfenyl)-5-methy1-5-viny1-	0,002%	3	0	4	5	5
1.3-oxazolidine-2.4-dion	0,004%	3	0	4	5	5
<u>Controle</u>	0,5%	5	5	5	5	5

Voorbeeld VII

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van *Rhizoctonia solani*:

20%'s poedervormige actieve stof-preparaten werden gelijkmatig met de bodem vermengd, die door *Rhizoctonia solani* sterk was besmet. Men bracht de behandelde bodem in 1,0 dm³ aarde bevattende stenen schalen en zaaide zonder wachttijd per schaal 25 korrels erwten (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) van de soort "Wonder van Kelvedon". Na een kweekduur van 18 dagen bij 20 - 24°C in de broeikas werd het aantal gezonde erwten bepaald en een wortelbeoordeling (1 - 4) uitgevoerd.

Actieve stoffen, toegepaste hoeveelheden en resultaten zijn in de navolgende tabel vermeld.

Wortelbeoordeling: 4 = witte wortels, zonder schimmelnecrose
3 = witte wortels, geringe schimmelnecrose
2 = bruine wortels, reeds sterkere schimmelnecrose
1 = sterke schimmelnecrose, wortels vergaan

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van
Rhizoctonia solani

Verbindingen volgens de uitvinding	Conc. actieve stof in mg per dm ³ aarde	% gezonde erwten van zaad	Wortelbeoordeling (1 - 4)
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg 100 mg	96 100	3 4
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg 100 mg	84 100	3 4
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazool	50 mg 100 mg	80 100	3 4
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	50 mg 100 mg	68 92	2 3
<u>Vergelijkingspreparaten</u>			
pentachloornitrobenzeen	50 mg 100 mg	24 60	1 3

3-trichloormethyl-5-ethoxy-1.2.4-	50 mg	20	1
thiadiazool	100 mg	64	1

Controle I

5	besmette bodem zonder behandeling	-	8	1
---	-----------------------------------	---	---	---

Controle II

	gestoomde bodem	-	100	4
--	-----------------	---	-----	---

10 Voorbeeld VIII

Bestrijding van *Pythium splendens* in de stekvermeerdering van *Pelargonium peltatum* door gietbehandeling:

Stenen schalen met een diameter van 6 cm werden met het besmette substraat (turf-zandmengsel 1/1) gevuld en per schaal 30 cm³ van de vermelde concentratie opgegoten. Daarna werden stekken van de soort "Luisenhof" gestekt, per concentratie 12 onbewortelde loten. Na een bewortelingsduur van 4 weken in het vermeerderingsbed bij een bodemtemperatuur van 23°C vond de beoordeling plaats.

20 Actieve stoffen, concentraties van de actieve stoffen en de resultaten zijn in de navolgende tabel vermeld:

Bestrijding van *Pythium splendens* bij de stekvermeerdering van *Pelargonium peltatum* door gietbehandeling

25	Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie actieve stof %	Plantenderving door <i>Pythium splendens</i> , %	Gemiddeld gewicht verse planten g
	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,0025	8	8,4
		0,005	8	9,1
		0,01	0	8,7
30		0,02	0	8,9
	2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	0,0025	0	10,5
		0,005	0	8,8
		0,01	0	9,4
35		0,02	0	9,1

800 44 40

	2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfo-	0,0025	0	9,5
	nyl-1.3.4-thiadiazool	0,005	0	8,8
		0,01	0	8,0
		0,02	0	7,3
5	<u>Controle I</u>			
	besmet substraat zonder behandeling		92	7,5
	<u>Controle II</u>			
	gestoomd substraat		0	8,3

10 Voorbeeld IX

Werking profylactische bladbehandeling tegen *Plasmopara viticola* aan wijnstokplanten in de broeikas:

15 Jonge wijnstokplanten met ongeveer 5 - 8 bladen werden met de aangegeven actieve stofconcentratie druppelnat besproeid, na aandroegen van het opgespoten materiaal met een waterige suspensie van sporen van de schimmel (ongeveer 20.000 per cm³) de onderzijde van de bladeren besproeid en onmiddellijk in de broeikas bij 22 - 24°C en mogelijk met waterdamp verzadigde atmosfeer bebroed. Vanaf de 2e dag werd de luchtvochtigheid voor 3 - 4 dagen tot de normale hoogte teruggenomen (30 - 70% verzadiging) en daarna gedurende nog 1 dag op waterdampverzadiging gehouden. Daarna werd van elk blad het procentueel gehalte van door schimmel aangetaste vlakken genoteerd en het gemiddelde per behandeling voor het bepalen van de fungicide werking als volgt berekend:

25

$$100 - \frac{100 \cdot \text{aantasting bij behandeling}}{\text{aantasting in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

De verbindingen volgens de uitvinding waren als 20%'s spuitpoeder samengesteld.

30	Verbindingen volgens de uitvinding	% werking na behande- ling met 0,025% ac- tieve stof
	2-isopropylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
35	2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	91

8004440

	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	91
	2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	99
	2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
5	2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	98
	2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	90
	2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thiadiazool	99
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	94
10	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazool	99
15	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazool	100
20	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	90
	2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	89
	2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	97
	2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	98
25	2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	98
	2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
30	2-isopropylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	99
	2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
	2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
35	2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80

	2-tert-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	80
5	2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-sec-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80
	2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80

Voorbeeld X

10 Werking profylactische bladbehandeling tegen Botrytis cinerea aan tomatenplanten.

Jonge tomatenplanten werden met de in de tabel aangegeven actieve stof-concentratie druppelnat besproeid. Na aandrogen van het opgespoten materiaal werden de behandelde planten alsmede niet-
 15 behandelde geënt door opspuiten van een suspensie van sporen (ongeveer 1 miljoen per cm³ vruchtsapoplossing) van de grijze-schimmelverwekker Botrytis cinerea en vocht bij ongeveer 20°C in de broeikas bebroed. Na het instorten van de onbehandelde planten (= 100%'s aantasting) werd de aantastingsgraad van de behandelde
 20 planten vastgesteld en de fungicide werking als volgt berekend:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{aantasting bij behandeling}}{\text{aantasting in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

25 De verbindingen volgens de uitvinding waren als 20%'s spuitpoeders samengesteld.

Verbindingen volgens de uitvinding

% werking na behandeling met 0,025% actieve stof

	2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
30	2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	80

Voorbeeld XI

Werking profylactische bladbehandeling tegen Piricularia oryzae aan rijstzaailingen in de broeikas.

35 Jonge rijstplanten werden met de in de tabel aangegeven ac-

tieve stof-concentratie druppelnat besproeid. Na aandrogen van het opgespoten materiaal werden de behandelde planten alsmede niet-behandelde controleplanten door opsporeien van een suspensie van sporen (ongeveer 200.000 per cm³) van de bladvlekverwekker *Piricularia oryzae* geënt en vochtig bij 25 - 27°C in de broeikas bebroed.

Na 5 dagen werd vastgesteld hoeveelheid van het bladvlak in % was aangetast. Uit deze aantastingsgetallen berekende men de fungicide werking als volgt:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{aantasting bij behandeling}}{\text{aantasting in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

De verbindingen waren als 20%'s spuitpoeders samengesteld.

Verbindingen volgens de uitvinding

% werking met 0,1% actieve stof

2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	93
2-isopropylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	90
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	90
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	83
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	92
2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	96
2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	98
2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	90
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	60
2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	80
2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	92
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-propylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	89
2-tert-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	90
2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	90

Voorbeeld XII

Zaaigoedbehandeling tegen *Helminthosporium gramineum* aan gerst:

800 44 40

Gerstzaaigoed met natuurlijke aantasting door *Helminthosporium* gramineum werd onbehandeld resp. na behandeling als in de tabel aangegeven, met aarde gevulde kunststof potten gezaaid en bij temperaturen beneden +16°C gekiemd. Na het uitlopen werden de kiemlin-
 5 gen dagelijks 12 uren met kunstlicht belicht. Na ongeveer 5 weken werden alle uitgelopene alsmede de door schimmels aangetaste planten per beproevingslid geteld. De fungicide werking berekende men als volgt:

$$10 \quad 100 - \frac{100 \cdot \text{aantasting bij behandeling}}{\text{aantasting in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

De verbindingen waren als 20%'s preparaten aanwezig.

15	Verbindingen volgens de uitvinding	% werking met actieve stof g/100 kg zaad	
		50 g	20 g
	2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	99	98
	2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	100
	2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	100
20	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	99
	2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	99
	2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	85	49
	2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thiadiazool	98	87
25	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	92
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	92	89
30	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	97	77
	2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thiadiazool	90	64
35	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazool	93	92

800 44 40

	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	99	100
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	97	79
5	2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
10	2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
15	2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	94	-
	2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	82	-
	2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
20	2-ethylsulfonyl-5-sec-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-propylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
25	2-isopropylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	92	-
	2-ethylsulfonyl-5-tert-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
30	2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	85	-
	2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	69	-
	2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	85	-
	2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	69	-
35	2-tert-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	-

800 44 40

	2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	69	-
	2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
	2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100	-
5	2-sec-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadia- zool	100	-
	2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadia- zool	100	-
	<u>Vergelijkingsmiddel</u>		
10	methoxyethylkwiksilicaat	5,2 g	2,6 g
		95	79

Voorbeeld XIII

Zaaigoedbehandeling tegen *Tilletia caries* aan tarwe:

15 Tarwezaaigoed werd per kg met 3 g sporen van de steenbrand-
verwekker *Tilletia caries* besmet. Onbehandelde resp. als in de ta-
bel aangegeven behandelde korrels werden met een van een baard
voorzien einde in een in petrischalen gebracht substraat uit vocht-
tig leem gedrukt en bij temperaturen beneden +12°C 3 dagen bebroed.
Daarna werden de korrels uitgenomen en de petrischalen met de ach-
20 terblijvende steenbrandsporen verder bebroed bij ongeveer 12°C. Na
10 dagen werden de sporen op kieming onderzocht. De fungicide wer-
king werd als volgt berekend:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{kiemprocent in behandelde toestand}}{\text{kiemprocent in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

25

De verbindingen waren als 20%'s preparaten aanwezig.

Naam van de verbindingen	% werking met 20 g actieve stof per 100 kg zaaigoed
30 2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	97
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
35 2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	96

800 44 40

	2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	70
	2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	90
	2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	70
5	2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thia- diazool	97
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	100
10	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	96
	2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	96
	2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thia- diazool	99
15	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4-thia- diazool	99
	2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)- 1.3.4-thiadiazool	100
	2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
20	2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	97
	2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
	2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
25	2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
	2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	98
	2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	97
	2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-ethylsulfonyl-5-sec-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	99
30	2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-propylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	98
	2-ethylsulfonyl-5-tert-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
35	2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100

	2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	% werking met 50 g actieve stof per 100 kg zaai- goed	
5	2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-tert-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
10	2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-sec-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
	<u>Vergelijkingsmiddel</u>	
15	methoxyethylkwiksilicaat	2,6 g/100 kg

Voorbeeld XIV

Werking van de zaaigoedbehandeling tegen Septoria nodorum aan tarwe:

Tarwezaaigoed met natuurlijke aantasting door Septoria nodorum (verwekker van de speltbruining) werd onbehandeld resp. na
 20 behandeling met de in de tabel vermelde verbindingen volgens de uit-
 vinding op vochtig substraat tot kieming uitgezaaid en in een kli-
 maatkamer bij ongeveer 6°C bebroed. Na 4 weken werd het gehalte
 zieke kiemlingen vastgesteld en daaruit de werking volgens de for-
 mule

$$100 - \frac{100 \cdot \text{aantasting bij behandeling}}{\text{aantasting in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

berekend.

De verbindingen waren als 20% preparaten aanwezig.

	Verbindingen volgens de uitvinding	% werking met 50 20 10 g actieve stof per 100 kg zaaigoed		
30	2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadia- zool	94		
	2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadia- zool	99	92	72
35	2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadia- zool	99	94	91

800 44 40

	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thia-			
	diazool	99	95	86
	2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thia-			
	diazool	99	91	72
5	2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thia-			
	diazool	97	81	76
	<u>Vergelijkingsmiddel actieve stof/100 kg zaaigoed</u>	<u>5,2</u>	<u>2,6</u>	<u>1,3 g</u>
	methoxyethylkwiksilicaat	99	96	84

Voorbeeld XV

10 Zaaigoedbehandeling tegen Fusarium nivale aan rogge:

Roggezaaigoed met natuurlijke aantasting door Fusarium nivale (verwekker van de sneeuwschimmel) werd onbehandeld resp. na behandeling als in de tabel aangegeven, in van aarde voorziene plantenvaten gezaaid en bij ongeveer 6°C gekiemd. Na het uitlopen werden de kiemlingen dagelijks 12 uren bij kunstlicht belicht. Na ongeveer 4 weken werd de aantastingsgraad in % bepaald. De fungicide werking berekende men als volgt:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{aantasting bij behandeling}}{\text{aantasting in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$$

20

De verbindingen waren als 20%'s preparaten aanwezig.

Verbindingen volgens de uitvinding	% werking met 100 g actieve stof/100 kg zaaigoed
25 2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	88
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	100
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	86
30 2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	78
<u>Vergelijkingsmiddel</u>	actieve stof 10,4 5,2 2,6 g per 100 kg zaaigoed
methoxyethylkwiksilicaat	96 86 42

35

800 44 40

Voorbeeld XVI

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van *Pythium ultimum*:

20%'s poedervormige actieve stof-preparaten werden gelijkmatig met de bodem vermengd, die door *Pythium ultimum* sterk was besmet. Men bracht de behandelde bodem in 0,5 dm³ aarde bevattende stenen schalen en zaaide zonder wachttijd per schaal 20 korrels erwten (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) van de soort "Wonder van Kelvedon". Na een kweekduur van 3 weken bij 20 - 24°C in de broeikas werd het aantal der gezonde erwten bepaald en een wortelbeoordeling (1 - 4) uitgevoerd.

Actieve stoffen, toegepaste hoeveelheden, en resultaten zijn in de navolgende tabel vermeld.

Wortelbeoordeling: 4 = witte wortels zonder schimmelnecrose
3 = witte wortels, geringe schimmelnecrose
2 = bruine wortels, reeds sterke schimmelnecrose
1 = sterke schimmelnecrose, wortels vergaan

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van
Pythium ultimum

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie actieve stof in mg/dm ³ aarde	Aantal gezonde erwten	Wortelbeoordeling
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4

8004440

<u>Vergelijkingsmiddel</u>				
5	2.5-bis(methaan-1-sulfonyl)-1.3.4-	20 mg	9	1
	thiadiazool	40 mg	8	1
		80 mg	10	2
5	2-(ethaan-1-sulfonyl)-5-(methaan-1-	20 mg	7	1
	sulfonyl)-1.3.4-thiadiazool	40 mg	7	1
		80 mg	9	1
<u>Controle I</u> (3 herhalingen)				
10	besmette bodem zonder behandeling	-	0	1
		-	1	1
		-	0	1
<u>Controle II</u> (3 herhalingen)				
15	gestoomde bodem	-	18	4
		-	20	4
		-	19	4

Voorbeeld XVII

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van *Fusarium avenaceum*:

20% 's poedervormige actieve stof-preparaten werden gelijkma-
 20 tig met de bodem vermengd, die door *Fusarium avenaceum* sterk was
 besmet. Men bracht de behandelde bodem in 0,5 dm³ aarde bevattende
 stenen schalen en zaaide zonder wachttijd per schaal 20 korrels erw-
 ten (*Pisum stivum* L. convar. medullare Alef.) van de soort "Wonder
 van Kelvedon". Na een kweekduur van 18 dagen bij 20 - 24°C in de
 25 broeikas werd het aantal der gezonde erwten bepaald en een wortel-
 beoordeling (1 - 4) uitgevoerd.

Actieve stoffen, toegepaste hoeveelheden en resultaten zijn
 in de navolgende tabel vermeld.

Wortelbeoordeling: 4 = witte wortels zonder schimmelneecrose
 30 3 = witte wortels, geringe schimmelneecrose
 2 = bruine wortels, reeds sterke schimmel-
 neecrose
 1 = sterke schimmelneecrose, wortels ver-
 gaan

35

8004440

Grensconcentratieproef bij de bestrijding van
Fusarium avenaceum

	Verbindingen volgens de uitvinding	Concentra- tie actie- ve stof in mg/dm ³ aarde	Aantal gezonde erwten	Wortel- beoor- deling (1-4)
5	2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4- thiadiazool	25 mg 50 mg 100 mg	17 19 20	3 4 4
10	2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl- 1.3.4-thiadiazool	25 mg 50 mg 100 mg	14 18 18	4 4 4
15	<u>Vergelijkingsmiddel</u> 2.5-bis(methaan-1-sulfonyl)-1.3.4-thia- diazool	25 mg 50 mg 100 mg	0 0 0	1 1 1
20	2-(ethaan-1-sulfonyl)-5-(methaan-1-sul- fonyl)-1.3.4-thiadiazool	25 mg 50 mg 100 mg	0 2 10	1 1 3
25	<u>Controle I</u> (3 herhalingen) besmette bodem zonder behandeling	- - -	0 0 0	1 1 1
30	<u>Controle II</u> (3 herhalingen) gestoomde bodem	- - -	18 19 18	4 4 4

Voorbeeld XVIII

Zaaigoedbehandeling tegen Ustilago avenae aan haver in de broeikas:

Haverzaaigoed werd in een suspensie van de sporen van de ha-
verbrand Ustilago avenae gedompeld in een vacuumexsiccator aan een

meermalige drukwisseling blootgesteld met het oog op een kunstmatige besmetting. Nadat het zaaigoed aan de lucht was gedroogd werden de in de tabel aangegeven behandelingen uitgevoerd. Daarna werden ongeveer 300 korrels per beproevingslid in van aarde voorziene plantenvaten gezaaid, die in de broeikas bij tussen 20 - 25°C wisselende temperaturen werden opgesteld. Na 2½ maand werden gezonde en van brand voorziene pluimen geteld en als onderstaand in rekening gebracht:

10 $100 - \frac{100 \cdot \text{gehalte aangetaste pluimen bij behandeling}}{\text{gehalte aangetaste pluimen in onbehandelde toestand}} = \% \text{ werking}$

Verbindingen volgens de uitvinding % werking na
behandeling met
100 g actieve
stof per 100
kg zaad

15 2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool 49

2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool 96

Vergelijkingsmiddel

2.5-bis(methaan-1-sulfonyl)-1.3.4-thiadiazool 0

20 2-(ethaan-1-sulfonyl)-5-(methaan-1-sulfonyl)-1.3.4-thiadiazool 0

C o n c l u s i e s :

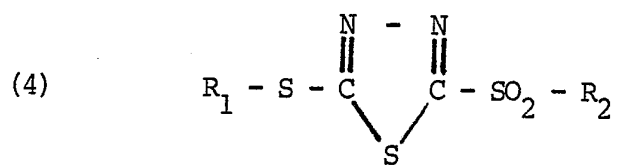
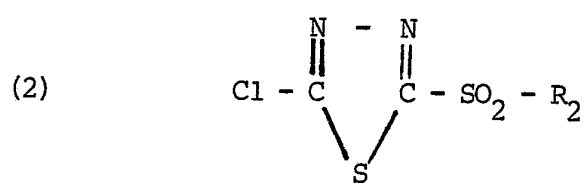
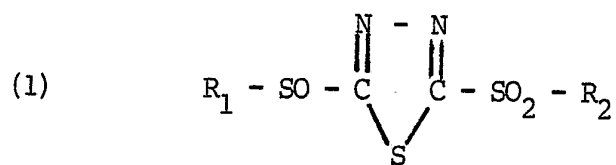
=====

1. 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1.3.4-thiadiazoolderivaten van de algemene formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 en R_2 al dan niet gelijk zijn en telkens C_1-C_6 alkyl, C_2-C_6 alkenyl, C_2-C_6 alkynyl of C_3-C_6 cycloalkyl voorstellen.
- 5 2. 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1.3.4-thiadiazoolderivaten volgens conclusie 1, waarin R_1 en/of R_2 methyl, ethyl, propyl, isopropyl, cyclopropyl, 2-propenyl, 2-propynyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, n-pentyl, sec-pentyl, isopentyl, n-hexyl, sec-hexyl of isohexyl voorstellen.
- 10 3. 2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
4. 2-isopropylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
5. 2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
6. 2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
7. 2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
- 15 8. 2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
9. 2-ethylsulfinyl-5-sec-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
10. 2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
11. 2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
12. 2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
- 20 13. 2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
14. 2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
15. 2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
16. 2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
17. 2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thiadiazool.
- 25 18. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
19. 2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
20. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
21. 2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1.3.4-thiadiazool.
22. 2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
- 30 23. 2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazool.
24. 2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.

25. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
26. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
27. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
28. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1.3.4-
5. thiadiazool.
29. 2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
30. 2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
31. 2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
32. 2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
10 33. 2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
34. 2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
35. 2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
36. 2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
37. 2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
15 38. 2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
39. 2-ethylsulfonyl-5-sec-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
40. 2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
41. 2-sec-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
42. 2-sec-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
20 43. 2-ethylsulfonyl-5-tert-butylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
44. 2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
45. 2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
46. 2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
47. 2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
25 48. 2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
49. 2-tert-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
50. 2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
51. 2-tert-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
52. 2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
30 53. 2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
54. 2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
55. 2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1.3.4-thiadiazool.
56. 2-sec-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
57. 2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1.3.4-thiadiazool.
35 58. Werkwijze voor het bereiden van nieuwe 1.3.4-thiadiazoolderi-

vaten volgens conclusies 1 - 57, met het kenmerk, dat men verbindingen van de algemene formule 2 van het formuleblad met verbindingen van de algemene formule 3, in welke formules R_1 en R_2 de boven aangegeven betekenissen hebben, omzet en laatstgenoemde verbindingen met oxydatiemiddelen, bij voorkeur organische hydroperoxyden, perzuren of anorganische oxydatiemiddelen, in equimolaire hoeveelheid, opgelost in een inert oplosmiddel, behandelt.

59. Fungicide middel, met het kenmerk, dat het een gehalte aan tenminste een verbinding van de conclusies 1 - 57 bevat.
- 10 60. - Fungicide middel volgens conclusie 59, met het kenmerk, dat het gemengd is met dragers en/of hulpstoffen.
61. Fungicide middel, met het kenmerk, dat het een gehalte aan nieuwe 1.3.4-thiadiazoolderivaten, bereid volgens de werkwijze omschreven in conclusie 58, bevat.



Schering Aktiengesellschaft

8004440