NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 150437

[C] (45) PATENT MEDDELT
17. OKT. 1984

(51) Int. Cl.³ C 07 D 285/12, A 01 N 43/82

(21) Patentsøknad nr. 802405
(22) Inngivelsesdag 12.08.80
(24) Løpedag 12.08.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 16.02.81
(44) Utlegningsdag 09.07.84

(71)(73) Søker/Patenthaver SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN, Müllerstrasse 170-178. D-1 Berlin og Waldstrasse 14, D-4619 Bergkamen, BRD.

(72) Oppfinner LUDWIG NÜSSLEIN, Berlin, DIETRICH BAUMERT, Berlin, GEORG-ALEXANDER HOYER, Berlin, ERNST ALBRECHT PIEROH, Berlin, BRD.

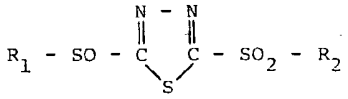
(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 13.08.79, BRD, nr. P 29 33 008.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FUNGICIDE MIDLER FOR ANVENDELSE I JORDBRUKET INNEHOLDENDE 2-SULFINYL-5-SULFONYL-1,3,4-THIADIAZOLDERIVATER.**

(57) Sammendrag

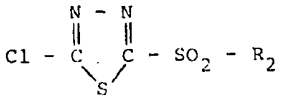
Nye 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivater med formelen:



I

hvor R_1 og R_2, som er like eller forskjellige, er alkyl med 1 - 6 carbonatomer, alkenyl med 2 - 6 carbonatomer, alkynyl med 2 - 6 carbonatomer eller cycloalkyl med 3 - 6 carbonatomer.

Forbindelsene fremstilles ved å omsette en forbindelse med den generelle formel:

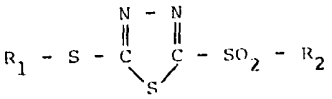


II

hvor R_2 er som ovenfor angitt, med en forbindelse med den generelle formel:

$$R_1 - SH \qquad III$$

hvor R_1 er som ovenfor angitt, i nærvær av organiske baser eller i form av deres alkalisalter, under dannelse av forbindelser med den generelle formel:



IV

hvor R_1 og R_2 er som ovenfor angitt, og at disse forbindelser behandles med oxydasjonsmidler, fortrinnsvis organiske hydroperoxyder, persyrer eller uorganiske oxydasjonsmidler, i ekvimolare mengder, oppløst i et inert oppløsningsmiddel.

Forbindelsene med formel I har anvendelse som fungicide midler.

(56) Anførte publikasjoner

Journal of Medicinal Chemistry 9 (1966) 541-545.

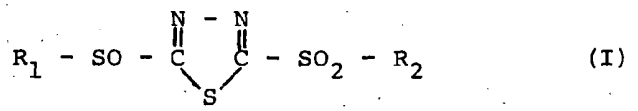
Foreliggende oppfinnelse angår fungicide midler inneholdende 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivater for anvendelse i jordbruket.

Fra Journal of Medicinal Chemistry 9 (1966), s. 541-545, er det kjent forbindelser med formel (I) hvor R_1 og R_2 er methyl, som har baktericid virkning på mus.

Fungicide 2,5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivater er kjent fra DE-PS 16 95 847. De oppviser imidlertid ikke alltid en tilfredsstillende virkning særlig mot kornsopper.

Oppgaven ved foreliggende oppfinnelse er utviklingen av et fungicid middel med særlig virkning mot kornsopper.

Denne oppgave er løst ifølge oppfinnelsen ved et middel som inneholder én eller flere forbindelser med den generelle formel:



(I)

hvor R_1 og R_2, som er like eller forskjellige, er alkyl med 1 - 6 carbonatomer.

Midlene ifølge oppfinnelsen har overraskende en bedre virkning mot kornsopper enn de kjente konstitusjonsanaloge forbindelser og kan derfor med spesiell fordel anvendes til beskyttelse av kornkulturer, som bygg, havre, rug og hvete, mot soppangrep.

Dessuten viser disse midler en utmerket virkning mot blad- og jordsopp av de forskjelligste arter og har dessuten en tilstrekkelig kjemoterapeutisk indeks.

En ytterligere betydningsfull fordel ligger i at de i sammenligning med de nok meget fungicid virksomme, men toksikologisk betenkelige kvikksølvforbindelser, er særlig omgivelsesvennlige.

Midlene ifølge oppfinnelsen er dessuten også delvis overlegne over de i praksis kjente midler med andre konstitusjoner, som f.eks. inneholder manganethylenbisdithiocarbamat, N-triklormethylmercaptotetrahydrofthalimid, 3-triklormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadiazol, pentaklornitrobenzen, methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbamat og 3-(3,5-diklorfenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.

Da midlene ifølge oppfinnelsen dessuten i de anvendelsesmengder som kommer på tale i praksis, ved god jordstabilitet ikke er fytotoksiske, kan de også anvendes til jordbehandling med godt resultat.

Til de godt bekjempbare sopper hører Botrytis cinerea, Leptosphaeria nodorum (= Septoria nodorum), Micronectriella nivalis (= Fusarium nivale), Phytophthora infestans, Piricularia oryzae, Plasmopara viticola, Pyrenophora graminea (= Helminthosporium gramineum), Tilletia caries, Urymyces appendiculatus (= Uromyces phaseoli), Ustilago avenae, Venturia inaequalis (= Fusicladium dentriticum) og andre.

Av midlene ifølge oppfinnelsen utmerker de seg ved meget god fungicid virkning, i hvilke i den ovenfor angitte formel R_1 og R_2 er methyl, ethyl, propyl, isopropyl, cyclopropyl, 2-propenyl, 2-propynyl, n-butyl, isobutyl, sek-butyl, n-pentyl, sek-pentyl, isopentyl, n-hexyl, sek-hexyl eller isohexyl.

En fremragende virkning viser særlig forbindelsene:
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol,
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol,
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol,
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol og
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol.

Midlene ifølge oppfinnelsen kan inneholde ett eller flere av de angitte thiadiazolderivater, eventuelt i blanding med andre virkestoffer. Eventuelt kan andre fungicider, nematicider, insektícider eller lignende skadedyrsbekjempelsesmidler, alt efter den ønskede hensikt, tilsettes.

Hensiktsmessig anvendes virkestoffene i form av preparater som f.eks. pulvere, strømidler, granulater, oppløsninger, emulsjoner eller suspensjoner, under tilsetning av flytende og/eller faste bærere hhv. fortynningsmidler og eventuelt overflateaktive midler.

Egnede flytende bærere er vann, mineralolje eller annet organisk oppløsningsmiddel, som f.eks. xylen, klorbenzen, cyclohexanol, dioxan, acetonitril, eddikester, dimethylformamid, isoforon og dimethylsulfoxyd.

Som faste bærere er kalk, kaolin, kritt, talkum, attaclay og andre leirer såvel som naturlig eller syntetisk siliciumdioxyd.

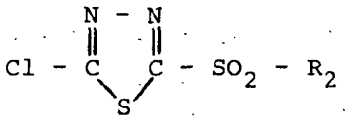
Av overflateaktive stoffer kan f.eks. nevnes: salter av ligninsulfonsyrer, salter av alkylerte benzensulfonsyrer, sulfonerte syreamider og deres salter, polyethoxylerte aminer og alkoholer.

Hvis midlet skal anvendes til såkornbeising, kan også farvestoffer tilblandes for å gi det beisede såkorn en tydelig synlig farve.

Andelen av virkestoff i midlet kan variere innen vide grenser, idet den nøyaktige konsentrasjon av det for midlet anvendte virkestoff hovedsakelig avhenger av mengden hvori midlet skal anvendes. Eksempelvis inneholder midlet 1 til 95 vekt%, fortrinnsvis 20 til 50 vekt%, virkestoff og 99 til 5 vekt% flytende eller fast bærer såvel som eventuelt inntil 20 vekt% overflateaktivt stoff.

Påføring av midlet kan skje på vanlig måte, f.eks. ved sprøyting, dusjing, tåkelegning, forstøvning, forgasning, fordampning, påstrøing, helling eller beising.

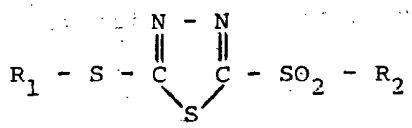
Forbindelsene som anvendes i midlet ifølge oppfinnelsen, kan f.eks. fremstilles ved at en forbindelse med den generelle formel:



hvor R_2 er som ovenfor angitt, omsettes med en forbindelse med den generelle formel:

$$R_1 - SH$$

hvor R_1 er som ovenfor angitt, i nærvær av organiske baser eller i form av deres alkalisalter under dannelse av forbindelser med den generelle formel:



hvor R_1 og R_2 er som ovenfor angitt, og disse så behandles med oxydasjonsmidler, fortrinnsvis organiske hydroperoxyder, persyrer eller uorganiske oxydasjonsmidler, i ekvimolare mengder, oppløst i et inert oppløsningsmiddel.

De nevnte 2-klor-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivater fremstilles ved i og for seg kjente fremgangsmåter. Ved den videre omsetning med alkylthioler kan der som organiske baser anvendes pyridin, 4-dimethylaminopyridin eller 4-pyrrolidinopyridin eller tertiære aminer, f.eks. triethylamin eller N,N-dimethylanilin. Som alkalimetallsalt kommer fremfor alt natrium- og kalium-salter på tale.

Til sulfoxydasjonen kan der som organisk oxydasjonsmiddel anvendes hydroperoxyder, som t-butylhydroperoxyd, eller persyrer som m-klorperbenzosyre, eller N-halogencarboxylsyreamider, som N-bromsuccinimid.

Likeledes kan uorganiske oxydasjonsmidler, som hydrogenperoxyd eller natriummetaperjodat, anvendes. På 1 mol av thioforbindelsen anvendes til dette 2 oxydasjonsekvivalenter.

I alminnelighet skjer reaksjonen mellom $0^{\circ}C$ og kokepunktet for det anvendte oppløsningsmiddel. Ved sulfoxydasjonen skal reaksjonstemperaturen på $60^{\circ}C$ ikke overskrides. Ved syntesen av forbindelsene som anvendes ifølge oppfinnelsen, anvendes reaktantene i omtrent ekvimolare mengder.

Som reaksjonsmedier er reaktant-inerte oppløsningsmidler egnet. Deres valg avhenger av alminnelig kjente synspunkter på målsetning ved reaksjonene som skal gjennomføres.

Som oppløsningsmiddel er egnet: carboxylsyrer som eddiksyre, carboxylsyreamider, som dimethylformamid, carboxylsyrenitriler, som acetonitril, alkoholer, som methanol, ethere, som dioxan og mange andre.

Isoleringen av de dannede forbindelser som anvendes ifølge oppfinnelsen, skjer til slutt ved avdestillering av det anvendte oppløsningsmiddel ved normalt eller nedsatt trykk, eller ved utfelning med vann ved hydrofile oppløsningsmidler og til slutt ved krystallisasjon.

De følgende eksempler belyser fremstillingen av forbindelsene som anvendes i midlet ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol

En oppløsning av 53,29 g 2-ethylthio-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol i 500 ml eddiksyre blandes med 23 g 30%-ig hydrogenperoxyd. Reaksjonen skjer ved henstand ved værelsetemperatur over natten. Derpå tilsettes 1 liter vann til reaksjonsoppløsningen, den utskilte olje ekstraheres med diklormethan, ekstraktet befries for eddiksyre ved utrystning med sodaoppløsning, diklormethanfasen tørres med magnesiumsulfat, og oppløsningsmidlet avdestilleres fullkomment, til slutt i vakuum. Det gjenværende residuum omkrystalliseres fra isopropylether/isopropanol.

Utbytte: 48,9 g = 87% av det teoretiske.

Smp.: 43°C.

Eksempel 2

2-isopropylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol

13,3 g 2-isopropylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol oppløses i 50 ml diklormethan og tilsettes under omrøring og avkjøling ved 10-15°C dråpevis en oppløsning av 8,63 g m-klorperbenzosyre i 200 ml diklormethan. Reaksjonsblandingen omrøres i ytterligere 30 minutter, utrystes så med vandig sodaoppløsning for å fjerne m-klorbenzosyren, den organiske fase fraskilles og tørres over magnesiumsulfat. Efter avdestillering av oppløsningsmidlet får man et residuum som omkrystalliseres fra acetonitril.

Utbytte: 12,0 g = 85% av det teoretiske.

Smp.: 165°C (spaltning).

På analogt vis kan de i den følgende tabell oppførte forbindelser fremstilles.

Forbindelse	Fysikalske konstanter
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 75°C
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 61°C
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 38°C
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 118°C
2-ethylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20} : 1,5361

Forbindelse	Fysikalske konstanter
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 87°C
2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 78°C
2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 66°C
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 93°C
2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5375
2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 64°C
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 99°C
2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5299
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5284
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5288
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5249
2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5222
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5195
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5222
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5280
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5173
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5128
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5168
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5150
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5220
2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 145°C

Forbindelse	Fysikalske konstanter
2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 62°C
2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 63°C
2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 93°C
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 63°C
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 52°C
2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5488
2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5420
2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 71°C
2-ethylsulfonyl-5-sek-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 76°C
2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 63°C
2-sek-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5508
2-sek-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 92°C
2-ethylsulfonyl-5-t-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 112°C (spalt.)
2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 43°C
2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 62°C
2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 68°C
2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 73°C

Forbindelse	Fysikalske konstanter
2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 56°C
2-t-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 108°C (spalt.)
2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 106°C
2-t-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 62°C
2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 52°C
2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 52°C
2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 65°C
2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	" 75°C
2-sek-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 84°C
2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 73°C

Forbindelsene som anvendes i midlene ifølge oppfinnelsen, utgjør farve- og luktløse, stabile oljer eller krystallinske stoffer som er uoppløselige i vann, lite oppløselige i lavere hydrocarboner, men godt oppløselige i de vanlige organiske oppløsningsmidler som carboxylsyrer, carboxylsyreamider, carboxylsyreestere, alkoholer, ethere osv.

Utgangsforbindelser for fremstilling av forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved følgende fremgangsmåter.

Eksempel 3

2-ethylthio-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol

114,5 g 2-butylsulfonyl-5-klor-1,3,4-thiadiazol blir sammen med 36 ml ethylmercaptan oppløst i 400 ml dioxan. Til dette tildryppes så under omrøring 70 ml triethylamin, og

oppløsningen oppvarmes i 1 time ved kokning under tilbakeløp. Efter avkjøling helles reaksjonsblandingen i isvann, den utskilte olje ekstraheres med diklormethan, methylenkloridfasen tørres med magnesiumsulfat, og oppløsningsmidlet avdestilleres fullstendig, til slutt i høyvakuum. Man får således 125,3 g = 99% av det teoretiske, av en farveløs olje med n_D^{20} = 1,5552.

Analogt kan de i den følgende tabell oppførte utgangsmaterialer, hhv. mellomprodukter, fremstilles.

Forbindelse	Fysikalske konstanter
2-ethylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 78°C
2-ethylthio-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 36°C
2-ethylthio-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5401
2-ethylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 42°C
2-isopropylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	" 31°C
2-isopropylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	" 48°C
2-isobutylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5490
2-butylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5490
2-hexylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5420
2-ethylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5653
2-methylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol	Smp: 67°C
2-methylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	" 47°C
2-isopropylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 36°C
2-ethylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol	" 50°C
2-ethylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5692
2-ethylsulfonyl-5-butylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5600
2-ethylsulfonyl-5-pentylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5552
2-ethylsulfonyl-5-hexylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5481
2-ethylsulfonyl-5-isobutylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5616
2-ethylsulfonyl-5-sek-butylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5630

Forbindelse	Fysikalske konstanter
2-sek-butylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5542
2-sek-butylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5457
2-ethylsulfonyl-5-t-butylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5575
2-butylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 1,5687
2-t-butylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 1,5633
2-isobutylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Smp: 54°C
2-methylsulfonyl-5-fenylthio-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5614
2-hexylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	" 1,5542
2-butylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5772
2-butylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5551
2-butylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	" 1,5533
2-butylsulfonyl-5-butylthio-1,3,4-thiadiazol	Smp: 40°C
2-isopentylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n_D^{20}: 1,5620

Disse stoffer er likeledes stabile oljer eller krystallinske stoffer. De er godt oppløselige i carboxylsyrer, carboxylsyreamider, carboxylsyreestere, alkoholer, ketoner, ethere og er uoppløselige i vann.

De følgende eksempler tjener til å belyse den overlegne virkning og anvendelsesmulighetene for midlene ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 4

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Pythium ultimum

20%-ige pulverformige midler ble blandet jevnt med jorden som er sterkt infisert med Pythium ultimum. Man fylte den behandlede jord i 0,5 l leirskåler og sådde uten karenstid hver skål med 20 korn markerter (Pisum sativum L. convar. medullare Alef.) av sorten "Wunder von Kelvedon". Efter en dyrkningstid på 3 uker ved 20 - 24°C i drivhus ble antallet sunne erter bestemt og en rotbonitering (1 - 4) ble utført.

Virkestoffer, anvendelsesmengder og resultater er angitt i den efterfølgende tabell.

Rotbonitering: 4 = hvite røtter uten soppnekroser,
3 = hvite røtter, små soppnekroser,
2 = brune røtter, allerede sterkere soppnekroser,
1 = sterke soppnekroser, røttene råtnet.

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Pythium ultimum

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjon i mg/l jord	Antall sunne erter	Rotbonitering (1 - 4)
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	6	1
	40 mg	20	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	3
	40 mg	18	4
	80 mg	18	4
2-ethylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	8	2
	40 mg	15	4
	80 mg	15	4
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	6	1
	40 mg	8	1
	80 mg	17	4
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	12	2
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjon i mg/l jord	Antall sunne erter	Rotbonitering (1 - 4)
2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	13	1
	40 mg	15	3
	80 mg	15	4
2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	8	1
	40 mg	14	2
	80 mg	17	4
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	8	1
	40 mg	8	1
	80 mg	17	4
Sammenligningsmiddel			
Mangan-ethylen-1,2-bis-dithiocarbamat	20 mg	4	1
	40 mg	5	1
	80 mg	10	2
N-triklormethylmercapto-tetrahydro-fthalimid	20 mg	2	1
	40 mg	2	1
	80 mg	9	2
Kontroll I (3 gjentagelser)			
Infisert jord uten behandling	-	0	1
	-	1	1
	-	0	1
Kontroll II (3 gjentagelser)			
Dampet jord	-	18	4
	-	20	4
	-	19	4

150437

Eksempel 5

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Fusarium avenaceum

20%-ige pulverformige virkestoffpreparater ble blandet jevnt med jorden som er sterkt infisert med Fusarium avenaceum. Man fylte den behandlede jord i 0,5 l leirskåler og sådde uten karenstid i hver skål 20 korn markerter (Pisum sativum L. convar. medullare Alef.) av sorten "Wunder von Kelvedon". Efter en dyrkningstid på 18 dager ved 20 - 24°C i drivhus ble antallet av de sunne erter bestemt, og en rotbonitering (1 - 4) ble utført.

Virkestoffer, anvendelsesmengder og resultater er angitt i den efterfølgende tabell.

Rotbonitering: 4 = hvite røtter uten soppnekroser,
3 = hvite røtter, små soppnekroser,
2 = brune røtter, allerede sterkere soppnekroser,
1 = sterke soppnekroser, røttene råtnet.

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Fusarium avenaceum

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjon i mg/l jord	Antall sunne erter	Rotbonitering (1 - 4)
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	14	4
	50 mg	18	4
	100 mg	18	4
2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	14	2
	50 mg	19	4
	100 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	12	3
	50 mg	19	4
	100 mg	16	4
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	17	3
	50 mg	19	4
	100 mg	20	4
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	8	1
	50 mg	16	3
	100 mg	17	4
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	11	2
	50 mg	18	4
	100 mg	16	4
2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	6	2
	50 mg	14	4
	100 mg	16	4
2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	11	2
	50 mg	11	3
	100 mg	17	4
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	3	1
	50 mg	14	3
	100 mg	18	4

150437

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjon i mg/l jord	Antall sunne erter	Rotbonitering (1 - 4)
2-ethylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	5	1
	50 mg	13	2
	100 mg	16	4
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	4	2
	50 mg	7	3
	100 mg	16	4
Sammenligningsmiddel			
3-triklormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadiazol	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	0	1
Mangan-ethylen-1,2-bis-dithiocarbamat	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	11	1
Kontroll I (3 gjentagelser)			
infisert jord uten behandling	-	0	1
	-	0	1
	-	0	1
Kontroll II (3 gjentagelser)			
dampet jord	-	18	4
		19	4
		18	4

Eksempel 6

Hemning av soppveksten på næringsoppløsning

20 ml av en næringsoppløsning av druesaft og vann (1:1) ble anbrakt i en 100 ml glasskolbe og tilsatt med det pulverformige virkestoffpreparat. Derpå ble det podet med konidier (sporer) eller sclerotier av forsøkssoppen. Efter en klekningstid på 6 dager ved 21 - 23°C ble sopputviklingen på overflaten av næringsoppløsningen bedømt. Forsøkssopper: Penicillium digitatum, Botrytis cinerea, Alternaria solani, Fusarium avenaceum, Corticium rolfsii.

Bedømmelse:
0 = ingen soppvekst
1 = enkelt soppkolonier på overflaten
2 = 5 - 10% av overflaten dekket med soppraser
3 = 10 - 30% av overflaten dekket med soppraser
4 = 30 - 60% av overflaten dekket med soppraser
5 = 60 - 100% av overflaten dekket med soppraser

Virkestoffer, virkestoffkonsentrasjoner i næringsoppløsningen og resultater er oppført i den efterfølgende tabell.

Hemning av soppveksten på næringsoppløsning

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjoner i næringsoppløsningen	Penicillium digitatum	Botrytis cinerea	Alternaria solani	Fusarium avenaceum	Corticium rolfsii
2-ethylsulfinyl-5-ethyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	0	1	0	0	1
	0,004%	0	0	0	0	0
2-ethylsulfinyl-5-propyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	1	1	0	0	0
	0,004%	0	0	0	0	0
2-ethylsulfinyl-5-butyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	1	1	0	0	1
	0,004%	0	0	0	0	0
2-ethylsulfinyl-5-isopropyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	1	2	0	0	1
	0,004%	0	1	0	0	0
2-ethylsulfinyl-5-sek-butyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	1	1	0	0	1
	0,004%	0	0	0	0	0
2-isopropylsulfonyl-5-propyl-sulfinyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	1	1	0	0	1
	0,004%	0	0	0	0	1
2-methylsulfinyl-5-propyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002%	1	1	0	0	1
	0,004%	0	0	0	0	1
Sammenligningspreparater						
Methyl-1-(butylcarbam benzimidazol-carbamat	0,002%	5	0	5	0	5
	0,004%	5	0	5	0	5
3-(3,5-diklorfenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion	0,002%	3	0	4	5	5
	0,004%	3	0	4	5	5
Kontroll	-	5	5	5	5	5

Eksempel 7

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Rhizoctonia solani

20%-ige pulverformige virkestoffpreparater ble blandet jevnt med jorden som var sterkt infisert med Rhizoctonia solani. Man fylte den behandlede jord i 1,0 liters leirskåler og sådde uten karenstid hver skål med 25 frø markerter (Pisum sativum L. convar. medullare Alef.) av sorten "Wunder von Kelvedon". Efter en dyrkningstid på 18 dager ved 20 - 24°C i drivhus ble antallet sunne erter bestemt og en rotbonitering (1 - 4) utført.

Virkestoffer, anvendelsesmengder og resultater er angitt i den efterfølgende tabell.

Rotbonitering: 4 = hvite røtter, uten soppnekroser,
3 = hvite røtter, små soppnekroser,
2 = brune røtter, allerede sterkere soppnekroser,
1 = sterke soppnekroser, røttene råtnet.

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Rhizoctonia solani

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjon i mg/l jord	% sunne erter fra frøet	Rotbontering (1 - 4)
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	50 mg	96%	3
	100 mg	100%	4
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	50 mg	84%	3
	100 mg	100%	4
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	50 mg	80%	3
	100 mg	100%	4
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	50 mg	68%	2
	100 mg	92%	3
Sammenligningspreparater			
Pentaklornitrobenzen	50 mg	24%	1
	100 mg	60%	3
3-triklormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadiazol	50 mg	20%	1
	100 mg	64%	1
Kontroll I			
Infisert jord uten behandling	-	8%	1
Kontroll II			
Dampet jord		100%	4

Eksempel 8

Bekjempelse av Pythium splendens i stiklingsformering av Pelargonium peltatum ved hellingsbehandling

Leirpotter med en diameter på 6 cm ble fylt med det infiserte substrat (torv-sandblanding 1:1), og på hver potte ble påhelt 30 ml av den angitte konsentrasjon. Derefter ble stiklinger av sorten "Luisenhof" stukket ned, for hver konsentrasjon 12 stiklinger uten røtter. Efter en rotningstid på 4 uker i formeringsbed ved en jordtemperatur på 23°C fulgte bedømmelsen.

Virkestoffer, virkestoffkonsentrasjoner og resultater er angitt i den følgende tabell.

Bekjempelse av Pythium splendens ved stiklingsformering av Pelargonium peltatum ved påhellingsbehandling

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjoner	Plante-bortfall p.g.a. Pythium splendens	Gjennomsnittlig plantefriskvekt
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,0025%	8%	8,4 g
	0,005 %	8%	9,1 g
	0,01 %	0%	8,7 g
	0,02 %	0%	8,9 g
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,0025%	0%	10,5 g
	0,005 %	0%	8,8 g
	0,01 %	0%	9,4 g
	0,02 %	0%	9,1 g
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,0025%	0%	9,5 g
	0,005 %	0%	8,8 g
	0,01 %	0%	8,0 g
	0,02 %	0%	7,3 g
Kontroll I			
Infisert substrat uten behandling		92%	7,5 g
Kontroll II			
Dampet substrat		0%	8,3 g

Eksempel 9

Virkning av profylaktisk bladbehandling mot Plasmopara viticola på vindrueplanter i drivhus

Unge vindrueplanter med ca. 5 til 8 blader ble besprøytet dryppvåte med den angitte virkestoffkonsentrasjon i middel, efter tørring av sprøytebelegget ble de besprøytet på bladundersiden med en vandig oppslemning av sporangier av soppen (ca. 20.000 pr. ml) og straks inkubert i drivhus ved 22 - 24°C og mest mulig vanndampmettet atmosfære. Fra den 2. dag ble luftfuktigheten i 3 til 4 dager satt tilbake til normalhøyde (30 - 70% metning) og i ytterligere en dag holdt på vanndampmetning. Derpå ble for hvert blad den prosentuelle andel av soppbelagt flate notert, og gjennomsnittet av hver behandling for å finne fungicidvirkningen ble beregnet som følger:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{angrep i behandlet}}{\text{angrep i ubehandlet}} = \text{\% virkning}$$

Midlene ifølge oppfinnelsen ble anvendt som 20%-ig sprøytepulver.

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning efter behandling med 0,025% virkestoff
2-isopropylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	91
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	91
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	99
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning efter behandling med 0,025% virkestoff
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	94
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropyl-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	99
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropyl-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	89
2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97
2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-isopropylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning efter behandling med 0,025% virkestoff
2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-t-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-sek-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80

Eksempel 10

Virkning av profylaktisk bladbehandling mot Botrytis cinerea På tomatplanter

Unge tomatplanter ble sprøytet dryppvåte med de i tabellen angitte virkestoffkonsentrasjoner. Efter tørring av sprøytebelegget ble de behandlede planter såvel som ubehandlede inokulert ved påsprøytning av en suspensjon av sporer (ca. 1 million pr. ml fruktsaftoppløsning) av gråskimmelfremkalleren Botrytis cinerea og inkubert fuktig ved ca. 20°C i drivhus. Efter sammenbruddet av de ubehandlede planter (= 100% angrep) ble angrepsgraden av de behandlede planter bestemt og fungicidvirkningen beregnet som følger:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{angrep i behandlet}}{\text{angrep i ubehandlet}} = \% \text{ virkning}$$

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen ble anvendt som 20%-ige sprøytepulvere.

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning efter behandling med 0,025% virkestoff
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80

Eksempel 11

Virkningen av profylaktisk bladbehandling mot Piricularia oryzae på risfrøplanter i drivhus

Unge risplanter ble besprøytet dryppvåte med den i tabellen angitte virkestoffkonsentrasjon. Efter tørring av sprøytebelegget ble de behandlede planter såvel som ubehandlede kontrollplanter inokulert ved påsprøytning av en suspensjon av sporer (ca. 200.000 pr. ml) av bladflekkfremkalleren Piricularia oryzae og inkubert fuktig ved 25 - 27°C i drivhus.

Efter 5 dager ble der bestemt hvor stor prosent av bladflaten som var angrepet. Av dette angrepstall beregnet man fungicidvirkningen som følger:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{angrep på behandlet}}{\text{angrep på ubehandlet}} = \% \text{ virkning}$$

Midlene ble anvendt som 20%-ig sprøytepulver.

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning med 0,1% virkestoff
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	93
2-isopropylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	83
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	92
2-isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	60
2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	92
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-propylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	89
2-t-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90

Eksempel 12

Frøbehandling mot Helminthosporium gramineum på bygg

Byggfrø med naturlig angrep av Helminthosporium gramineum ble ubehandlet, hhv. efter behandling, som angitt i tabellen, sådd i plastpotter fylt med jord og overlatt til spiring ved temperaturer under +16°C. Efter fremspringning ble spirene daglig belyst i 12 timer med kunstlys. Efter ca. 5 uker ble alle oppspirede såvel som de av sopp angrepne planter opptellet for hvert forsøksledd. Fungicidvirkningen ble beregnet som følger:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{angrep i behandlet}}{\text{angrep i ubehandlet}} = \text{\% virkning}$$

Midlene ble anvendt som 20%-ige preparater.

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning med virkestoff g/100 kg frø	
	50 g	20 g
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	98
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	100
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	99
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	99
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	85	49
2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	98	87
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	92
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	92	89
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97	77

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning med virkestoff g/100 kg frø	
	50 g	20 g
2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	90	64
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	93	92
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	100
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97	79
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	94	-
2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	82	-
2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-ethylsulfonyl-5-sek-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-propylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning med virkestoff g/100 kg frø	
	50 g	20 g
2-isopropylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	92	-
2-ethylsulfinyl-5-t-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	85	-
2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	69	-
2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	85	-
2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	69	-
2-t-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	69	-
2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-sek-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	-
Sammenligningsmiddel		
Methoxyethyl-kvikksølvsilikat	5,2 g	2,6 g
	95	79

Eksempel 13

Frøbehandling mot Tilletia caries på hvete

Hvetefrø ble pr. kg forurenset med 3 g sporer av stinksot-bevirkeren Tilletia caries. Ubehandlet, hhv. som i tabellen angitt behandlet korn, ble med sin bustende trykket inn i et substrat av fuktig leirjord fylt i en petriskål og inkubert ved temperaturer under +12°C i 3 dager. Derpå ble kornene tatt ut, og petriskålen med de gjenværende stinksot-sporer ble inkubert videre ved ca. 12°C. Efter 10 dager ble sporene undersøkt på kimdannelse. Den fungicide virkning beregnet man som følger:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{kimprosent i behandlet}}{\text{kimprosent i ubehandlet}} = \text{\% virkning}$$

Forbindelsene forelå i 20%-ig preparat.

Forbindelser	% virkning med 20 g virkestoff pr. 100 g frø
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	70
2-hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	70
2-ethylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	97
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-(1-ethylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	99

Forbindelser	% virkning med 20 g virkestoff pr. 100 g frø
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-(1-methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97
2-ethylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-ethylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-ethylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-ethylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-ethylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	97
2-ethylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfonyl-5-sek-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-propylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-ethylsulfonyl-5-t-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-butylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100

Forbindelser	% virkning med 50 g virkestoff pr. 100 kg frø
2-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-t-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-isobutylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-hexylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-sek-butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-isopentylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
Sammenligningsmiddel	
Methoxyethyl-kvikksølvsilikat 2,6 g/100 kg	99

Eksempel 14

Virkning av frøbehandling mot Septoria nodorum på hvete

Hvetefrø med naturlig angrep av Septoria nodorum (frembringer av agnbruning) ble ubehandlet, hhv. efter behandling med de i tabellen angitte forbindelser ifølge oppfinnelsen, satt ut på fuktig substrat for kimdannelse og inkubert i et klimakammer ved ca. 6°C. Efter 4 uker ble antallet av syke kim bestemt og deres virkning beregnet efter formelen:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{angrep i behandlet}}{\text{angrep i ubehandlet}} = \% \text{ virkning}$$

Forbindelsene forelå som 20%-ige preparater.

Forbindelser ifølge oppfinnelsen	% virkning med 50	20	10 g virkestoff/100 kg frø
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	94		
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	92	72
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	94	91
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	95	86
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	91	72
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97	81	76
Sammenligningsmiddel virkestoff/100 kg frø	5,2	2,6	1,3 g
Methoxyethyl-kvikksølvsilikat	99	96	84

Eksempel 15

Frøbehandling mot Fusarium nivale i rug

Rugfrø med naturlig angrep av Fusarium nivale (fremkaller av sneskimmel) ble ubehandlet, hhv. efter behandling som angitt i tabellen, sådd i plantekar fylt med jord og overlatt til kiming ved ca. 6°C. Efter oppkomst ble kimene daglig belyst i 12 timer med kunstlys. Efter ca. 4 uker ble angrepsgraden i prosent bestemt. Den fungicide virkning beregnet man som følger:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{angrep i behandlet}}{\text{angrep i ubehandlet}} = \% \text{ virkning}$$

Forbindelsene forelå som 20%-ige preparater.

Forbindelser ifølge oppfinnelsen	% virkning med 100 g virkestoff/100 kg frø
2-ethylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	88
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-ethylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	86
2-methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	78

Sammenligningsmiddel	Virkestoff 10,4	5,2	2,6 g/100 kg frø
Methoxyethyl-kvikksølvsilikat	96	86	42

Eksempel 16

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Pythium ultimum

20%-ige pulverformige virkestoffpreparater ble blandet jevnt med jorden som var sterkt infisert med Pythium ultimum. Man fylte den behandlede jord i 0,5 l leirskåler og sådde uten karenstid i hver skål 20 korn markerter (Pisum sativum L. convar. medullare Alef.) av sorten "Wunder von Kelvedon". Efter en kulturvarighet på 3 uker ved 20 - 24°C i drivhus ble antallet sunne erter bestemt og en rotbonitering (1 - 4) utført.

Virkestoffer, anvendelsesmengder og resultater er angitt i den efterfølgende tabell.

Rotbonitering: 4 = hvite røtter uten soppnekroser,
3 = hvite røtter, små soppnekroser,
2 = brune røtter, allerede sterkere soppnekroser
1 = sterke soppnekroser, røttene råtnet.

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Pythium ultimum

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoffkonsentrasjon i mg/l jord	Antall sunne erter	Rotbonitering (1 - 4)
2-ethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4
Sammenligningsmiddel			
2,5-bis-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	20 mg	9	1
	40 mg	8	1
	80 mg	10	2
2-(ethan-1-sulfonyl)-5-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	20 mg	7	1
	40 mg	7	1
	80 mg	9	1
Kontroll I (3 gjentagelser)			
Infisert jord uten behandling	-	0	1
	-	1	1
	-	0	1
Kontroll II (3 gjentagelser)			
Dampet jord	-	18	4
	-	20	4
	-	19	4

Eksempel 17

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Fusarium avenaceum

20%-ige pulverformige virkestoffpreparater ble blandet jevnt med jorden som var sterkt infisert av Fusarium avenaceum. Man fylte den behandlede jord i 0,5 l leirskåler og sådde uten karenstid i hver skål 20 korn markerter (Pisum stivum L. convar. medullare Alef.) av sorten "Wunder von Kelvedon". Efter en kulturtid på 18 dager ved 20 - 24°C i drivhus ble antallet sunne erter bestemt og en rotbonitering (1 - 4) utført.

Virkestoffer, anvendelsesmengder og resultater er angitt i den efterfølgende tabell.

Rotbonitering: 4 = hvite røtter uten soppnekroser,
3 = hvite røtter, små soppnekroser,
2 = brune røtter, allerede sterkere soppnekroser,
1 = sterke soppnekroser, røttene råtnet.

Grensekonsentrasjonsprøve ved bekjempelse av Fusarium avenaceum

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	Virkestoff-konsentrasjon i mg/l jord	Antall sunne erter	Rot-bonitering (1 - 4)
2-ethylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	17	3
	50 mg	19	4
	100 mg	20	4
2-ethylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	14	4
	50 mg	18	4
	100 mg	18	4
Sammenligningsmiddel			
2,5-bis-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	0	1
2-(ethan-1-sulfonyl)-5-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	25 mg	0	1
	50 mg	2	1
	100 mg	10	3
Kontroll I (3 gjentagelser)	-	0	1
Infisert jord uten behandling	-	0	1
	-	0	1
Kontroll II (3 gjentagelser)	-	18	4
Dampet jord	-	19	4
	-	18	4

Eksempel 18

Frøbehandling mot Ustilago avenae på havre i drivhus

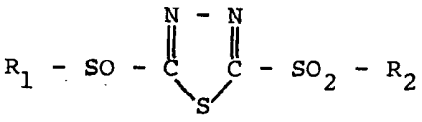
Havrefrø ble dyppet i en suspensjon av sporene av havrekullakset Ustilago avenae og i en vakuum-eksikator utsatt flere ganger for trykkveksling for kunstig forurensning. Efter at frøet var tørret i luften, ble de i tabellen angitte behandlinger utført. Derpå ble ca. 300 korn av hvert forsøksledd sådd i med jord fylte plantekar, som ble satt i drivhus ved mellom 20 og 25°C svingende temperaturer. Efter 2,5 måneder ble friske og brandige topper tellet og beregnet som følger.

$$100 - \frac{100 \cdot \text{andel angrepne topper i behandlet}}{\text{andel angrepne topper i ubehandlet}} = \text{\% virkning}$$

Virkestoffer i midlene ifølge oppfinnelsen	% virkning efter behandling med 100 g virkestoff pr. 100 kg frø
2-ethylsulfinyl5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	49
2-ethylsulfinyl-5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
Sammenligningsmiddel	
2,5-bis-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	0
2-(ethan-1-sulfonyl)-5-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	0

Patentkrav

Fungicide midler for anvendelse i jordbruket, karakterisert ved at de inneholder 2-sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivater med den generelle formel:



hvor R_1 og R_2, som er like eller forskjellige, er alkyl med 1 - 6 carbonatomer.