



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 285/12  
A 01 N 43/82

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

645 366

⑲ Gesuchsnummer: 5435/80

⑲ Inhaber:  
Schering Aktiengesellschaft, Berlin & Bergkamen,  
Berlin 65 (DE)

⑳ Anmeldungsdatum: 15.07.1980

㉓ Priorität(en): 13.08.1979 DE 2933008

⑳ Erfinder:  
Nüsslein, Ludwig, Dr., Berlin 41 (DE)  
Baumert, Dietrich, Dr., Berlin 28 (DE)  
Hoyer, Georg-Alexander, Dr., Berlin 47 (DE)  
Pieroh, Ernst Albrecht, Berlin 28 (DE)

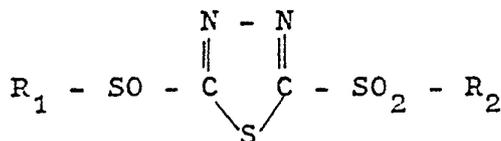
㉔ Patent erteilt: 28.09.1984

㉕ Patentschrift  
veröffentlicht: 28.09.1984

㉕ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **2-Sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende fungizide Mittel.**

⑤⑦ Neue 1,3,4-Thiadiazolderivate der allgemeinen Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und jeweils  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl bedeuten,

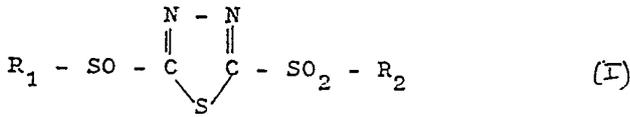
werden erhalten, indem man die entsprechenden, mit Chlor substituierten Verbindungen mit Verbindungen  $R_1$ -SH umsetzt und diese dann mit Oxidationsmitteln, vorzugsweise organischen Hydroperoxiden, Persäuren oder anorganischen Oxidationsmitteln, in äquimolaren Menge, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, behandelt.

Die Verbindungen besitzen gegen Getreidepilze überraschenderweise eine bessere Wirkung als die bekannten konstitutionsanalogen Verbindungen und lassen sich daher mit besonderem Vorteil zum Schutz von Getreidekulturen, wie Gerste, Hafer, Roggen und Weizen, gegen Pilzbefall anwenden.

Die Verbindungen werden als Wirkstoffkomponenten in fungiziden Mitteln verwendet.

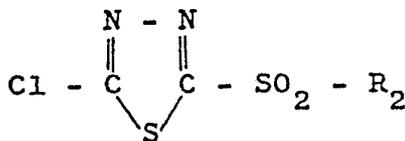
## PATENTANSPRÜCHE

1. 2-Sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivate der allgemeinen Formel (I)



in der  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und jeweils  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl bedeuten.

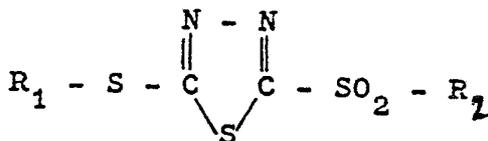
2. 2-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 3. 2-Äthylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 4. 2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 5. 2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 6. 2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 7. 2-Methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 8. 2-Isopropylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 9. 2-Butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 10. 2-Isopropylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 11. 2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 12. 2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 13. 2-Butylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 14. 2-Butylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 15. 2-Butylsulfonyl-5-isobutylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol nach Anspruch 1.  
 16. Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Thiadiazolderivaten der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel



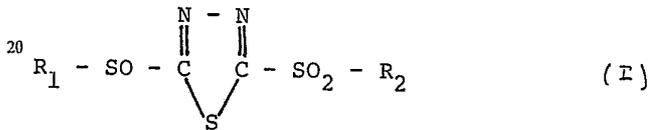
in Gegenwart organischer Basen oder in Form ihrer Alkalisalze unter Bildung von Verbindungen der Formel



umsetzt und diese dann mit Oxidationsmitteln in äquimolarer Menge, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, behandelt, wobei in obigen Formeln  $R_1$  und  $R_2$  die oben angeführte Bedeutung haben.

17. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I).

- 5 Die Erfindung betrifft neue 2-Sulfinyl-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie fungizide Mittel zum Einsatz insbesondere in der Landwirtschaft.  
 10 Fungizide 2,5-Sulfonyl-1,3,4-thiadiazolderivate sind bereits bekannt (DE-PS 16 95 847). Diese zeigen jedoch nicht immer eine befriedigende Wirkung insbesondere gegen Getreidepilze. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines fungiziden Mittels mit besonderer Wirkung gegen Getreidepilze.  
 15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Mittel gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



20 enthält, in der  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und jeweils  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl bedeuten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen gegen Getreidepilze überraschenderweise eine bessere Wirkung als die bekannte konstitutionsanalogen Verbindungen und lassen sich daher mit besonderem Vorteil zum Schutz von Getreidekulturen, wie Gerste, Hafer, Roggen und Weizen, gegen Pilzbefall anwenden.

Darüberhinaus zeigen diese Verbindungen eine ausgezeichnete Wirkung gegen Blatt- und Bodenpilze der verschiedensten Verwandtschaftsgruppen und besitzen ausserdem einen ausreichenden chemotherapeutischen Index.

Ein weiterer bedeutsamer Vorteil besteht darin, dass sie im Vergleich zu den zwar fungizid sehr wirksamen jedoch toxisch-ökologisch bedenklichen Quecksilberverbindungen besonders umweltfreundlich sind.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind weiterhin auch praxisbekannteren Mitteln anderer Konstitution teilweise überlegen, wie zum Beispiel Manganäthylendisithiocarbamat, N-Trichlormethylmercaptotetrahydrophthalimid, 3-Trichlormethyl-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol, Pentachlornitrobenzol, Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbamat und 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.

Da die erfindungsgemässen Verbindungen überdies in der praktisch in Frage kommenden Aufwandmengen bei guter Bodenstabilität nicht phytotoxisch sind, können sie auch zur Boden- und Erdbehandlung mit grossem Erfolg verwendet werden.

Zu den gut bekämpfbaren Pilzen gehören *Botrytis cinerea*, *Leptosphaeria nodorum* (= *Septoria nodorum*), *Micronectriella nivalis* (= *Fusarium nivale*), *Phytophthora infestans*, *Piricularia oryzae*, *Plasmopara viticola*, *Pyrenophora graminea* (= *Helminthosporium gramineum*), *Tilletia caries*, *Uromyces appendiculatus* (= *Uromyces phaseoli*), *Ustilage avenae*, *Venturia inaequalis* (= *Fusicladium dentriticum*) und andere.

Von den erfindungsgemässen Verbindungen zeichnen sich mit sehr guter fungizider Wirkung diejenigen aus, bei denen in der oben angeführten allgemeinen Formel  $R_1$  und/oder  $R_2$  Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Cyclopropyl, 2-Propenyl, 2-Propinyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, sec.-Hexyl oder Isohexyl bedeuten.

Eine herausragende Wirkung zeigen hiervon insbesondere die Verbindungen

2-Äthylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol,

2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol,  
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol,  
2-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol und  
2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol.

Die Erfindungsgemässen Verbindungen können im Mittel entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gewünschtenfalls können andere Fungizide, Nematizide, Insektizide oder sonstige Schädlingsbekämpfungsmittel – je nach dem gewünschten Zweck – zugesetzt werden.

Zweckmässig werden die Wirkstoffe in Form von Zubereitungen wie zum Beispiel Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von oberflächenaktiven Stoffen angewendet.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind Wasser, Mineralöle oder andere organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Xylol, Chlorbenzol, Cyclohexanol, Dioxan, Acetonitril, Essigester, Dimethylformamid, Isophoron und Dimethylsulfoxid.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Kalk, Kaolin, Kreide, Talkum, Attaclay und andere Tone sowie natürliche oder synthetische Kieselsäure.

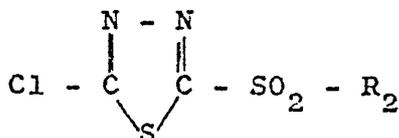
An oberflächenaktiven Stoffen sind zum Beispiel zu nennen: Salze der Ligninsulfonsäuren, Salze von alkylierten Benzolsulfonsäuren, sulfonierte Säureamide und deren Salze, polyäthoxylierte Amine und Alkohole.

Sofern die Wirkstoffe zur Saatgutbeizung Verwendung finden sollen, können auch Farbstoffe zugemischt werden, um dem gebeizten Saatgut eine deutlich sichtbare Färbung zu geben.

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) im Mittel kann in weiten Grenzen variieren, wobei die genaue Konzentration des für die Mittel verwendeten Wirkstoffs hauptsächlich von der Menge abhängt, in welcher die Mittel verwendet werden sollen. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 1 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 20 bis 50 Gewichtsprozent, Wirkstoff und etwa 99 bis 5 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel durch Verspritzen, Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Vergasen, Verräuchern, Verstreuen, Giessen oder Beizen.

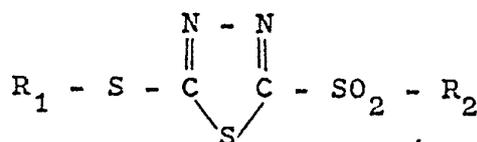
Die erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich zum Beispiel herstellen, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel



mit Verbindungen der allgemeinen Formel



in Gegenwart organischer Basen oder in Form ihrer Alkalisalze unter Beildung von Verbindungen der allgemeinen Formel



umsetzt und diese dann mit Oxidationsmitteln, vorzugsweise organischen Hydroperoxide, Persäuren oder anorganischen Oxi-

dationsmitteln, in äquimolaren Mengen, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, behandelt.  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  haben die oben angeführte Bedeutung.

Die genannten 2-Chlor-5-sulfonyl-1,3,4-thiadiazoldervate werden nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. Bei der weiteren Umsetzung mit Alkylthiolen können als organische Basen Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin oder 4-Pyrrolidinopyridin oder tertiäre Amine, zum Beispiel Triäthylamin oder N,N-Dimethylanilin, eingesetzt werden. Als Alkalisalze kommen vor allem die des Natriums und Kaliums in Frage.

Zur Sulfoxidation können als organische Oxidationsmittel hydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid, oder Persäuren wie m-Chlorperbenzoesäure, oder N-Halogencarbonsäureamide, wie N-Bromsuccinimid, verwendet werden.

Ebensogut können anorganische Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid oder Natriummetaperjodat, zur Anwendung gelangen. Auf 1 Mol der Thioverbindung werden hierfür 2 Oxidationsäquivalente eingesetzt.

Im allgemeinen erfolgen die Reaktionen zwischen 0°C und den Siedepunkten der eingesetzten Lösungsmittel. Für die Sulfoxidation soll die Reaktionstemperatur von 60°C nicht überschritten werden. Zur Synthese der erfindungsgemässen Verbindungen werden die Reaktanten in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt.

Als Reaktionsmedien eignen sich gegenüber den Reaktanten inerte Lösungsmittel. Ihre Wahl hängt nach allgemein bekannten Gesichtspunkten von der Zielsetzung der durchzuführenden Reaktionen ab.

Als Lösungsmittel seien genannt: Carbonsäuren, wie Essigsäure, Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid, Carbonsäurenitrile, wie Acetonitril, Alkohole, wie Methanol, Äther, wie Dioxan und viele andere.

Die Isolierung der gebildeten erfindungsgemässen Verbindungen erfolgt schliesslich durch Abdestillieren der eingesetzten Lösungsmittel bei normalem oder vermindertem Druck oder durch Ausfällen mit Wasser bei hydrophilen Lösungsmitteln und schliesslich durch Kristallisation.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen.

#### Beispiel 1

##### 2-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol

Eine Lösung von 53,29 g 2-Äthylthio-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol in 500 ml Essigsäure wird mit 23 g 30%igem Wasserstoffperoxid vermischt. Die Reaktion erfolgt durch Stehen bei Raumtemperatur über Nacht. Danach wird zur Reaktionslösung 1 l Wasser gegeben, das ausgeschiedene Öl mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt durch Ausschütteln mit Sodalösung von der Essigsäure befreit, die Dichlormethanphase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollkommen, letztlich im Vakuum, abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird aus Isopropyläther/Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 48,9 g = 87% der Theorie

Fp.: 43°C.

#### Beispiel 2

##### 2-Isopropylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol

13,3 g 2-Isopropylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren und Kühlen bei 10 bis 15°C tropfenweise mit einer Lösung von 8,63 g m-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten gerührt, danach mit wässriger Sodalösung zur Entfernung der m-Chlorbenzoesäure ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen Rückstand, der aus Acetonitril umkristallisiert wird.

Ausbeute: 12,0 g = 85% der Theorie

Fp.: 165°C (Zersetzung)

In analoger Weise können die in der folgenden Tabelle aufgeführten erfindungsgemässen Verbindungen hergestellt werden.

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
2-Aethylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 75° C
2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 61° C
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 38° C
2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 118° C
2-Äthylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5361
2-Methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 87° C
2-Isopropylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 78° C
2-Butylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 66° C
2-Isobutylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 93° C
2-Hexylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5375
2-Isopropylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 64° C
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 99° C
2-Äthylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5299
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5284
2-(1-Methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5288
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5249
2-Butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5222
2-(1-Methylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5195
2-(1-Methylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5222
2-(1-Methylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5280
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5173
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5128
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5168
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5150
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5220
2-Methylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 145° C
2-Methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 62° C
2-Isopropylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 63° C
2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 93° C
2-äthylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 63° C
2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 52° C

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
2-Äthylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5488
2-Äthylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5420
2-Äthylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 71° C
2-Äthylsulfonyl-5-sek-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 76° C
2-Butylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 63° C
2-sek-Butylsulfonyl-5-propyl-sulfinyl-1,3,4-thiadiazol	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5508
2-sek-Butylsulfonyl-5-isopropyl-sulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 92° C
2-Äthylsulfonyl-5-tert.-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 112° C (Zers.)
2-Butylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 43° C
2-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 62° C
2-Butylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 68° C
2-Butylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 73° C
2-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 56° C
2-tert.-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 108° C (Zers.)
2-Isobutylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 106° C
2-tert.-Butylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 62° C
2-Butylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 52° C
2-Hexylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 65° C
2-Methylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 75° C
2-sek-Butylsulfonyl-5-methyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 84° C
2-Isopentylsulfonyl-5-methyl-sulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 73° C

Die erfindungsgemässen Verbindungen stellen farb- und geruchlose, stabile Öle oder kristalline Körper dar, die in Wasser unlöslich, wenig löslich in niederen Kohlenwasserstoffen, aber gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Carbonsäuren, Carbonsäureamiden, Carbonsäureestern, Alkoholen, Äthern usw., sind.

Die Ausgangspunkte zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich nach folgenden Verfahren herstellen.

#### Beispiel 3

2-Äthylthio-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol  
114,5 g 2-Butylsulfonyl-5-chlor-1,3,4-thiadiazol werden zusammen mit 36 ml Äthylmercaptan in 400 ml Dioxan gelöst. Anschliessend werden hierzu unter Rühren 70 ml Triäthylamin getropft und die Lösung 1 Stunde zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser eingetragen, das sich abscheidende Öl mit Dichlormethan extrahiert, die Methylenchloridphase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel restlos, am Ende im Hochvakuum, abdestilliert. So erhält man 125,3 g = 99% der Theorie eines farblosen Öls mit n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5552.

Analog können die in der folgenden Tabelle aufgeführten Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte hergestellt werden.

Name der Verbindung	Physikalische Konstante	Name der Verbindung	Physikalische Konstante
2-Äthylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 78° C	2-tert.-Butylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5633
2-Äthylthio-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 36° C	2-Isobutylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 54° C
2-Äthylthio-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5401	2-Methylsulfonyl-5-pentylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5614
2-Äthylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 42° C	2-Hexylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5542
2-Isopropylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 31° C	2-Butylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5772
2-Isopropylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 48° C	2-Butylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5551
2-Isobutylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5490	2-Butylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5533
2-Butylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5490	2-Butylsulfonyl-5-butylthio-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 40° C
2-Hexylthio-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5420	2-Isopentylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5620
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5653	Diese Stoffe sind ebenfalls stabile Öle oder kristalline Körper. Sie sind gut löslich in Carbonsäuren, Carbonsäureamiden, Carbonsäureestern, Alkoholen, Ketonen, Äthern und unlöslich in Wasser.	
2-Methylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 67° C	Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der überlegenen Wirkung und der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Verbindungen, die in Form ihrer Zubereitungen erfolgt.	
2-Methylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 47° C	<p>Beispiel 4</p> <p>Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von <i>Pythium ultimum</i>.</p> <p>20 %-ige pulverförmige Wirkstoffzubereitungen wurden gleichmässig mit dem Boden vermischt, der durch <i>Pythium ultimum</i> stark verseucht ist. Man füllte den behandelten Boden in 0,5 Liter Erde fassende Tonschalen und säte ohne Karenzzeit je Schale 20 Korn Markerbsen (<i>Pisum sativum</i> L. convar. medullare Alef.) der Sorte »Wunder von Kelvedon« aus. Nach einer Kulturdauer von 3 Wochen bei 20 bis 24° C im Gewächshaus wurde die Anzahl der gesunden Erbsen bestimmt und eine Wurzelbonitur (1-4) durchgeführt.</p> <p>Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.</p> <p>Wurzelbonitur:</p> <p>4 = weisse Wurzeln ohne Pilznekrosen;  3 = weisse Wurzeln, geringe Pilznekrosen;  2 = braune Wurzeln, bereits stärkere Pilznekrosen;  1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht;</p>	
2-Isopropylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 36° C		
2-Äthylsulfonyl-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol	Fp.: 50° C		
2-Äthylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5692		
2-Äthylsulfonyl-5-buthylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5600		
2-Äthylsulfonyl-5-pentylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5552		
2-Äthylsulfonyl-5-hexylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5481		
2-Äthylsulfonyl-5-isobutylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5616		
2-Äthylsulfonyl-5-sek-butylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5630		
2-sek-Butylsulfonyl-5-propylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5542		
2-sek-Butylsulfonyl-5-isopropylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5457		
2-Äthylsulfonyl-5-tert.-butylthio-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5575		
2-Butylthio-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	$n_D^{20}$ : 1,5687		

#### Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Pythium ultimum*

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1-4)
2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-Äthylsulfonyl-15-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1 – 4)
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	6	1
	40 mg	20	4
	80 mg	19	4
2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	3
	40 mg	18	4
	80 mg	18	4
2-Äthylsulfinyl-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-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	12	2
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	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
Vergleichsmittel			
Mangan-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat	20 mg	4	1
	40 mg	5	1
	80 mg	10	2
N-Trichlormethylmercapto-tetrahydro-phthalimid	20 mg	2	1
	40 mg	2	1
	80 mg	9	2
Kontrolle I (3 Wiederholungen)			
Verseuchter Boden ohne Behandlung	–	0	1
	–	1	1
	–	0	1
Kontrolle II (3 Wiederholungen)			
Gedämpfter Boden	–	18	4
	–	20	4
	–	19	4

## Beispiel 5

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Fusarium avenaceum*

20%ige pulverförmige Wirkstoffzubereitung wurden gleichmässig mit dem Boden vermischt, der durch *Fusarium avenaceum* stark verseucht ist. Man füllte den behandelten Boden in 0,5 Liter Erde fassende Tonschalen und säte ohne Karenzzeit je Schale 20 Korn Markerbsen (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) der Sorte «Wunder von Kelvedon» aus. Nach einer Kulturdauer von 18 Tagen bei 20–24°C im Gewächshaus wurde

<sup>60</sup> die Anzahl der gesunden Erbsen bestimmt und eine Wurzelbonitur (1 – 4) durchgeführt.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Wurzelbonitur:

<sup>65</sup> 4 = weisse Wurzeln ohne Pilznekrosen;  
3 = weisse Wurzeln, geringe Pilznekrosen;  
2 = braune Wurzeln, bereits stärkere Pilznekrosen;  
1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht.

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Fusarium avenaceum*

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1 – 4)
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	14	4
	50 mg	18	4
	100 mg	18	4
2-Isopropylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	14	2
	50 mg	19	4
	100 mg	19	4
2-Äthylsulfonyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	12	3
	50 mg	19	4
	100 mg	16	4
2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	17	3
	50 mg	19	4
	100 mg	20	4
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	8	1
	50 mg	16	3
	100 mg	17	4
2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	11	2
	50 mg	18	4
	100 mg	16	4
2-Hexylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	6	2
	50 mg	14	4
	100 mg	16	4
2-Isopropylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	11	2
	50 mg	11	3
	100 mg	17	4
2-Methylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	3	1
	50 mg	14	3
	100 mg	18	4
2-Äthylsulfonyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	5	1
	50 mg	13	2
	100 mg	16	4
2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	4	2
	50 mg	7	3
	100 mg	16	4
Vergleichsmittel			
3-Trichlormethyl-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	0	1
Mangan-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	11	1
Kontrolle I (3 Wiederholungen)			
verseuchter Boden ohne Behandlung	–	0	1
	–	0	1
	–	0	1
Kontrolle II (3 Wiederholungen)			
gedämpfter Boden	–	18	4
	–	19	4
	–	18	4

## Beispiel 6

## Hemmung des Pilzwachstums auf Nährlösung

20 ml einer Nährlösung aus Traubensaft und Wasser (1 : 1) wurden in 100 ml fassende Glaskolben gegeben und mit den pulverförmigen Wirkstoffzubereitungen versetzt. Anschliessend wurde mit Konidien (Sporen) oder Sclerotien der Testpilze beimpft. Nach einer Bebrütungsdauer von 6 Tagen bei 21 bis 23°C wurde die Pilzentwicklung auf der Oberfläche der Nährlösung beurteilt. Testpilze: *Penicillium digitatum*, *Botrytis cinerea*, *Alternaria solani*, *Fusarium avenaceum*, *Corticium rolfsii*.

## Wertung:

0 = kein Pilzwachstum

1 = einzelne Pilzkolonien auf der Oberfläche

2 = Oberfläche 5 – 10% vom Pilzrasen bedeckt

3 = Oberfläche 10 – 30% vom Pilzrasen bedeckt

4 = Oberfläche 30 – 60% vom Pilzrasen bedeckt

5 = Oberfläche 60 – 100% vom Pilzrasen bedeckt

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Nährlösung und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

## Hemmung des Pilzwachstums auf Nährlösung

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentrationen in der Nährlösung	Penicillium digitatum	Botrytis cinerea	Alternaria solani	Fusarium avenaceum	Corticium rolfsii
2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	0	1	0	0	1
	0,004 %	0	0	0	0	0
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	1	1	0	0	0
	0,004 %	0	0	0	0	0
2-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	1	1	0	0	1
	0,004 %	0	0	0	0	0
2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	1	2	0	0	1
	0,004 %	0	1	0	0	0
2-Äthylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	1	1	0	0	1
	0,004 %	0	0	0	0	0
2-Isopropylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	1	1	0	0	1
	0,004 %	0	0	0	0	1
2-Methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	0,002 %	1	1	0	0	1
	0,004 %	0	0	0	0	1
Vergleichspräparate Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbamate	0,002 %	5	0	5	0	5
	0,004 %	5	0	5	0	5
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3,4-oxazolindion	0,002 %	3	0	4	5	5
	0,004 %	3	0	4	5	5
Kontrolle	–	5	5	5	5	5

## Beispiel 7

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Rhizoctonia solani*

20%ige pulverförmige Wirkstoffzubereitungen wurden gleichmässig mit dem Boden vermischt, der durch *Rhizoctonia solani* stark verseucht ist. Man füllte den behandelten Boden in 1,0 Liter Erde fassende Tonschalen und säte ohne Karenzzeit je Schale 25 Korn Markerbsen (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) der Sorte «Wunder von Kelvedon» aus. Nach einer Kulturdauer von 18 Tagen bei 20 bis 24°C im Gewächshaus

50

wurde die Anzahl der gesunden Erbsen bestimmt und eine Wurzelbonitur (1 – 4) durchgeführt.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

55 Wurzelbonitur:

4 = weisse Wurzeln, ohne Pilznekrosen;

3 = weisse Wurzeln, geringe Pilznekrosen;

2 = braune Wurzeln, bereits stärkere Pilznekrosen;

1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht.

60

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Rhizoctonia solani*

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1 – 4)
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	50 mg	96 %	3
	100 mg	100 %	4

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1 - 4)
2-(1-Methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl- 1,3,4-thiadiazol	50 mg	84 %	3
	100 mg	100 %	4
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-(2-methylpropyl- sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	50 mg	80 %	3
	100 mg	100 %	4
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl- 1,3,4-thiadiazol	50 mg	68 %	2
	100 mg	92 %	3
Vergleichspräparate Pentachlornitrobenzol	50 mg	24 %	1
	100 mg	60 %	3
3-Trichlormethyl-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol	50 mg	20 %	1
	100 mg	64 %	1
Kontrolle I Verseuchter Boden ohne Behandlung	—	8 %	1
Kontrolle II Gedämpfter Boden	—	100 %	4

## Beispiel 8

Bekämpfung von *Pythium splendens* in der Stecklingsvermehrung von *Pelargonium peltatum* durch Giessbehandlung  
Tontöpfe mit einem Durchmesser von 6 cm wurden mit dem verseuchten Substrat (Torf-Sandgemisch 1 : 1) angefüllt und je Topf 30 ml der angegebenen Konzentration aufgegossen.

Danach wurden Stecklinge der Sorte «Luisenhof» gesteckt, je Konzentration 12 unbewurzelte Triebe. Nach einer Bewurzelungsdauer von 4 Wochen im Vermehrungsbeet bei einer Bodentemperatur von 23°C erfolgte die Wertung.  
30 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Bekämpfung von *Pythium splendens* in der Stecklingsvermehrung von *Pelargonium peltatum* durch Giessbehandlung

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentrationen	Pflanzenausfall durch <i>Pythium splendens</i>	Durchschnittliches Pflanzenfrischgewicht
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl- 1,3,4-thiadiazol	0,0025 %	8 %	8,4 g
	0,004 %	8 %	9,1 g
	0,01 %	0 %	8,7 g
	0,02 %	0 %	8,9 g
Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl- 1,3,4-thiadiazol	0,0025 %	0 %	10,5 g
	0,004 %	0 %	8,8 g
	0,01 %	0 %	9,4 g
	0,02 %	0 %	9,1 g
2-Äthylsulfinyl-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
Kontrolle I Verseuchtes Substrat ohne Behandlung		92 %	7,5 g
Kontrolle II Gedämpftes Substrat		0 %	8,3 g

## Beispiel 9

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen *Plasmopara viticola* an Weinrebenpflanzen im Gewächshaus.  
Junge Weinrebenpflanzen mit etwa 5 bis 8 Blättern wurden mit der angegebenen Wirkstoff-Konzentration tropfnass gespritzt, nach Antrocknen des Spritzbelages mit einer wässrigen Auf-

schwemmung von Sporangien des Pilzes (etwa 20.000 pro ml) blattunterseits besprüht und sofort im Gewächshaus bei 22 bis 24°C und möglichst wasserdampfgesättigter Atmosphäre inkubiert. Vom 2. Tag an wurde die Luftfeuchtigkeit für 3 bis 4 Tage auf Normalhöhe zurückgenommen (30 bis 70 % Sättigung) und dann für einen weiteren Tag auf Wasserdampfsättigung gehalten.

Anschließend wurde von jedem Blatt der prozentuale Anteil pilzbefallener Fläche notiert und der Durchschnitt je Behandlung zur Ermittlung der Fungizidwirkung wie folgt errechnet:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelte}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die erfindungsgemässen Verbindungen waren als 20%ige Spritzpulver formuliert.

Erfindungsgemässe Verbindungen	% Wirkung nach Behandlung mit 0,025% Wirkstoff
2-Isopropylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	91
2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	91
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-Isobutylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Hexylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-Isopropylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-Äthylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	99
2-(1-Äthylbutylsulfonyl)-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Methylbutylsulfonyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	94
2-(1-Äthylsulfonyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Methylbutylsulfonyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Methylbutylsulfonyl)-5-(2-methylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	99
2-(1-Methylbutylsulfonyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Äthylbutylsulfonyl)-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Äthylbutylsulfonyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Äthylbutylsulfonyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Äthylbutylsulfonyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	100
2-(1-Äthylbutylsulfonyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	89
2-Methylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97
2-Methylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-Isopropylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80

Erfindungsgemässe Verbindungen	% Wirkung nach Behandlung mit 0,025% Wirkstoff
2-Äthylsulfonyl-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Äthylsulfonyl-5-hexylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-iso-Propylsulfonyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-Butylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-Butylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-isobutylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-tert.-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Isobutylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Butylsulfonyl-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Butylsulfonyl-5-hexylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Hexylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Methylsulfonyl-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-sek-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Isopentylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80

#### Beispiel 10

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen *Botrytis cinerea* an Tomatenpflanzen

Junge Tomatenpflanzen wurden mit der in der Tabelle angegebenen Wirkstoffkonzentration tropfnass gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte inokuliert durch Aufsprühen einer Suspension von Sporen (etwa 1 Million je ml Fruchtsaftlösung) des Grauschimmelerregers *Botrytis cinerea* und feucht bis etwa 20°C im Gewächshaus inkubiert. Nach dem Zusammenbrechen der unbehandelten Pflanzen (= 100% Befall) wurde der Befallsgrad der behandelten Pflanzen festgestellt und die Fungizidwirkung wie folgt errechnet:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelte}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die erfindungsgemässen Verbindungen waren als 20%ige Spritzpulver formuliert.

Erfindungsgemässe Verbindungen	% Wirkung nach Behandlung mit 0,025% Wirkstoff
2-Äthylsulfonyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Isobutylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	80

## Beispiel 11

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen *Piricularia oryzae* an Reissämlingen im Gewächshaus

Junge Reispflanzen wurden mit der in der Tabelle angegebenen Wirkstoffkonzentration tropfnass gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen durch Aufsprühen einer Suspension von Sporen (etwa 200 000 pro ml) des Blattfleckenerregers *Piricularia oryzae* inokuliert und feucht bei 25 bis 27°C im Gewächshaus inkubiert.

Nach 5 Tagen wurde festgestellt, wieviel Prozent der Blattfläche befallen war. Aus diesen Befallzahlen errechnete man die Fungizidwirkung wie folgt:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die Verbindungen waren als 20%ige Spritzpulver formuliert.

Erfindungsgemässe Verbindungen	% Wirkung mit 0,1 % Wirkstoff
2-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	93
2-Isopropylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-Äthylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	83
2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Äthylsulfinyl-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-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	60
2-Methylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	80
2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	92
2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Propylsulfinyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	89
2-tert.-Butylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-Isobutylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90

## Beispiel 12

Saatgutbehandlung gegen *Helminthosporium gramineum* an Gerste.

Gerstensaatzgut mit natürlichem Befall durch *Helminthosporium gramineum* wurde unbehandelt bzw. nach Behandlung, wie

in der Tabelle angegeben, in mit Erde gefüllte Kunststofföpfe gesät und bei Temperaturen unter +16°C der Keimung überlassen. Nach dem Ablauen wurden die Keimlinge täglich 12 Stunden mit Kunstlicht beleuchtet. Nach etwa 5 Wochen wurden alle ausgelaufenen sowie die von Pilzen befallenen Pflanzen je Versuchsglied gezählt. Die Fungizidwirkung errechnete man wie folgt:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierungen vor.

Erfindungsgemässe Verbindungen	% Wirkung mit Wirkstoff g/100 kg Saat	
	50 g	20 g
2-Äthylsulfinyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	98
2-Äthylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	100
2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	100
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	99
2-Äthylsulfinyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	99
2-Methylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	85	49
2-Äthylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol	98	87
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	92
2-(1-Methylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	92	89
2-(1-Äthylbutylsulfinyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97	77
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-Äthylbutylsulfinyl)-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97	79
2-Äthylsulfonyl-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-Äthylsulfonyl-5-methylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	—
2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	—
2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	—
2-Äthylsulfonyl-5-pentylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	94	—
2-Äthylsulfonyl-5-hexylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	82	—
2-Äthylsulfonyl-5-isobutylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	100	—

Erfindungsgemäße Verbindungen	% Wirkung mit Wirkstoff		Name der Verbindungen	% Wirkung mit 20g Wirkstoff je 100 kg Saatgut
	g/100 kg Saat	20 g		
2-Äthylsulfonyl-5-sek-butylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	5 2-Äthylsulfanyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	2-Äthylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97
2-Propylsulfanyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	10 2-Äthylsulfanyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-iso-Propylsulfanyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	92	—	2-Äthylsulfanyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Äthylsulfonyl-5-tert.-butylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	2-Äthylsulfanyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-propylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	15 2-Methylsulfanyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	85	—	2-Butylsulfanyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfanyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	69	—	20 1,3,4-thiadiazol	70
2-Butylsulfonyl-5-isobutylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	85	—	2-Hexylsulfanyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	90
2-Butylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	69	—	2-Isopropylsulfonyl-5-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	70
2-tert. Butylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	25 2-Äthylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazol	97
2-Isobutylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	69	—	2-(1-Äthylbutylsulfanyl)-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
2-Butylsulfonyl-5-pentylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	30 2-(1-Methylbutylsulfanyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-Hexylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	2-(1-Äthylbutylsulfanyl)-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	96
2-Methylsulfonyl-5-pentylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	2-Butylsulfonyl-5-(1-methylbutylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazol	99
2-sek-Butylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	35 2-(1-Methylbutylsulfanyl)-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99
2-Isopentylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	—	2-(1-Methylbutylsulfanyl)-5-(2-methylpropylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	100
			2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100
			40 2-Methylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100
Vergleichsmittel	5,2g	2,6g	2-Methylsulfonyl-5-propylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100
Methoxyäthylquecksilbersilicat	95	79	45 2-Isopropylsulfanyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97
			2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	99
			50 2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	99
			2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	99
			2-Äthylsulfonyl-5-pentylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	98
			55 2-Äthylsulfonyl-5-hexylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	97
			2-Äthylsulfonyl-5-isobutylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100
			2-Äthylsulfonyl-5-sek-butylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	99
			60 2-Butylsulfonyl-5-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100
			2-Propylsulfanyl-5-sek-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	98
			65 2-Äthylsulfonyl-5-tert.-butylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100
			2-Butylsulfonyl-5-propylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol	100

Beispiel 13

Saatgutbehandlung gegen Tilletia caries an Weizen.

Weizensaatgut wurde je kg mit 3 g Sporen des Steinbranderregers Tilletia caries kontaminiert. Unbehandelte bzw. wie in der Tabelle angegeben behandelte Körner wurden mit ihrem bärtigen Ende in ein in Petrischalen abgefülltes Substrat aus feuchtem Lehm gedrückt und bei Temperaturen unter +12°C drei Tage inkubiert. Anschließend wurden die Körner entnommen und die Petrischalen mit den zurückbleibenden Steinbrandspore weiter inkubiert bei ca. 12°C. Nach 10 Tagen wurden die Sporen auf Keimung untersucht. Die Fungizidwirkung errechnete man wie folgt:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Keimprozent in Behandelt}}{\text{Keimprozent in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die Verbindungen lagen in 20%igen Formulierungen vor.

Name der Verbindungen	% Wirkung mit 20g Wirkstoff je 100 kg Saatgut	Erfindungsgemäße Verbindungen	% Wirkung mit 50 20 10g Wirkstoff 100kg Saatgut		
2-Butylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	5			
2-Butylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	92	72
2-Butylsulfonyl-5-isobutylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	2-Äthylsulfonyl-5-äthylsulfonyl-1-3-4-thiadiazol	99	94	91
2-Butylsulfonyl-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	10 2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	95	86
2-Butylsulfonyl-5-hexylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	99	91	72
		15 2-Methylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	97	81	76

Name der Verbindungen	% Wirkstoff mit 50g Wirkstoff je 100 kg Saatgut	Vergleichsmittel	5,2 2,6 1,3g		
2-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	20	Wirkstoff/100kg Saatgut		
2-tert.-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100		Methoxyäthylquecksilbersilikat		
2-Isobutylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	25	99	96	84
2-Hexylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100		Beispiel 15		
2-Methylsulfonyl-5-pentylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	30	Saatzgutbehandlung gegen Fusarium nivale an Roggen. Roggensaatgut mit natürlichem Befall durch Fusarium nivale (Erreger des Schneeschimmels) wurde unbehandelt bzw. nach Behandlung wie in der Tabelle angegeben in mit Erde gefüllte Pflanzgefäße gesät und bei etwa 6°C der Keimung überlassen. Nach dem Auflaufen wurden die Keimlinge täglich 12 Stunden mit Kunstlicht beleuchtet. Nach etwa 4 Wochen wurde der Befallsgrad in Prozent ermittelt. Die Fungizidwirkung errechnete man wie folgt:		
2-sek-Butylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	35	$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$		
2-Isopentylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	100	40	Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierung vor.		
Vergleichsmittel					
Methoxyäthylquecksilbersilikat	2,6g/100kg	99			

## Beispiel 14

Wirkung der Saatgutbehandlung gegen Septoria nodorum an Weizen.

Weizensaatgut mit natürlichem Befall durch Septoria nodorum (Erreger der Spelzenbräune) wurde unbehandelt bzw. nach Behandlung mit den in der Tabelle angegebenen erfindungsgemäßen Verbindungen auf feuchtem Substrat zur Keimung ausgesät und in einer Klimakammer bei etwa 6°C inkubiert. Nach 4 Wochen wurde der Anteil kranker Keimlinge festgestellt und daraus die Wirkung nach der Formel

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

errechnet.

Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierungen vor.

Erfindungsgemäße Verbindungen	% Wirkung mit 50 20 10g Wirkstoff/100kg Saatgut	Erfindungsgemäße Verbindungen	% Wirkung mit 100g Wirkstoff/100kg Saatgut		
2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	94	45			
		50	2-Äthylsulfonyl-5-butylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol		
		55	2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol		
		60	2-Äthylsulfonyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol		
			2-Äthylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol		
			2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol		
			2-Methylsulfonyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol		
		65	Vergleichsmittel		
			10,4	5,2	2,6g/100kg Saatgut
			Methoxyäthylquecksilbersilikat		
			96	86	42

## Beispiel 16

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Pythium ultimum*

20%ige pulverförmige Wirkstoffzubereitungen wurden gleichmässig mit dem Boden vermischt, der durch *Pythium ultimum* stark verseucht ist. Man füllte den behandelten Boden in 0,5 Liter Erde fassende Tonschalen und säte ohne Karenzzeit je Schale 20 Korn Markerbsen (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) der Sorte «Wunder von Kelvedon» aus. Nach einer Kulturdauer von 3 Wochen bei 20–24° C im Gewächshaus wurde <sup>10</sup>

die Anzahl der gesunden Erbsen bestimmt und eine Wurzelbonitur (1–4) durchgeführt.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>5</sup> Wurzelbonitur:

4 = weisse Wurzeln ohne Pilznekrosen;

3 = weisse Wurzeln, geringe Pilznekrosen;

2 = braune Wurzeln, bereits stärkere Pilznekrosen;

1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht.

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Pythium ultimum*

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1–4)
2-Äthylsulfinyl-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	19	4
2-Äthylsulfinyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	18	4
	40 mg	19	4
	80 mg	19	4
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfinyl-1,3,4-thiadiazol	20 mg	17	4
	40 mg	18	4
	80 mg	17	4
Vergleichsmittel 2,5-Bis-(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	20 mg	9	1
	40 mg	8	1
	80 mg	10	2
2-(Äthan-1-sulfonyl-5(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	20 mg	7	1
	40 mg	7	1
	80 mg	9	1
Kontrolle I (3 Wiederholungen) Verseuchter Boden ohne Behandlung	—	0	1
	—	1	1
	—	0	1
Kontrolle II (3 Wiederholungen) Gedämpfter Boden	—	18	4
	—	20	4
	—	19	4

## Beispiel 17

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Fusarium avenaceum*

20%ige pulverförmige Wirkstoffzubereitungen wurden gleichmässig mit dem Boden vermischt, der durch *Fusarium avenaceum* stark verseucht ist. Man füllte den behandelten Boden in 0,5 Liter Erde fassende Tonschalen und säte ohne Karenzzeit je Schale 20 Korn Markerbsen (*Pisum stivum* L. convar. medullare Alef.) der Sorte «Wunder von Kelvedon» aus. Nach einer Kulturdauer von 18 Tagen bei 20–24° C im Gewächshaus wurde <sup>60</sup>

die Anzahl der gesunden Erbsen bestimmt und eine Wurzelbonitur (1–4) durchgeführt.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Wurzelbonitur:

<sup>55</sup> 4 = weisse Wurzeln ohne Pilznekrosen;

3 = weisse Wurzeln geringe Pilznekrosen;

2 = braune Wurzeln, bereits stärkere Pilznekrosen;

1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht;

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Fusarium avenaceum*

Erfindungsgemässe Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1–4)
2-Äthylsulfinyl-5-propylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol	25 mg	17	3
	50 mg	19	4
	100 mg	20	4

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1 - 4)
2-Äthylsulfonyl-5-isopropylsulfonyl- 1,3,4-thiadiazol	25 mg	14	4
	50 mg	18	4
	100 mg	18	4
Vergleichsmittel 2,5-Bis(methan-1-sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	25 mg	0	1
	50 mg	0	1
	100 mg	0	1
2-(Äthan-1-sulfonyl)-5-(methan-1-sulfonyl)- 1,3,4-thiadiazol	25 mg	0	1
	50 mg	2	1
	100 mg	10	3
Kontrolle I (3 Wiederholungen) Verseuchter Boden ohne Behandlung	—	0	1
	—	0	1
	—	0	1
Kontrolle II (3 Wiederholungen) gedämpfter Boden	—	18	4
	—	19	4
	—	18	4

## Beispiel 18

Saatgutbehandlung gegen *Ustilago avenae* an Hafer im Gewächshaus

Hafersaatgut wurde in Suspension der Sporen des Haferflugbrandes *Ustilago avenae* getaucht und in einem Vakuum-Exsikator mehrmaligem Druckwechsel ausgesetzt zwecks künstlicher Kontamination. Nachdem das Saatgut an der Luft getrocknet war, wurden die in der Tabelle angegebenen Behandlungen ausgeführt. Dann wurden etwa 300 Körner je Versuchsglied in mit Erde gefüllte Pflanzgefäße gesät, die im Gewächshaus bei zwischen 20 und 25°C pendelnden Temperaturen aufgestellt wurden. Nach 2½ Monaten wurden gesunde und brandige Rispen gezählt und wie folgt verrechnet.

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Anteil befallener Rispen in Behandelt}}{\text{Anteil befallender Rispen in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Erfindungsgemäße Verbindungen	% Wirkung nach Be- handlung mit 100g Wirkstoff je 100kg Saat
2-Äthylsulfonyl-5-methylsulfonyl 1,3,4-thiadiazol	49
2-Äthylsulfonyl-5-äthylsulfonyl-1,3,4-thia- diazol	96
Vergleichsmittel	
2,5-Bis-(methan-1-sulfonyl)- 1,3,4-thiadiazol	0
2-(Äthan-1-sulfonyl)-5-(methan-1- sulfonyl)-1,3,4-thiadiazol	0