

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802537 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802537

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.08.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.08.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.08.1979 DE P_29_33_008.3

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Schering Aktiengesellschaft, Berlin och Bergkamen, M 170-178, Berlin, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Nysslein, Ludwig, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Baumert, Dietrich, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

3 • Hoyer, George Alexander, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

4 • Pieroh, Ernst Albrecht, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

2-sulfinyyli-5-sulfonyyli-1,3,4- tiatsolijohdannaisia, menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekniitä sisältäviä sienimyrkkyjä.

2-sulfinyl-5-sulfonyl- 1,3,4- tiazolderivat, förfarande för deras framställning och fungicider innehållande dem.

Schering Aktiengesellschaft, Berliini ja Bergkamen, Müllerstrasse
170-178, D-1000 Berliini 65, Länsi-Saksa.

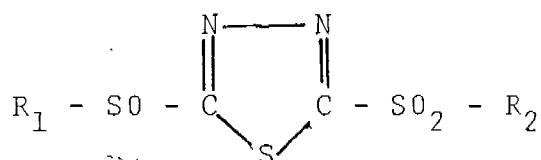
2-sulfinyyli-5-sulfonyyli-1,3,4-tiatsolijohdannaisia, menetelmä
näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä niitä sisältäviä sienimyrkkyjä - 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-tiazolderivat,
förfarande för deras framställning och fungicider innehållande
dem

Keksintö kohdistuu uusiin 2-sulfinyyli-5-sulfonyyli-1,3,4-tiatsolijohdannaisiin, menetelmään näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä sienimyrkkyihin maataloudessa käytettäväksi.

2,5-sulfonyyli-1,3,4-tiatsolijohdannaisia ovat sienimyrkyt ovat ennestään tunnettuja (DE-PS 16 95 847). Niiden vaikutus ei kuitenkaan aina ole tyydyttävä erikoisesti viljasieniä vastaan.

Keksinnön tehtävänä on sienimyrkyn kehittäminen, joka omaa erikoisen hyvän tehon viljasieniä vastaan.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti aineen avulla, jolle on tunnusomaista se, että se sisältää yhtä tai useampia yleisen kaavan



mukaisia yhdisteitä, jolloin R_1 ja R_2 voivat olla samoja tai erilaisia ja tarkoittavat kulloinkin C_1 - C_6 -alkyyliä, C_2 - C_6 -alkenyyleä, C_2 - C_6 -alkinyyleä tai C_3 - C_6 -sykloalkyyliä.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden teho viljasieniä vastaan on yllättävästi parempi kuin tunnettujen, rakenteeltaan samantaisten yhdisteiden ja voidaan niitä siten käyttää erikoisen edullisesti viljalajien kuten ohran, kauran, rukiin ja vehnän suojaamiseen sieniä vastaan.

Tämän lisäksi omaavat nämä yhdisteet erinomaisen tehon mitä erilaisimpia lehti- ja maaperäsieniä vastaan ja lisäksi omaavat ne riittävän kemoterapeuttisen indeksin.

Toinen merkittävä etu perustuu siihen, että ne verrattaessa tosin sienimyrkkyinä erittäin tehokkaiksiin mutta toksikologisesti vaarallisiin elohopeayhdisteisiin ovat erikoisen ympäristöystävällisiä.

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat edelleen osittain parempia kuin käytännössä tunnetut, toisenlaisen rakenteen omaavat aineet, kuten esim. mangaanietyleeni-bis-ditiokarbamaatti, N-trikloorimetyylimerkaptotetrahydroftalimidi, 3-trikloorimetyyli-5-etoksi-1,2,4-tiadiatsoli, pentakloorinitrobentsoli, metyyli-1-(butyylikarbamoyyli)-2-bentsimidatsolikarbamaatti ja 3-(3,5-dikloorifenyyli)-5-metyyli-5-vinyyli-1,3-oksatsolidiini-2,4-dioni.

Koska keksinnön mukaiset yhdisteet eivät käytännössä kyseeseen tulevana käyttömäärinä hyvässä maaperässä ole fytotoksisia, voidaan niitä käyttää myös menestyksellä mullan ja maaperän käsittelyyn.

Hyvin torjuttaviin sieniin kuuluvat *Botrytis cinerea*, *Leptosphaeria nodorum* (= *Septoria nodorum*), *Micronectriella nivalis* (= *Fusarium nivale*), *Phytophthora infestans*, *Piricularia cryzae*, *Plasmopara viticola*, *Pyrenophora graminea* (= *Helminthosporium gramineum*), *Tilletia caries*, *Uromyces appendiculatus* (= *Uromyces*

phaseoli), *Ustilago avenae*, *Venturia inaequalis* (= *Fusicladium dentriticum*) sekä muut.

Keksinnön mukaisista yhdisteistä omaavat sienimyrkkyinä erikoisen hyvän tehon ne, joissa edellämainitussa yleisessä kaavassa R_1 ja/tai R_2 on metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, syklopropyyli, 2-propenyli, 2-propinyli, n-butyli, isobutyli, sek.-butyli, n-pentyyli, sek.-pentyyli, isopentyyli, n-heksyyli, sek.-heksyyli tai isoheksyyli.

Erinomaisen tehon omaavat näistä erikoisesti yhdisteet:
 2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli,
 2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli,
 2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli,
 2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli ja
 2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan torjunta-aineessa käyttää joko yksinään, keskenään sekoitettuina ja sekoitettuina muiden vaikutusaineiden kanssa. Haluttaessa voidaan lisätä muitakin sienimyrkkyjä, nematisideja, hyönteismyrkkyjä tai muita tuho-
 laisten torjunta-aineita - halutun tarkoituksen mukaan.

Tarkoituksenmukaisesti käytetään vaikutusaineita valmis-
 teissa jauheina, siroteaineina, rakeina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina lisäten nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantajia tai laimentimia sekä haluttaessa pinta-aktiivisia aineita.

Sopivia nestemäisiä kantajia ovat vesi, mineraaliöljyt tai muut orgaaniset liuottimet kuten esim. ksyloli, klooribentsoli, sykloheksanoli, dioksaani, asetonitriili, etikkaesteri, dimetyyliformamidi, isoforoni ja dimetyylisulfoksidi.

Kiinteiksi kantajiksi sopivat kalkki, kaoliini, liitu, talkki, atacsavi ja muut savet sekä luonnollinen tai synteettinen piihappo.

Pinta-aktiivisista aineista mainittakoon esim. ligniini-sulfonihappojen suolat, alkyloitujen bentsolisulfonihappojen suolat, sulfonoidut happoamidit ja niiden suolat, polyetoksiloit-
 dut amiinit ja alkoholit.

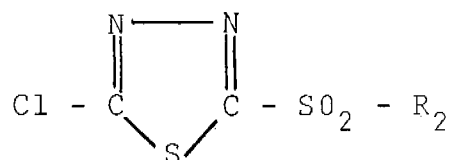
Jos vaikutusaineita käytetään siementen peittaukseen, voidaan sekoittaa lisäksi myös väriaineita selvästi eroittuvan värin

saamiseksi peitattuihin siemeniin.

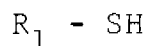
Vaikutusaineen (-aineiden) osuus torjunta-aineessa voi vaihdella laajoissa rajoissa, jolloin torjunta-aineessa käytetyn vaikutusaineen tarkka pitoisuus riippuu pääasiassa siitä määrästä, jona torjunta-ainetta halutaan käyttää. Esim. torjunta-aine sisältää noin 1-95 paino-%, edullisesti 20-50 paino-% vaikutusainetta ja noin 99-5 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantajia sekä haluttaessa 20 paino-%:iin asti pinta-aktiivisia aineita.

Torjunta-aineen levitys voi tapahtua tavanomaisella tavalla, esim. ruiskuttamalla, sumuttamalla, pölyttämällä, kaasuttamalla, savuttamalla, sirottelemalla, kaatamalla tai peittämällä.

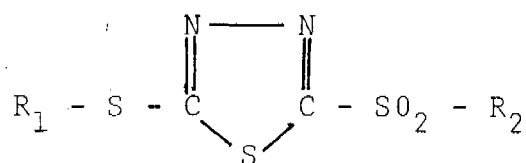
Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa esim. siten, että yleisen kaavan



mukaisten yhdisteiden annetaan reagoida yleisen kaavan



mukaisten yhdisteiden kanssa orgaanisten emästen tai niiden alkaalisuolojen läsnäollessa, jolloin saadaan yleisen kaavan



mukaisia yhdisteitä, jolloin R_1 ja R_2 tarkoittavat samaa kuin edellä ja näitä sitten käsitellään hapettavien aineiden, edullisesti orgaanisten hydroperoksidien, perhappojen tai epäorgaanisten hapetusaineiden kanssa ekvimolaarisina määrinä inerttiin liuottimeen liuotettuina.

Mainitut 2-kloori-5-sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsolijohdannaiset valmistetaan sinänsä tunnettujen menetelmien avulla. Jatko-reaktioon alkyylitioliolien kanssa voidaan orgaanisina emäksinä käyttää pyridiiniä, 4-dimetyyliaminopyridiiniä tai 4-pyrrolidoni-

pyridiiniä tai tertiäärisiä amiineja, esim. trietyyliamiinia tai N,N-dimetyylianiiliinia. Alkalisuoloina tulevat kyseeseen ennenkaikkea natriumin ja kaliumin suolat.

Sulfoksidointia varten voidaan orgaanisina hapetusaineina käyttää hydroperoksidesia kuten tert.-butyylihydroperoksidia tai perhappoja kuten m-klooribentsoehappoa tai N-halogeenikarbonihappoamideja kuten N-bromisukkinimidiä.

Yhtä hyvin voidaan käyttää epäorgaanisia hapetusaineita kuten vetyperoksidia tai natriummetaperjodaattia. Yhtä moolia kohti tioyhdistettä käytetään tällöin kaksi hapetusekvivalenttia.

Reaktiot suoritetaan yleensä 0°C :n ja käytetyn liuottimen kiehumispisteen välisessä lämpötilassa. Sulfoksidoinnissa ei saa ylittää 60°C reaktiolämpötilaa. Keksinnön mukaisten yhdisteiden synteisiä varten käytetään reaktantteja suunnilleen ekvimolaarisina määrinä.

Reaktioväliaineiksi soveltuvat reaktanttien suhteen inertit liuottimet. Niiden valinta riippuu yleisesti tunnetuista näkökohdista suoritettavien reaktioiden suhteen.

Liuottimista mainittakoon karbonihapot kuten etikkahappo, karbonihappoamidit kuten dimetyyliformamidi, karbonihapponitriilit kuten asetonitriili, alkoholit kuten metanoli, eetterit kuten dioksaani ja useat muut.

Muodostuneitten keksinnön mukaisten yhdisteiden eristäminen suoritetaan lopuksi poistaen tislaamalla käytetty liuotin normaalipaineessa tai alennetussa paineessa tai saostamalla vedellä hydrofiillisiä liuottimia käytettäessä ja lopuksi kiteyttämällä.

Seuraavat esimerkit esittelevät keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki 1

2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli

Liuokseen, joka sisältää 53,29 g 2-etyylitio-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsolia 500 millilitrassa etikkahappoa, sekoitetaan 23 g 30 %:ista vetyperoksidia. Reaktio tapahtuu seoksen ollessa huoneenlämpötilassa yön ylitse. Reaktioliuokseen lisätään sitten 1 litra vettä, eroittunut öljy uutetaan dikloori-

metaanilla, uute vapautetaan ravistelemalla soodaliuoksen kanssa etikkahaposta, dikloorimetaanifaasi kuivataan magnesiumsulfaatilla ja liuotin poistetaan täydellisesti tislamalla lopuksi tyhjiössä. Saatu jäännös kiteytetään uudestaan isopropyylieetteri/isopropanolista. Saanto 48,9 g = 87 % teoreettisesta. Sp. 43°C.

Esimerkki 2

2-isopropyyylisulfinyyli-5-isopropyyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli

13,3 g 2-isopropyyylitio-5-isopropyyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsolia liuotetaan 50 millilitraan dikloorimetaania ja sekoittaen ja jäähdyttäen lisätään 10-15°C:ssa tipoittain liuos, joka sisältää 8,63 g m-klooriperbentsoehappoa 200 millilitrassa dikloorimetaania. Reaktioseosta sekoitetaan vielä 30 minuuttia, sitä ravistellaan sitten natriumkarbonaatin vesiliuoksen kanssa m-klooribentsoehapon poistamiseksi, orgaaninen faasi eroitetaan ja kuivataan magnesiumsulfaatin yläpuolella. Liuottimen poistamisen jälkeen tislamalla saadaan jäännös, joka kiteytetään asetonitriilistä. Saanto 12,0 g = 85 % teoreettisesta. Sp. 165°C (hajaantuu).

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa seuraavassa taulukossa esitetyt keksinnön mukaiset yhdisteet.

Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 75°C
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 61°C
2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 38°C
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 118°C
2-etyylisulfinyyli-5-sek.-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5361
2-metyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 87°C
2-isopropyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 78°C
2-butyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 66°C
2-isobutyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 93°C
2-heksyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5375
2-isopropyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 64°C
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 99°C
2-etyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5299
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5284
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5288
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5249
2-butyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5222
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5195
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-(2-metyylipropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5222
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5280
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5173
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5128
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5168

Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
2-(1-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i>)-5-(2-metyyli- <i>propyylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5150
2-(1-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i>)-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5220
2-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 145°C
2-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 62°C
2-isopropyylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 63°C
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 93°C
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 63°C
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-butyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 52°C
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-heksyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5420
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5488
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-isobutyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 71°C
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-sek.-butyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 76°C
2-butyryylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 63°C
2-sek.-butyryylisulfonyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5508
2-sek.-butyryylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 92°C
2-etyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5,tert.-butyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 112°C (haj.)
2-butyryylisulfonyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 43°C
2-butyryylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 62°C
2-butyryylisulfonyyli-5-butyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 68°C
2-butyryylisulfonyyli-5-isobutyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 73°C
2-butyryylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 56°C
2-tert.-butyryylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 108°C (haj.)
2-isobutyryylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 106°C
2-tert.-butyryylisulfonyyli-5-butyryylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 62°C
2-butyryylisulfonyyli-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 52°C
2-butyryylisulfonyyli-5-heksyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 52°C
2-heksyylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 65°C
2-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 75°C
2-sek.-butyryylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 84°C
2-isopentyylisulfonyyli-5-metyyli- <i>isobutyryylisulfonyyli</i> -1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 73°C.

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat värittömiä ja hajuttomia, stabiileja öljyjä ja kiteisiä aineita, jotka ovat veteen liukenemattomia, liukenevat hieman alempiin hiilivetyihin, mutta ovat hyvin liukenevia tavanomaisiin orgaanisiin liuottimiin kuten karbonihappoihin, karbonihappoamideihin, karbonihappoestereihin, alkoholeihin, eettereihin jne.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden lähtöyhdisteiden valmistusta esitellään seuraavan menetelmän avulla.

Esimerkki 3

2-etyylitio-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli

114,5 g 2-butyylisulfonyyli-5-kloori-1,3,4-tiadiatsolia liuotetaan yhdessä 36 millilitran kanssa etyylimerkaptania 400 ml:aan dioksaania. Sitten lisätään tipoittein sekoittaen 70 ml trietyyliamiinia ja liuosta keitetään 1 tuntia palauttaen. Jäähdyttämisen jälkeen pannaan reaktioseos jääveteen, eroittunut öljy uutetaan dikloorimetaanilla, metyleenikloridifaasi kuivataan magnesiumsulfaatin avulla ja liuotin poistetaan tislamalla täysin lopuksi suurtyhjiössä. Siten saadaan 125,3 g = 99 % teoreettisesta väritöntä öljyä; $n_D^{20} = 1,5552$.

Vastaavasti voidaan valmistaa seuraavassa taulukossa esitetyt lähtö- tai välituotteet.

<u>Yhdisteen nimi</u>	<u>Fysikaaliset vakiot</u>
2-etyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 78°C
2-etyylitio-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 36°C
2-etyylitio-5-sek.-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5401
2-etyylitio-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 42°C
2-isopropyylisulfonyyli-5-propyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 31°C
2-isopropyylisulfonyyli-5-isopropyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 48°C
2-isobutyylitio-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5490
2-butyylitio-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5490
2-heksyylitio-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5420
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5653
2-metyylisulfonyyli-5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 67°C
2-metyylisulfonyyli-5-propyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 47°C
2-isopropyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 36°C

Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
2-etyylisulfonyyli-5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 50°C
2-etyylisulfonyyli-5-propyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5692
2-etyylisulfonyyli-5-butyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5600
2-etyylisulfonyyli-5-pentyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5552
2-etyylisulfonyyli-5-heksyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5481
2-etyylisulfonyyli-5-isobutyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5616
2-etyylisulfonyyli-5-sek.-butyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5630
2-sek.-butyylisulfonyyli-5-propyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5542
2-sek.-butyylisulfonyyli-5-isopropyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5457
2-etyylisulfonyyli-5-tert.-butyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5575
2-butyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5687
2-tert.-butyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5633
2-isobutyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 54°C
2-metyylisulfonyyli-5-pentyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5614
2-heksyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5542
2-butyylisulfonyyli-5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5572
2-butyylisulfonyyli-5-propyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5551
2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5533
2-butyylisulfonyyli-5-butyylitio-1,3,4-tiadiatsoli	Sp. 40°C
2-isopentyylitio-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	n_D^{20} 1,5620

Nämä aineet ovat myös stabiileja öljyjä tai kiteisiä aineita. Ne liukenevat hyvin karbonihappoihin, karbonihappoamideihin, karbonihappoestereihin, alkoholeihin, ketoneihin, eette-reihin ja ovat liukenemattomia veteen.

Seuraavat esimerkit esittelevät keksinnön mukaisten yhdisteiden erinomaisten tehoa ja niiden käyttömahdollisuuksia niitä sisältävien valmisteiden muodossa.

Esimerkki 4

Rajapitoisuustesti torjuttaessa *Pythium ultimum*'ia

20 %:sia vaikutusainevalmisteita sekoitettiin tasaisesti maaperään, joka oli voimakkaasti *Pythium ultimum*'in saasuttama. Käsiteltyä multaa täytettiin 0,5 litraa multaa vetäviin saviruukkuihin ja jokaiseen ruukkuun pantiin ilman karenssiaikaa 20 kaupallisen herneen siementä (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) lajia "Wunder von kelvedon". Kolmen viikon viljelyajan

jälkeen 20-24°C lämpötilassa kasvihuoneessa määrättiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin juurten arviointi (1-4).

Vaikutusaineet, Käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

- Juuriarvio 4 = valkoiset juuret ilman sienimätää;
3 = valkoiset juuret vähäistä sienimätää;
2 = ruskeat juuret jo voimakkaampaa sienimätää;
1 = voimakasta sienimätää, juuret lahonneet.

Rajapitoisuustesti torjuttaessa Pythium ultimum'ia
Keksinnön mukaiset yhdisteet

	Vaikutusaine- pitoisuus mg/l multaa	Terveiden herneiden lukumäärä	Juuriarvio (1-4)
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-etyylisulfinyyli-5-propyyllisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	6	1
	40 mg	20	4
	80 mg	19	4
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyyllisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	17	3
	40 mg	18	4
	80 mg	18	4
2-etyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	8	2
	40 mg	15	4
	80 mg	15	4
2-metyylisulfinyyli-5-propyyllisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	6	1
	40 mg	8	1
	80 mg	17	4
2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	12	2
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyyllisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4
2-isopropyyllisulfonyyli-5-propyyllisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	13	1
	40 mg	15	3
	80 mg	15	4

Keksinnön mukaiset yhdisteet

	Vaikutusaine- pitoisuus mg/1 multaa	Terveiden herneiden lukumäärä	Juuriaarvio (1-4)
2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	8	1
	40 mg	14	2
	80 mg	17	4
2-isobutyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	8	1
	40 mg	8	1
	80 mg	17	4
<u>Vertailuaineet</u>			
Mangaani-etyyleeni-1,2-bis-ditiokarbamaatti	20 mg	4	1
	40 mg	5	1
	80 mg	10	2
N-trikloorimetyylimerkapto-tetrahydro-ftalimidi	20 mg	2	1
	40 mg	2	1
	80 mg	9	2
<u>Vertailu I (3 toistoa)</u>			
Käsittelenäton, saastutettu multa	-	0	1
	-	1	1
	-	0	1
<u>Vertailu II (3 toistoa)</u>			
Höyrytetty multa	-	18	4
	-	20	4
	-	19	4

Esimerkki 5

Rajapitoisuustesti torjuttaessa *Fusarium avenaceum*'ia

20 %:isia vaikutusainevalmisteita sekoitettiin tasaisesti multa, jonka *Fusarium avenaceum* oli voimakkaasti saasuttanut. Käsiteltyllä mullalla täytettiin 0,5 litraa multaa vetäviä savi-ruukkuja ja istutettiin jokaiseen ruukkuun 20 siementä markkina-hernettä (*Pisum sativum* L. Convar. medullare Alef.) lajia "Wunder von Kelvedon". 18 vuorokauden viljelyajan jälkeen kasvi-huoneessa 20-24°C lämpötilassa määrättiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin arviointi juurista.

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Juuriarvio: 4 = valkoiset juuret, ilman sienimätää
3 = valkoiset juuret, vähäistä sienimätää
2 = ruskeat juuret jo voimakkaampaa sienimätää
1 = voimakasta sienimätää, juuret lahonneet.

Rajapitoisuustesti torjuttaessa Fusarium avenaceum'ia

Keksinnön mukaiset yhdisteet

	Vaikutusaine- pitoisuus mg/l multaa	Terveiden herneiden lukumäärä	Juurivaurio (1-4)
2-etyylisulfonfyl-5-isopropyli-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	14 18 18	4 4 4
2-isopropyylisulfonfyl-5-metyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	14 19 19	2 4 4
2-etyylisulfonfyl-5-etyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	12 19 16	3 4 4
2-etyylisulfonfyl-5-isopropyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	17 19 20	3 4 4
2-etyylisulfonfyl-5-butyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	8 16 17	1 3 4
2-heksyylisulfonfyl-5-isopropyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	11 18 16	2 4 4
2-etyylisulfonfyl-5-propyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	6 14 16	2 4 4
2-isopropyylisulfonfyl-5-propyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	11 11 17	2 3 4
2-metyylisulfonfyl-5-sek-butyylisulfonfyl-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	3 14 18	1 3 4

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaiikutusaine- pitoisuus mg/l multaa	Terveiden herneiden lukumäärä	Juuriaavio (1-4)
2-etyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg	5	1
	50 mg	13	2
	100 mg	16	4
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg	4	2
	50 mg	7	3
	100 mg	16	4
<u>Vertailuaine</u>			
3-trikloorimetyyli-5-etoksi-1,2,4-tiadiatsoli	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	0	1
Mangaani-etyyleeni-1,2-bis-ditiokarbamaatti	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	11	1
<u>Vertailu I (3 toistoa)</u>			
Saastunut multa ilman käsittelyä	-	0	1
	-	0	1
	-	0	1
<u>Vertailu II (3 toistoa)</u>			
Höyrystetty multa	-	18	4
	-	19	4
	-	18	4

Esimerkki 6

Sienikasvun esto ravintoliuoksessa

Rypälemehusta ja vedestä (1:1) valmistettua ravintoliuosta, 20 ml, pantiin 10 millilitran vetoiseen lasiastiaan ja lisättiin jauhemaisia vaikutusainevalmisteita. Koesienien konidioita (itiöitä) tai rihmastoja ympätettiin sitten liuokseen. Kuuden vuorokauden hautomisajan jälkeen 21-23°C:ssa tutkittiin sienien kehittyminen ravintoliuoksen pinnalla. Koesienet: penicillium digitatum, Botrytis cinerea, Alternaria solani, Fusarium avenaceum, Corticium rolfsii.

Arvio: 0 = ei sienikasvua

- 1 = yksittäisiä sieniviljelmiä pinnalla
- 2 = pinnasta 5-10 % sienikasvuston peittämää
- 3 = pinnasta 10-30 % sienikasvuston peittämää
- 4 = pinnasta 30-60 % sienikasvuston peittämää
- 5 = pinnasta 60-100 % sienikasvuston peittämää

Vaikutusaineet, vaikutusainepitoisuudet ravintoliuoksessa ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Sienikasvun esto ravintoliuoksessa

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaine- toisuus ravinto- liuoksessa	Penicillium digitatum	Botrytis cinerea	Alternaria solani	Fusarium avenaceum	Corticium rolfsii
2-etyylisulfinyyli-5-etyyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	0 0	1 0	0 0	0 0	1 0
2-etyylisulfinyyli-5-propyyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	1 0	1 0	0 0	0 0	0 0
2-etyylisulfinyyli-5-butyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	1 0	1 0	0 0	0 0	1 0
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	1 0	2 1	0 0	0 0	1 0
2-etyylisulfinyyli-5-sek-butyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	1 0	1 0	0 0	0 0	1 0
2-isopropyylisulfonyyli-5-pro- pyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	1 0	1 0	0 0	0 0	1 1
2-metyylisulfinyyli-5-propyyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0,002 % 0,004 %	1 0	1 0	0 0	0 0	1 1
<u>Vertailuvalmisteet</u>						
Metyyli-1-(butyylikarbamoyyli- 2-bentsimidatsoli-karbamaatti	0,002 % 0,004 %	5 5	0 0	5 5	0 0	5 5
3-(3,5-dikloorifenyyli-5-metyyli- 5-vinyyli-1,3-oksatsolidiini- 4-dioni	0,002 % 0,004 %	3 3	0 0	4 4	5 5	5 5
<u>Vertailu</u>	-	5	5	5	5	5

Esimerkki 7

Rajapitoisuustesti torjuttaessa *Rhizoctonia solani*'a

20 %:isia jauhemaisia vaikutusainevalmisteita sekoitettiin tasaisesti mullan kanssa, jonka *Rhizoctonia solani* oli voimakkaasti saastuttanut. Käsiteltyllä mullalla täytettiin 1,0 litran vetoisia saviruukkuja ja istutettiin ilman karenssiaikaa kuhunkin ruukkuun 25 siementä kaupallista hernettä (*Pisum sativum* L.convar. medullare Alef.) lajia "Wunder von Kelvedon". 18 vuorokauden viljelyajan jälkeen 20-24°C:ssa kasvihuoneessa laskettiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin juuriarvio.

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Juuriarvio: 4 = valkoiset juuret, ilman sienimätää,
3 = valkoiset juuret, vähäistä sienimätää,
2 = ruskeat juuret, jo voimakasta sienimätää,
1 = voimakasta sienimätää, juuret lahonneet.

Rajapitoisuustesti torjuttaessa *Rhizoctonia solani*'a
Keksinnön mukaiset yhdisteet

	Vaikutusaine- pitoisuus mg/l multaa	Terveitä hermeitä sie- menistä %	Juuriarvio (1-4)
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli-5-butyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	50 mg 100 mg	96 % 100 %	3 4
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-propyyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	50 mg 100 mg	84 % 100 %	3 4
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli-5-(2-metyyli- propyyli)sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	50 mg 100 mg	80 % 100 %	3 4
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-propyyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	50 mg 100 mg	68 % 92 %	2 3
<u>Vertailuvalmisteet</u>			
Pentakloorinitrobentsoli	50 mg 100 mg	24 % 60 %	1 3
3-trikloorimetyyli-5-etoksi-1,2,4-tiadiatsoli	50 mg 100 mg	20 % 64 %	1 1
<u>Vertailu I</u> (käsittelemätön saastunut multa)	-	8 %	1
<u>Vertailu II</u> (höyrystetty multa)	-	100 %	4

Esimerkki 8

Pythium splendens'in torjunta Pelargonium peltatum'in pistokasviljelyssä kaatamalla käsiteltäessä

Saviruukkuja, joiden läpimitta oli 6 cm, täytettiin saastutetulla viljelyalustalla (turve-hiekkaseos 1:1) ja kuhunkin ruukkuun kaadettiin 30 ml esitettynä pitoisuutena. Sitten istutettiin lajia "Luisenhof" olevia pistokkaita jokaista pitoisuutta kohti 12 ilman juuria olevia ituja. Neljän viikon juurtumisajan jälkeen kasvualustalla maaperän lämpötilan ollessa 23°C suoritettiin arviointi.

Vaikutusaineet, vaikutusainepitoisuudet ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Pythium splendens'in torjunta Pelargonium peltatum'in pistokasviljelyssä

kaatokäsittelyssä

Keksinnön mukaiset yhdisteet

Vaikutusainepitoi- suus	Pythium splendens'in aiheuttama kasvihäviö	Keskinääräinen kasvu- lisäyspaino
2-etyylisulfonyyli-5-propyyლისulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	8 %	8,4 g
	8 %	9,1 g
	0 %	8,7 g
	0 %	8,9 g
2-etyylisulfonyyli-5-butyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	0 %	10,5 g
	0 %	8,8 g
	0 %	9,4 g
	0 %	9,1 g
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyyლისulfo- nyyli-1,3,4-tiadiatsoli	0 %	9,5 g
	0 %	8,8 g
	0 %	8,0 g
	0 %	7,3 g

Vertailu I

Käsittelemätön, saastutettu kasvualusta

92 %

7,5 g

Vertailu II

Höyrystetty kasvualusta

0 %

8,3 g

Esimerkki 9

Profylaktisen lehtikäsitteilyn vaikutus *Plasmopara viticola*'a vastaan viiniköynnöskasveissa kasvihuoneessa

Nuoria viiniköynnöskasveja, joissa oli 5-8 lehteä, ruiskutettiin läpimäräksi annettuja vaikutusainepitoisuuksia käyttäen, ruiskutetun kerroksen kuivuttua ruiskutettiin sitten lehtien alapinnoille sienien itiöiden vesisuspensiota (noin 20.000 itiötä/ml) ja ne inkuboitiin välittömästi kasvihuoneessa 22-24°C lämpötilassa mahdollisimman täysin vesihöyryn kyllästämässä ilmakehässä. Toisen vuorokauden jälkeen palautettiin ilmankosteus 3-4 vuorokaudeksi normaaliksi (30-70 % kyllästys) ja sitten vielä yhden päivän ajan pidettiin vesihöyryn kyllästämää tilaa. Tämän jälkeen määritettiin jokaisesta lehdestä sienten saastuttama prosentuaalinen osuus pinta-alasta ja laskettiin kunkin käsitteilyn keskiarvona fungisivaikutuksen teho seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuma käsitellyssä}}{\text{saastuma käsittelemättömässä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Keksinnön mukaiset yhdisteet oli muodostettu 20 %:siksi sirotejauheiksi.

Keksinnön mukaiset yhdisteet

Prosentuaalinen vaikutus
käsiteltäessä 0,025 %:lla
vaikutusainetta

2-isopropyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-etyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	91
2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	91
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	99
2-isobutyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-heksyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tia- diatsoli	98
2-isopropyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	90
2-etyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfonyyli)- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-etyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-propyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	94
2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfonyyli)- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-(2-metyylipropyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99
2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-butyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-pentyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Prosentuaalinen vaikutus käsiteltäessä 0,025 %:lla vaikutusainetta
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-(2-metyylipropyli- sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-metyylisulfo- nyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	89
2-metyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	97
2-metyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	98
2-isopropyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	98
2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	80
2-etyylisulfonyyli-5-butyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	80
2-etyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfonyyli-5-heksyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-isopropyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-butyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-butyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	80
2-tert.-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	80
2-isobutyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	80
2-butyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	80

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Prosentuaalinen vaikutus käsiteltäessä 0,025 %:lla vaikutusainetta
2-butyylisulfonyyli-5-heksyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80
2-heksyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80
2-metyylisulfonyyli-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80
2-sek-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80
2-isopentyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80

Esimerkki 10

Profylaktisen lehtikäsittelyn vaikutus *Botrytis cinerea*'a vastaan tomaattikasveilla

Nuoria tomaatintaimia kostutettiin läpimäriksi taulukossa esitetyillä vaikutusainepitoisuuksilla. Ruiskutetun kerroksen kuivuttua inokuloitiin sekä käsiteltyjä että käsittelemättömiä kasveja ruiskuttamalla niille harmaahomeen muodostajan *Botrytis cinerea*'n itiöiden suspensiota (noin 1 miljaana millilitrassa hedelmämehehuuosta) ja inkubointi suoritettiin kosteina noin 20°C:ssa kasvihuoneessa. Käsittelemättömien kasvien murruttua (100 %:nen saastuminen) todettiin käsiteltyjen kasvien saastumisaste ja vaikutus sienimyrkkinä laskettiin seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuma käsitellyissä}}{\text{saastuma käsittelemättömissä}} = \text{vaikutus-}\%$$

Keksinnön mukaiset yhdisteet oli valmistettu 20 %:siksi sirotejauheiksi.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutus-% käsittelyn jälkeen 0,025 %:lla vaikutusainetta
2-etyylisulfonyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-isobutyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80

Esimerkki 11

Profylaktisen lehtikäsittelyn vaikutus *Piricularia oryzae*'aa vastaan riisintaimissa kasvihuoneessa

Nuoria riisintaimia ruiskutettiin läpimäriksi taulukossa esitettyillä vaikutusainepitoisuuksilla. Ruiskutetun kerroksen kuivuttua inokuloitiin sekä käsiteltyjä että käsittelemättömiä kasveja ruiskuttamalla niille lehtitäplätautia aiheuttavan *Piricularia oryzae*'n itiöiden suspensiota (noin 200 000 itiötä ml kohti) ja ne inkuboitiin kosteina 25-27°C:ssa.

Viiden vuorokauden kuluttua todettiin, kuinka monta prosenttia lehtien pinnoista oli saastunut. Näistä saastumaluvuista laskettiin fungisidivaikutus seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuma käsitellyissä}}{\text{saastuma käsittelemättömissä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Keksinnön mukaiset yhdisteet

Vaikutus-% 0,1 %:lla
vaikutusainetta

2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	93
2-isopropyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90
2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	83
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	92
2-isopropyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	96
2-butyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-isobutyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	98
2-isopropyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	60
2-metyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	80
2-etyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	92
2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfonyyli-5-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-propyylisulfonyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	89
2-tert.-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90
2-isobutyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90

Esimerkki 12

Siementen käsittely *Helminthosporium gramineum*'ia vastaan ohralla

Luonnostaan *Helminthosporium gramineum*'in saastuttamia siemeniä istutettiin käsittelemättöminä sekä käsiteltyinä taulukon mukaan mullalla täytettyihin muoviruukkuihin ja niiden annettiin itää $+16^{\circ}\text{C}$ alapuolella olevassa lämpötilassa. Itämisen jälkeen valaistiin ituja päivittäin 12 tunnin ajan keinovaloilla. Noin 5 viikon kuluttua laskettiin kaikki nousseet sekä sienten saastuttamat kasvit jokaisessa koe-erässä. Fungisidivaikutus laskettiin seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuma käsitellyissä}}{\text{saastuma käsittelemättömissä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Yhdisteet olivat 20 %:sina valmisteina.

Keksinnön mukaiset yhdisteet

	Vaikutus-% vaikutusainetta g/100 kg siemeniä	
	50 g	20 g
2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99	98
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	100
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	100
2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	99
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	99
2-metyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	85	49
2-etyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	98	87
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	92
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	92	89
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	97	77
2-butyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	90	64

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutus-% vaikutusainetta g/100 kg siemeniä	
	50 g	20 g
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-(2-metyylipropyli- sulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	93	92
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	99	100
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	97	79
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-metyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiat- soli	100	-
2-metyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-isopropyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-etyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-etyylisulfonyyli-5-butyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-etyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	94	-
2-etyylisulfonyyli-5-heksyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	82	-
2-etyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-etyylisulfonyyli-5-sek-butyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-propyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-
2-isopropyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	92	-
2-etyylisulfonyyli-5-tert.-butyylisulfinyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-butyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100	-

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutus-% vaikutusainetta g/100 kg siemeniä	
	50 g	20 g
2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	85	-
2-butyylisulfonyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	69	-
2-butyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	85	-
2-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	69	-
2-tert.-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-isobutyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	69	-
2-butyylisulfonyyli-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-heksyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-metyylisulfonyyli-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-sek-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	-
2-isopentyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100	-
<u>Vertailuaine</u>	<u>5,2 g 2,6 g</u>	
metoksietyyli-elohopeasilikaatti	95	79

Esimerkki 13

Vehnänjyvien käsittely *Tilletia caries*'ta vastaan

Vehnänjyviä saastutettiin kilogrammaa kohti 3 grammalla haisunokea aiheuttavan *Tilletia caries*'en itiöitä. Käsittelimättömiä sekä taulukossa esitetyllä määrällä käsiteltyjä jyviä painettiin vihnepestä petrimaljoihin täytettyyn kosteasta savimaasta muodostuvaan alustaan ja niitä inkuboitiin +12°C alapuolella olevassa lämpötilassa kolme vuorokautta. Jyvät poistettiin sitten ja petrimaljoja jäljelle jääneiden haisunokitiöiden kanssa inkuboitiin edelleen noin 12°C:ssa. 10 vuorokauden kuluttua tutkittiin itiöiden itäminen. Fungisidivaikutus laskettiin seuraavasti:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{itämisprosentti käsitellyissä}}{\text{itämisprosentti käsittelemättömissä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Yhdisteet olivat 20 %:sina valmisteina.

Yhdisteen nimi

Vaikutusprosentti 20 g:lla
vaikutusainetta 100 kg
kohti jyviä

2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	97
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-metyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	96
2-butyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
3-isobutyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	70
2-heksyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	90
2-isopropyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	70
2-etyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	97
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100

Yhdisteen nimi	Vaikutusprosentti 20 g:lla vaikutusainetta 100 kg kohti hyviä
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	96
2-(1-etyylibutyylisulfinyyli)-5-propyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	96
2-butyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfinyyli)- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-pentyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	99
2-(1-metyylibutyylisulfinyyli)-5-(2-metyylipropyli- sulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	100
2-metyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-metyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-isopropyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4- tiadiatsoli	97
2-etyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4- tiadiatsoli	99
2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99
2-etyylisulfonyyli-5-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99
2-etyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	98
2-etyylisulfonyyli-5-heksyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	97
2-etyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfonyyli-5-sek-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99
2-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-propyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	98
2-etyylisulfonyyli-5-tert.-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-butyylisulfonyyli-5-heksyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100

Yhdisteen nimi	Vaikutus-% 50 grammalla vaikutusainetta 100 kg kohti siemeniä
2-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-tert.-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-isobutyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-heksyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-metyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-sek-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-isopentyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100

Vertailuaine

Metoksietyyli-elohopeasilikaatti 2,6 g/100 kg 99

Esimerkki 14

Vehnänhyvien käsittelyn vaikutus *Septoria nodorum*'ia vastaan

Luonnostaan *Septoria nodorum*'in (vihneruskotaudin aiheuttaja) saastuttamia vehnänjyviä istutettiin käsittelemättöminä sekä käsiteltyinä taulukossa esitetyillä keksinnön mukaisilla yhdisteillä kosteaan kasvualustaan ja niitä inkuboitiin ilmastuhuoneessa noin 6°C:ssa. Neljän viikon kuluttua todettiin sairaiden itujen lukumäärä ja tästä laskettiin teho kaavan mukaan:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuneita käsittelyissä}}{\text{saastuneita käsittelemättömissä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Yhdisteet olivat 20-prosenttisina valmisteina.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutus-%		
	vaikutusainetta/100 kg siemeniä	50 g	20 g 10 g
2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	94		
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99	92	72
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99	94	91
2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99	95	86
2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	99	91	72
2-metyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	97	81	76
<u>Vertailuaine (vaikutusainetta/100 kg siemeniä)</u>	<u>5,2</u>	<u>2,6</u>	<u>1,3 g</u>
Metoksietyyli-elohopeasilikaatti	99	96	84

Esimerkki 15

Rukiinjyvien käsittely *Fusarium nivale*'a vastaan

Luonnostaan *Fusarium nivale*'n saastuttamia (lumihomeen aiheuttaja) rukiinjyviä istutettiin käsittelemättöminä sekä käsiteltyinä taulukossa esitetyllä tavalla kasvimaalla täytettyihin kasviruukkuihin ja idätys suoritettiin noin 6°C:ssa. Alkioiden muodostumisen jälkeen valaistiin niitä päivittäin 12 tunnin ajan keinovalolla. Noin 4 viikon kuluttua määritettiin saastumisaste prosentteina. Fungisidivaikutus laskettiin kaavasta:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuneita käsitellyissä}}{\text{saastuneita käsittelemättömissä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Yhdisteet olivat 20-prosenttisina valmisteina.

Keksinnön mukaiset yhdisteet

Vaikutus-%
vaikutusainetta 100 g/100 kg
siemeniä

2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	88
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	100
2-etyylisulfinyyli-5-propyyli-sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	86
2-metyylisulfinyyli-5-propyyli-sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	78
Vertailuaine vaikutusainetta g/100 kg siemeniä	10,4 5,2 2,6
Metoksietyyli-elohopeasilikaatti	96 86 42

Esimerkki 16

Rajapitoisuustesti torjuttaessa *Pythium ultimum*'ia

20-prosenttisia jauhemaisia vaikutusainevalmisteita sekoitettiin tasaisesti maaperään, jonka *Pythium ultimum* oli voimakkaasti saastuttanut. Käsiteltyllä mullalla täytettiin 0,5 litraa multaa vetäviä saviruukkuja ja istutettiin ilman karenssiaikaa jokaiseen ruukkuun 20 kaupallisen herneen (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) lajia "Wunder von Kelvedon" olevia siemeniä. Kolmen viikon viljelyajan jälkeen 20-24°C:ssa kasvihuoneessa laskettiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin juurten arviointi (1-4).

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Juuriarvio: 4 = valkoiset juuret ilman juurimätää,
3 = valkoiset juuret, vähäistä juurimätää,
2 = ruskeat juuret, jo voimakasta juurimätää,
1 = voimakasta juurimätää, juuret lahonneet.

Rajapitoisuustesti torjuttaessa Pythium ultimum'ia

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaihtuvuuskäytännön- pitoisuus mg/l multaa	Terveiden kasvien lukumäärä	Kasvien lukumäärä (1-4)
2-etyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-etyylisulfonyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4

Vertailuaine

2,5-bis(metaani-1-sulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli

20 mg	9	1
40 mg	8	1
80 mg	10	2

2-(etaani-1-sulfonyyli)-5-(metaani-1-sulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli

20 mg	7	1
40 mg	7	1
80 mg	9	1

Vertailu I (3 toistoa)

käsittelymätön, saatutettu multa

-	0	1
-	1	1
-	0	1

Vertailu II (3 toistoa)

Höyrytetty multa

-	18	4
-	20	4
-	19	4

Esimerkki 17

Rajapitoisuustesti torjuttaessa *Fusarium avenaceum*'ia

20-prosenttisia jauhemaisia vaikutusainevalmisteita sekoitettiin tasaisesti maaperään, jonka *Fusarium avenaceum* oli voimakkaasti saastuttanut. Käsiteltyllä mullalla täytettiin 0,5 litraa multaa vetäviä saviruukkuja ja istutettiin ilman karenssiaikaa jokaiseen ruokkuun 20 kauppaherneen (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) lajia "Wunder von Kelvedon" olevia siemeniä. 18 vuorokauden viljelyajan jälkeen 20-24°C:ssa kasvihuoneessa laskettiin terveiden herneiden lukumäärä ja suoritettiin juurien arviointi.

Vaikutusaineet, käyttömäärät ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Juuriarvio: 4 = valkoiset juuret, ilman juurimätää,
3 = valkoiset juuret, vähäistä juurimätää,
2 = ruskeat juuret, jo voimakasta juurimätää,
1 = voimakasta juurimätää, juuret lahonneet.

Rajapitoisuustesti torjuttaessa Fusarium avenaceum'ia

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaine- pitoisuus mg/l multaa	Terveiden herneiden lukumäärä	Juurien (1-4)
2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg • 100 mg	17 19 20	3 4 4
2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	14 18 18	4 4 4
<u>Vertailuaine</u>			
2,5-bis(metaani-1-sulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	0 0 0	1 1 1
2-(etaani-1-sulfonyyli)-5-(metaani-1-sulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	25 mg 50 mg 100 mg	0 2 10	1 1 3
<u>Vertailu I (3 toistoa)</u> Käsittelenäton, saastunut multa			
	--	0	1
	-	0	1
	-	0	1
<u>Vertailu II (3 toistoa)</u> höyrystetty multa			
	-	18	4
	-	19	4
	-	18	4

Esimerkki 18

Kauranjyvien käsittely *Ustilago avenae*'aa vastaan kasvihuoneessa

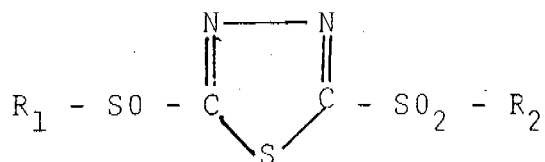
Kauranjyviä kastettiin lentonokea aiheuttavan *Ustilago avenae*'n itiöiden suspensioon ja niille suoritettiin tyhjiöeksi-kaattorissa useampikertainen paineenvaihto keinotekoisen saastutuksen suorittamiseksi. Siementen kuivaamisen jälkeen ilmassa käsiteltiin niitä taulukossa esitetyillä aineilla. Sitten istutettiin noin 300 jyvää jokaista koe-erää mullalla täytettäisiin kasvihuokkuihin, jotka asetettiin kasvihuoneeseen 20-25°C lämpötilaan. Terveet ja saastuneet röyhyt laskettiin 2 1/2 kuukauden kuluttua ja arviointi suoritettiin seuraavan kaavan avulla:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{saastuneiden röyhyjen lukumäärä käsitellyissä}}{\text{saastuneiden röyhyjen lukumäärä käsittelimättömissä}} = \text{vaikutus-\%}$$

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutus-% käsittelyn jälkeen käytettäessä 100 g vaikutus- ainetta 100 kg kohti siemeniä
2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	49
2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli- 1,3,4-tiadiatsoli	96
<u>Vertailuaine</u>	
2,5-bis-(metaani-1-sulfonyyli)-1,3,4- tiadiatsoli	0
2-(etaani-1-sulfonyyli)-5-(metaani-1- sulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli	0

Paatenttivaatimukset.

1. 2-sulfinyyli-5-sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsolijohdannainen, t u n n e t t u siitä, että se on yleisen kaavan



mukainen, jolloin R_1 ja R_2 voivat olla samoja tai erilaisia ja kumpikin tarkoittaa C_1 - C_6 -alkyyliä, C_2 - C_6 -alkenyylä, C_2 - C_6 -alkynyyliä tai C_3 - C_6 -sykloalkyyliä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen 2-sulfinyyli-5-sulfonyyli-1,3,4-tiadiatsolijohdannainen, t u n n e t t u siitä, että R_1 ja /tai R_2 tarkoittavat metyyliä, etyyliä, propyyliä, isopropyyliä, syklopropyyliä, 2-propenyylä, 2-propynyyliä, n-butyylä, isobutyylä, sek.-butyylä, n-pentyylä, sek.-pentyylä, isopentyylä, n-heksyyliä tai isoheksyyliä.

3. 2-etyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

4. 2-isopropyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

5. 2-etyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

6. 2-etyylisulfinyyli-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

7. 2-etyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

8. 2-etyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

9. 2-etyylisulfinyyli-5-sek-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

10. 2-metyylisulfinyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

11. 2-isopropyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

12. 2-butyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

13. 2-isobutyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

14. 2-heksyylisulfinyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

15. 2-etyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

16. 2-isopropyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

17. 2-etyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli.

18. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

19. 2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

20. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

21. 2-butyylisulfonyyli-5-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli.

22. 2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

23. 2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-(2-metyylipropyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

24. 2-(1-metyylibutyylisulfonyyli)-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

25. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

26. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-pentyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

27. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

28. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-(2-metyylipropyylisulfonyyli)-1,3,4-tiadiatsoli.

29. 2-(1-etyylibutyylisulfonyyli)-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

30. 2-metyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

31. 2-metyylisulfonyyli-5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

32. 2-isopropyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

33. 2-etyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

34. 2-etyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
35. 2-etyylisulfonyyli-5-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
36. 2-etyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
37. 2-etyylisulfonyyli-5-heksyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
38. 2-etyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
39. 2-etyylisulfonyyli-5-sek-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
40. 2-butyylisulfonyyli-5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
41. 2-sek-butyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
42. 2-sek-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
43. 2-etyylisulfonyyli-5-tert.-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
44. 2-butyylisulfonyyli-5-propyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
45. 2-butyylisulfonyyli-5-isopropyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
46. 2-butyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
47. 2-butyylisulfonyyli-5-isobutyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
48. 2-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
49. 2-tert.-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
50. 2-isobutyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
51. 2-tert-butyylisulfinyyli-5-butyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
52. 2-butyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.
53. 2-butyylisulfonyyli-5-heksyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

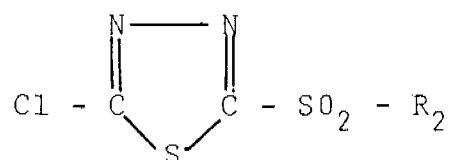
54. 2-heksyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

55. 2-metyylisulfonyyli-5-pentyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

56. 2-sek-butyylisulfinyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

57. 2-isopentyylisulfonyyli-5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsoli.

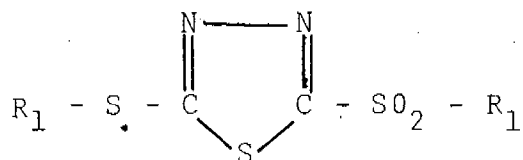
58. Menetelmä patenttivaatimusten 1-57 mukaisten uusien 1,3,4-tiadiatsolijohdannaisten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan



mukaisten yhdisteiden annetaan reagoida yleisen kaavan



mukaisten yhdisteiden kanssa orgaanisten emästen tai niiden alka-lisuolojen läsnäollessa yleisen kaavan



mukaisten yhdisteiden muodostamiseksi ja niitä sitten käsitellään hapetusaineilla, edullisesti orgaanisilla hydroperoksideilla, perhapoilla tai epäorgaanisilla hapetusaineilla ekvimolaarisina määrinä inerttiin liuottimeen liuotettuina, jolloin R_1 ja R_2 tarkoittavat samaa kuin edellä on esitetty.

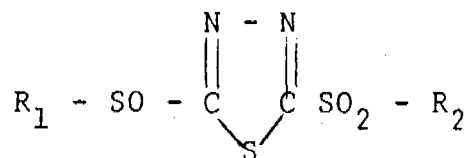
59. Sienimyrkky, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään yhtä patenttivaatimusten 1-57 mukaista yhdistettä.

60. Patenttivaatimuksen 59 mukainen sienimyrkky, t u n n e t t u siitä, että se on sekoitettu kantajan ja/tai apuaineiden kanssa.

61. Sienimyrkky, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 58 mukaan valmistettuja uusia 1,3,4-tiadiatso-lijohdannaissia.

Patentkrav:

1. 2-Sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-tiadiazolderivat med allmänna formeln

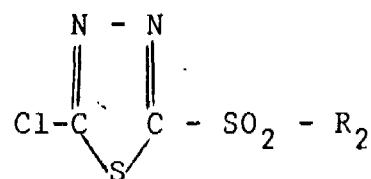


vari R_1 och R_2 är lika eller olika och vardera betyder C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 -alkinyl eller C_3 - C_6 -cylkoalkyl.

2. 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-tiadiazolderivat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att R_1 och/eller R_2 betyder metyl, etyl, propyl, isopropyl, 2-propenyl, 2-propinyl, n-butyl, isobutyl, sek.-butyl-n-pentyl, sek.-pentyl, isopentyl, n-hexyl eller isohexyl.

3. Etylsulfinyl-5-butylysulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
4. 2-Isopropylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
5. 2-Etylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
6. 2-Etylsulfinyl-5-etylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
7. 2-Etylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol,
8. 2-Etylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
9. 2-Etylsulfinyl-5-sek.-butylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
10. 2-Metylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
11. 2-Metylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
12. 2-Butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
13. Isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
14. 2-Hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
15. 2-isopropylsulfonyl-5-metylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
16. 2-Etylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
17. 2-Etylsulfonyl-5-(1-metylbutylsulfinyl)-1,3,4-tiadiazol.
18. 2-(1-Etylbutylsulfinyl)-5-etylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
19. 2-(1-Metylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
20. 2-(1-Etylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
21. 2-Butylsulfonyl-5-(1-metylbutylsulfinyl)-1,3,4-tiadiazol.
22. 2-(1-Metylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
23. 2-(1-Metylbutylsulfinyl)-5-(2-metylpropylsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol.

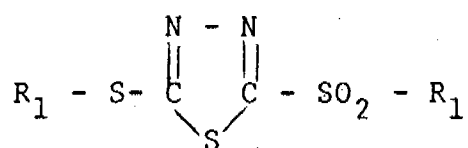
24. 2-(1-Metylbutylsulfinyl)-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
25. 2-(1-Etylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
26. 2-(1-Etylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
27. 2-(1-Etylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
28. 2-(Etylbutylsulfinyl)-5-(2-metylpropylsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol.
29. 2-(1-Etylbutylsulfinyl)-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
30. 2-Metylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
31. 2-Metylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
32. 2-Isopropylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
33. 2-Etylsulfonyl-5-metylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
34. 2-Etylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
35. 2-Etylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
36. 2-Etylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
37. 2-Etylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
38. 2-Etylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
39. 2-Etylsulfonyl-5-sek-butylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
40. 2-Butylsulfonyl-5-metylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
41. 2-sek-Butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
42. 2-sek-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
43. 2-Etylsulfonyl-5-tert.-butylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
43. 2-Etylsulfonyl-5-tert.-butylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
44. 2-Butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
45. 2-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
46. 2-Butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
47. 2-Butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
48. 2-Butylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
49. 2-tert.-Butylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
50. 2-Isobutylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
51. 2-tert-Butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
52. 2-Butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
53. 2-Butylsulfonyl-5-hexylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
54. 2-Hexylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
55. 2-Metylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-tiadiazol.
56. 2-sek-butylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
57. 2-Isopentylsulfinyl-5-metylsulfonyl-1,3,4-tiadiazol.
58. Förfarande för framställning av nya 1,3,4-tiadiazolderivat enligt patentkraven 1-57, k ä n n e t e c k n a t därav, att man omsätter föreningar med den allmänna formeln



med föreningar med den allmänna formeln



i närvaro av organiska baser eller i form av deras alkaliskt under bildande av föreningar med den allmänna formeln



och att dessa sedan behandlas med oxidationsmedel, företrädesvis organiska hydroperoxider, persyror eller oorganiska oxidationsmedel lösta i ekvimolar mängd i ett inert lösningsmedel, varvid R_1 och R_2 har ovan angivna betydelse.

59. Fungicidmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller åtminstone en förening enligt patentkraven 1-57.

60. Fungicidmedel enligt patentkravet 59, k ä n n e t e c k n a t därav, att det föreligger i blandning med bärar- och/eller hjälpämnen.

61. Fungicidmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller nya 1,3,4-tiadiazolderivat som framställts enligt förfarandet i patentkravet 58.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansöknningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkittäviä hakemusjulkaisujen (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Journal of Medicinal Chemistry
9 (1966) 541-45

16/7-12 Rosa Tihonen

Allekirjoitus