

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 278 053 A1

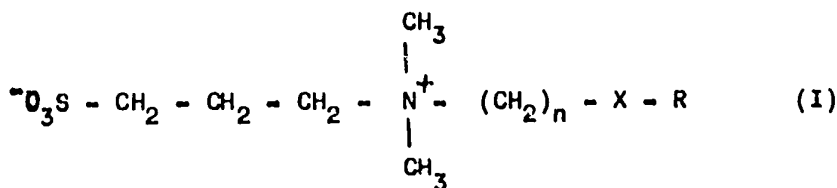
5(51) A 01 N 33/08
A 01 N 37/18

PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

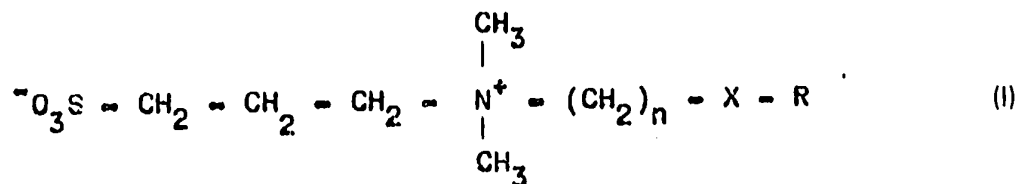
(21)	WP A 01 N / 282 459 4	(22)	05.11.85	(44)	25.04.90
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Ballschuh, Detlef, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ohme, Roland, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rusche, Jochen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seibt, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Banasiak, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kluge, Eberhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Lyr, Horst, Prof. Dr. sc. Dipl.-Biol.; Strumpf, Marlis, Dipl.-Agr.-Ing., DD				
(54)	Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen				

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen, die im Pflanzen- und Vorratsschutz gegen phytopathogene Bakterien und Pilze angewendet werden können. Die Aufgabe, neue Mittel mit günstigen Eigenschaften bezüglich Wirksamkeit, Pflanzenverträglichkeit und Rückstandsbelastung zu entwickeln, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Wirkstoffe N-3-Sulfopropyl-N, N-dimethyl-ammonium-betaine der allgemeinen Formel I verwendet werden. Die Bedeutung von X, R und n ist der Beschreibung zu entnehmen. Formel I



Erfindungsanspruch:

1. Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe mindestens ein N-3 Sulfopropyl-N,N-dimethyl-ammonium-betain der allgemeinen Formel I,



in der

X eine CO-NH- oder NH-CO-Gruppierung,

R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und

n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, enthalten.

2. Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoff N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain enthalten.
3. Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoff N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecanoylamidoethyl-ammonium-betain enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen, die gegen schädigende Mikroorganismen im Pflanzen- und Vorratsschutz angewendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und Bakterien eine Vielzahl von quaternären Ammoniumverbindungen einzusetzen (vg. DD-PS 63218, 126593, 134037, 134474, 140403). Die Wirksamkeit dieser bisher bekannten Mittel ist bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer ausreichend und bei normalen Anwendungskonzentrationen treten phytotoxische Schäden auf.

Bekannt ist ferner, daß die im praktischen Einsatz befindlichen Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen, wie z. B. Fungizide aus der Gruppe der Oxathiin-Derivate (Carboxin, Oxycarboxin), der Benzimidazole (Benomyl) oder der Morpholin-Derivate (Tridemorph, Trimorphamid), eine in vielen Fällen unerwünscht hohe Selektivität gegenüber Mikroorganismen zeigen, die zum verstärkten Auftreten anderer phytopathogener Krankheitserreger führen kann. Außerdem ist durch die Anwendung derartiger Mittel bei einigen Phytopathogenen eine Resistenzausbildung vorhanden, wodurch die Bekämpfung stark erschwert wird.

Bekannt ist weiterhin, daß die Anwendung solcher Mittel, die als Wirkstoffe Metallsalze von Dithiocarbaminsäurederivaten (z. B. Zineb), Organozinnverbindungen oder Kupfersalze enthalten, mit einer Reihe von Nachteilen verbunden ist, wobei vor allem relativ hohe Aufwandmengen und eine starke Rückstandsbelastung zu nennen sind.

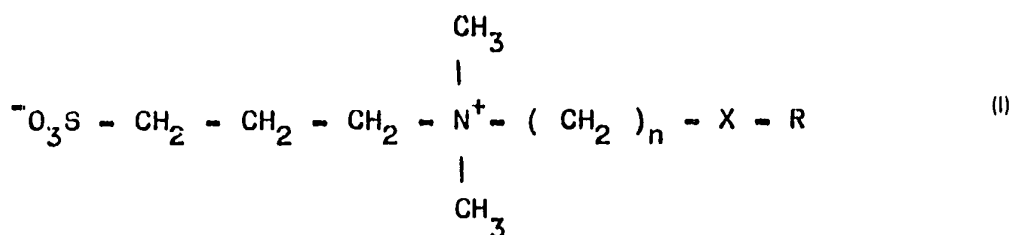
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen mit hohen Gebrauchswerteigenschaften bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen zu entwickeln, die sich durch eine gute Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei guter Pflanzenverträglichkeit sowie geringe Rückstandsbelastung auszeichnen und auf Basis großtechnischer Ausgangsprodukte nach einfachen Syntheseverfahren herstellbar sind.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenpathogenen vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe mindestens ein N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-ammonium-betain der allgemeinen Formel I enthalten,



in der

X eine CO-NH- oder NH-CO-Gruppierung,

R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und

n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-ammonium-betaine der allgemeinen Formel I eine sehr gute mikrobizide Wirkung und ein sehr günstiges Wirkungsspektrum aufweisen und sich insbesondere zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und Bakterien an Kulturpflanzen und pflanzlichen Vorratsgütern eignen. Die Mittel sind nicht phytotoxisch, da ihre mikrobizide Wirksamkeit in pflanzenverträglichen Konzentrationen ausreichend ist.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Mittel zur Bekämpfung von Phytopathogenen enthalten als Wirkstoffe N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain oder N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecanoylamidoethyl-ammonium-betain.

Mit den erfindungsgemäßen Mitteln können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Blüten, Früchten, Samen, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) auftretende Bakterien und Pilze bekämpft werden. Die Ammonium-betaine der allgemeinen Formel I eignen sich ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor bakteriellen und pilzlichen Infektionen. Des weiteren können sie gegen im Boden auftretende phytopathogene Mikroorganismen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel sind zur Bekämpfung wirtschaftlich bedauerlicher phytopathogener Pilze, wie beispielsweise Erysiphe-, Botrytis-, Phytophthora-, Pythium-, Fusarium-, Mucor-, Alternaria-Arten u. a. geeignet. Die Wirkstoffe sind mit ihrem breiten mikrobiziden Wirkungsspektrum auch bakterizid wirksam, wodurch phytopathogene Bakterien in ihrer Entwicklung gehemmt oder abgetötet werden.

Ein weiterer erwähnenswerter Vorteil der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegt in ihren günstigen toxikologischen Eigenschaften. Es ist keine Belastung des Menschen und der Umwelt zu erwarten, da die Verbindungen leicht abbaubar sind.

Des weiteren ermöglicht die Wasserlöslichkeit der Wirkstoffe einfache Anwendungsformen der Mittel. Die erfindungsgemäßen Mittel werden gut von Pflanzen oder Pflanzenteilen aufgenommen und besitzen zum Teil eine systematische Wirkung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-ammonium-betaine der allgemeinen Formel I kann in einfacher Weise nach an sich bekannten Methoden erfolgen. So kann man beispielsweise zu den erfindungsgemäßen Wirkstoffen gelangen, indem tertiäre Amine der Formel II,



bei denen X, R und n gemäß der Formel I definiert sind, mit Alkylhalogeniden umgesetzt und die so erhaltenen quaternären Salze durch homogenkatalytisch initiierte Hydrosulfit-Addition (DD-PS 154443; DD-PS 225990; DD-PS 225991) in die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I überführt werden. Ebenso ist es möglich, durch andere Herstellungsverfahren zu den unter der Formel I angegebenen erfindungsgemäßen Wirkstoffen zu gelangen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in flüssige, pastöse oder feste Zubereitungen eingearbeitet werden. Die Konfektionierung kann durch Vermischen oder Vermahlen von Wirkstoffen der allgemeinen Formel I mit üblichen Zusatzmitteln, wie geeigneten Trägerstoffen, Dispersions- und Lösungsmitteln, oberflächenaktiven Substanzen, Komplexbildnern, Schauminhibitoren oder Feststoffen erfolgen. So können in bekannter Weise Formulierungen wie Lösungen, Spritzpulver, Pasten, Emulsionen, Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Mikrokapseln u. a. hergestellt werden. Die Formulierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95% Massegehalt der Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 5 und 95%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen verwendet werden. Die Applikation erfolgt in bekannter Weise, beispielsweise durch Gießen, Sprühen, Spritzen oder Streuen. Die Aufwandmengen sind vom spezifischen Anwendungszweck abhängig und liegen im allgemeinen zwischen 0,2 und 2 kg Wirkstoff pro Hektar. Zur Behandlung von pflanzlichen Erntegütern betragen die benötigten Wirkstoffmengen im allgemeinen 0,1 bis 100 g pro kg Erntegut.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern und die Wirksamkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe belegen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Suspensionswachstumstest bei Bakterien

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf Bakterien einwirken. Das Wachstum der Bakterien wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System photometrisch bestimmt.

Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Bakteriensuspension gefüllt, die nach 15 Stunden Vorkultivierungszeit in Glucose-Nährbouillon bei 22°C herangewachsen ist und auf den Extinktionswert von 0,13 eingestellt wird. Danach werden die in 70%igem Ethanol gelösten Wirkstoffe hinzugefügt (Ethanol-Endkonzentration 0,7 Vol.-%). Nach 5 Stunden erfolgt die Messung des Bakterienwachstums im MAYER-Nährmedium mittels eines Photometers.

Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Bakterientrockensubstanzwerte ermittelt. Die Auswertung erfolgt durch Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für die jeweiligen Wirkstoffe im Verhältnis zur Kontrolle ohne Wirkstoff (Tabelle A).

Tabelle A: Wachstumshemmung von Bakterien (*Pectobacterium carotovorum*)

Wirkstoffkonzentration: 100 µg/ml	
	Wachstumshemmung in %
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain	46
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-amidoethyl-ammonium-betain	37

Beispiel 2

Suspensionswachstumstest bei Hefepilzen

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf Hefepilze einwirken. Das Wachstum der Hefepilze wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System photometrisch bestimmt.

Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge der Hefepilz-Suspension gefüllt, die nach 15 Stunden Vorkultivierungszeit in MILLER-Medium (3% Glucose) herangewachsen ist und auf einen Extinktionswert von 0,35 eingestellt wird. Danach werden die in 70%igem Ethanol gelösten Wirkstoffe hinzugefügt (Ethanol-Endkonzentration 0,7 Vol.-%). Nach 5 Stunden erfolgt die Wachstumsmessung im Photometer. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Hefetrockensubstanzwerte ermittelt. Die Auswertung erfolgt durch Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für die jeweiligen Wirkstoffe im Verhältnis zu der Kontrolle ohne Wirkstoff (Tabelle B).

Tabelle B: Wachstumshemmung von Hefepilzen (*Candida utilis*)

Wirkstoffkonzentration: 100 µg/ml	
	Wachstumshemmung in %
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-Tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain	70
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecanoyl-amidoethyl-ammonium-betain	97

Beispiel 3

Agar-Plattentest mit Pilzarten unterschiedlicher taxonomischer Stellung

Die fungizide Wirksamkeit der Wirkstoffe gegenüber verschiedenen Testpilzen wird in herkömmlicher Weise als Hemmung des Radialwachstums der Pilze auf Malzagar-Nährmedium (2% Malz) in Petrischalen bei einer Inkubationstemperatur von 25°C bestimmt.

Die in 70%igem Ethanol gelösten Wirkstoffe werden dem flüssigen Agar in der gewünschten Wirkstoffkonzentration so zugemischt, daß der Ethanolgehalt 0,7 Vol.-% nicht übersteigt. Nach Erkalten des Agar-Wirkstoff-Gemisches wird mit einem Myzelstück von 1 cm Durchmesser beimpft.

Die Wachstumsmessungen werden vorgenommen, wenn die Kontrollen ohne Wirkstoffzusatz zu 70 bis 90% des Schalendurchmessers durchgewachsen sind.

Die Auswertung erfolgt durch Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für die jeweiligen Wirkstoffe gegenüber den Kontrollen ohne Wirkstoffzusatz (Tabelle C).

Tabelle C: Wachstumshemmung von Pilzen im Agar-Plattentest

Wirkstoffkonzentration: 100 µg/ml						
Wachstumshemmung in %						
Wirkstoff	Phytophthora cactorum	Pythium ultimum	Botrytis cinerea	Fusarium oxysporum	Alternaria solani	Mucor mucedo
1	97	74	78	47	44	53
2	100	100	8	44	32	87
Benomyl (bekannt)	79	29	100	100	20	33
Oxycarboxin (bekannt)	87	78	35	8	12	17

1 = N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain
 2 = N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecanoylamidoethyl-ammonium-betain

Beispiel 4

Test gegen *Phytophthora infestans* (Tomate)

Junge Tomatenpflanzen (Sorte "Tamina") im 3-Blattstadium werden mit einer Spritzflüssigkeit, die aus 0,1 Gewichtsteilen Wirkstoff, 4,9 Gewichtsteilen Aceton und 95 Gewichtsteilen Wasser unter Zusatz von 0,02 Gewichtsteilen Alkylarylpolglykolether und weiteres Verdünnen mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration hergestellt wird, bis zur Tropfnässe besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Tomatenpflanzen mit einer wässrigen Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* inokuliert. Die Pflanzen werden in eine Feuchtekammer mit einer Luftfeuchtigkeit von 95 bis 100% und einer Temperatur von 18 bis 20°C gebracht. Nach 5 Tagen wird der Befall der Tomatenpflanze bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf Prozent Befall umgerechnet. Daraus ergibt sich der Wirkungsgrad WG nach

$$WG \text{ (in \%)} = 100 - \left[\frac{\text{Befall (Variante)}}{\text{Befall (Kontrolle)}} \times 100 \right]$$

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle D hervor.

Tabelle D: Wirkung gegen *Phytophthora infestans* (Tomate)

	Wirkstoffkonzentration [µg/ml]	Wirkungsgrad in %
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain	200	75
	100	70
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecanoylamidoethyl-ammonium-betain	100	67
	200	61
Zineb (bekannt)	100	57

Beispiel 5

Test gegen *Erysiphe graminis* (Gersten-Blattstücken)

4cm lange Blattstücken von Sommergerste (Sorte "Astacus") werden mit einer Konidiensuspension des Pilzes 2 Stunden in Wasser bei 20°C unter Zugabe der Wirkstoffe geschüttelt und anschließend wird 7 Tage in feuchten Kammern unter Belichtung inkubiert. Zur Beurteilung der Wirkung dient die Reduktion der Zahl der Pusteln gegenüber den Kontrollen ohne Mittelzusatz. Die Auswertung wird durch Ermittlung der ED₅₀-Werte vorgenommen (Tabelle E).

Tabelle E: Infektionshemmung von *Erysiphe graminis* auf Gersten-Blattstücken

	ED ₅₀ -Wert [µg/ml]
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecyl-aminocarbonylmethyl-ammonium-betain	0,06
N-3-Sulfopropyl-N,N-dimethyl-N-tetradecanoylamidoethyl-ammonium-betain	0,2
Trimorphamid (bekannt)	0,5