



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **161 129 A1**

3(51) **A 01 N 31/02**
A 01 N 35/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 231 114 5 (22) 24.06.81 (44) 20.02.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Riedmann, Wolf-Dietrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Banasiak, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jahn, Marga, Dr. Dipl.-Biol.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Dr. Dipl.-Landw.; Lehmann, Klaus, Dipl.-Landw.; Lyr, Horst, Prof. Dr. sc. Dipl.-Biol.; Naumann, Kurt, Dr. Dipl.-Chem.; Zanke, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Mikrobizide Mittel**

(57) Die Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, die im Pflanzen- und Vorratsschutz angewendet werden können. Als Wirkstoff enthalten sie Enolacylate von Alk-2-en-1-alen, vorzugsweise 1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien, allein oder in Kombination mit 2-Ethylhex-2-en-1-al. Dabei kann das Gewichtsverhältnis zwischen den Enolacylaten und dem Aldehyd 1:1 bis 1:10 betragen.

Erfindungsanspruch:

Mikrobizide Mittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Enolacrylate von Alk-2-en-1-alen, vorzugsweise 1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien, allein oder in Kombination mit 2-Ethylhex-2-en-1-al enthalten, wobei im zweiten Falle das Gewichtsverhältnis zwischen den Enolacrylaten und dem Aldehyd 1:1 bis 1:10 betragen kann.

Mikrobizide Mittel**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, die im Pflanzen- und Vorratsschutz angewendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, α -alkylsubstituierte Alk-2-en-1-ale sowie ihre Acetale zur Schaderregerbekämpfung einzusetzen (DD-PS 143023). Diese Verbindungen wirken jedoch bei niedrigen Aufwandkonzentrationen nicht immer voll befriedigend. Außerdem ist die Wirkungsdauer dieser Aldehyde in verschiedenen Fällen unzureichend. Durch Autoxydation bilden sich unangenehm riechende Produkte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue mikrobizide Mittel zu entwickeln, die bei niedrigen Aufwandmengen eine länger anhaltende Wirkung zeigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die mikrobiziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Enolacrylate von Alk-2-en-1-alen, vorzugsweise 1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien, allein oder in Kombination mit 2-Ethylhex-2-en-1-ol enthalten. Dabei kann das Gewichtsverhältnis zwischen den Enolacrylaten und dem Aldehyd 1:1 bis 1:10 betragen.

Die Herstellung der Enolacrylate ist bekannt (Hoeben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/1, 4. Auflage, S. 442-445). Als Ausgangsprodukt dienen überwiegend durch Aldolkondensation leicht zugängliche α,β -ungesättigte Aldehyde und organische Säureanhydride.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Mittel im Vergleich zu den bekannten Wirkstoffen vom Alk-2-en-1-al-Typ eine um ein Vielfaches gesteigerte Wirksamkeit unter Erhalt eines breiten antimikrobiellen Spektrums. Die Enolacrylate verfügen weiterhin über eine erheblich verlängerte Wirkungsdauer. Gegenüber Insekten, Milben und den Eistadien zeigen sie eine mittlere bis gute Wirkung. Ihr Geruch wird als aromatisch angenehm empfunden.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich hervorragend zur Bekämpfung von Hyphenpilzen, Hefen, Bakterien, Viren und Protozoen, aber auch von Insekten, Milben und Eigelägen. Sie schädigen Kulturpflanzen und Erntegüter in der erforderlichen Konzentration nicht und sind von geringer Warmblüttoxizität. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien in Wirt-Parasit-Kombinationen geeignet. Eine weitere Anwendung bezieht sich auf die Verhütung von Schimmelwachstum und damit verbundener Mykotoxinbildung bei hoch feuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produkten und Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse, die der tierischen Ernährung dienen, während der Lagerung oder Zwischenlagerung. Die derartig zu behandelnden Produkte umfassen zum Beispiel Weizen, Hafer, Gerste, Roggen, Mais, Fischmehl, Erdnüsse, Sojabohnen und -schrot, Saubohnen, Ackerbohnen, Futtererbsen, Sonnenblumenkerne, Rapssamen und Reis. Weiterhin können Kartoffelschnitzel, Rübenschnitzel, Mischfutter, Grünfütter, Silagen von Futtermitteln, Preßballensilagen, Heu, Stroh, Bierhefe, Biertreber, Melasse sowie Pellets für die Tierernährung behandelt werden.

Von den Wirkstoffen können in bekannter Weise Formulierungen, wie Lösungen, Emulsionskonzentrate, Spritzpulver, Granulate, Mikrokapseln, Aerosolsprays und so weiter in Abhängigkeit vom spezifischen Anwendungszweck hergestellt werden. Dazu werden sie mit den üblichen Streckmitteln, wie flüssigen organischen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Verbindungen vermischt. Als feste Trägerstoffe kommen vor allem natürliche Gesteinsmehle, die Kaoline, Tonerde und Talkum oder synthetische Gesteinsmehle, wie hoch disperse Kieselsäure und Silikate, in Frage. Geeignete oberflächenaktive Substanzen sind handelsübliche Emulgatoren sowie anionische, kationische und nichtionogene Tenside. Durch ihre Zumischung wird bei landwirtschaftlichen Produkten mit hohem Feuchtigkeitsgehalt vor allem das Eindringungsvermögen erleichtert beziehungsweise erhöht.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,5 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 5 und 90 Gew.-%. Die Applikation erfolgt in bekannter Weise, beispielsweise durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Streuen oder Kaltnebeln. Die Mittel sind im Freiland und besonders vorteilhaft in geschlossenen Räumen, wie Gewächshausanlagen, Lagerhallen, Freilagern unter Planen beziehungsweise Folien, Silos, Containern, Lagerräumen, Transportmitteln und anderen einsetzbar.

Die Einsatzkonzentration der erfindungsgemäßen Mittel hängt vom spezifischen Anwendungszweck ab und kann in einem größeren Bereich variiert werden.

Bei der Verwendung als Blattfungizide liegen die Wirkstoffkonzentrationen zwischen 0,2 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,001 Gew.-%.

Zur Behandlung von landwirtschaftlichen Produkten und Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse, wie Getreide und Futtermitteln, ist die Wirkstoffmenge in starkem Maße vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig. Eine hohe Feuchte erfordert entsprechend höhere Aufwandmengen. Im allgemeinen betragen die benötigten Wirkstoffmengen von 0,1 g bis 100 g pro kg Getreide oder Futtermittel, vorzugsweise von 1 g bis 20 g.

Ausführungsbeispiel**Beispiel 1:****Mucor mucedo — Test**

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf *Mucor mucedo* einwirken. Das Wachstum der Pilze wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt. Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Keiminzul befüllt, das durch Soorenabschwemmung mit SISLER-Medium und einer Vorkultivierungszeit von

Dimethylformamid gelöste Wirkstoff hinzugefügt (Dimethylformamid-Endkonzentration: 1%). Nach 3 Stunden erfolgt die Wachstumsmessung im Photometer. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Pilztrockensubstanzwerte ermittelt. Die Auswertung erfolgt durch die Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für den jeweiligen Wirkstoff.

Tabelle I: Mocor mucedo — Test

	Wachstumshemmung in % Konzentration 5×10^{-4} Mol/l
2-Ethylhex-2-enal (bekannt)	49
1-Acetoxy-hexa-1,3-dien	51
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	86
1-Acetoxy-2-ethyl-buta-1,3-dien	88
1-Acetoxy-2-methyl-penta-1,3-dien	46
1-Benzoxo-2-ethyl-hexa-1,3-dien	84
1-Propionoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	61
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien + 2-Ethylhex-2-enal (1:1)	91

Beispiel 2:

Fusarium oxysporum — Test

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf *Fusarium oxysporum* einwirken. Das Wachstum der Pilze wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt. Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Keimmyzel gefüllt, das durch Sporenabschwemmung mit SISLER-Medium und einer Vorkultivierungszeit von 15 Stunden bei 17°C gewonnen wurde. Das Ausgangstrockengewicht dieser Suspension beträgt 0,18 mg/ml. Dann wird der in Dimethylformamid gelöste Wirkstoff hinzugefügt (Dimethylformamid-Endkonzentration: 1%). Nach 5 Stunden erfolgt die Wachstumshemmung im Photometer. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Pilztrockensubstanzwerte ermittelt. Die Auswertung erfolgt durch die Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für den jeweiligen Wirkstoff.

Tabelle II: Fusarium oxysporum — Test

	Wachstumshemmung in % Konzentration 5×10^{-4} Mol/l
2-Ethyl-hex-2-enal (bekannt)	95
1-Acetoxy-hexa-1,3-dien	49
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	91
1-Acetoxy-2-ethyl-buta-1,3-dien	60
1-Acetoxy-2-methyl-penta-1,3-dien	61
1-Benzoxo-2-ethyl-hexa-1,3-dien	49
1-Propionoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	58

Beispiel 3:

Botrytis cinerea — Test

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf *Botrytis cinerea* einwirken. Das Wachstum der Pilze wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt. Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Keimmyzel gefüllt, das durch Sporenabschwemmung mit SISLER-Medium und einer Vorkultivierungszeit von 6 Stunden bei 22 bis 24°C und 15 Stunden bei 7°C gewonnen wurde. Das Ausgangstrockengewicht dieser Suspension beträgt 0,25 mg/ml. Dann wird der in Dimethylformamid gelöste Wirkstoff hinzugefügt (Dimethylformamid-Endkonzentration: 1%). Nach 6 Stunden erfolgt die Wachstumshemmung im Photometer. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Pilztrockensubstanzwerte ermittelt. Die Auswertung erfolgt durch die Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für den jeweiligen Wirkstoff.

Tabelle III: Botrytis cinerea — Test

	Wachstumshemmung in % Konzentration 5×10^{-4} Mol/l
2-Ethylhex-2-enal (bekannt)	48
1-Acetoxy-hexa-1,3-dien	29
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	88
1-Acetoxy-2-ethyl-buta-1,3-dien	86
1-Acetoxy-2-methyl-penta-1,3-dien	51
1-Benzoy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	81
1-Propionoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	26
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien + 2-Ethylhex-2-enal (1:1)	72

Beispiel 4:**Pectobacterium carotovorum — Test**

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf *Pectobacterium carotovorum* einwirken. Das Wachstum der Bakterien wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt. Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Bakteriensuspension gefüllt, die nach 15 Stunden Vorkultivierungszeit in Glucose-Nährbouillon bei 22°C herangewachsen ist. Das Ausgangstrockengewicht dieser Suspension beträgt 0,04 mg/ml. Dann wird der in Dimethylformamid gelöste Wirkstoff hinzugefügt (Dimethylformamid-Endkonzentration: 1%). Nach 6 Stunden erfolgt die Messung des Bakterienwachstums in MAYER-Nährlösung mittels eines Photometers. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Bakterientrockensubstanzwerte ermittelt. Die Auswertung erfolgt durch die Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für den jeweiligen Wirkstoff.

Tabelle IV: Pectobacterium carotovorum — Test

	Wachstumshemmung in % Konzentration 10^{-3} Mol/l
2-Ethylhex-2-enal (bekannt)	20
1-Acetoxy-hexa-1,3-dien	35
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	45
1-Acetoxy-2-ethyl-buta-1,3-dien	25
1-Acetoxy-2-methyl-penta-1,3-dien	40
1-Benzoxo-2-ethyl-hexa-1,3-dien	75
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien + 2-Ethylhex-2-enal (1:1)	58

Beispiel 5:**Getreidekonservierung**

Wirkstoff: 90 Masseteile

Emulgator: 5 Masseteile Alkylphenylpolyglykoether

5 Masseteile Alkylbenzensulfonsäure (Butylammoniumsalz)

Für die gewünschte Wirkstoffkonzentration werden die nötige Wirkstoffmenge und die angegebene Emulgatormenge vermischt und durch gleichmäßiges Besprühen von erntefeuchtem Getreide (Weizen, $W_F = 25,0\%$) appliziert. Das behandelte Getreide füllt man in Mengen von 400 g in Polyethylen-Folienbeuteln ein und verschließt sie hermetisch. Das Getreide wird dann bei einer Temperatur von 25°C 7 Wochen gelagert. Die Auswertung des Schimmelbefalls an den Getreidekörnern erfolgt durch Auslegen von je 100 Körnern pro Versuchsvariante in Petrischalen mit Malz-Agar-Nährmedium. Nach 72-stündiger Inkubation werden die verdorbenen Körner ausgezählt. Der Schimmelbefall in Prozent errechnet sich aus der Zahl verdorbener Körner gegenüber der Gesamtzahl an Getreidekörnern.

Tabelle V: Verhinderung des Schimmelbefalls bei Futtergetreide

	Wirkstoffauf- wandmenge in g/kg Weizen	Schimmelbe- fall in %
Unbehandelte Kontrolle	—	100
2-Ethylhex-2-enal (bekannt)	0,2	80
2-Ethylhex-2-enal (bekannt)	0,3	11
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	0,2	6
1-Acetoxy-2-ethyl-1,3-dien	0,3	0
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien + 2-Ethylhex-2-enal (1:1)	0,3	0
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien + 2-Ethylhex-2-enal (1:4)	0,3	0

Beispiel 6:**Kartoffelkonservierung**

Wirkstoff: 90 Masseteile

Emulgator: 7,5 Masseteile Alkylbenzensulfonsäure (Butylammoniumsalz)

2,5 Masseteile Alkylphenylpolyglykoether

11 g des angegebenen Emulsionskonzentrates werden mit 100 ml Wasser vermischt und 2 kg rohe Kartoffelschnitzel durch Gießen behandelt. Die Kartoffelschnitzel werden anschließend in 40 cm hohe zylindrische Gefäße gefüllt und 5 Monate gelagert.

Die Auswertung erfolgte nach folgendem Boniturschema:

0 unverändert, kein Pilz- und Bakterienbefall

1 Schimmelbildung an der Oberfläche

2 völliger Verderb

Tabelle VI: Verhinderung des Schimmelbefalls bei Futterkartoffeln

	Bonitur 1 Woche	1 Monat	3 Monate	5 Monate
Unbehandelte Kontrolle	2	—	—	—
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	0	0	0	0
1-Acetoxy-2-methyl-penta-1,3-dien	0	0	0	0
1-Benzoxo-2-ethyl-hexa-1,3-dien	0	0	0	0
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien + 2-Ethylhex-2-enal (1:4)	0	0	0	0

Beispiel 7:

Kartoffelkonservierung

Rohe Kartoffeln werden gewaschen und anschließend geschnitzelt. Unmittelbar nach dem Zerkleinern, aber vor dem Einbringen in das Silo wird auf die Kartoffelschnitzel 0,5l/t Wirkstoff gleichmäßig aufgebracht. Nach einer 7wöchigen Lagerung wurden im Vergleich zu mit Benzoesäure konservierten Kartoffeln folgende Werte des Futtermittels erreicht.

Tabelle VII: Kartoffelkonservierung (Vergleichsbeispiel)

Angaben in g/kg Futtermittel	Wirkstoff Benzoesäure (bekannt)	1-Acetoxy-2-ethyl- hexa-1,3-dien
Trockensubstanz	404	428
Rohasche	8	11
Rohprotein	22	25
Rohfaser	14	15
Verdauliches Rohprotein	10	12
EF _R	252	267
VRP _S	12	14
EF _S	303	321
pH-Wert	4,5	4,4

Beispiel 8:

Apfellagerung

Wirkstoff: 80 Masseteile

Emulgator: 5 Masseteile Alkylphenylpolyglykoether

5 Masseteile Alkylbenzensulfonsäure (Butylammoniumsalz)

Lösungsmittel: 10 Masseteile n-Propanol

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung mischt man die Bestandteile und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration. Jeweils 5 Äpfel der Sorte „Gelber Köstlicher“ werden am Fruchtäquator mit 2 gegenüberliegenden Einstichen von ca. 5 mm Durchmesser und 5 mm Tiefe versehen. Die Inokulation wird vorgenommen, indem mit Hilfe eines Pinsels eine Erregersuspension von *Penicillium expansum* in die künstliche Wunde eingebracht wird. Nach 4stündiger Inkubationszeit erfolgt die Behandlung durch 1minütiges Tauchen der Äpfel in die Wirkstoffzubereitung. Jede Variante wird in fünffacher Wiederholung angesetzt. Nach 10 Tagen Lagerung in Folienbeuteln bei 25°C wird die Fäulnisentwicklung bonitiert. Anhand der Boniturnoten werden der Befall in Prozent bestimmt und der Wirkungsgrad der Mittel in Prozent nach ABBOTT

$$\text{WG [\%]} = \frac{(\text{proz. Befall unbeh. Kontr.} - \text{proz. Befall Mittelvar.}) \times 100}{\text{proz. Befall unbeh. Kontrolle}}$$

berechnet.

Tabelle VIII: Verhinderung der Fäulnis von Äpfeln

	Wirkstoffkonz. im Tauschbad [% Massegehalt]	Befall [%]	Wirkungsgrad [%]
Unbehandelte Kontrolle	—	76,5	—
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	0,5	53,1	30,3
1-Acetoxy-2-ethyl-hexa-1,3-dien	1,0	16,9	77,9