DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 141 898

**Wirtschaftspatent**
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | Int.Cl.[3] | |
|---|---|---|---|---|---|
| (11) | 141 898 | (44) | 28.05.80 | 3(51) | A 01 N 43/28 |
| (21) | WP A 01 N / 210 429 | (22) | 11.01.79 | | |

(71) siehe (72)

(72) Lehmann, Hans, Dr.agr. Dipl.-Landw.; Gross, Manfred, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Rehnig, Annerose, Dipl.-Biol.; Tschampel, Gerda, DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Fahlberg-List, Chemische und pharmazeutische Fabriken, HA Forschungsvorbereitung, Abt. Patente und Lizenzen, 3011 Magdeburg-SO 13, Alt-Salbke 60-63

## (54) Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen

(57) Die Erfindung beschreibt mikrobizide Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Die Mittel enthalten als Wirkstoff eine Mischung von Fungiziden aus den Klassen der Benzimidazole oder Benzimidazolbildner, der Phthalimide, der Anilide von heterocyclischen und aromatischen Carbonsäuren oder der Dithiocarbamate und Bakteriziden aus der Verbindungsklasse der 1,3-Dioxane der allgemeinen Formel, in der R und R' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste stehen. Die Erfindung verfolgt das Ziel, mikrobielle Erkrankungen von Kulturpflanzen während der Vegetationsperiode und mikrobiell bedingte Verluste während der Lagerung von Ernteprodukten zu verhindern. - Formel -

11 Seiten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft mikrobizide Wirkstoffe, deren Formulierung und Kombination zur Bekämpfung von Bakterien und Pilzen in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Die erfindungsgemäßen Mittel können vor oder während der Vegetationsperiode der jeweiligen Kulturpflanze bzw. zur Bekämpfung von Lagerungsverlusten von Ernteprodukten bei Applikation zwischen Ernte und Lagerung angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Bekämpfung von Bakterienkrankheiten im Pflanzenbestand und zur Verminderung von durch Bakterien bedingten Lagerverlusten bei Ernteprodukten stehen im internationalen Maßstab kaum ausreichend spezifisch wirksame Bakterizide zur Verfügung. In der DD-PS 203 088 wird die Situation ausführlich beschrieben und mikrobizide Wirkstoffe werden vorgestellt, die eine Lösung des Problems darstellen können. Es werden Kombinationspräparate aus bakterizid wirkenden Nitroalkanolen und bekannten Fungiziden vorgestellt.
Die chemische Stabilität der dort beschriebenen Bakterizide vom Typ des 2-Brom-2-nitro-propan-diols-(1.3) befriedigt jedoch nicht immer, da die Verbindungen gegenüber Alkalien empfindlich sind, was besonders bei der Konfektionierung und der Anwendung der Präparate in alkalischen Böden bzw. bei der Behandlung von Ernteprodukten, denen Reste solcher alkalischen Böden anhaften, nachteilig ist.
Bei der Anwendung von Kombinationspräparaten, die als bakterizidwirksame Komponente Verbindungen vom Typ des 2-Brom-2-nitro-propandiols-(1.3) enthalten, kann es daher unter Praxisbedingungen zu einem Wirkungsabfall der bakteriziden Komponente kommen.
Aus den DE-OS 1 966 920, 1 920 298, 2 407 289 und 2 263 206 ist bekannt, daß cyclische Acetale, die das genannte Propandiol als Alkoholkomponente enthalten, chemisch beständiger sind und als Bakterizide in der Humanhygiene eingesetzt werden können. Von dieser Tatsache kann jedoch nicht abge-

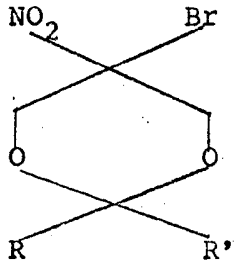
leitet werden, daß derartige 1.3-Dioxane auch unter den Bedingungen des Pflanzen- und Vorratsschutzes als stabile bakterizide Kombinationspartner für mikrobizide Präparate verwendet werden können, da völlig andere Bedingungen und Voraussetzungen vorliegen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, bakterielle Erkrankungen von Kulturpflanzen während der Vegetationsperiode sowie bakteriell bedingte Verluste während der Lagerung von Ernteprodukten zu verhindern. Gleichzeitig ist beabsichtigt, die bakterizide Wirkung mit einer fungiziden zu kombinieren, so daß auch pilzliche Erkrankungen ausgeschaltet werden können. Dabei sollen die Mittel pflanzenverträglich sein sowie deren Applikation und Rückstände warmblütertoxische Probleme vermeiden. Darüber hinaus soll mit den erfindungsgemäßen Mitteln der Bekämpfungserfolg dadurch gesichert werden, daß durch größere chemische Stabilität der bakteriziden Komponente während Lagerung und Applikation der Mittel keine Wirkungsverluste eintreten bzw. besondere aufwendige Maßnahmen zur Sicherung der Stabilität unterbleiben können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß eine Kombination von Verbindungen der allgemeinen Formel




I

in welcher R und R' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest stehen, mit Fungiziden die Mängel der bisher bekannten

technischen Lösungen überwindet. Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zur Bekämpfung von bakteriellen und pilzlichen Krankheitserregern an wachsenden Pflanzen, an gelagerten Ernteprodukten und im Materialschutz. Die Applikation kann nach entsprechender Formulierung der Wirkstoffe z.B. im Feldbestand, im Gewächshaus bzw. vor der Einlagerung von Erntegut durch Stäuben, Spritzen, Sprühen, Tauchen und anderen geeigneten Verfahren erfolgen.
Dadurch werden folgende technische Mängel bereits bekannter Lösungen beseitigt:

1. Phytotoxische und warmblütertoxische Nebenwirkungen sowie humanmedizinische Bedenken, die bisher in Kauf genommen werden mußten, werden weitgehend ausgeschaltet.

2. Durch Kombination von bakteriziden und fungiziden Wirkstoffen mit verschiedenen Eigenschaften können Wirkungsgrad und Wirkungsspektrum der Präparate auf die entsprechenden Verwendungszwecke eingestellt werden.

3. Besondere Maßnahmen zur Stabilitätssicherung bei Konfektionierung und Applikation der erfindungsgemäßen Mittel können entfallen.

4. Es ist zu erwarten, daß durch die größere Stabilität der Verbindungen der Formel I die Wirkungsdauer der Präparate erhöht wird.

5. Durch die kombinierte Anwendung der verschiedenen Wirkstoffe ergibt sich ein hoher volkswirtschaftlicher Nutzen.

Als fungizide Kombinationspartner im Sinne dieser Erfindung eignen sich bekannte Fungizide, die eine deutliche oder ausgeprägte Wirkung gegen Basidiomyceten, Phycomyceten, Ascomyceten, Fungi imperfecti u.a. haben. Insbesondere eignen sich dafür Fungizide aus den Verbindungsklassen der Benzimidazole oder der Benzimidazolbildner, der Phthalimide, der Dithiocarbamate und der Anilide von heterocyclischen und aromatischen Carbonsäuren. Folgende Wirkstoffe können als Beispiele für die angeführten Verbindungsklassen angesehen und als Einzelwirkstoffe oder in Kombination miteinander im Sinne der Erfindung eingesetzt werden:

1-(N-Butylcarbamoyl)-2-(methoxy-carboxamido)-benzimidazol
2-(Methoxy-carboxamido)-benzimidazol
1,1'-o-Phenylen-bis-(3,3'-äthoxycarbonyl-thioharnstoff)
1,1'-o-Phenylen-bis-(3,3'-methoxycarbonyl-thioharnstoff)
2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol
2-(2-Furyl)-benzimidazol
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethylthio-phthalimid
N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid
o-Jodbenzoesäure-anilid
2,3-Dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäure-anilid
2,3-Dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäure-anilid-S,S-dioxyd
2-Methyl-benzoesäure-anilid
2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-anilid
2-Methyl-5,6-dihydro-4-N-pyran-3-carbonsäure-anilid
Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
Tetramethylthiuramdisulfad
Mangan-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-thion-(2)
Zink-propylen-bis-dithiocarbamat

Die bakterizid wirkenden Kombinationspartner der allgemeinen Formel I sind aus der Literatur bekannt. Ihre Herstellung erfolgt aus 2-Brom-2-nitropropandiol-(1.3) und den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen. Die Synthese geht z.B. aus den DE-OS 1 920 298, 1 966 920, 2 263 206 und 2 407 289 hervor. Als fungizid wirkende Komponenten dienen handelsübliche Wirkstoffe.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß mittels fester und/oder flüssiger Trägerstoffe Präparate formuliert werden, die im allgemeinen 0,1 bis 2% des bakteriziden und 20 bis 80% der/des fungiziden Wirkstoffe/s enthalten.

Ausführungsbeispiele

1. Aus diesem Beispiel geht die gute bakterizide und fungizide Wirkung einiger Präparate hervor. Zur Versuchsdurchführung wurden die Wirkstoffe in einer Konzentration von 0,05% in einen Agar-Nährboden homogen eingemischt, und anschließend wurden die sterilen Agarplatten mit definierten Bakterien und Pilzen verschiedener systematischer Stellung beimpft. Nach entsprechender Inkubation in Thermostaten erfolgte die Ermittlung der bakteriostatischen und fungistatischen Wirkung. Die Ergebnisse einiger ausgewählter Versuche sind in Tabelle 1 dargestellt. Die in den Tabellen 1 und 2 verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

Wirkstoffe

F 2-Brom-2-nitro-propandiol-(1.3)
G 2-(Methoxy-carboxamido)-benzimidazol
H N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
I Tetramethylthiuramdisulfid
J 2,3-Dihydro-6-methyl-1.4-oxathiin-5-carbonsäure-anilid
K Zink-äthylen-1.2-bis-dithiocarbamidat
L 2-Methyl-5-brom-5-nitro-1.3-dioxan
M 2-i-Propyl-5-brom-5-nitro-1.3-dioxan
N 2-Äthyl-5-brom-5-nitro-1.3-dioxan
O 2-n-Propyl-5-brom-5-nitro-1.3-dioxan
P 5-brom-5-nitro-1.3-dioxan

Bewertung der Wirkung

††† totale Hemmung des Wachstums
†† starke Hemmung des Wachstums
† geringe Hemmung des Wachstums
0 keine Wirkung
- nicht geprüft

2. Formulierung eines Spritzpulvers

60% fungizide(r) Wirkstoff(e)
0,4% bakterizider Wirkstoff
20,6% Kaolin
10% Amorphe Kieselsäure
5% Sulfitablauge-Pulver
4% Alkylsulfonat

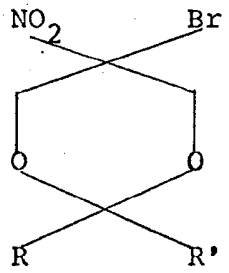
Die Komponenten werden vermischt und anschließend fein vermahlen.

3. Bekämpfung der bakteriellen Knollennaßfäule und der pilzlichen Trockenfäule vor der Einlagerung

Die Knollen wurden unmittelbar nach der Ernte durch Besprühen mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt. Dazu wurden 200 g des Mittels in 300 ml Wasser suspendiert und auf 100 kg Knollen appliziert. Die Knollen wurden bis zum Frühjahr gelagert. Am Ende der Lagerperiode wurde der Anteil an Lagerfäulen bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Erfindungsansprüche:

1. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen im Pflanzenbau und in der Landwirtschaft, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an 1.3-Dioxanen der Formel I




I

in welcher R und R' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste stehen und bekannten Fungiziden, neben Streckmitteln und/oder Verdünnungsmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln bzw. Stoffen, die das Eindringungsvermögen der Wirkstoffe fördern.

2. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Fungizid zur Verbindungsklasse der Benzimidazole gehört.

3. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Fungizid zur Verbindungsklasse der Phthalimide gehört.

4. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Fungizid zur Verbindungsklasse der Anilide von heterocyclischen und aromatischen Carbonsäuren gehört.

5. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Fungizid zur Verbindungsklasse der Dithiocarbamate gehört.

6. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Kombinationen der Fungizide gemäß Punkt 2 bis 5 besteht.

Hierzu 2 Seiten Tabellen

Tabelle 1

| Wirkstoff | Pseudomonas lachrymans | Bacillus mesentaricus | Escherichia coli | Staphyllococcus aureus | Rhizoctonia solani | Botrytis cinerea |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | + |
| M | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | + |
| N | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | + |
| O | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | + |
| P | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | + |
| „F" | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | 0 |



210 429

Tabelle 2

| Mittel | Masse der Knollen in % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Gesund | Naßfäule | Trockenfäule | Mischfäule |
| unbehandelt | 14 | 31 | 20 | 35 |
| L + J + K | 81 | 5 | 7 | 7 |
| M + G + J + K | 95 | 2 | 1 | 2 |
| N + H + J | 78 | 6 | 9 | 7 |
| O + G + I + J | 90 | 4 | 3 | 3 |
| P + G + I + J | 89 | 4 | 3 | 4 |
| ''G + I + J + FF'' | 87 | 4 | 3 | 6 |