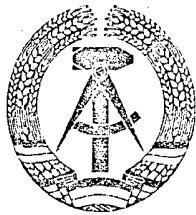


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ 5 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

1575 92

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/84

A 01 N 33/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP A 01 N/ 2285 961

(22) 26.03.81

(44) 24.11.82

(71) siehe (72)

(72) LYR, HORST, PROF. DR.; KLUGE, EBERHARD, DR. DIPL.-BIOL.;
KEMPTER, GERHARD, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; ZANKE, DIETER, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
KLEPEL, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; LEHMANN, HANS, DR. DIPL.-LANDW.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB FAHLBERG-LIST, BUERO FUER PATENTE U. LIZ., 3013 MAGDEBURG, ALT SALBKE 60-63

(54) SYNERGISTISCHE FUNGIZIDE MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft synergistische fungizide Mittel zur Bekaempfung von Pilzerkrankungen im Pflanzen- und Vorratsschutz. Als Wirkstoffe werden Kombinationen von n-Alkyldimethylmorpholinen und 2,4- Dinitrodiphenylethern verwendet. Besonders wirksam sind die Mittel gegen Pilze der Gattungen Erysiphe, Botrytis, Cladosporium, Sclerotinia und Piricularia.

228596 1

-1-

WP A01N 43/84

A01N 31/14

Beschreibung der Erfindung

Titel der Erfindung

Synergistische fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung kann im Pflanzen- und Vorratsschutz zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholine als Fungizide zu verwenden (DT-PS 11 64 152, DD 140 412). Ihre spezifische Wirkung gegenüber Mehltauarten und die relativ hohe Phytotoxizität schränkt die breite Anwendung dieser Mittel gegen andere Wirt-Parasit-Kombinationen jedoch stark ein.

Einige Diphenylether wurden ebenfalls zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen vorgeschlagen (z.B. US-Pat. 4,105,797). Sie besitzen aber z.T. ungenügende fungizide Wirkungen und können Schäden bei den damit behandelten Kulturpflanzen hervorrufen.

Bekannt ist weiterhin, daß N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholine in Mischungen mit einigen Fungiziden synergistische Effekte ergeben können (DT-OS 24 61 513). Solche Mischungen besitzen

aber teilweise wegen schlechter Lösungseigenschaften oder großer Selektivität bzw. zu hoher Phytotoxizität noch erhebliche Nachteile.

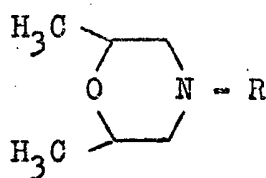
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von neuen Mitteln mit verbesserter fungizider Wirkung.

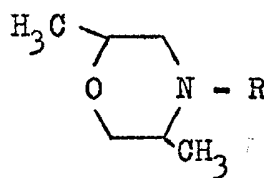
Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, neue Fungizidkombinationen mit N-Alkyldimethylmorpholinen zu schaffen, die zu einer guten Dauerwirkung und einer Verbreiterung des Einsatzgebietes führen. Diese wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Mittel vorgeschlagen werden, die als Wirkstoffe

- (A) N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholine der allgemeinen Formel I oder eine Kombination mit ihren stellungsisomeren N-Alkyl-2,5-dimethylmorpholinen der allgemeinen Formel II



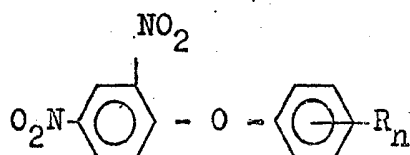
(I)



(II)

in denen R langkettiges Alkyl ($C_{10} - C_{18}$; gerade, verzweigt oder cyclisch) bedeutet, und

- (B) 2,4-Dinitrodiphenylethern der allgemeinen Formel III



(III)

in welcher

R unabhängig voneinander niederes Alkyl oder Halogen und n 0 bis 2 bedeuten, enthalten.

Die Kombinationen besitzen überraschenderweise eine wesentlich bessere fungizide Wirkung als die Einzelkomponenten (Synergismus).

Besonders vorteilhaft ist es, wenn als N-Alkyldimethylmorpholine (Komponente A) nach DD-PS 140 412 ein Gemisch aus N-Alkyl($C_{10} - C_{14}$)-2,6-dimethylmorpholinen und mindestens 15 % der stellungsisomeren N-Alkyl($C_{10} - C_{14}$)-2,5-dimethylmorpholine enthalten sind. Die erfindungsgemäßen Mittel sind zur Bekämpfung von wirtschaftlich wichtigen Boden- und Blattparasiten, z.B. von Erysiphe-, Botrytis-, Cladosporium-, Sclerotinia- und Piricularia-Arten geeignet und zeichnen sich durch eine gute Pflanzenverträglichkeit aus. Da mehrere bekannte Mittel beim Einsatz gegen diese Erreger infolge eingetretener Resistenz versagen, stellen die neuen Mittel somit eine wertvolle Bereicherung des Standes der Technik dar.

Die chemische Darstellung der N-Alkyldimethylmorpholine ist beschrieben (DT-PS 11 64 152; DD 140 041). Soweit die 2,4-Dinitrodiphenylether aus der Literatur nicht bekannt sind, lassen sie sich in analoger Weise zu dem von A. PEDRO und F. LEHMANN (Anal. Chimica Acta 54, 321 (1971) beschriebenen Verfahren durch Umsetzung von Alkaliphenolaten mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzen herstellen.

Das Mischungsverhältnis der Wirkstoffe kann in einem großen Bereich schwanken; bevorzugt wird ein Masseverhältnis der N-Alkyldimethylmorpholine (A) und 2,4-Dinitrodiphenylether (B) von 1:5 bis 5:1.

Von den erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffkombinationen können in bekannter Weise Formulierungen, wie Lösungen, Emulsionskonzentrate, Spritzpulver, Granulate, Mikrokapseln usw. hergestellt werden. Dazu werden sie mit den gebräuchlichen flüssigen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Verbindungen, gelöst bzw. dispergiert oder mit festen Trägermaterialien gemischt, oder nach anderen bekannten Verfahren formuliert.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 % Massegehalt Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 5 und 90 %. Die Wirkstoffe können in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwen-

dungsformen verwendet werden. Die Applikation erfolgt in bekannter Weise, beispielsweise durch Gießen, Sprühen, Spritzen oder Streuen.

Die Aufwandmengen hängen vom spezifischen Anwendungszweck ab und liegen im allgemeinen zwischen 0,2 und 4 kg/ha. Eine Kombination der erfindungsgemäßen Mittel mit bekannten Pflanzenschutzmitteln oder Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse ist möglich und sinnvoll. Der synergistische Effekt gegenüber Schadpilzen geht aus den nachstehenden Beispielen hervor.

Ausführungsbeispiele

Die fungizide Wirkung der Mittel gegenüber *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum* und *Piricularia oryzae* wurde in herkömmlicher Weise als Hemmung des Radialwachstums der Pilze auf Malzagar-Nährmedium (3 % Malz + 1,5 % Agar) in Petrischalen bei einer Inkubationstemperatur von 25 °C bestimmt. Messungen wurden vorgenommen, wenn in den Kontrollen ohne Mittelzusatz 70 bis 90 % des Schalendurchmessers durchgewachsen war. Die Auswertung erfolgte durch Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung der jeweiligen Mittel gegenüber den Kontrollen ohne Mittelzusatz.

Die Berechnung des synergistischen Effektes erfolgte nach der Formel von COLBY

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100} .$$

Beispiel 1

Synergistischer Effekt einer Mischung von N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin (I) und N-Dodecyldimethylmorpholin¹⁾ (II) mit 2,4-Dinitro-4'-chlordiphenylether (III) gegenüber Schadpilzen

Konz.: /ug/ml	Wachstumshemmung in Prozent					Synergistischer Effekt n. COLBY
	I 0,5	II 0,05	III 0,05	I+III	II+III	
Botrytis cinerea	1	-	3	10	-	+ 6,0
	-	3	1	-	18	+ 14,0
Sclerotinia	2	-	1	8	-	+ 5,0
sclerotiorum	-	1	1	-	8	+ 6,0
Piricularia	10	-	1	20	-	+ 9,1
oryzae	-	1	3	-	8	+ 4,0

- 1) Gemisch aus N-Dodecyl-2,6-dimethylmorpholin (80%) und N-Dodecyl-2,5-dimethylmorpholin (20 %)

Beispiel 2

Synergistischer Effekt einer Mischung von N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin (I) mit 2,4-Dinitro-2'-methyl-4'-chlordiphenylether (II) gegenüber Schadpilzen

Konz.: /ug/ml	Wachstumshemmung in Prozent			Synergistischer Effekt n. COLBY
	I 0,5	II 0,5	I + II	
Botrytis cinerea	7	54	75	+ 17,8
Piricularia oryzae	18	15	71	+ 40,7

Beispiel 3

Synergistischer Effekt einer Mischung von N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin (I) mit 2,4-Dinitro-2',4'-dimethyldi-phenylether (II)

Wachstumshemmung in Prozent

Konz.: /ug/ml	I 0,05	II 0,05	I + II	Synergistischer Effekt n. COLBY
Sclerotinia sclerotiorum	2	16	28	+ 10,3
Konz.: /ug/ml	0,5	0,5	0,5	
Piricularia oryzae	10	15	38	+ 14,5

Beispiel 4

In Plastetöpfen angezogene Schwarzwurzel (Sorte "Einjährige Riesen") wurde bei einer Wuchshöhe von 10 cm mit den als Spritzpulver formulierten Präparaten gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages erfolgte die Inokulation mit dem Erreger.

Zur Bestimmung der Wirkung gegen Botrytis cinerea dienten abgeschnittene Fiederblätter der Ackerbohne (Sorte "Erfordia"), die nach Applikation und Inokulation in Feuchtkammern inkubiert wurden. Mit Entwicklung der Krankheitssymptome wurde der Bekämpfungserfolg ermittelt.

Synergistischer Effekt einer Mischung von N-Dodecyldimethylmorphölinen ¹⁾ (I) mit 2,4-Dinitro-2'-methyl-4'-chlor-diphenylether (II) gegenüber Schädipilzen in vivo

Konz.: µg/ml	Bekämpfungserfolg in Prozent				Synergistischer Effekt n. COLBY
	I 100	II 10	100	I + II	
Erysiphe cicho- racearum an Schwarzwurzel	30	-	5	40	+ 6,5
Botrytis cinerea an Ackerbohne	20	15 ^{xx}	-	50 ^x	+ 18

1) Gemisch aus N-Dodecyl-2,6-dimethylmorpholin (80 %) und N-Dodecyl-2,5-dimethylmorpholin (20 %)

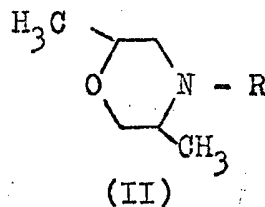
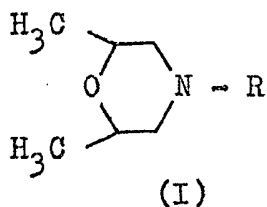
x schwache Phytotoxizität

xx deutliche Phytotoxizität

Erfindungsanspruch

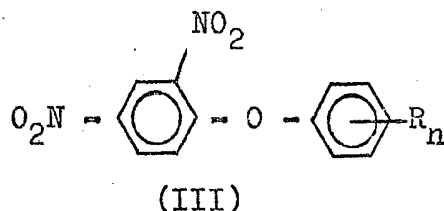
1. Synergistische fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoffe ein Gemisch aus

- (A) N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinen der allgemeinen Formel I oder eine Kombination mit ihren stellungsisomeren N-Alkyl-2,5-dimethylmorpholinen der allgemeinen Formel II



in denen R langkettiges Alkyl ($C_{10}-C_{18}$; gerade, verzweigt oder cyclisch) bedeutet, und

- (B) 2,4-Dinitrodiphenylethern der allgemeinen Formel III



in welcher R unabhängig voneinander niederes Alkyl oder Halogen und n 0 bis 2 bedeuten, enthalten.

2. Verwendung von Mitteln nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie im Pflanzen- und Vorratsschutz zur Anwendung kommen.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Punkt 1 auf Pilze oder deren Lebensraum einwirken läßt.