



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 129/12
A 01 N 47/44

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 PATENTSCHRIFT A5

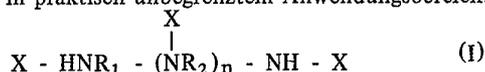
11

625 208

<p>21 Gesuchsnummer: 13403/76</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 22.10.1976</p> <p>30 Priorität(en): 22.10.1975 SE 7511852</p> <p>24 Patent erteilt: 15.09.1981</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.09.1981</p>	<p>73 Inhaber: KemaNord AB, Stockholm (SE)</p> <p>72 Erfinder: James Axel Christer Björklund, Saltsjö-Boo (SE) Alf Ragnar Reuterhäll, Sundsvall (SE)</p> <p>74 Vertreter: Bovard & Cie., Bern</p>
--	---

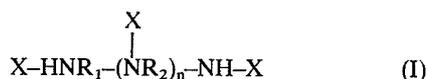
54 Gemisch von guanidierten aliphatischen Polyaminen oder Säureadditionssalzen davon mit antimikrobieller und/oder pestizider Wirkung.

57 Das Gemisch enthält Polyamine der Formel I, worin die Substituenten X, R₁ und R₂ sowie n die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, oder Säureadditionssalze davon. Der Gesamt-Guanidierungsgrad des Gemischs beträgt mehr als 30 %, und nicht alle Guanidinderivate im Gemisch weisen zwei endständige Carboxamidgruppen auf. Die Herstellung des Gemischs erfolgt durch Reaktion von aliphatischen Polyaminen der Formel H₂NR₁-(NHR₂)_n-NH₂ bei 60 - 100°C mit einem Guanidierungsmittel. Hierbei werden entweder einzelne aliphatische Polyamine oder Säureadditionssalze davon getrennt voneinander guanidiert und die erhaltenen Produkte vermischt, oder es wird ein Gemisch von aliphatischen Polyaminen der Formel H₂NR₁-(NHR₂)_n-NH₂ oder von Säureadditionssalzen davon eingesetzt. Das Gemisch eignet sich zur Herstellung von antimikrobiellen und/oder pestiziden Zubereitungen durch Vermischen mit mindestens einem Träger. Derartige Zubereitungen eignen sich für industrielle und landwirtschaftliche Verwendungszwecke in praktisch unbegrenztem Anwendungsbereich.



PATENTANSPRÜCHE

1. Gemisch mit antimikrobieller und/oder pestizider Wirkung von guanidierten aliphatischen Polyaminen der Formel



worin X Wasserstoff oder eine gegebenenfalls mit Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen substituierte Carboxamidingruppe, R₁ und R₂ unabhängig voneinander aliphatische Gruppen mit 3–14 C-Atomen und n eine Zahl von 1–6 bedeuten, wobei die Gruppen R₂ unterschiedlich sein können, falls n mehr als 1 bedeutet, oder von Säureadditionssalzen davon, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamt-Guanidierungsgrad des Gemischs mehr als 30% beträgt, und dass nicht alle Guanidinderivate im Gemisch zwei endständige Carboxamidingruppen aufweisen.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamt-Guanidierungsgrad mehr als 70% beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aliphatische Polyamine der Formel



oder Säureadditionssalze davon bei einer Temperatur von 60–100 °C mit einem Guanidierungsmittel bis zu einem Guanidierungsgrad von mehr als 30% zur Reaktion bringt, und dass man entweder einzelne aliphatische Polyamine oder Säureadditionssalze davon getrennt voneinander guanidiert und die erhaltenen Produkte vermischt, oder dass man als Ausgangsprodukt ein Gemisch von aliphatischen Polyaminen der Formel II oder von Säureadditionssalzen davon einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Guanidierungsmittel Cyanamid verwendet.

5. Verwendung eines Gemischs nach Anspruch 1 zur Herstellung von antimikrobiellen und/oder pestiziden Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch mit mindestens einem Träger vermischt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Gemisch von guanidierten aliphatischen Polyaminen oder Säureadditionssalzen davon mit antimikrobieller und/oder pestizider Wirkung, das beispielsweise für landwirtschaftliche und industrielle Verwendung geeignet ist, auf ein Verfahren zu dessen Herstellung und auf die Verwendung des Gemischs zur Herstellung von antimikrobiellen und/oder pestiziden Zubereitungen.

Es ist bekannt, dass Guanidinderivate antimikrobielle und/oder pestizide Wirkung aufweisen. In der US-PS 2 289 541 ist die Verwendung von Dodexylguanidin-acetat und ähnlichen Verbindungen als Insektizide beschrieben, und in der US-PS 2 867 562 wird von den gleichen Verbindungen ausgesagt, dass sie besonders wirksam sind gegen Pilze auf Fruchtbäumen. Aus der GB-PS 1 114 155 ist weiterhin bekannt, dass spezifische guanidierte Polyamine gegen pathogene Organismen eingesetzt werden. Die letztgenannte Patentschrift bezieht sich auf Polyamine, in denen nur die primären Aminogruppen, d.h. die Endgruppen des Polyamins, guanidiert sind, wobei es weiterhin auffällt, dass in diesen Bis-guanidinderivaten die beiden Guanidingruppen durch mindestens 12 C- und N-Atome voneinander getrennt sind.

Überraschend wurde nun gefunden, dass guanidierte Polyamine im allgemeinen unabhängig davon antimikrobielle

und/oder pestizide Eigenschaften aufweisen, welche Stickstoffatome im Polyamin guanidiert sind. Es wurde auch festgestellt, dass die antimikrobielle und/oder pestizide Wirkung weder von der Anzahl C-Atome zwischen den Guanidingruppen im Molekül noch davon abhängig ist, ob die Endgruppen des Polyamins guanidiert oder als freie Aminogruppen vorliegen.

Diese Entdeckung bedeutet, dass antimikrobielle und/oder pestizide Polyaminderivate sehr leicht und ohne Notwendigkeit von spezifischen und selektiven Guanidierungsmethoden zur Sicherstellung der Guanidierung von bestimmten Aminogruppen im Ausgangsmaterial hergestellt werden können. Da keine Notwendigkeit für selektive Guanidierung besteht, kann ein technisches Gemisch von Polyaminen zur Reaktion mit einem unspezifischen Guanidierungsmittel, beispielsweise Cyanamid, während genügend langer Zeitdauer bis zur Erzielung des erwünschten Guanidierungsgrades, ohne komplizierte Kontrolle der Reaktionsbedingungen, zur Reaktion gebracht werden. Zur Erzielung einer antimikrobiellen und/oder pestiziden Wirkung scheint es nur wesentlich zu sein, einen bestimmten Guanidierungsgrad des Polyamins, nämlich von mehr als 30%, vorzugsweise von mehr als 70%, zu erreichen.

Da keine spezifische Guanidierung von bestimmten Aminogruppen zur Erzielung der Wirkung nötig ist, können als Ausgangsmaterial auch Gemische von Polyaminen mit variierender Anzahl Alkylketten verwendet werden, wodurch das Herstellungsverfahren weiterhin vereinfacht wird und die Herstellungskosten herabgesetzt werden, da keine besondere Fraktionierung des Ausgangsmaterials notwendig ist.

Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 1 definierte Gemisch. Die Aminderivate der Formel I im erfindungsgemässen Gemisch liegen aufgrund der Basizität der Guanidingruppen im allgemeinen als Säureadditionssalze vor.

Vorzugsweise sind alle Guanidingruppen im Gemisch unsubstituiert. R₁ und R₂ in der Formel I sind vorzugsweise unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 3–11 C-Atomen, wie Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen-, Heptylen-, Octylen-, Nonylen-, Decylen- und Undecylen-Gruppen; oder Cycloalkylengruppen mit 5–8 C-Atomen, wie Cyclopropylen-, -hexylen-, -heptylen- oder -octylen-Gruppen. Die Gruppen R₂ in der Formel I müssen, falls n mehr als 1 bedeutet, nicht unbedingt gleich sein. Wie bereits erwähnt, liegen die Polyamine üblicherweise als Säureadditionssalze vor und sind dann Salze von Mineralsäuren, wie Chloride, Sulfate, Nitrate, Phosphate; oder Salze von organischen Säuren, wie Formiate, Acetate, Fumarate, Stearate, Oleate, Adipate, Benzoate, Sulfonate. Die Anionen können in Abhängigkeit vom vorgesehenen Verwendungszweck des Gemischs auf bekannte Art gewählt werden.

Überraschend wurde gefunden, dass erfindungsgemässe Gemische, die Polyamine mit guanidierten primären und sekundären Aminogruppen enthalten, unabhängig von den Zwischenräumen zwischen nebeneinanderliegenden Guanidingruppen und unabhängig von Übereinstimmung zwischen guanidierten Polyaminen im Gemisch, gute antimikrobielle und/oder pestizide Wirkung aufweisen.

Das erfindungsgemässe Gemisch ist durch einen Gesamt-Guanidierungsgrad von mehr als 30% gekennzeichnet, was bedeutet, dass die Gesamtzahl Carboxamidingruppen in einem Gemisch von Guanidinderivaten der Formel I 30% der Gesamtzahl von Stickstoffatomen, bezogen auf das Gemisch von Verbindungen der Formel I oder Säureadditionssalzen davon, wobei somit Stickstoffatome in den Carboxamidingruppen nicht mitgerechnet werden, übersteigt. Vorzugsweise beträgt der Gesamt-Guanidierungsgrad im erfindungsgemässen Gemisch 70–95%.

Ein besonderer Vorteil von Gemischen mit hohem Guanidierungsgrad ist der hohe Wirkungsgrad der Aminogruppen der Polyamine. Bei einem Guanidierungsgrad von mehr als 70% sind die Polyamine wirksam einsetzbar, was aufgrund

verminderter Rohmaterialkosten eine wesentliche Einsparung ermöglicht. Beispielsweise werden bei einem Guanidierungsgrad von 83% 24% weniger Polyamin benötigt, um die gleiche pestizide Wirkung zu erzielen, wie mit den in der GB-PS 1 114 155 beschriebenen Bis-guanidinderivaten.

Die Herstellung des erfindungsgemässen Gemischs erfolgt wie im Patentanspruch 3 definiert.

Die Guanidierung kann ausgeführt werden mit Cyanamid, Harnstoff oder Thioharnstoff-Derivaten, in Abwesenheit von Wasser, in wässriger Lösung oder in einem Gemisch von Wasser und Lösungsmittel. Die Guanidierungsreaktion erfolgt ausgesprochen schnell, und eine maximale Ausbeute wird beispielsweise nach einer Gesamt-Reaktionsdauer von 5–7 h, einschliesslich Beschickung, erzielt.

Die Polyamine der Formel II zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind zweckmässig erhältlich durch Hydrierung von Nitrilen oder Mischungen davon mit Kettenlängen entsprechend R_1 und R_2 in der Formel I, jedoch einem C-Atom weniger, bei einer Temperatur von 100–200 °C, beispielsweise in Gegenwart eines Nickelkatalysators, wobei die Regulierung der Bildung von primären Aminen auf bekannte Art durch Di- und Oligomerisation erfolgt. Die nach der Hydrierung erhaltenen Polyamingemische können ohne vorhergehende Trennung direkt wie beschrieben guanidiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des beschriebenen Verfahrens kann das erfindungsgemässe Gemisch durch Reaktion von Polyaminacetat mit einem Neutralisationsgrad von 60–98 und Cyanamid in wässriger Lösung bei 60–100 °C hergestellt werden. Nach einer Reaktionsdauer von ungefähr 5 h fällt das Gemisch als homogene Lösung an, die nach Einstellung des pH-Wertes bei –10 °C lagerungsbeständig ist.

Im beschriebenen Herstellungsverfahren werden keinerlei Anforderungen in bezug auf die Guanidierung von spezifischen Aminogruppen in den Polyaminen gestellt. Da das erfindungsgemässe Gemisch regellos guanidierte Polyamine enthält, kann es auf sehr einfache und demzufolge technisch wirtschaftliche Art hergestellt werden. Die Herstellung der bisher bekannten Bis-guanidinderivate für gleiche Verwendungszwecke verlangt niedere Temperatur und unwirtschaftlich lange Reaktionsdauer, wogegen das erfindungsgemässe Gemisch innert kurzer Zeitdauer mit maximaler Ausbeute bei höheren Temperaturen und ohne besondere Anforderungen hinsichtlich der Temperaturregulierung hergestellt werden kann.

Das erfindungsgemässe Gemisch ist nützlich als antimikrobielles und/oder pestizides Mittel für industrielle und landwirtschaftliche Verwendungszwecke, d.h. als mikrobiozides und mikrobiostatisches Mittel zur Abtötung oder Kontrolle von Bodenpilzen und -bakterien, wie auch für die Schutzbehandlung von Saatgut, Früchten, Wurzelzwiebeln und Pflanzen. Es wurde auch gefunden, dass das erfindungsgemässe Gemisch eine bestimmte wachstumsregulierende Wirkung aufweist. Das erfindungsgemässe Gemisch kann des weiteren als algizides Mittel für die Behandlung von Teichen, Schwimmbädern und Reservoirs, als nematizides, insektizides, larvizides und ovizides Mittel verwendet werden.

Die Nützlichkeit des erfindungsgemässen Gemischs als antimikrobielles Mittel zeigt sich nicht nur aus dessen Wirkung gegen Bakterien und Pilze, die wachstumshemmend wirken und sogar viele Pflanzenarten zerstören, sondern auch gegen solche, die zu Zerstörung oder Abbau von verschiedenen Materialien, wie Papier, Holz, Leder, Textilien, wasserhaltigen Zubereitungen, z. B. Latexfarben, Bindemittel, Harze, Pigmentdispersionen und Beschichtungen auf Basis von Terpenin, die besonders anfällig auf Zerstörung durch Pilze sind, führen. Die grossen wirtschaftlichen Verluste, die bei der Papierherstellung aufgrund von Schlamm- und Schmutzbildung durch Bakterien und Pilze in verschiedenen Teilen der Fabrikation auftreten, können durch Verwendung des erfindungsgemässen Gemischs

in beträchtlichem Ausmass vermindert werden. In der Landwirtschaft gibt es ernsthafte Probleme im Anbau von Weizen, Roggen, Reis, Zuckerrohr, Rüben, Erdbeeren und verschiedenen Gewächsorten hinsichtlich Ernteverlust pro Flächeneinheit durch verschiedene Erde- und Saatgut-bedingte Pilzkrankheiten von Pilzen der Species Fusarium, Helminthosporium und Septoria. Durch Einsatz des beschriebenen Gemischs auf eine für jede Gewächsart bekannte Art konnte eine hervorragende Kontrolle und Beseitigung dieser Verluste in grossem Ausmass erzielt werden. Das beschriebene Gemisch kann auch zur Bekämpfung von Bakterien- und Pilzkrankheiten auf Blattwerk und Bäumen zum Einsatz gelangen. Als weiteren Vorteil bei der Verwendung des beschriebenen Gemischs für die Behandlung von Saatgut wurde neben der fungiziden Wirkung gefunden, dass das Gemisch, vermutlich aufgrund von dessen bitterem Geschmack, vogelabstossend wirkt.

Das erfindungsgemässe Gemisch ist besonders nützlich als fungizides Mittel für die Verwendung im Gartenbau und in der Landwirtschaft. Ein für diese Verwendungszwecke bevorzugtes Gemisch zeigt einen Gesamt-Guanidierungsgrad von 70–95 % und enthält guanidierte Dioctylen-triamine und guanidierte Trioctylen-tetraamine. Für solche Verwendungszwecke kann das Gemisch zu bekannten Zubereitungen, in einer Konzentration von 1–60 Gew.-%, verarbeitet werden. Feste derartige Zubereitungen, wie benetzbare Pulver, Granulat und Pellets, enthalten Träger, wie Talkum, Ton, Silikate, Kaolin. Flüssige derartige Zubereitungen enthalten Wasser oder Lösungsmittel, wie Äthanol, Äthylacetat, Äthylcellosolve, Äthylen- und Propylenglykol, pflanzliche Öle, Dimethylformamid und -sulfoxid, N-Methylpyrrolidon, oder ein Gemisch solcher Lösungsmittel mit Wasser. Bei Versuchen zur Behandlung von Saatgut mit dem beschriebenen Gemisch und Zubereitungen davon wurde gute Wirkung gegen Pilze, wie Fusarium, Tilletia und Septoria, wie auch geringe Phytotoxizität festgestellt.

Die Erfindung umfasst somit auch Zubereitungen des beschriebenen Gemischs mit bekannten Trägern und Zusatzmitteln, wobei derartige Zubereitungen selbstverständlich auch noch andere bekannte, antimikrobielle und/oder pestizide Substanzen enthalten können.

Beispiel 1

Für die Herstellung von Triacetat von guanidiertem 1,13-Diamino-7-azatridecan wurden 110 g 1,13-Diamino-7-azatridecan unter partieller Neutralisation in 250 g Wasser, enthaltend 74 g Essigsäure, gelöst. Die Lösung wurde auf 75 °C erwärmt, und dann wurden innert 2 h 154 g einer 50gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid eingerührt, wonach das Reaktionsgemisch während weiteren 5 h bei 75 °C reagieren gelassen wurde. Dann wurde die Lösung mit ungefähr 18 g Essigsäure neutralisiert und das Endprodukt nach teilweiser Verdampfung in Form eines gelbbraunen Sirups abgetrennt. Das erhaltene Gemisch zeigte einen Gesamt-Guanidierungsgrad von 92%.

Beispiel 2

Für die Herstellung von Tetraacetat von guanidiertem 1,20-Diamino-4,17-diazaeicosan wurden 157 g 1,20-Diamino-4,17-diazaeicosan unter partieller Neutralisation in 300 g Wasser, enthaltend 95 g Essigsäure, gelöst. In die auf 75 °C erwärmte Lösung wurden innert 2 h 200 g einer 50gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid eingerührt, und das Reaktionsgemisch wurde während weiteren 5 h bei 75 °C reagieren gelassen und dann mit ungefähr 25 g Essigsäure neutralisiert. Durch Verdampfung wurde das Endprodukt in Form eines gelbbraunen Sirups abgetrennt. Das erhaltene Gemisch zeigte einen Gesamt-Guanidierungsgrad von 88%.

Beispiel 3

Für die Herstellung von Tetraacetat von guanidiertem 1,4-Bis-(5-amino-2-azapentyl)-cyclohexan wurden 130 g 1,4-Bis-(5-amino-2-azapentyl)-cyclohexan unter partieller Neutralisation in 250 g Wasser, enthaltend 98 g Essigsäure, gelöst. In die auf 75 °C erwärmte Lösung wurden innert 2 h 215 g einer 50gewichtszprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid eingerührt, und das Reaktionsgemisch wurde während weiteren 2 h bei 75 °C reagieren gelassen. Dann wurde die Lösung mit ungefähr 24 g Essigsäure neutralisiert und partiell verdampft, wobei das Endprodukt in Form eines gelblichen Sirups abgetrennt wurde. Das erhaltene Gemisch zeigte einen Gesamt-Guanidierungsgrad von 95%.

Beispiel 4

Für die Herstellung von Triacetat von guanidiertem technischem 1,17-Diamino-9-azaheptadecan wurden 130 g 1,17-Diamino-9-diazaheptadecan unter partieller Neutralisation in 100 g Wasser, enthaltend 59 g Essigsäure, gelöst. In die auf 75 °C erwärmte Lösung wurden innert 5 h 56 g einer 51gewichtszprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid eingerührt, und das Reaktionsgemisch wurde danach während weiteren 2 h reagieren gelassen. Dann wurde die Lösung mit ungefähr 15 g Essigsäure neutralisiert, wobei als Endprodukt ein Gemisch mit einem Gesamt-Guanidierungsgrad von 45% erhalten wurde.

Beispiel 5

Für die Herstellung von Tetraacetat von guanidiertem technischem 1,14-Diamino-4,11-diazatetradecan wurden 100 g technisches 1,14-Diamino-4,11-diazatetradecan, das auch höhere Oligomere dieses Tetraamins enthielt, unter partieller Neutralisation in 100 g Wasser, enthaltend 140 g Essigsäure, gelöst. In die auf 70 °C erwärmte Lösung wurden innert 4,5 h 171 g einer 45gewichtszprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid eingerührt, und das Reaktionsgemisch wurde während weiteren 3,5 h reagieren gelassen und dann mit ungefähr 25 g Essigsäure neutralisiert. Am erhaltenen Gemisch wurde ein Gesamt-Guanidierungsgrad von 85,9%, ein Guanidierungsgrad von primären Aminogruppen von 88,7% und ein solcher für sekundäre Aminogruppen von 81,4% ermittelt, woraus hervorgeht, dass die Selektivität in diesem Fall für die Guanidierung von primären Aminogruppen etwas grösser war.

Beispiel 6

Für die Herstellung von Triacetat von guanidiertem 1,7-Diamino-4-azaheptan wurden 130 g 1,7-Diamino-4-azaheptan unter partieller Neutralisation in 130 g Wasser, enthaltend 143 g Essigsäure, gelöst. In die auf 70 °C erwärmte Lösung wurden innert 5 h 300 g einer 50gewichtszprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid eingerührt, und das Reaktionsgemisch wurde während weiteren 3 h reagieren gelassen, wonach der pH-Wert mit ungefähr 40 g Essigsäure auf 6,5 gestellt wurde. Das erhaltene Gemisch zeigte einen Gesamt-Guanidie-

rungsgrad von 85,4%, einen Guanidierungsgrad der primären Aminogruppen von 81,4% und einen solchen der sekundären Aminogruppen von 93,9%, woraus hervorgeht, dass die Selektivität in diesem Fall für die Guanidierung der sekundären Aminogruppen etwas grösser war.

Beispiel 7

Für die Herstellung von Triacetat von guanidiertem technischem 1,17-Diamino-9-azaheptadecan wurden 3650 kg technisches 1,17-Diamino-9-azaheptadecan, das 1,8-Diaminooctan und höhere Oligomere davon enthielt, in einen 9350 kg Wasser und 1720 kg Essigsäure enthaltenden Reaktor eingefüllt und auf 70 °C erwärmt, wonach innert 5 h 3040 kg einer 50,7gewichtszprozentigen wässrigen Lösung von Cyanamid zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde während weiteren 2 h reagieren gelassen und dann mit 1000 kg Essigsäure neutralisiert, wobei ein Gemisch mit einem Gesamt-Guanidierungsgrad von 87,2% erhalten wurde.

Wachstumsversuche wurden nach der Hiltner-Methode ausgeführt, wobei infiziertes Saatgut, das nach den nachstehenden Angaben mit Zubereitungen einerseits von Ausfüh-rungsformen des erfindungsgemässen Gemischs und andererseits vergleichsweise von einem bekannten antimikrobiellen und/oder pestiziden Mittel behandelt worden war, und als Kontrollversuch gleiches, jedoch unbehandeltes Saatgut in Schalen, die feuchtes Backsteinmehl enthielten, bei 13–14 °C und ungefähr 80% rel. Feuchtigkeit wachsen gelassen wurden. Nach einer Wachstumsperiode von 3 Monaten wurde in jeder Schale die Anzahl infizierter Pflanzen ermittelt und der prozentuale Keimungsgrad errechnet. Für jeden Versuch wurden 300 Saatkörner eingesetzt.

Für die Versuche wurde mit *Fusarium nivale* und *Septoria nodorum* infizierter Weizen und mit *Fusarium nivale* infizierter Roggen verwendet. Die Behandlung des Saatgutes erfolgte durch innige Vermischung der Körner mit den nachstehend angeführten Zubereitungen in einer Anwendungskonzentration von 2 ml/kg Körner, wonach die Körner vor dem Anpflanzen während 24 h mit den Zubereitungen in Berührung belassen wurden.

Für die Versuche gelangten die nachstehenden flüssigen Zubereitungen mit einem Gehalt von je 20 Gew.-% Äthylenglykol zum Einsatz, welche die nachstehenden Wirksubstanzen enthielten:

- 45 A: ein guanidierte Diocetylen-triamine enthaltendes Gemisch mit einem Gesamt-Guanidierungsgrad von 45%;
 B: Bis-(8-guanidinoctyl)-amin gemäss der GB-PS 1 114 155 mit einem Guanidierungsgrad von 67%;
 C: ein guanidierte Diocetylen-triamine enthaltendes Gemisch
 50 mit einem Gesamt-Guanidierungsgrad von 83%.

Die jeweiligen Wirkstoffe und deren Kennzahlen sowie die in den Wachstumsversuchen erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle

Wirkstoff	% Amin	Gesamt-Guanidierungsgrad %	relativer Aminverbrauch	Prüfresultate nach 3 Monaten			
				Weizen infiziert	% Keimungsgrad	Roggen infiziert	% Keimungsgrad
Kontrollversuch	–	–	–	61–63	95–96	84–72	74–84
A	26,4	45	1,85	1–1	96–96	1–3	89–82
B	17,8	67	1,25	0–0	96–95	0–1	91–91
C	14,3	83	1,0	0–1	97–95	0–0	90–89