

PATENT-SCHRIFT 140 412

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 412 (44) 05.03.80 Int. Cl.³ 3(51) A 01 N 43/84
(21) WP A 01 N / 207 402 (22) 22.08.78

(71) siehe (72)

(72) Lehmann, Hans, Dr. Dipl.-Landw.; Jumar, Alfred, Dr.
Dipl.-Chem.; Rieck, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred,
Dr. Dipl.-Chem.; Lettau, Herbert, Dr.habil. Dipl.-Chem., DD

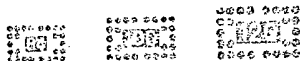
(73) siehe (72)

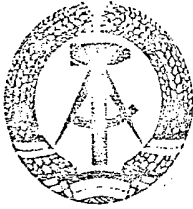
(74) VEB Fahlberg-List Magdeburg, HA Forschungsvorbereitung,
Abt. Patente und Lizenzen, 301 Magdeburg, Alt-Salbke 60-63

(54) Fungizides Mittel zur Bekämpfung Echter Mehltäupilze

(57) Die Erfindung betrifft langkettige N-Alkylmorpholine, die zur Bekämpfung Echter Mehltäupilzkrankheiten, vorwiegend in Getreidekulturen, angewandt werden. Ziel der Erfindung ist es, aus technisch verfügbaren Rohstoffen solche langkettigen N-Alkylmorpholine zu entwickeln, die eine gute fungizide Wirkung und Pflanzenverträglichkeit besitzen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Einfluß der Stellungs- isomeren auf die fungiziden und phytotoxischen Eigenschaften von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen zu untersuchen und nach Möglichkeit zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften nutzbar zu machen. Die Aufgabe wird so gelöst, daß ein Gemisch der stellungs- isomeren N-Alkyl-dimethylmorpholine I und II zur Anwendung kommt, wobei der Anteil an II mindestens 15% beträgt. Dieses Isomerengemisch besitzt eine höhere fungizide Wirkung und Pflanzenverträglichkeit als das 2,6-Dimethylmorpholinderivat I, was möglicherweise auch mit auf synergetischen Effekten beruht. Das erfindungsgemäße Isomerengemisch kann ausgehend von einem unerwünschten Nebenprodukt der Propylenoxid-Erzeugung hergestellt werden. - Formeln I und II -

5 Seiten





PATENTSCHRIFT 140 412

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 412 (44) 05.03.80 Int. Cl.³ 3(51) A 01 N 43/84
(21) WP A 01 N / 207 402 (22) 22.08.78

Zur PS Nr. 140 412.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

(71) siehe (72)

(72) Lehmann, Hans, Dr. Dipl.-Landw.; Jumar, Alfred, Dr.
Dipl.-Chem.; Rieck, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred,
Dr. Dipl.-Chem.; Lettau, Herbert, Dr.habil. Dipl.-Chem., DD

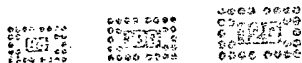
(73) siehe (72)

(74) VEB Fahlberg-List Magdeburg, HA Forschungsvorbereitung,
Abt. Patente und Lizenzen, 301 Magdeburg, Alt-Salbke 60-63

(54) Fungizides Mittel zur Bekämpfung Echter Mehltaupilze

(57) Die Erfindung betrifft langkettige N-Alkylmorpholine, die zur Bekämpfung Echter Mehltaukrankungen, vorwiegend in Getreidekulturen, angewandt werden. Ziel der Erfindung ist es, aus technisch verfügbaren Rohstoffen solche langkettigen N-Alkylmorpholine zu entwickeln, die eine gute fungizide Wirkung und Pflanzenverträglichkeit besitzen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Einfluß der Stellungsisomeren auf die fungiziden und phytotoxischen Eigenschaften von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen zu untersuchen und nach Möglichkeit zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften nutzbar zu machen. Die Aufgabe wird so gelöst, daß ein Gemisch der stellungsisomeren N-Alkyl-dimethylmorpholine I und II zur Anwendung kommt, wobei der Anteil an II mindestens 15% beträgt. Dieses Isomerengemisch besitzt eine höhere fungizide Wirkung und Pflanzenverträglichkeit als das 2,6-Dimethylmorpholinderivat I, was möglicherweise auch mit antisyntergistischen Effekten beruht. Das erfindungsgemäße Isomerengemisch kann ausgehend von einem unerwünschten Nebenprodukt der Propylenoxid-Erzeugung hergestellt werden. - Formeln I und II -

5 Seiten



a) Fungizides Mittel zur Bekämpfung Echter Mehltaupilze

b) Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung wird in der Landwirtschaft zur Bekämpfung Echter Mehltauerkrankungen, vorwiegend in Getreidekulturen, angewandt.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß langkettige N-Alkylmorpholine fungizide Eigenschaften besitzen und besonders zur Bekämpfung Echter Mehltaupilze eingesetzt werden. Der langkettige N-Alkylrest kann dabei gerade oder verzweigt sein und die O-Atome im Ring des Morpholins können gegebenenfalls durch Methyl- oder andere Alkylreste mit 1-2 C-Atomen substituiert sein. Nach Literatur- und Patentangaben ist dabei hinsichtlich der fungiziden Eigenschaften die 2.6-Position bevorzugt. Von den Alkylresten C_{12} - C_{18} soll ein verzweigter C_{13} -Rest offenbar eine Sonderstellung einnehmen. Demgegenüber sollen beispielsweise beim N-(n-Dodecyl)-2.6-dimethylmorpholin bei der fungiziden Wirkungskonzentration schon phytotoxische Nebenwirkungen auftreten können, was die praktische Brauchbarkeit überhaupt in Frage stellen würde (Ang. Chem. 77, 327 (1965)).

d) Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, aus verfügbaren und preisgünstigen Rohstoffen ein N-Alkylmorpholin-Präparat zu entwickeln, das gute fungizide Eigenschaften und Pflanzenverträglichkeit vereint.

e) Wesen und Merkmale der Erfindung:

Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, daß durch die Veränderung der Isomerenzusammensetzung (Stellungs- und cis/trans-Isomere) eines N-Alkyl-dimethylmorpholins möglicher-

weise die fungiziden Eigenschaften und die Pflanzenverträglichkeit in günstiger Weise beeinflusst werden könnten. Damit wäre auch bei Einsatz an sich nicht optimaler, aber verfügbarer Fettamingemische durch geeignete Verfahrenswahl eine Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften zu erzielen.

Die Überprüfung hat gezeigt, daß nach verschiedenen Verfahren hergestelltes N-Dodecyldimethylmorpholin sich tatsächlich hinsichtlich der fungiziden Wirksamkeit und der Phytotoxizität unterscheidet. So war das aus einem technischen 2.2'-Dichlor-diisopropylether (enthält ca. 20 % 2.2'-Dichlor-i-propyl-n-propyl-ether) hergestellte Produkt im Gegensatz zu Literaturangaben und zu einem ausgehend von Propylenoxid gewonnenem Präparat gut wirksam und nicht phytotoxisch. Diese Tatsache ist offenbar durch die unterschiedliche Isomerenverteilung zu erklären. Eine Untersuchung ergab für das ausgehend vom Chlor-ether erhaltene N-Dodecyl-dimethylmorpholin eine Isomerenverteilung von cis-trans-2.5- zu trans-2.6 und cis-2.6- = 22:38:40, während das ausgehend vom Propylenoxid gewonnene Produkt nur das 2.6-Stellungsisomere mit einem cis/trans-Verhältnis von 60:40 enthielt. Es hat sich bei diesen Untersuchungen überraschenderweise herausgestellt, daß das N-Dodecyl-2.5-cis-trans-Isomerengemisch besser wirksam ist als das 2.6-cis-trans-Isomerengemisch, im Gegensatz zu Literaturangaben über die Verhältnisse beim i-Tridecylderivat. Aus den biologischen Befunden läßt sich ableiten, daß die verbesserten bioaktiven Eigenschaften des Stellungsisomerengemisches über den rein additiv zu erwartenden Effekt hinausgehen und möglicherweise auf einen Synergismus zurückzuführen sind. Wenn der Anteil des 2.5-Isomeren mindestens 15 % beträgt, bleibt die Erhöhung der fungiziden Wirkung und der Pflanzenverträglichkeit erhalten.

Nach Aufklärung der dargelegten Zusammenhänge besteht die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe darin, durch die Anwendung des technischen 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisches die Isomerenzusammensetzung des N-Alkyl-dimethylmorpholins bewußt zu verändern. Damit wird eine vorteilhafte Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften (Erhöhung der fungiziden Wirkung und Pflanzenverträglichkeit) erreicht. Von besonderem Nutzen ist gleichzeitig, daß 2.2'-Dichlordipropylether als unerwünschtes Nebenprodukt der Propylenoxid-Herstellung preisgünstig und in großen Mengen zur Verfügung steht.

f) Ausführungsbeispiele: Beispiel 1:

In Versuchsgefäßen angezogene Gerstepflanzen wurden bei einer Höhe von etwa 15 cm mit dem erfindungsgemäßen Mittel, das als Emulsionskonzentrat mit 75 % Wirkstoff formuliert worden war, in wäßriger Emulsion besprüht. Nach Antrocknen des Sprühbeleges wurden die Pflanzen mit Konidien des Echten Mehltaus der Gerste (*Erysiphe graminis*) inokuliert und anschließend bei Temperaturen und relativer Luftfeuchtigkeit, die für die Entwicklung der Krankheit günstig sind, inkubiert. 10 Tage nach der Applikation erfolgte die Bewertung der Krankheitsentwicklung. In folgender Tabelle werden Krankheitsbefall und Pflanzenverträglichkeit verschiedener Anwendungskonzentrationen (bezogen auf Wirkstoff) im Vergleich zu bekannten Wirkstoffen dargestellt:

Nr.	Wirkstoff	0,015 %	0,03 %
1.	N-(n-Dodecyl)-2.5-dimethylmorpholin	o/-	o/-
2.	N-(n-Dodecyl)-2.6-dimethylmorpholin	1/-	o/+
3.	1. + 2. (15 + 85 Teile)	o/-	o/-

o = kein Befall

1 = Totalbefall

- = vollkommen pflanzenverträglich

+ = deutliche Blattschäden

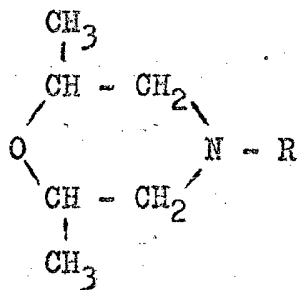
Beispiel 2:

Im Sporenkeimhemmungstest wurde die fungizide Wirkung gegenüber *Botrytis cinerea* und *Aspergillus niger* geprüft. In verschiedenen Konzentrationsabstufungen wurden Wirkstoff und Sporensuspensionen gemeinsam inkubiert. Nach 20-stündiger Inkubation bei 24 °C erfolgte die Auszählung der gekeimten und ungekeimten Sporen. Anschließend wurden auf graphischem Wege die ED₅₀- und ED₉₅-Werte ermittelt, die in folgender Tabelle dargestellt sind:

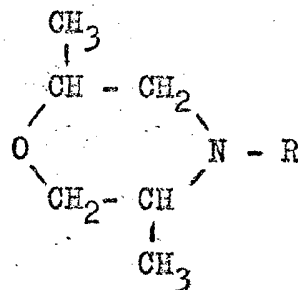
Wirkstoff	Botrytis cinerea		Aspergillus niger	
Nr.	ED ₅₀	ED ₉₅	ED ₅₀	ED ₉₅
1.	0,0045 %	0,0048 %	0,0028 %	0,013 %
2.	0,01...0,1%	0,01...0,1%	0,01...0,1%	0,1 %
3.	0,0074 %	0,015 %	0,0068 %	0,021 %

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel zur Bekämpfung Echter Mehltaupilze, bestehend aus N-Alkyldimethylmorpholinen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch der stellungsisomeren Verbindungstypen



I



II

R = langkettiges Alkyl ($C_{12}H_{25}$ - $C_{18}H_{37}$; gerade oder verzweigt) und ihrer entsprechenden cis/trans-Formen angewandt wird.

2. Mittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine solche quantitative Zusammensetzung angewandt wird, wie sie sich zwangsläufig aus der Umsetzung eines bei der Propylenoxid-Herstellung anfallenden 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisches mit dem jeweiligen Fettamin-Gemisch ergibt, wobei der Anteil an II mindestens 15 % beträgt.