

PATENTSCHRIFT 141 404

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	141 404	(44)	30.04.80	Int. Cl. ³ 3(51)	A 01 N 43/78
(21)	AP A 01 N / 209 435	(22)	30.11.78		
(31)	7713267	(32)	01.12.77	(33)	NL

(71) siehe (73)

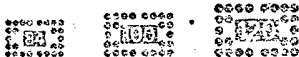
(72) Kuipers, Johannes; Dolman, Hendrik, NL

(73) N.V. Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, NL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Präparat zur Behandlung von Erde oder Samen gegen phytophage Mikroorganismen

(57) Die Erfindung betrifft ein Präparat gegen phytophage Mikroorganismen, das 2-Cyan-5-nitro-thiazol enthält. Infektionen mit phytophagen Mikroorganismen im Acker- und Gartenbau können dadurch verhütet werden, daß der Samen vor dem Aussäen oder die zum Aussäen oder Auspflanzen bestimmte Erde mit dem Präparat in einer Dosierung von 100 bis 600 mg wirksamen Stoffes pro kg Samen bzw. von 2 bis 100 kg wirksamen Stoffes pro Hektar behandelt wird.



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Präparat zur Behandlung von Erde oder Samen gegen phytophage Mikroorganismen sowie auf ein Verfahren zur Verhütung von Infektionen durch diese Mikroorganismen im Acker- und Gartenbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Phytophage Bodenorganismen ("soil-borne diseases"), wie *Pythium* spp. und *Rhizoctonia solani*, können Keimpflanzen oder junge Pflanzen in erstem Maße schädigen.

Die Verbindung 2-Cyan-5-nitro-thiazol wurde bereits mehrmals in der Literatur beschrieben (siehe z.B. J. Med. Chem. 12, 303 (1969)). Darin wird die Verbindung als Ausgangsstoff für die Synthese anderer Verbindungen benutzt. Eine Wirkung, wie sie bei der vorliegenden Erfindung gefunden wurde, ist nicht bekannt.

In der DE-OS 21 31 888 wird dem 2-Carbonamid-5-nitro-thiazol eine Fungizidwirkung zugeschrieben. Diese Verbin-

ung weist aber, wie gefunden wurde, im Vergleich zu dem nach der Erfindung zu verwendenden 2-Cyan-5-nitro-thiazol nur eine geringe Wirksamkeit bei Anwendung gegen phytophage Mikroorganismen auf, wie aus den Beispielen hervorgeht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Präparates, das Pflanzen gut gegen Schädigungen durch Bodenorganismen schützt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Verbindungen aufzufinden, die Pflanzen gegen Bodenorganismen schützen können.

Es wurde nun gefunden, daß ein Präparat, das neben einem flüssigen oder festen inerten Trägermaterial als aktiven Stoff 2-Cyan-5-nitro-thiazol enthält, Pflanzen bzw. Keimpflanzen gut gegen Schädigung durch diese Bodenorganismen schützt.

Dazu wird die für das Aussäen oder Auspflanzen bestimmte Erde oder, was aus Zweckmäßigkeitserwägungen meistens bevorzugt wird, der Samen selbst mit einem Präparat nach der Erfindung behandelt.

Ein derartiges Präparat ist, wie gefunden wurde, auch besonders stark wirksam gegen phytophage Mikroorganismen, die mit dem Samen übergehen ("seed-borne diseases"), wie *Pyrenophora graminea* auf Gerste, *Fusarium* spp. auf Weizen, *Tilletia caries* auf Weizen, *Ustilago avenae* auf Hafer und *Phoma Betae* auf Rübe.

Ein zweckmäßiger Schutz gegen die zuletzt genannten Mikroorganismen wird dadurch erhalten, daß der Samen vor dem Aussäen mit einem Präparat nach der Erfindung behandelt wird.

Ein Präparat nach der Erfindung wird dadurch hergestellt, dass der aktive Stoff mit einem festen Trägermaterial gemischt oder in einem flüssigen Trägermaterial gelöst oder dispergiert wird, wobei gegebenenfalls Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, Netzmittel, Dispergiermittel und Stabilisatoren, zugesetzt werden.

Beispiele für Präparate nach der Erfindung sind wässrige Dispersionen, Oellösungen und Oeldispersionen, Lösungen in organischen Lösungsmitteln, Pasten, Stäubepulver, dispergierbare Pulver, mischbare Oele, Granulate, Würfel, Invertemulsionen, Aerosolpräparate und Räucherkerzen.

Dispergierbare Pulver, Pasten und mischbare Oele sind Präparate in Konzentratform, die vor oder beim Gebrauch mit Wasser verdünnt werden.

Die Invertemulsionen und Lösungen in organischen Lösungsmitteln können auch bei Luftapplikation verwendet werden, und zwar wenn grosse Oberflächen mit einer verhältnismässig geringen Präparatmenge behandelt werden. Die Invertemulsion kann kurz vor oder sogar während des Verspritzens in der Spritzanlage hergestellt werden, indem Wasser in einer Oellösung oder einer Oeldispersion des aktiven Stoffes emulgiert wird.

Als Lösungsmittel für den aktiven Stoff können organische Lösungsmittel verwendet werden, die für den Samen oder die jungen Pflanzen nicht schädlich sind, wie ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Aethanol oder Oxitole, oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ein Präparat nach der Erfindung wird dadurch hergestellt, dass der aktive Stoff mit einem festen Trägermaterial gemischt oder in einem flüssigen Trägermaterial gelöst oder dispergiert wird, wobei gegebenenfalls Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, Netzmittel, Dispergiermittel und Stabilisatoren, zugesetzt werden.

Beispiele für Präparate nach der Erfindung sind wässrige Dispersionen, Oellösungen und Oeldispersionen, Lösungen in organischen Lösungsmitteln, Pasten, Stäubepulver, dispergierbare Pulver, mischbare Oele, Granulate, Würfel, Invertemulsionen, Aerosolpräparate und Räucherkerzen.

Dispergierbare Pulver, Pasten und mischbare Oele sind Präparate in Konzentratform, die vor oder beim Gebrauch mit Wasser verdünnt werden.

Die Invertemulsionen und Lösungen in organischen Lösungsmitteln können auch bei Luftapplikation verwendet werden, und zwar wenn grosse Oberflächen mit einer verhältnismässig geringen Präparatmenge behandelt werden. Die Invertemulsion kann kurz vor oder sogar während des Verspritzens in der Spritzanlage hergestellt werden, indem Wasser in einer Oellösung oder einer Oeldispersion des aktiven Stoffes emulgiert wird.

Als Lösungsmittel für den aktiven Stoff können organische Lösungsmittel verwendet werden, die für den Samen oder die jungen Pflanzen nicht schädlich sind, wie ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Aethanol oder Oxitole, oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

Nachstehend werden einige Präparatformen beispielsweise näher erläutert.

Granulare Präparate werden dadurch hergestellt, dass der aktive Stoff in ein Lösungsmittel (Verdünnungsmittel) aufgenommen (dispergiert) wird und mit der erhaltenen Lösung/Suspension, gegebenenfalls in Gegenwart eines Bindemittels, granuläres Trägermaterial, wie poröses Granulat (z.B. Bimsstein und Attaclay), mineralisches nicht-poröses Granulat (Sand oder gemahlener Mergel) oder organisches Granulat (z.B. getrockneter Kaffeesatz und geschnittene Tabakstengel) imprägniert wird.

Auch kann ein granuläres Präparat dadurch hergestellt werden, dass der wirksame Stoff in Gegenwart von Gleit- und Bindemitteln zusammen mit pulverförmigen Mineralien komprimiert und das Komprimat zu der gewünschten Korngrösse desintegriert und ausgesiebt wird.

Auch kann ein Granulat hergestellt werden durch Anwendung der Glomulationstechnik.

Stäubepulver können dadurch hergestellt werden, dass der aktive Stoff gründlich mit einem inerten festen Trägermaterial z.B. Talk.

Dispergierbare Pulver werden dadurch hergestellt, dass 10 bis 80 Gewichtsteile eines festen inerten Trägers, wie z.B. Kaolin, Dolomit, Gips, Kreide, Bentonit, Attapulgit, kolloidaler SiO_2 oder Gemische dieser und ähnlicher Stoffe mit 10 bis 80 Gewichtsteilen des aktiven Stoffes, 1 bis 5 Gewichtsteilen eines Dispergiermittels, wie z.B. die für diesen Zweck bekannten Ligninsulfonate

oder Alkylnaphthalinsulfonate, und vorzugsweise ausserdem mit 0,5 bis 5 Gewichtsteilen eines Netzmittels, wie Fettalkoholsulfate, Alkylarylsulfonate, Naphthalinsulfonat, Alkylpolyoxyäthylene oder Alkylarylpolyoxyäthylene, gemischt werden.

Zur Herstellung mischbarer Oele wird die aktive Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder feinverteilt, das vorzugsweise mit Wasser schlecht mischbar ist, und dieser Lösung wird ein Emulgator zugesetzt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Xylol, Toluol, aromatenreiche Erdöldestillate, z.B. Solvent naphtha, destilliertes Teeröl und Gemische dieser Flüssigkeiten. Als Emulgatoren können z.B. Alkylphenoxypolyglykoläther, Polyoxyäthylensorbitanester von Fettsäuren oder Polyoxyäthylensorbitolester von Fettsäuren verwendet werden. Die Konzentration der aktiven Verbindung in diesen mischbaren Oelen ist nicht an enge Grenzen gebunden und kann z.B. zwischen 2 und 50 Gew.% variieren. Anstelle eines mischbaren Oels kann als flüssige und hochkonzentrierte primäre Zusammensetzung auch eine Lösung des aktiven Stoffes in einer mit Wasser gut mischbaren Flüssigkeit, z.B. ein Glycol oder Glycoläther verwendet werden, wobei dieser Lösung ein Dispergiermittel und gegebenenfalls ein Netzmittel zugesetzt sind. Bei Verdünnung mit Wasser kurz vor oder während des Verspritzens wird dann eine wässrige Dispersion des aktiven Stoffes gebildet.

Ein Aerosolpräparat nach der Erfindung wird auf

übliche Weise dadurch erhalten, dass der aktive Stoff, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, in eine als Treibgas zu verwendende flüchtige Flüssigkeit, wie z.B. ein Gemisch von Chlor-Fluor-Derivaten von Methan und Aethan, ein Gemisch niedriger Kohlenwasserstoffe, Dimethyläther oder Gase wie CO_2 , N_2 oder N_2O , aufgenommen wird.

Räucherkerzen oder Räucherpulver, d.h. Präparate, die beim Brennen einen Pestizidrauch entwickeln können, werden dadurch erhalten, dass der aktive Stoff in ein brennbares Gemisch aufgenommen wird, das z.B. als Brennstoff einen Zucker oder ein Holz, vorzugsweise in gemahlener Form, einen Stoff zur Aufrechterhaltung der Verbrennung, wie z.B. Ammoniumnitrat oder Kalium-chlorat, und ausserdem einen Stoff zur Verzögerung der Verbrennung, z.B. Kaolin, Bentonit und/oder kolloidale Kieselsäure, enthalten kann.

Ausser den obengenannten Bestandteilen können die Mittel nach der Erfindung auch andere für Anwendung in derartigen Mitteln bekannte Stoffe enthalten.

Z.B. kann einen dispergierbaren Pulver oder einem zu granulierenden Gemisch ein Gleitmittel, wie Calcium- oder Magnesiumstearat, zugesetzt werden.

In die Präparate nach der Erfindung können ausserdem an sich bekannte Pestizidverbindungen aufgenommen werden, wie Nematizide, Insektizide und Fungizide. Dadurch wird der Wirkungsbereich des Präparats verbreitert und kann Synergismus auftreten. Ausserdem können

Vogelabschreckungsmittel hinzugefügt werden.

Zur Anwendung in einem derartigen Kombinationspräparat kommen die folgenden an sich bekannten Insektizid- und Fungizidverbindungen in Betracht:

- 5 Insektizide, insbesondere Larvizide, Ovizide und Nematizide, wie:
1. Dinitrophenole, z.B. 2-Methyl-4,6-dinitrophenol,
 2. Benzoylharnstoffderivate, z.B. N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-(4-chlorphenyl)-harnstoff;
- 10 Fungizide, wie
1. organische Zinnverbindungen, z.B. Triphenylzinnhydroxid und Triphenylzinnacetat,
 2. Alkylen-bisdithiocarbamate, z.B. Zinkäthylen-bisdithiocarbamat und Manganäthylenbisdithiocarbamat,
 - 15 3. 1-Acyl- oder 1-Carbamoyl-N-benzimidazol-(2)-carbamate und 1,2-Bis-(3-alkoxycarbonyl)-2-thiureido-benzol,
 4. Carboxanilide, wie 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide, mit Methyl substituiertes 5,6-Dihydro-4H-pyran-3-carboxanilid und mit Methyl substituiertes Furan-3-carboxanilid,
 - 20 und weiter 2,4-Dinitro-6-(2-oxyphenylcrotonat), 1- [Bis-(Dimethylamino)-phosphoryl] -3-phenyl-5-amino-1,2,4-triazol, N-Trichlormethylthiophthalimid, N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid, N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Dichlorfluormethylthio-N-phenyl-N,N'-dimethylsulfamid, Tetrachlorisophthalonitril, 2-(4'-Thzoly1)-benzimidazol, 5-Butyl-2-äthylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethylsulfamat,
 - 25

1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1(1,2,4-triazole-1-yl)-2-butanon, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol, 1-(Isopropylcarbamoyl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-hydantoin, N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-4-cyclohexen-1,2-carboximid, N-Trichlormethylmercaptor-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid und N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin.

Die für die Anwendung gewünschte Dosierung des Präparats nach der Erfindung hängt u.a. von der Präparatform, der Art der zu schützenden Kultur, der Art des Mikroorganismus, gegen den das Gewächs geschützt werden muß, der Anwendungsweise und bei Applikation auf dem Boden den Wetterbedingungen ab.

Im allgemeinen werden bei Applikation auf dem Boden günstige Ergebnisse erzielt, wenn der Boden mit einem Präparat nach der Erfindung in einer Dosierung von 2 bis 100 kg aktiven Stoffes pro Hektar behandelt wird.

Bei Anwendung auf dem Samen selbst wird eine Dosierung bevorzugt, die 100 bis 600 mg 2-Cyan-5-nitro-thiazol pro kg Samen entspricht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Hand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Die in diesen Beispielen verwendeten pulverförmigen Präparate werden dadurch erhalten, daß die zu prüfenden Verbindungen in einer Konzentration von 10 bis 25 % gründlich mit Kaolin, Talk oder Dolomit gemischt werden.

Beispiel 1.

Test auf Wirksamkeit gegen *Pythium* spp.; Bodenbehandlung.

Mit *Pythium* spp. infizierte Erde wird mit einem
 5 Präparat der zu prüfenden Verbindungen gemischt. Da
Pythium spp. sich im Boden auf Maiskörnern günstige ent-
 wickeln, werden der Erde Maiskörner zugegeben ("Trapping").
 Nach 4 Tagen bei 20°C werden die Maiskörner mit Lei-
 tungswasser abgespült und auf einem künstlichen Nähr-
 10 boden ausgelegt, der aus 2 % Bacto Agar in Wasser
 besteht. Nach einer 24stündigen Inkubationszeit bei 23°C
 wird geprüft, ob und wenn ja in welchem Masse sich der
 Schimmel entwickelt hat. In der nachstehenden Tabelle
 ist diese Entwicklung zahlenmässig dargestellt. *Pythium*
 15 spp. hat sich normal, d.h. günstig auf Maiskörnern ent-
 wickelt, die in unbehandelter Erde gespeichert sind;
 diese normale Entwicklung ist willkürlich mit 100 ange-
 geben (Kontrolle).

Verbindung	Dosierung in mg/l Erde	Entwicklung von <i>Pythium</i> spp.
20 2-Cyan-5-nitro-thiazol	30	0
	10	20
2-Carbonamid-5-nitro-thiazol (bekannt)	30	7
	10	86
Kontrolle	-	100

Beispiel 2.

25 Test auf Wirksamkeit gegen *Rhizoctonia solani*; Boden-
 behandlung.

Mit *Rhizoctonia solani* infizierte Erde wird mit

einem Präparat der zu prüfenden Verbindungen gemischt, wonach Flachsstengel ("Trapping material") der Erde zugegeben werden. Nach 4 Tagen bei 20°C werden die Flachsstengel mit Wasser abgespült und auf einem Nährboden nach Beispiel 1 ausgelegt. Auf gleiche Weise wie im Beispiel 1 wird nach einer Inkubationszeit festgestellt, wie sich der Schimmel entwickelt hat. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben, wobei wieder eine normale, d.h. günstige Entwicklung mit 100 angedeutet ist.

Verbindung	Dosierung in mg/l Erde	Entwicklung von Rhiz. solani
2-Cyan-5-nitro-thiazol	30	0
	10	0
	3	9
2-Carbonamid-5-nitro-thiazol (bekannt)	30	16
	10	68
Kontrolle	-	100

15 Beispiel 3.

Test auf Wirksamkeit gegen Pythium spp.; Samenbehandlung.

Rübensamen wird mit einem Präparat der zu prüfenden Verbindungen behandelt und dann in Töpfen mit schwer mit Pythium spp. infizierter Erde ausgesät. Nach 3 Wochen in einem Treibhaus bei 18 bis 25°C und einem relativen Feuchtigkeitsgehalt von 70 bis 100 % wird das Aufgehen gesunder Keimpflanzen bestimmt. Das Resultat ist nachstehend angegeben.

Verbindung	Dosierung in g/kg Samen	Prozentsatz Aufgang gesunder Keimpfl.
2-Cyan-5-nitro-thiazol	1,2	88
	0,6	64
	0,3	23
2-Carbonamid-5-nitro-thiazol (bekannt)	1,2	21
	0,6	22
	0,3	9
Kontrolle	-	14

5 Beispiel 4.

Test auf Aktivität gegen *Fusarium nivale*; Samenbehandlung.

Weizensamen, der stark mit *Fusarium nivale* infiziert ist, wird mit einem Präparat von 2-Cyan-5-nitro-thiazol behandelt und dann im Feld ausgesät. Nach dem Aufgehen wird die Anzahl Keimpflanzen pro Feld bestimmt. Das Aufgehen unbehandelten Weizensamens dient als Kontrolle und wird willkürlich gleich 100 gesetzt.

Dosierung in mg pro kg Samen	mittlere Anzahl Keimpflanzen
600	135
450	137
300	121
150	120
0 (Kontrolle)	100

20 Beispiel 5.

Test auf Wirksamkeit gegen *Pyrenophora gramineae*; Samenbehandlung.

Gerstensamen, der stark mit *Pyrenophora gramineae*

infiziert ist, wird mit einem Präparat von 2-Cyan-5-nitro-thiazol behandelt und dann im Feld ausgesät. In der Blütezeit wird an Hand von Blatt- und Aehrensymptomen die Anzahl kranker Pflanzen bestimmt.

5	Dosierung in mg pro kg Samen	Prozentsatz kranker Pflanzen pro Feld
	600	0,5
	450	0,2
	300	0,2
	150	0,0
10	0 (Kontrolle)	23,2

Beispiel 6.

Test auf Wirksamkeit gegen *Ustilago avenae*; Samenbehandlung.

Hafersamen, der stark mit *Ustilago avenae* infiziert ist, wird mit einem Präparat von 2-Cyan-5-nitro-thiazol behandelt und dann im Feld ausgesät. Nach der Aehrenbildung wird die Anzahl kranker Pflanzen an Hand von Aehrensymptomen bestimmt.

15	Dosierung in mg pro kg Samen	Prozentsatz kranker Pflanzen pro Feld
	600	0,0
20	450	0,0
	300	0,0
	150	0,0
	0 (Kontrolle)	12,4

Beispiel 7.

25 Test auf Wirksamkeit gegen *Tilletia caries*; Samenbehandlung.

Weizensamen, der stark mit *Tilletia caries* infiziert ist, wird mit einem Präparat von 2-Cyan-5-nitrothiazol behandelt und dann im Feld ausgesät. Wenn das Gewächs reif geworden ist, wird die Anzahl kranker Aehren pro Feldchen bestimmt.

5

Dosierung in mg pro kg Samen	Prozentsatz kranker Aehren pro Feld
600	0,0
300	2,0
150	2,0
0 (Kontrolle)	11,0

10

Beispiel 8.

Test auf Wirksamkeit gegen *Phoma Betae*; Samenbehandlung.

Rübensamen, der stark mit *Phoma Betae* infiziert ist, wird mit einem Präparat von 2-Cyan-5-nitrothiazol behandelt und dann im Feld ausgesät. Nach Aufgang wird die Anzahl aufgegangener und gesunder Pflanzen pro Feldchen bestimmt. Wie im Beispiel 4 ist das Aufgehen unbehandelten Rübensamens (Kontrolle) willkürlich gleich 100 gesetzt.

15

20

Dosierung in mg pro kg Samen	Anzahl gesunder Pflanzen
1200	123
600	110
300	117
0 (Kontrolle)	100

Erfindungsanspruch

1. Präparat zur Behandlung von Erde oder Samen gegen phytophage Mikroorganismen, gekennzeichnet dadurch, daß das Präparat neben einem flüssigen oder festen inerten Trägermaterial 2-Cyan-5-nitro-thiazol enthält.
2. Verfahren zur Herstellung eines Präparats nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man in das Präparat neben einem flüssigen oder festen inerten Trägermaterial 2-Cyan-5-nitro-thiazol aufnimmt, wobei erwünschtenfalls andere Pestizidverbindungen, Kunstdüngemittel und/oder Hilfsstoffe, wie Dispergiermittel, Netzmittel, Emulgatoren und Stabilisatoren, zugesetzt werden.
3. Verfahren zur Verhütung von Infektionen mit phytophagen Mikroorganismen im Acker- und Gartenbau, gekennzeichnet dadurch, daß die zum Aussäen oder Auspflanzen bestimmte Erde mit einem Präparat nach Punkt 1 in einer Dosierung von 2 bis 100 kg wirksamen Stoffes pro Hektar behandelt wird.
4. Verfahren zur Verhütung von Infektionen mit phytophagen Mikroorganismen im Acker- und Gartenbau, gekennzeichnet dadurch, daß der Samen vor dem Aussäen mit einem Präparat nach Punkt 1 in einer Dosierung von 100 bis 600 mg wirksamen Stoffes pro kg Samen behandelt wird.