

PATENTSCHRIFT 150 685

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 685 (44) 16.09.81 Int. Cl.³ 3(51) A 01 N 43/58
(21) WP A 01 N / 220 582 (22) 21.04.80

-
- 71) siehe (72)
- 72) Lengies, Manfred, Dipl.-Chem.; Schellenberg, Gudrun, Dr. Dipl.-Biol.; Zanke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Lyr, Horst, Prof. Dr.; Burth, Ulrich, Dr. Dipl.-Landwirt; Müller, Rainer, Dipl.-Biol., DD
- 73) siehe (72)
- 74) AdL der DDR, Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow, 1532 Kleinmachnow, Stahnsdorfer Damm 81
-

4) Fungizide Mittel

7) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel. Neben lichen Streck- und oberflächenaktiven Stoffen enthalten die findungsgemäßen Mittel als Aktivsubstanz 6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäurederivate der lgemeinen Formel I, in welcher R¹ bis R⁶ die in der schreibung angegebene Bedeutung haben. Die Mittel sind zur kämpfung pilzlicher Schaderreger in der Landwirtschaft und Gartenbau anwendbar. Ihre Wirksamkeit ist gegenüber Mehltauarten onders gut.



220582 -1-

Beschreibung der Erfindung

Titel der Erfindung

Fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mittel, die Dioxo-hexahydropyridazinyl-essigsäurederivate als Wirkstoffe enthalten sowie ihre Anwendung in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß der Wachstumsregulator 3,6-Dioxo-4-hydroxy-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäure eine Hemmung von Trachomykosen bei Baumwoll- und Tomatenpflanzen, hervorgerufen durch den Pilz Verticillium, bewirkt. (H. BUCHENAUER, D.C. ERWIN, Phytopathology 66 (1976)). Die Wirkung dieser Verbindung ist jedoch besonders bei niedrigen Aufwandkonzentrationen nicht befriedigend.

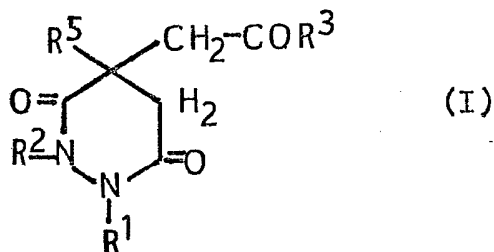
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue Pflanzenschutzmittel mit fungizider Wirkung zu entwickeln, die bei geringer Phytotoxizität eine starke Schädigung pilzlicher Parasiten bewirken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Mittel mit einem Gehalt an stärker fungizid wirksamen Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-essigsäurederivaten bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabenstellung dadurch realisiert, daß Mittel mit guter fungizider Wirkung gefunden wurden, die neben flüssigen oder festen inerten Trägermaterialien als Aktivstoffe 3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäurederivate der allgemeinen Formel I enthalten



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl,

R^3 für Hydroxy, Amid oder OR^4 ,

R^4 für niedrig Alkyl oder Metall,

R^5 für Wasserstoff oder OR^6 und

R^6 für Wasserstoff oder einen Acylrest einer organischen Säure steht,

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäurederivate der Formel I weisen überraschenderweise bessere fungizide Eigenschaften auf, als die aus dem Stand der Technik bekannte 3,6-Dioxo-4-hydroxy-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäure (Pydanon).

Außerdem zeichnen sie sich durch eine gute Pflanzenverträglichkeit aus. Die erfindungsgemäßen Mittel stellen somit eine Be-

reicherung des Standes der Technik dar.

3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäure und einige ihrer Derivate sind in der Literatur beschrieben. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (K. KNOEVENAGEL, R. HIMMELREICH, DT 1542989), indem man stöchiometrische Mengen substituierter oder unsubstituierter Hydrazine mit Zitronensäure oder entsprechenden Derivaten mehrere Stunden am Rückfluß kocht.

Ester, Amide und Salze erhält man durch Umsetzung von stöchiometrischen Mengen der Alkohole, Amine oder Metallhydroxide mit N-substituierten bzw. unsubstituierten 3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäuren. Als Salze kommen physiologisch gut verträgliche Metalle wie z.B. Na, Ca, Mg in Betracht.

Als Beispiele für Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Mittel werden die Verbindungen in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1: 3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäurederivate der allgemeinen Formel I

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fp. [°C]
1	CH ₃	H	OH	-	H	-	amorph
2	CH ₃	H	OH	-	OR ⁶	H	58
3	CH ₃	H	OH	-	OR ⁶	CO-C ₂ H ₅	60
4	CH ₃	H	OH	-	OR ⁶	CO-CH = CH-C ₆ H ₅	118
5	CH ₃	H	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	CO-CH = CH-C ₆ H ₅	132
6	C ₂ H ₅	H	OH	-	H	-	amorph
7	C ₂ H ₅	H	OH	-	OR ⁶	H	104
8	C ₂ H ₅	H	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	H	129
9	C ₂ H ₅	H	OR ⁴	C ₂ H ₅	OR ⁶	H	128
10	C ₃ H ₇	H	OH	-	H	-	amorph
11	C ₃ H ₇	H	OH	-	OR ⁶	H	124
12	C ₃ H ₇	H	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	H	142
13	C ₃ H ₇	H	OR ⁴	C ₂ H ₅	OR ⁶	H	142
14	t-C ₄ H ₉	H	OH	-	OR ⁶	H	136
15	t-C ₄ H ₉	H	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	H	158
16	CH ₂ -C ₆ H ₅	H	OH	-	OR ⁶	H	78
17	CH ₂ -C ₆ H ₅	H	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	H	110

Verb.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fp. [°C]
18	C ₆ H ₅	H	OH	-	OR ⁶	H	260
19	C ₆ H ₅	H	OR ⁴	C ₂ H ₅	OR ⁶	H	260
20	CH ₃	H	OR ⁴	Na	OR ⁶	H	—
21	CH ₃	CH ₃	OH	-	OR ⁶	H	61
22	CH ₃	CH ₃	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	H	135
23	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OH	-	OR ⁶	H	260
24	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OR ⁴	CH ₃	OR ⁶	H	260
25	H	H	OR ⁴	C ₂ H ₅	OR ⁶	H	128
26	H	H	OR ⁴	Na	OR ⁶	H	—
27	H	H	OH	-	OR ⁶	CO-CH ₃	amorph
28	H	H	OR ⁴	N(C ₂ H ₅) ₂	OR ⁶	H	69
29	H	H	OR ⁴	N-X-C ₆ H ₅	OR ⁶	H	78
30	H	H	OR ⁴	N-X-N-X	OR ⁶	H	135
31	CH ₃	H	OR ⁴	N(C ₆ H ₅) ₂	OR ⁶	H	73
32	CH ₃	H	OR ⁴	N-Y-N-Y	OR ⁶	H	101-108

X = 3,6-Dioxo-hexahydro-4-hydroxy-pyridazinyl-4-essigsäure

Y = 1-Methyl-3,6-dioxo-hexahydro-4-hydroxy-pyridazinyl-4-essigsäure

Fungizide werden eingesetzt zur Bekämpfung von Phycomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten und Fungi imperfecti.

Die erfindungsgemäß als Wirkstoffe zu verwendenden Verbindungen zeigen eine starke antifungale Aktivität zum Beispiel gegen Gerstenmehltau-Arten. Bei Blattapplikation wird überraschenderweise ein weitaus besserer kurativer als protektiver Effekt erzielt. Eine Bodenbehandlung mit den neuen Mitteln ist ebenfalls möglich. Die Differenz zwischen Phytotoxizität und Fungitoxizität ist sehr groß, so daß bei einem Einsatz in der erforderlichen Konzentration keine Schädigung der Kulturpflanzen erfolgt. Aus diesem Grund sind sie zur Bekämpfung von Pilzbefall geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-essigsäurederivate können in Abhängigkeit vom spezifischen Anwendungszweck in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionskonzentrate, Spritzpulver, Stäubemittel, Pasten, Granulate, Mikrokapseln, Aerosolsprays usw.. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken der Wirkstoffe mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln (vgl. Agricultural Chemicals, März 1960, Seite 35-38). Als Formulierungshilfsstoffe kommen im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie mittlere Alkohole (Butanol, Pentanol), Paraffine, Dimethylsulfoxid, Ehtylenglycol und Wasser; Trägerstoffe, wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Bimsgries, Talkum, Kreide) und synthetische Emulgiermittel, wie nichtionogene anionische und kationische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Alle Zubereitungen der Wirkstoffe können außer den bereits genannten Streckmitteln noch besondere Zusätze enthalten, wie Mittel zur Verbesserung der Haftfestigkeit auf Pflanzen, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel usw.. Infolge der geringen chemischen Reaktivität der Mittel ist eine Kombination mit anderen systemischen und nichtsystemischen Pflanzenschutzmitteln sowie mit Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse möglich und sinnvoll.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,5 und 95 % Massegehalt Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 5 und 90 %. Die Wirkstoffe können in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertigen Brühen angewendet werden. Die Applikation geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Sprühen, Spritzen, Stäuben, Gießen oder im Kaltnebelverfahren. Die angegebenen Beispiele dienen der Erläuterung der fungiziden Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel.

AusführungsbeispieleBeispiel AGerstenmehltau - Test (Erysiphe graminis)-protektiv

Wirkstoff:	2	Massetteile	
Lösungsmittel/Emulgator	7 "		DMSO
	1 "		Paraffinöl
	0,5 "		Alkylphenylpolyglycol- ether

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels/Emulgators und verdünnt das Konzentrat mit Wasser.

Zur Behandlung und Infektion mit Mehltau wird Sommergerste einer empfindlichen Sorte in Kulturröhrchen auf Quarzsand angezogen. Nach 10 Tagen werden die Primärblätter auf eine geeignete Länge beschnitten und prophylaktisch behandelt.

Zur Blattbehandlung werden die Pflanzen mit den Mitteln tropfnaß besprüht, zur Wurzelbehandlung mit 5 ml des Mittels pro Röhrchen gegossen. Die Mehltauinfektion erfolgt am 12. Tag.

Zur Ermittlung der prozentualen Hemmung des Mehltauwachstums wird am 6. Tag nach der Infektion der Mehltaubefall durch auszählen der Pusteln der behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt. Die erhaltenden Boniturwerte werden in % Hemmung, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle, ausgedrückt.

Tabelle II:

Wirkstoff (Nr. d. Verb.)	% Hemmung bei 100 µg/ml	
	Blattapplikation	Wurzelapplikation
3,5-Dioxo-hexahydro-4-hydroxy-pyridazinyl-4-essigsäure (bekannt)	44	72
1	42	100
2	68	100
30	50	100
31	67	100
32	40	88

Beispiel B

Gerstenmehltau - Test (*Erysiphe graminis*) kurativ

Die Verarbeitung der Wirkstoffe und die Anzucht der Sommergerste erfolgt, wie in Beispiel A beschrieben. Die Mehltauinfektion erfolgt am 12. Tag. 2 Tage nach der Infektion werden die Pflanzen mit den Mitteln kurativ behandelt. Die Behandlung erfolgt wie bei Beispiel A beschrieben.

Zur Ermittlung der prozentualen Hemmung des Mehltauwachstums werden am 6. Tag nach der Infektion mit Mehltausporen die Zahl der Pusteln der behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf % Hemmung umgerechnet.

Tabelle III

Wirkstoff (Nr. d. Verb.)	% Hemmung bei 100 µg/ml	
	Blattapplikation	Wurzelapplikation
Pydanon (bekannt)	50	95
1	80	100
2	91	100
4	69	100
5	69	100
7	44	100
11	62	100
16	50	100
28	78	100
30	82	100
31	60	100
32	89	100

Beispiel CApfelmehltau - Test (Podosphaera leucotricha) protektiv

Die Formulierung der Wirkstoffe erfolgt, wie unter Beispiel A beschrieben. Zur Behandlung und Infektion mit Apfelmehltau werden Apfelpfanzununterlagen einer empfindlichen Sorte in Töpfen bis zu einem Stadium von 6 bis 10 Blättern pro Trieb angezogen. Zur Blattapplikation werden die Pflanzen mit den hergestellten Mittelbrühen tropfnaß gesprüht, zur Wurzelapplikation mit 50 ml Mittelbrühe pro Topf gegossen. Die künstliche Infektion mit Apfelmehltau erfolgt 24 Stunden nach der Behandlung. Zur Ermittlung und Bestimmung der prozentualen Hemmung des Mehltauwachstums wird 7 Tage nach der Infektion der Mehltaubefall der behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf % Hemmung umgerechnet.

Tabelle IV

Wirkstoff (Nr. d. Verb.)	% Hemmung bei 500 µg/ml	
	Blattapplikation	Wurzelapplikation
Pydanon (bekannt)	100	86
11	100	71
16	100	86
25	100	86
28	71	49

Beispiel D

Apfelmehltau - Test (*Podosphaera leucotricha*) kurativ

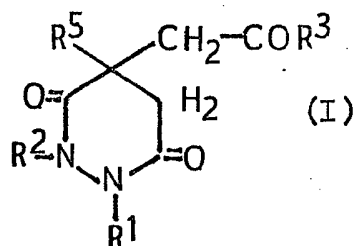
Die Formulierung der Wirkstoffe und die Anzucht der Apfelpflanzen erfolgt, wie unter Beispiel A und C beschrieben. Die Blattapplikation erfolgt 72 Stunden nach der künstlichen Mehltauinfektion durch Tropfnaßspritzung, die Wurzelapplikation durch Gießen mit 50 ml der Mittelbrühe pro Topf. Zur Ermittlung der prozentualen Hemmung des Mehltauwachstums werden am 7. Tag nach der Infektion die Mehltaubefälle der behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf Prozent Hemmung umgerechnet.

Tabelle V

Wirkstoff (Nr. d. Verb.)	% Hemmung bei 500 µg/ml	
	Blattapplikation	Wurzelapplikation
Pydanon (bekannt)	93	86
11	100	71
16	100	71
25	78	78
28	100	93

Erfindungsanspruch

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoffe mindestens ein 3,6-Dioxo-hexahydro-pyridazinyl-4-essigsäurederivat der allgemeinen Formel I,



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl,

R^3 für Hydroxy, Amid oder OR^4 ,

R^4 für niedriges Alkyl oder Metall

R^5 für Wasserstoff oder OR^6 und

R^6 für Wasserstoff oder einen Acylrest einer organischen Säure steht,

neben üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen enthalten.

2. Verwendung von Mitteln nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Bekämpfung von Pilzen einsetzt oder auf deren Lebensraum einwirken läßt.
3. Verwendung von Mitteln nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Fungizide im Pflanzenschutz zur Anwendung kommen.