

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157299 B



(21) Patentansøgning nr.: 5347/80

(22) Indleveringsdag: 16 dec 1980

(41) Alm. tilgængelig: 20 jun 1981

(44) Fremlagt: 04 dec 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 dec 1979 NL 7909124

(51) Int.Cl.⁴ C 07 D 333/42

C 07 D 409/12

A 01 N 43/10

A 01 N 43/40

(71) Ansøger: *DUPHAR INTERNATIONAL RESEARCH B.V.; C.J. van Houtenlaan 36; Weesp, NL

(72) Opfinder: Hendrik *Dolman; NL, Johannes *Kuipers; NL

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

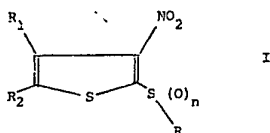
(54) **3-Nitrosubstituerede thiophenforbindelser, fungicide og baktericide midler, som indeholder dem, samt fremgangsmåde til forebyggelse eller bekæmpelse af svampeinfektionen**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5347-80

Hidtil ukendte nitrothiophener med den almene formel 1



hvor R betegner alkyl, der kan være substitueret med en phenylgruppe, som atter kan være substitueret med nitro, halogen, alkyl, alkoxy, alkoxy-carbonyl eller thiocyanat, eller

R betegner phenyl, pyridyl eller N-oxypyridyl, hvilke grupper kan være substitueret med nitro, halogen, alkyl eller alkoxy,

R₁ betegner hydrogen, halogen, alkyl eller phenyl, hvilken sidste eventuelt kan være substitueret

med nitro, halogen, alkyl eller alkoxy, R₂ betegner hydrogen, alkyl, cyan, alkanoyl, α,α-dialkoxyalkyl eller α,α-alkylendioxyalkyl, carboxyl, alkoxy-carbonyl, α-hydroxyalkyl, α-halogenalkyl, α-alkoxyalkyl, alkoxy-carboximidoyl, sulfo, amino-, alkylamino- eller dialkylamino-sulfonyl eller alkoxy-sulfonyl, og

n betegner 0-2,

er egnede til, eventuelt oparbejdet til midler, at modvirke infektioner af planteangribende mikroorganismer i landbrug og havebrug. Ved behandling af frø før såning anvendes fra 100 til 1500 mg aktivt stof pr. kg frø, og ved behandling af jordbunden, hvori der skal såes eller plantes, anvendes fra 2 til 100 kg aktivt stof pr. hektar. Forbindelserne har især fungicid og baktericid virkning.

DK 157299 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte 3-nitrosubstituerede thiophenforbindelser. Opfindelsen angår endvidere fungicide og baktericide midler og specielt midler til behandling af jordbund eller frø mod for planter skadelige svampe og bakterier, hvilke midler omfatter de hidtil ukendte forbindelser som aktive stoffer, samt en fremgangsmåde til forebyggelse af svampeinfektioner i landbrug og havebrug ved anvendelse af disse midler.

Tysk offentliggørelsesskrift 2.627.328 omhandler nitrothiazoler med fungicid virkning, f.eks. til behandling af frø. En forbindelse, der beskrives i denne ansøgning, er 2-methylsulfinyl-4-methyl-5-nitrothiazol.

Opfindelsen angår hidtil ukendte 3-nitrosubstituerede thiophenforbindelser med den almene formel I (se krav 1), hvori R betegner en alkylgruppe med 1-12 carbonatomer, hvilken alkylgruppe eventuelt er substitueret med en phenylgruppe, som atter, om ønsket, er substitueret med nitro, halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller alkoxy med 1-4 carbonatomer, med en alkoxycarbonylgruppe med 2-5 carbonatomer eller med en thiocyanatgruppe eller R betegner en phenylgruppe, en pyridylgruppe eller en N-oxypyridylgruppe, hvilke grupper eventuelt er substitueret med nitro, halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller alkoxy med 1-4 carbonatomer, R_1 betegner et hydrogenatom, et halogenatom, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer eller en phenylgruppe, der er usubstitueret eller substitueret med nitro, halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller alkoxy med 1-4 carbonatomer, R_2 betegner et hydrogenatom, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en cyanogruppe, en alkanoylgruppe med 1-5 carbonatomer, en α,α -dialkoxyalkyl- eller α,α ,-alkylendioxyalkylgruppe med 3-10 carbonatomer, en carboxygruppe, en alkoxycarbonylgruppe med 2-5 carbonatomer, en α -hydroxyalkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en α -halogenalkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en α -alkoxyalkylgruppe med 2-6 carbonatomer, en alkoxycarboxyimidoylgruppe med 2-5 carbonatomer, en sulfogruppe, en amino-, alkylamino- eller dialkylaminosulfonylgruppe, hvori alkylgruppen eller

-grupperne har 1-4 carbonatomer, eller en alkoxy-sulfonylgruppe med 1-4 carbonatomer, og n betegner 0, 1 eller 2.

Blandt disse forbindelser har sådanne, som falder
5 under formelen II (se krav 2) vist sig fremragende
som fungicider og/eller baktericider. I formelen II
betegner R' en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, m
betegner 0 eller 1, og hvis m betegner 0, betegner
begge symboler R₁' og R₂' hydrogenatomer, og hvis
10 m betegner 1, betegner R₁' et hydrogenatom eller en
alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, og R₂' er et hydro-
genatom eller en acetylgruppe.

Eksempler på forbindelser ifølge opfindelsen, som
har kraftig fungicid og/eller baktericid virkning, er:

- 15 (1) 2-methylsulfinyl-3-nitrothiophen,
(2) 2-methylsulfinyl-3-nitro-4-methylthiophen,
(3) 2-ethylsulfinyl-3-nitrothiophen,
(4) 2-n-propylsulfinyl-3-nitrophen,
(5) 2-isobutylsulfinyl-3-nitrothiophen,
20 (6) 2-ethylthio-3-nitrothiophen, og
(7) 2-methylsulfinyl-3-nitro-5-acetylthiophen.

Eksempler på andre forbindelser ifølge opfindelsen, som har fungicid og/eller baktericid virkning, er:

- (8) 2-methylsulfinyl-3-nitro-5-ethoxycarbonylthiophen,
25 (9) 2-methylsulfinyl-3-nitro-5-ethoxycarboximidoylthio-
phen,
(10) 2-methylsulfinyl-3-nitro-5-cyanothiophen,
(11) 2-methylsulfonyl-3-nitrothiophen,
(12) 2-methylsulfonyl-3-nitro-4-methylthiophen,
30 (13) 2-methylsulfinyl-3-nitro-4,5-dimethylthiophen,
(14) 2-phenylsulfinyl-3-nitrothiophen,
(15) 2-[3-nitrothienyl(-2)sulfinyl]pyridin-N-oxid,
(16) 2-(4-methoxyphenylsulfinyl)-3-nitrothiophen,
(17) 2-(4-chlorphenylsulfinyl)-3-nitrothiophen,
35 (18) 2-(4-nitrophenylsulfinyl)-3-nitrothiophen,
(19) 2-methylsulfinyl-3-nitro-4-phenylthiophen,
(20) 2-methylsulfonyl-3-nitro-4-phenylthiophen,

- (21) 2-ethylsulfonyl-3-nitrothiophen,
- (22) 2-n-propylsulfonyl-3-nitrothiophen,
- (23) 2-n-heptylsulfinyl-3-nitrothiophen,
- (24) 2-methylsulfonyl-3-nitro-5-cyanothiophen,
- 5 (25) 2-ethoxycarbonylmethylsulfonyl-3-nitrothiophen,
- (26) 2-ethoxycarbonylmethylsulfinyl-3-nitrothiophen,
- (27) 2-[3-nitro-5-cyanothienyl(-2)sulfinyl]pyridin-N-oxid,
- (28) 2-phenylsulfinyl-3-nitro-5-cyanothiophen,
- 10 (29) 2-phenylsulfonyl-3-nitro-5-cyanothiophen,
- (30) 2-[3-nitrothienyl(-2)sulfinyl]-3-nitropyridin,
- (31) 2-methylsulfonyl-3-nitro-5-acetylthiophen,
- (32) 2-methylsulfinyl-3-nitro-4-chlorthiophen,
- (33) 2-thiocyanatomethylsulfonyl-3-nitrothiophen,
- 15 (34) 2-thiocyanatomethylsulfinyl-3-nitrothiophen,
- (35) 2-thiocyanatomethylthio-3-nitrothiophen,
- (36) 2-[3-nitro-5-formylthienyl(-2)thio]pyridin-N-oxid, og
- (37) 2-methylthio-3-nitro-4-methylthiophen.

20 De omhandlede forbindelser har en kraftig fungicid virkning over for et bredt spektrum af patogene svampe, som forekommer i landbrugs- og havebrugsafgrøder, f.eks. *Phytophthora infestans* på tomater, *Sphaerotheca fuliginea* på agurker, *Uromyces phaseoli* på bønner
 25 og *Pyricularia oryzae* på ris.

Det har vist sig, at de omhandlede forbindelser er særligt aktive over for planteangribende mikroorganismer, f.eks. over for planteangribende svampe, som findes i jordbunden ("soil-borne diseases"), f.eks.
 30 *Pythium* spp (såsom *Pythium ultimum*) og *Rhizoctonia solani*, mod planteangribende svampe, som overføres med frøet ("seed-borne diseases"), f.eks. *Pyrenophora graminea* på byg, *Tilletia caries* på hvede, *Fusarium* spp., (f.eks. *Fusarium nivale*) på hvede og *Ustilago* spp.
 35 (f.eks. *Ustilago avenae*) på havre og mod planteangribende bakterier, f.eks. *Erwinia carotovora*.

De omhandlede forbindelser er væsentligt mere effektive end den fra ovennævnte tyske patentansøgning

kendte 2-methylsulfinyl-4-methyl-5-nitrothiazol, hvilket vil fremgå af eksemplerne. Infektioner af planteangribende bakterier og/eller svampe, f.eks. planteangribende jordbundssvampe eller svampe, der overføres med frøet, kan hindres ved at behandle den jord, hvori der skal plantes eller sås, eller, hvad der sædvanligvis vil være foretrukket af økonomiske grunde, frøene i sig selv kan behandles med et middel, der omfatter en af forbindelserne ifølge opfindelsen.

10 Til praktisk anvendelse af stofferne oparbejdes disse til midler. I sådanne midler er det aktive stof blandet med et fast bæremateriale eller opløst eller fordelt i flydende bæremateriale, om ønsket i kombination med hjælpestoffer, som f.eks. emulgeringsmidler, 15 befugtningsmidler, dispergeringsmidler og stabilisatorer.

Eksempler på midler ifølge opfindelsen er vandige opløsninger og dispersioner, olieopløsninger og olie-dispersioner, opløsninger i organiske opløsningsmidler, 20 pasta, pudringspulvere, dispergerbare pulvere, blandbare olier, granulat, pellets, inverterede emulsioner, aerosoldannende midler og røgdannende lys.

Dispergerbare pulvere, pasta og blandbare olier er midler i koncentreret form, der fortyndes før eller 25 under anvendelsen.

De inverterede emulsioner og opløsninger i organiske opløsningsmidler anvendes hovedsageligt fra luften, nemlig når store områder behandles med en forholdsvis lille mængde af midlet. En inverteret emulsion 30 kan fremstilles kort før eller endda under sprøjtningen i sprøjteapparatet ved at emulgere vand i en olieopløsning eller i en oliedispersion af det aktive stof. Opløsningerne af de aktive stoffer i organiske opløsningsmidler kan omfatte stoffer til nedsættelse af 35 phytotoxiciteten, f.eks. uldfedt, uldfedtsyre eller uldfedtalkohol.

Nogle få former for midlet beskrives mere detaljeret eksempelvis i det følgende.

Granulatformede midler fremstilles ved f.eks. at optage det aktive stof i et opløsningsmiddel eller ved at dispergere det i et fortyndingsmiddel og imprægneren den resulterende opløsning/suspension, om ønsket under tilstedeværelse af et bindemiddel, på granulært bæremateriale, f.eks. porøse korn, såsom pimpsten eller attapulgitler, mineralske ikke-porøse korn, såsom sand eller knust marmor, organisk granulat, f.eks. tørret kaffegrums, skårne tobaksstængler og formalede majskolber. Et kornformet middel kan endvidere fremstilles ved at presse det aktive stof sammen med pulverformede mineraler under tilstedeværelse af smøremidler og bindemidler, og disintegrere det sammenpressede produkt til den ønskede kornstørrelse efterfulgt af sigtning. Kornformede midler kan alternativt fremstilles ved at blande det aktive stof i pulverform med pulveriseret fyldstof og agglomerere blandingen til den ønskede partikelstørrelse.

Pudringpulvere kan fremstilles ved grundigt at blande det aktive stof med et indifferent fast pulverformet bæremateriale, f.eks. talkum.

Dispergerbare pulvere fremstilles ved at blande fra 10 til 80 vægtdele af en fast indifferent bærer, f.eks. kaolin, dolomit, gips, kridt, bentonit, attapulgit, kolloid SiO_2 eller blandinger af sådanne og lignende stoffer, med 10 til 80 vægtdele af det aktive stof, 1 til 5 vægtdele af et dispergeringsmiddel, f.eks. ligninsulfonater eller alkyl-naphthalensulfonater, der er kendt til lignende formål, fortrinsvis også 0,5 til 5 vægtdele af et befugtningsmiddel, f.eks. fedt-alkoholsulfater, alkylarylsulfonater, fedtsyrekondensationsprodukter eller polyoxyethylenforbindelser, og om ønsket andre tilsætningsstoffer.

Til fremstilling af blandbare olier opløses den aktive forbindelse i et passende opløsningsmiddel, der fortrinsvis har ringe blandbarhed med vand, og et eller flere emulgeringsmidler sættes til denne opløsning. Egnede opløsningsmidler er f.eks. xylen, toluen,

petroleumsdestillater, der er rige på aromatiske bestanddele, f.eks. solvent naphtha, destilleret tjæreolie og blandinger af disse væsker. Som emulgeringsmidler kan f.eks. anvendes polyoxyethylenforbindelser
5 og/eller alkylarylsulfonater. Koncentrationen af den aktive forbindelse i disse blandbare olier er ikke begrænset til snævre områder, men kan variere f.eks. mellem 2 og 50 vægt%.

Foruden blandbare olier kan der som eksempler
10 på væskeformede højkoncentrerede primære midler også nævnes en opløsning af det aktive stof i en væske, der er let blandbar med vand, f.eks. en glycol eller glycol-ether, til hvilken opløsning er sat et dispergeringsmiddel og om ønsket et overfladeaktivt stof. Ved fortyn-
15 ding med vand kort før eller under sprøjtningen fås der en vandig dispersion af det aktive stof.

Et aerosoldannende middel ifølge opfindelsen fås på sædvanlig måde ved at inkorporere den aktive forbindelse, om ønsket i et opløsningsmiddel i en flygtig
20 bærer, der anvendes som drivmiddel, f.eks. en blanding af chlor-fluorderivater af methan og ethan, en blanding af lavere carbonhydrider, dimethylether eller gasser såsom carbondioxid, nitrogen og dinitrogenoxid.

Røggfrembringende lys eller pulvere, dvs. midler
25 som ved afbrænding kan frembringe en pesticid røg, fås ved at optage det aktive stof i en brændbar blanding, der som brændstof kan indeholde en sukkerart eller en træart, fortrinsvis i formalet form, et stof til at opretholde forbrændingen, f.eks. ammoniumnitrat
30 eller kaliumchlorat, og endvidere et stof til at forsinke forbrændingen som f.eks. kaolin, bentonit og/eller kolloid kiselsyre.

Foruden ovennævnte bestanddele kan midlerne ifølge opfindelsen også indeholde andre stoffer, der
35 er kendte til anvendelse i midler af denne art. F.eks. kan et smøremiddel, såsom calciumstearat eller magnesiumstearat sættes til et dispergerbart pulver eller en blanding, der skal granuleres. Klæbestoffer som f.eks.

polyvinylalkohol, cellulosederivater eller andre kolloide materialer, såsom casein kan også tilsættes for at forbedre pesticidets vedhængning til afgrøden. Endvidere kan der tilsættes et stof til formindskelse af phytotoxiciteten af det aktive stof, bærematerialet eller af hjælpestoffer, såsom uldfedt eller uldfedt-alkohol.

I sig selv kendte pesticide forbindelser kan også inkorporeres i midlerne ifølge opfindelsen.

10 Som følge deraf kan det aktive spektrum af midlet udvides, og der kan opstå synergisme.

Til anvendelse i et sådant kombinationsmiddel kan overvejes følgende kendte insekticide, acaricide og fungicide forbindelser:

15 Insekticider, f.eks.:

1. organiske chlorforbindelser som f.eks. 6,7,8,9,10,10-hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methan-2,4,3-benzo[e]-dioxathiepin-3-oxid;
2. carbamater, såsom 2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat og 2-isopropoxyphenylmethylcarbammat;
3. di-(m)-ethylphosphater, såsom 2-chlor-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl-, 2-methoxycarbonyl-1-methylvinyl-, 2-chlor-1-(2,4-dichlorvinyl)-vinyl-, og 2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)-vinyl-di-(m)-ethylphosphat;
- 25 4. O,O-di-(m)-ethyl-phosphorthioater, såsom O(S)-2-methylthioethyl-, S-2-ethylsulfinylethyl-, S-2-(1-methylcarbamoylethylthio)-ethyl-, O-4-brom-2,5-dichlorphenyl-, O-3,5,6-trichlor-2-pyridyl-, O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl-, og O-4-nitrophenyl-O,O-di-(m)-ethyl-phosphorthioat;
- 30 5. O,O-di-(m)-ethyl-phosphordithioater, såsom S-methylcarbamoylmethyl-, S-2-ethylthioethyl-, S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo[d]-1,2,3-triazin-3-ylmethyl-, S-1,2-di-(ethoxycarbonyl)-ethyl-, S-6-chlor-2-oxobenzoxazolin-3-ylmethyl-, og S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiasiazol-3-yl-methyl-O,O-di-(m)-ethyl-phosphordithioat;

6. fosfonater, f.eks. dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyethylfosfonat;
7. benzoylurinstof, som f.eks. N-(2,6-difluorbenzoyl-N'-(4-chlorphenyl)urinstof;
- 5 8. naturlige og syntetiske pyrethroider;
9. amidiner, såsom N'-(2-methyl-4-chlorphenyl)-N,N-dimethylforamidin; og
10. mikrobielle insekticider, såsom *Bacillus thuringiensis*.
- 10 Araricider, såsom:
 1. organiske tinforbindelser, f.eks. tricyclohexyltinhydroxid og di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)oxid;
 2. organiske halogenforbindelser, f.eks. isopropyl-4,4'-dibrombenzilat, 2,2,2-trichlor-1,1-di(4-chlorphenyl)ethanol og 2,4,5,4'-tetrachlordiphenylsulfon;
 - 15 og endvidere 3-chlor- α -ethoxyimino-2,6-dimethoxybenzylbenzoat og O,O-dimethyl-S-methylcarbamoyl-methylphosphorthioat.
- Fungicider, såsom:
 - 20 1. organiske tinforbindelser, f.eks. triphenyltinhydroxid og triphenyltinacetat;
 2. alkylendisithiocarbamater, såsom zinkethylenbisdithiocarbamat og manganethylenbisdithiocarbamat;
 3. 1-acyl- eller o-carbamoyl-N-benzimidazol-(2)-carbamater og 1,2-bis-(3-alkoxycarbonyl-2-thioureido)benzen, og endvidere 2,4-dinitro-6-(2-octylphenylcrotonat), 1-[bis(dimethylamino)phosphoryl]-3-phenyl-5-amino-1,2,4-triazol, N-trichlormethylthiophthalimid, N-trichlormethylthiotetrahydrophthalimid, N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-dichlorfluormethylthio-N-phenyl-N,N'-dimethylsulfamid, tetrachlorisophthalonitril, 2-(4'-thiazolyl)-benzimidazol, 5-butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethylsulfamat, 1-(4-chlorphenoxy-3,3-dimethyl-1(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, α -(2-chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol, 1-(isopropylcarbamoyl)-3-(3,5-dichlorphenyl)hydantoin, N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-4-cyclohexen-1,2-carboximid, N-trichlormethylmercapto-4-
 - 30

cyclohexen-1,2-dicarboximid, N-tridecyl-2,6-dimethyl-morpholin og 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid.

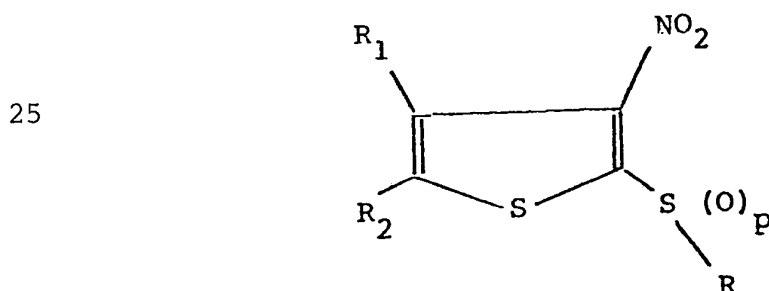
Den dosis af de omhandlede midler, der vil
 5 blive benyttet ved den praktiske anvendelse afhænger selv sagt af flere faktorer, såsom anvendelsesområdet, det valgte aktive stof, midlets form og natur, samt udstrækningen af infektionen og af vejr-betingelserne.

I almindelighed gælder, at gunstige resultater
 10 fås, når afgrøden behandles med en dosis, der svarer til 250-1000 g aktivt stof pr. hektar.

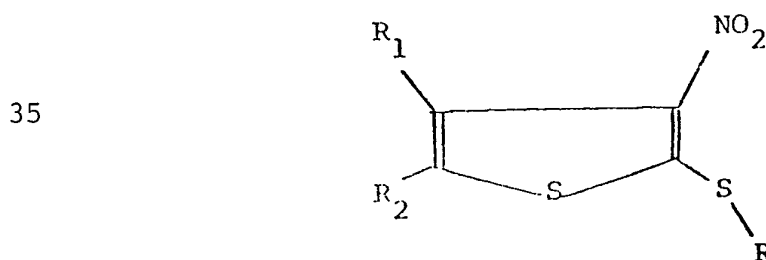
Ved anvendelse mod planteangribende mikroor-
 ganismer fås gode resultater, når jorbunden behandles med et middel, der omfatter en mængde aktiv forbindel-
 15 se, der svarer til 2-100 kg aktivt stof pr. hektar.

Ved anvendelse på selve frøene foretrækkes en dosis, der svarer til 100-1500 mg aktivt stof pr. kg frø.

De omhandlede forbindelser er hidtil ukendte.
 20 De kan fremstilles efter metoder, der i sig selv er kendte til syntese af beslægtede forbindelser. F.eks. kan forbindelserne med den almene formel III



30 hvori R, R₁ og R₂ har den ovenfor anførte betydning, og p er 1 eller 2, fremstilles ved at omsætte en forbindelse med den almene formel IV



hvor R , R_1 og R_2 har den ovenfor anførte betydning, med et oxidationsmiddel. Egnede oxidationsmidler er hydrogenperoxid og peroxy-carboxylsyrer, såsom pereddikesyre eller en substitueret perbenzoesyre, såsom p-nitroperbenzoesyre eller m-chlorperbenzoesyre.

Til fremstilling af sulfonen anvendes fortrinsvis hydrogenperoxid som oxidationsmiddel. Når der anvendes peroxy-carboxylsyrer, såsom p-nitroperbenzoesyre eller m-chlorperbenzoesyre, oxideres sulfidet selektivt til sulf-oxidet. Disse oxidationsreaktioner kan fortrinsvis udføres i et polært organisk opløsningsmiddel såsom eddikesyre, en alkohol såsom methanol eller et chloreret carbonhydrid såsom chloroform. Reaktionstemperaturen afhænger af de reaktanter, der anvendes, og af det valgte opløsningsmiddel og kan variere mellem 0°C og kogepunktet for opløsningsmidlet. Efter isolation af slutproduktet kan det renses, om ønsket ved omkrystallisation.

Ovennævnte thioforbindelser med den almene formel IV kan fremstilles ved at omsætte den tilsvarende 2-halogenforbindelse med et passende alkalimercaptid. Reaktionen gennemføres i et indifferent polært organisk opløsningsmiddel såsom en alkohol, f.eks. ethanol, ved en temperatur mellem 0°C og opløsningsmidlets kogepunkt.

2-(Eventuelt substitueret)alkylthio-3-nitrothiophener kan også fremstilles efter den metode, der er beskrevet af Henriksen og Autrup i Acta Chem. Scand. 24 (1970), 2629-2633. Efter denne metode omsættes 2-nitroethylen-1,1-dithiolat med et α -halogenaldehyd eller -keton efterfulgt af ringlukning og omsætning med et passende (eventuelt substitueret) alkylhalogenid.

Når i ovenstående formel R_2 betegner en alkoxy-carboximidoylgruppe, kan denne forbindelse fremstilles ved omsætning af den tilsvarende 2-halogen-3-nitro-5-cyanothiophen med et alkalimercaptid under tilstedeværelse af en passende alkohol.

Thioforbindelserne med ovenstående almene formel I, hvor R_2 betegner en cyanogruppe, kan fremstilles

efter fremgangsmåder, der er kendte i sig selv til syntese af beslægtede forbindelser, f.eks. ved omsætning af den tilsvarende 2-thio-3-nitro-5-formylthiophen, fortrinsvis i natrium-formiat-myresyre, med hydroxyl-
5 amin, og 2-thio-3-nitro-5-formylthiophenforbindelsen kan fremstilles ved at omsætte den tilsvarende halogenforbindelse med et passende alkalimercaptid.

Fremstilling af forbindelser ifølge opfindelsen samt disses biologiske virkning illustreres nærmere ved
10 hjælp af nedenstående eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling af 2-methylsulfinyl-3-nitrothiophen.

0,95 g p-nitroperbenzoesyre blev sat til en opløsning af 0,88 g 2-methylthio-3-nitrothiophen i
15 15 ml chloroform ved en temperatur på 0-10°C. Efter omrøring i 2 timer ved 5°C blev en opløsning af 2 g natriumhydrogencarbonat i ca. 50 ml vand tilsat, og reaktionsblandingen blev derpå omrørt i 15 minutter. Chloroformlaget blev skilt fra, vasket med vand og
20 filtreret. Efter afdestillation af opløsningsmidlet blev det ønskede produkt opnået i et udbytte på 0,95%, smp. 155°C.

Følgende forbindelser blev fremstillet på lignende måde, idet der eventuelt blev anvendt m-chlor-
25 perbenzoesyre som oxidationsmiddel og methanol som opløsningsmiddel.

2-methylsulfinyl-3-nitro-4-methylthiophen, smp. 142°C;
2-methylsulfinyl-3-nitro-5-ethoxycarboximidoyl-thio-
phen, smp. 210°C;
30 2-methylsulfinyl-3-nitro-5-cyanothiophen, smp. 160°C;
2-methylsulfinyl-3-nitro-4,5-dimethylthiophen, smp. 156°C;
2-(4-chlorphenylsulfinyl)-3-nitrothiophen, smp. 163-
165°C;
2-phenylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp. 124-126°C;
35 2-(4-methoxyphenylsulfinyl)-3-nitrothiophen, smp. 156-
157°C;
2-methylsulfinyl-3-nitro-5-ethoxycarbonylthiophen, smp. 95-99°C;

- 2-ethylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp. 79-82°C;
 2-n-propylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp. 81-84°C;
 2-isobutylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp. 91-93°C;
 2-methylsulfinyl-3-nitro-5-acetylthiophen, smp. 161-
 5 163°C;
 2-[3-nitrothienyl(-2)sulfinyl]pyridin-N-oxid, smp. 174°C
 (sønderdeling);
 2-(4-nitrophenylsulfinyl)-3-nitrothiophen, smp. 194-
 196°C;
 10 2-methylsulfinyl-3-nitro-4-phenylthiophen, smp. 171-
 173°C;
 2-n-heptylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp. 68-71°C;
 2-ethoxycarbonylmethylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp.
 52-54°C;
 15 2-[3-nitro-5-cyanothienyl(-2)sulfinyl]pyridin-N-oxid,
 smp. 158°C (sønderdeling);
 2-phenylsulfinyl-3-nitro-5-cyanothiophen, smp. 158-160°C;
 2-[3-nitrothienyl(-2)sulfinyl]-3-nitropyridin, smp.
 181-183°C (sønderdeling);
 20 2-methylsulfinyl-3-nitro-4-chlorthiophen, smp. 114-
 116°C og
 2-thiocyanatomethylsulfinyl-3-nitrothiophen, smp. 138-
 140°C.

25 Eksempel 2

Fremstilling af 2-methylsulfonyl-3-nitrothiophen.

- 1,25 ml af en 33%'s opløsning af hydrogen-
 peroxid i vand blev sat til en opløsning af 0,88 g
 2-methylthio-3-nitrothiophen i 10 ml eddikesyre ved
 30 ca. 100°C. Efter opvarmning til ca. 100°C i ca. 30 mi-
 nutter blev yderligere 1,25 ml af samme hydrogenper-
 oxidopløsning tilsat. Efter opvarmning til ca. 100°C
 i 3 timer blev reaktionsblandingen afkølet og udhældt
 i vand. Bundfaldet af 2-methylsulfonyl-3-nitrothio-
 35 phen blev suget fra og tørret. Vægt 0,85 g, smp. 121°C.

På lignende måde blev følgende forbindelser
 fremstillet:

- 2-methylsulfonyl-3-nitro-4-methylthiophen, smp. 130°C;
 2-methylsulfonyl-3-nitro-4-phenylthiophen, smp. 119-120°C;
 2-ethylsulfonyl-3-nitrothiophen, smp. 84-86°C;
 5 2-n-propylsulfonyl-3-nitrothiophen, smp. 49-52°C;
 2-methylsulfonyl-3-nitro-5-cyanothiophen, smp. 175-177°C;
 2-ethoxycarbonylmethylsulfonyl-3-nitrothiophen, smp. 96-98°C;
 10 2-phenylsulfonyl-3-nitro-5-cyanothiophen, smp. 178-180°C;
 2-methylsulfonyl-3-nitro-5-acetylthiophen, smp. 160-161°C og
 2-thiocyanatomethylsulfonyl-3-nitrothiophen, smp. 144-15 147°C.

Eksempel 3

Fremstilling af 2-methylthio-3-nitro-5-acetylthiophen.

- 4 ml væskeformet methylmercaptan blev sat
 20 til en opløsning af 0,82 g Na i 50 ml absolut ethanol.
 Den opnåede opløsning blev sat til en opløsning af
 7,2 g 2-chlor-3-nitro-5-acetylthiophen i 200 ml absolut ethanol i løbet af 15 minutter ved 5°C. Efter omrøring ved stuetemperatur i 30 minutter blev tilsat
 25 100 ml vand, hvorpå bundfaldet blev suget fra og vasket
 med vand og derpå med isopropanol. Bundfaldet blev
 kogt et øjeblik med 300 ml tetrachlormethan, afkølet
 og suget fra. Efter tørring blev den i overskriften
 nævnte forbindelse opnået i et udbytte på 6,4 g, smp.
 30 191-193°C.

På lignende måde blev følgende forbindelse fremstillet:

2-[3-nitro-5-formylthienyl(-2)thio]pyridin-N-oxid,
 smp. 165°C (sønderdeling).

35

Eksempel 4

Fremstilling af 2-thiocyanomethylthio-3-nitrothiophen.

En opløsning af 12,8 ml monochloracetaldehyd

i 12,8 ml vand blev sat til en opløsning af 25,0 g dikalium-2-nitroethylen-1,1-dithiolat i 225 ml vand under omrøring ved stuetemperatur. Reaktionsblandingen blev afkølet til 0°C, hvorpå der efter hinanden blev
5 tilsat 16 ml koncentreret saltsyre og 16 ml koncentreret kaliumhydroxidopløsning, begge i løbet af 5 minutter. Efter hver tilsætning blev reaktionsblandingen omrørt i 5 minutter. Derpå blev tilsat 13 ml chlormethylthiocyanat i løbet af 5 minutter. Reaktionsblandingen blev
10 omrørt ved stuetemperatur i 1,5 time og derpå henstillet natten over. Dichlormethan blev tilsat, og reaktionsblandingen omrørt ved stuetemperatur i 0,5 time. Efter frasugning af fast materiale blev dichlormethanlaget isoleret og vasket med vand. Opløsningsmidlet blev
15 afdampet, og produktet blev opnået ved rensning ved søjlechromatografi. Det ønskede produkt blev opnået i et udbytte på 7,1 g, smp. 86-87°C.

På lignende måde blev følgende forbindelser fremstillet:

- 20 2-ethylthio-3-nitrothiophen, smp, 51-53°C og
2-methylthio-3-nitro-4-methylthiophen, smp. 104°C.

Eksempel 5

Fremstilling af 2-methylthio-3-nitro-5-cyanothiophen.

- 25 En natrium-methylmercaptidopløsning blev fremstillet ved tilsætning af 5 ml methylmercaptan til 1,75 g Na i 60 ml absolut ethanol. Under omrøring og afkøling af denne blanding til under 10°C blev den sat til en opløsning af 17,6 g 2-brom-3-nitro-5-formyl-
30 thiophen i 200 ml ethanol. Efter omrøring ved stuetemperatur i yderligere 2 timer blev tilsat 200 ml vand, hvorpå det dannede bundfald blev suget fra, vasket med vand-ethanolblanding (1:1 efter volumen), og omkrystalliseret fra isopropanol. 6,5 g 2-methylthio-3-nitro-5-
35 formylthiophen med smp. 129-131°C blev opnået.

2,35 g NaHCO₃, 3,1 g 2-methylthio-3-nitro-5-formylthiophen og 1,2 g NH₂OH·HCl blev efter hinanden sat til 50 ml myresyre. Reaktionsblandingen blev til-

bagesvalet i 1 time, hvorpå der blev tilsat vand og det dannede bundfald suget fra. Efter omkrystallisation fra isopropanol blev den ønskede 2-methylthio-3-nitro-5-cyanothiophen opnået i et udbytte på 2,3 g, smp. 150°C.

5

Eksempel 6

Undersøgelse af virkning mod *Pythium* spp. og *Rhizoctonia solani*; jordbehandling.

Der blev fremstillet midler af de forbindelser, 10 der skulle undersøges ved at suspendere 15 mg af den aktive forbindelse i 20 ml vand, og 1 kg jordinficeret med *Pythium* spp. og *Rhizoctonia solani* blev blandet med dette middel. Da *Pythium* spp. og *Rhizoctonia solani* udvikler sig kraftigt i jord på henholdsvis majs-korn 15 og hørstængler, blev der til jorden sat majs-korn og hørstængler ("trapping"). Efter 4 døgn ved 20°C i et drivhus blev majs-kornene og hørstænglerne skyllet under vandhanen og anbragt i et kunstigt kulturmedium, der bestod af 2% Bacto agar i vand. Efter en inkubations- 20 periode på 24 timer ved 23°C blev det undersøgt om og i så fald i hvilken udstrækning svampen var udviklet. Tabel A viser denne udvikling. Når der skete en kraftig udvikling, blev dette betegnet "-". En partiel udvikling er angivet "+". Når svampen ikke er udviklet 25 på kulturmediet, har det aktive stof god aktivitet, og dette er betegnet "+" i tabellen. Nummereringen af forbindelserne refererer til den ovenfor anførte nummering.

30

35

Tabel A

Forbindelse nr.	Dosis i mg/kg jord	Udvikling af svampene
5	(1) 15	+
	(2) 15	+
	(9) 15	+
	(10) 15	+
	(11) 15	+
	(13) 15	±
10	2-methylsulfinyl-4-methyl-5-nitrothiazol (kendt) 15	-
	Kontrol --	-

15 Eksempel 7

Undersøgelse vedrørende beskyttelsen af frøplanter mod den plantepatogene jordsvamp *Pythium* spp. ved frøbehandling.

20 Forbindelserne, der skulle undersøges, blev oparbejdet til midler ved pulverisering og blanding i den ønskede koncentration (se tabel B) med kaolin.

25

30

35

Roefrø blev behandlet med disse midler i en mængde på 6 g middel pr. kg frø og derpå sået i bakker indeholdende jord, der var kraftigt inficeret med *Pythium* spp. Efter to uger i drivhus ved 18-22°C og en relativ fugtighed på 70-100% blev procentdelen af de fremkomne sunde frøplanter bestemt. Resultaterne er anført i tabel B.

Tabel B

	Forbindelse nr.	Dosis i mg aktivt stof pr. kg frø	Procentdel sunde planter som er fremspi- ret
10	(1)	1500	100
		600	95
	(2)	1500	80
		600	62
15	(13)	1500	95
		600	40
	(10)	1500	98
		600	75
	(9)	1500	97
		600	70
20	(17)	1500	45
		600	30
	(16)	1500	50
		600	35
	(14)	1500	75
		600	30
25	(15)	1500	80
		600	42
	(11)	1500	98
		600	75
	(12)	1500	80
		600	65
30	kontrol (kaolin)		5

Eksempel 8

Undersøgelse angående beskyttelsen af frøplanter mod den plantepatogene frøsvamp *Fusarium nivale* ved frøbehandling.

35 Hvedefrø inficeret med *Fusarium nivale* blev behandlet

med 3 g af et middel fremstillet som beskrevet i eksempel 7, pr. kg frø, og blev derpå sået i bakker indeholdende jord. Disse bakker blev anbragt i en Wisconsin-tank med en jordtemperatur på 8-12°C. Efter tre uger blev antallet af fremspirede og sunde planter bestemt. Mængden af fremkomne planter fra ikke-behandlede frø tjente som kontrol og blev arbitrært fastsat til 100. Resultaterne er anført i tabel C.

Tabel C

10	Forbindelse nr.	Dosis i mg aktivt stof pr. kg frø	Procentdel af fremkomne sunde planter
	(1)	750	148
		600	143
		300	137
15	(11)	750	145
		300	130
	(2)	600	128
		300	124
	(13)	600	134
		300	120
20	(9)	600	135
		300	113
	(8)	600	134
		300	106
	kontrol	—	100

Eksempel 9

25 Markforsøg vedrørende beskyttelsen af frøplanter mod forskellige plantepatogene frøsvampe ved frøbehandling.

Hvedefrø inficeret med *Tilletia caries*, bygfrø inficeret med *Pyrenophora graminea* og *Ustilago nuda* samt havrefrø inficeret med *Ustilago avenae* blev
 30 behandlet med 3 g af et middel frembragt som beskrevet i eksempel 7, pr. kg frø. Frøene blev derpå sået i marken i spor med en længde på 2 m. Hvert forsøg blev gentaget fem gange. Efter at der var fremkommet spire, blev antallet af syge planter bestemt ved vurdering af
 35 symptomer på spirerne. Der blev opnået de i tabel D anførte resultater.

Tabel D

Forbindelse nr.	Dosis i mg aktivt stof pr. kg frø	Procentdel af syge planter		
		Hvede/ T.ca.	Byg/ P. gra.	Havre/ U. av.
5	(1) 1200	0,0	0,0	1,9
	600	1,2	2,4	5,1
	300	2,2	8,2	9,4
	(2) 1200	0,0		7,0
	600	0,2		7,5
	(13) 1200	0,2		7,8
10	600	1,4		7,5
	kontrol —	24,4	24,2	27,2

På lignende måde blev udført en anden række markforsøg. Resultaterne er anført i tabel E. I de sidste tre kolonner er procentdelen af angrebne planter vist i sammenligning med den tilsvarende procentdel fra ikke-behandlede frø. Procentdelen af angrebne planter fra ikke-behandlede frø blev arbitrært sat til 100.

Tabel E

Forbindelse nr.	Dosis i mg aktivt stof pr. kg frø	Procentdel af syge planter		
		Hvede/ T.ca.	Byg/ P. gra.	Havre/ U. av.
20	(1) 300	44	14	9
	600	18	3	8
	900	24	8	5
25	(2) 300	20	23	52
	600	18	12	13
	900	10	16	15
	(13) 300	60	13	31
	600	51	17	28
	900	13	5	16
	(3) 300	55	15	19
	600	15	6	5
	900	18	6	7
30	(6) 300	81	5	89
	600	65	2	73
	900	69	2	41
	(4) 300	97	20	88
	600	53	14	51
	900	45	3	36

Tabel E (fortsat)

11

Forbindelse nr.	Dosis i mg aktivt stof pr. kg frø	Procentdel af syge planter		
		Hvede/ T.ca.	Byg/ P. gra.	Havre/ U. av.
5 (5)	300	91	15	60
	600	78	3	29
	900	35	2	21
kontrol	--	100	100	100

Eksempel 10

Undersøgelse af virkning mod bladsvampe.

- 10 Forbindelser, der skulle undersøges, blev oparbejdet til midler ved dispergering i vand ved hjælp af et dispergeringsmiddel, f.eks. ligninsulfonat og/eller et befugtningsmiddel. f.eks. naphthalensulfonat, et alkylbenzensulfonat, en alkylpolyoxyethylen
- 15 eller en alkylarylpolyoxyethylen. Afgrøden, der skulle beskyttes mod falsk meldug på tomater (*Phytophthora infestans*), blev behandlet med disse midler ved sprøjtning af de unge tomatplanter (ca. 10 cm højde) med ovennævnte suspensioner af det aktive stof i den koncen-
- 20 tration, der er anført i tabel F nedenfor. De således behandlede planter blev derpå inficeret med *Phytophthora infestans* ved sprøjtning af planterne med en vandig suspension indeholdende pr. ml 100.000 sporer af *Phytophthora infestans*. Efter en inkubationstid på 4 døgn
- 25 ved en temperatur ved 18°C og en relativ fugtighed på 100% blev det undersøgt i hvilken udstrækning svampene var udviklet. Under inkubationsperioden blev anvendt en lys-mørke-cyclus på 16/8 timer.

- Resultaterne af behandlingen er anført i tabel
- 30 F. I denne tabel er koncentrationen af forbindelsen, der blev anvendt, angivet i mg aktivt stof pr. liter, og beskyttelsen mod *Phytophthora infestans*, der blev konstateret med den pågældende koncentration, er angivet med talværdier, hvor 100% betyder fuldstændig
- 35 beskyttelse og 0% betyder ingen beskyttelse.

På lignende måde som beskrevet ovenfor blev

unge dværgharicotsverts , ca. 10 cm høje, behandlet mod bønnerust (*Uromyces phaseoli*). Infektion af planterne skete med en vandig suspension indeholdende 300.000 sporer af *Uromyces phaseoli* pr. ml. Inkubations-
 5 tiden var 10 døgn ved en temperatur på 18°C og en relativ fugtighed på 100%. De opnåede resultater er anført i tabel F.

Tabel F

Forbindelse nr.	Koncentration i mg aktivt stof pr. liter	% Beskyttelse	
		Bønne/ U.pha.	Tomat/ P. inf.
10 (1)	300	100	100
(2)	300	100	70
(13)	300	100	55
(11)	300	100	100
15 (12)	300	100	70
2-methylsulfinyl- 4-methyl-5-nitro- thiazol (kendt)			
	300	0	0
kontrol			
	—	0	0

20 Eksempel 11

In vitro forsøg med virkning mod planteangribende svampe og bakterier.

Forbindelserne, der skulle undersøges, blev inkorporeret i et kulturmedium bestående af 1 vægt%
 25 glucose, 0,2 vægt% gærekstrakt (marmite), 0,5 vægt% protein (pepton), 2,5 vægt% agar-agar og 95,8 vægt% destilleret vand i Petri-skåle i koncentrationer på 10, 30 og 100 ppm. Petri-skålene blev inoculeret med de plantepatogene svampe *Fusarium nivale*, *Rhizoctonia*
 30 *solani* og *Pythium ultimum* og med den plantepatogene bakterie *Erwinia carotovora*, og derpå henstillet ved 20°C. Efter 48 timer blev den væksthæmmende virkning af forbindelserne bestemt visuelt. Resultaterne er anført i tabel G.

Forbindelse nr.	Koncentration i ppm	Tabel G % Hæmning af væksten af svampen/bakterien			
		Fusarium niv.	Rhizoct. sol.	Pyth. ult.	Frw. car.
(1)	10 30 100	65 100 100	30 50 100	100 100 100	100 100 100
(2)	10 30 100	65 100 100	15 60 85	100 100 100	50 100 100
(13)	10 30 100	0 45 100	20 55 65	60 100 100	0 0 100
(10)	10 30 100	20 55 100	40 55 60	45 75 100	100 100 100
(9)	10 30 100	0 50 85	5 50 65	25 25 90	0 100 100
(8)	10 30 100	10 85 100	15 55 75	25 80 100	0 100 100
(19)	10 30 100	65 100 100	10 50 65	100 100 100	0 0 50
(7)	10 30 100	65 100 100	30 40 100	75 100 100	50 100 100
(32)	10 30 100	10 35 100	40 65 65	65 100 100	100 100 100

Tabel G (fortsat)

Forbindelse nr.	Koncentration i ppm	% Hæmning af væksten af svampen/bakterien			
		Fusarium niv.	Rhizoct. sol.	Pyth. ult.	Frw. car.
(15)	10	70	5	55	50
	30	100	35	90	100
	100	100	70	100	100
(27)	10	15	15	0	100
	30	100	35	80	100
	100	100	50	100	100
(28)	10	0	20	40	0
	30	25	55	60	50
	100	65	60	100	100
(3)	10	65	30	100	50
	30	100	70	100	100
	100	100	100	100	100
(4)	10	65	15	80	50
	30	100	70	100	50
	100	100	85	100	100
(5)	10	70	25	80	0
	30	100	60	100	0
	100	100	85	100	50
(23)	10	60	60	80	0
	30	70	80	100	0
	100	70	85	100	0
(26)	10	45	20	40	0
	30	50	50	85	50
	100	100	65	100	100
(18)	10	55	50	45	50
	30	100	65	100	100
	100	70x	35x	30x	50x

Tabel G (fortsat)

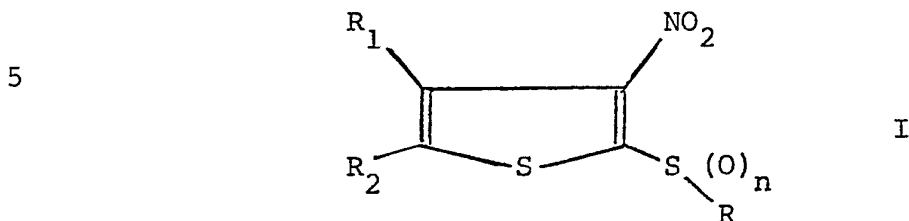
Forbindelse nr.	Koncentration i ppm	% Hæmning af væksten af svampen/bakterien			
		Fusarium niv.	Rhizoct. sol.	Pyth. ult.	Frw. car.
(34)	10	25	15	35	50
	30	50	40	85	100
	100	100	60	100	100
(30)	10	20	15	45	100
	30	55	30	75	100
	100	100	70	100	100
(11)	10	35	30	35	50
	30	80	50	90	100
	100	100	65	100	100
(12)	10	0	35	50	0
	30	35	45	100	0
	100	35	70	100	0
(31)	10	0	30	50	100
	30	80	65	65	100
	100	45x	65x	100x	100 x
(33)	10	0	0	15	100
	30	35	10	40	100
	100	45	60	75	100
(20)	10	35	45	20	0
	30	55	55	30	50
	100	45x	50x	30x	50x
(21)	10	35	15	20	0
	30	35	25	70	50
	100	100	50	100	100
(22)	10	35	15	0	0
	30	95	50	50	50
	100	100	60	100	100

Tabel G (fortsat)					
Forbindelse nr.	Koncentration i ppm	% Hæmning af væksten af svampen/bakterien			
		Fusarium niv.	Rhizoct. sol.	Pyth. ult.	Frw. car.
(24)	10	25	35	0	50
	30	50	55	55	100
	100	90	60	100	100
(25)	10	20	25	0	50
	30	65	25	30	50
	100	90	40	100	100
(29)	10	25	40	15	50
	30	35*	40*	25*	100*
	100	50*	55*	40*	100*
(37)	10	15	50	0	0
	30	55	85	65	0
	100	55*	55*	75*	0*
(6)	10	85	20	75	100
	30	100	65	100	100
	100	100	100	100	100
(35)	10	0	35	75	0
	30	100	35	100	100
	100	100	35	100	100
(36)	10	0	45	0	0
	30	45	80	50	0
	100	100	85	100	0
kontrol	-	0	0	0	0

*krystallisation af aktiv forbindelse

P A T E N T K R A V

1. 3-Nitrosubstituerede thiophenforbindelser med den almene formel I



hvor R betegner en alkylgruppe med 1-12 carbonatomer, hvilken alkylgruppe eventuelt er substitueret med en phenylgruppe, der eventuelt er substitueret med nitro, halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller alkoxy med 1-4 carbonatomer, med en alkoxy-carbonylgruppe med 2-5 carbonatomer eller med en thiocyanatgruppe,

10

15

eller R betegner en phenylgruppe, en pyridylgruppe eller en N-oxypyridylgruppe, hvilke grupper eventuelt er substitueret med nitro, halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller alkoxy med 1-4 carbonatomer,

20

R_1 betegner et hydrogenatom, et halogenatom, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer eller en phenylgruppe som eventuelt er substitueret med nitro, halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller alkoxy med 1-4 carbonatomer,

25

R_2 betegner et hydrogenatom, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en cyangruppe, en alkanoylgruppe med 1-5 carbonatomer, en α,α -dialkoxyalkyl- eller α,α -alkylendioxyalkylgruppe med 3-10 carbonatomer, en carboxygruppe, en alkoxy-carbonylgruppe med 2-5 carbonatomer, en α -hydroxyalkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en α -halogenalkylgruppe med 1-4 carbonatomer, en α -alkoxyalkylgruppe med 2-6 carbonatomer, en alkoxy-carboximidoylgruppe med 2-5 carbonatomer, en sulfogruppe, en amino-, alkylamino- eller dialkylaminosulfonylgruppe, hvis alkylgruppe eller -grupper har 1-4 carbonatomer, eller en alkoxy-sulfonylgruppe med 1-4

30

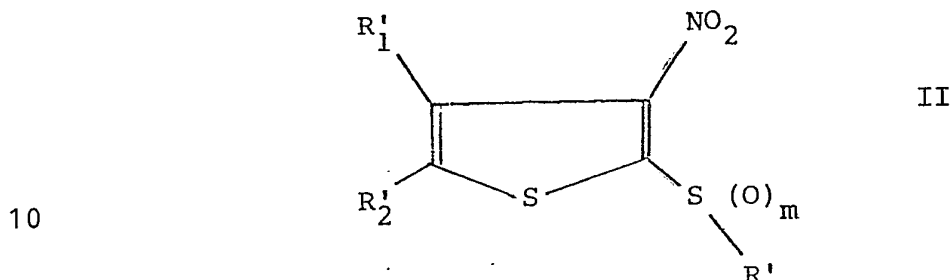
35

carbonatomer, og

n er 0, 1 eller 2.

2. Forbindelser ifølge krav 1 og med den almene formel II

5



10

hvor i R' betegner en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer,

m er 0 eller 1, og

hvis m er 0, betegner

15

R₁' og R₂' begge hvert et hydrogenatom, og

hvis m er 1, betegner

R₁' et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, og R₂' et hydrogenatom eller en acetylgruppe.

20

3. Fungicidt og baktericidt middel, k e n -
d e t e g n e t ved, at det foruden en væskeformet el-
ler fast indifferent bærer omfatter en forbindelse med
den almene formel I ifølge krav 1, hvori R, R₁, R₂ og n
har den i krav 1 anførte betydning.

25

4. Middel til behandling af jord eller frø
mod planteangribende svampe og bakterier, k e n d e -
t e g n e t ved, at det foruden et flydende eller fast
indifferent bærer materiale omfatter en forbindelse med
den almene formel I ifølge krav 1, hvori R, R₁, R₂ og n
30 har den i krav 1 anførte betydning.

30

5. Middel ifølge krav 3 eller 4, k e n d e -
t e g n e t ved, at den aktive bestanddel er en for-
bindelse med den almene formel II ifølge krav 2, hvori
R', R₁', R₂' og m har den i krav 2 anførte betydning.

35

6. Fremgangsmåde til forebyggelse eller bekæm-
pelse af svampeinfektioner i landbrug eller havebrug,
k e n d e t e g n e t ved, at afgrøden, der skal be-
skyttes, eller den inficerede afgrøde, behandles med et

middel ifølge krav 3 eller 5 i en dosis fra 250 til 1000
kg aktivt stof pr. hektar, eller den jord, hvori der
skal såes eller plantes, behandles med et middel ifølge
krav 4 eller 5 i en dosis fra 2 til 100 kg aktivt stof
5 pr. hektar, eller frø behandles før såningen med et mid-
del ifølge krav 4 eller 5 i en dosis fra 100 til 1500
mg aktivt stof pr. kg frø.