



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 601 A1**

4(51) A 01 N 33/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPA 01 N / 325 272 7

(22) 27.01.89

(44) 13.06.90

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Luthardt, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rüstig, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Röthling, Tilo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Beger, Jörg, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Lange, Norbert, Dipl.-Agr.-Ing.; Wolter, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Glied, Bärbel, DD

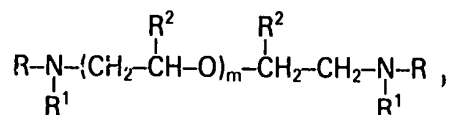
(54) **Biozide Mittel mit breitem Wirkungsspektrum**

(55) biozide Mittel; breites Wirkungsspektrum; Hilfs- und Trägerstoffe; Oligoetherdiamine; Unkrautbekämpfung; Gerste; Weizen; Roggen; Mais; Reis; Hirse; Nachauflaufverfahren; Pilzkrankheiten; Kraut- und Knollenfäule

(57) Die Erfindung betrifft neue biozide Mittel mit einem breitem Wirkungsspektrum. Sie sind zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten und Unkräutern im Kulturpflanzenanbau geeignet. Als Wirkstoffe enthalten sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen Oligoetherdiamine. Die neuen Wirkstoffe können zur Bekämpfung von Unkräutern in Kulturen von Gerste, Weizen, Roggen, Mais, Reis und Hirse im Nachauflaufverfahren und von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen, insbesondere der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel, eingesetzt werden.

Patentanspruch:

Biozide Mittel mit breitem Wirkungsspektrum zur selektiven Bekämpfung von dikotylen Unkräutern im Nachlaufverfahren und zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten in Kulturpflanzenbeständen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R = Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl

R¹ = Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl

R² = Wasserstoff, Methyl

m = die Zahlen 2–4 bedeuten, sowie deren Salze mit anorganischen und organischen Säuren, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft biozide Mittel zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten und zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Durch Pilzbefall werden eine Vielzahl von Krankheiten an Kulturpflanzen hervorgerufen, die die Qualität des Erntegutes beeinträchtigen. Ein besonders volkswirtschaftlich bedeutendes Problem stellt die Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel (*Phytophthora infestans*) dar.

In der Patenliteratur werden eine Vielzahl von fungizid wirksamen Verbindungen beschrieben. Zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel werden metallorganische Verbindungen der Ethylen-bis-dithiocarbaminsäure, z. B. Maneb (US-PS 2504404, US-PS 2710822) und Zineb (US-PS 2457674) verwendet.

Ein Nachteil dieser Verbindungen besteht darin, daß sie bei den für eine gute fungizide Wirkung notwendigen Aufwandmengen auf Kulturpflanzen phytotoxisch wirken. Die größte Bedeutung zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel besitzen Wirkstoffe der 2,6-disubstituierten Anilinderivate, z. B. Metalaxyl (DE-OS 2212268, US-PS 4141989, BE-PS 1445387). Metalaxyl weist zwar eine gute Wirkung gegen *Phytophthora infestans* auf, die Synthese des Wirkstoffes ist jedoch sehr aufwendig.

Ertragsverluste und Qualitätsminderungen des Erntegutes werden auch durch starken Unkrautwuchs im Kulturpflanzenanbau verursacht. Zur Verhinderung eines starken Unkrautwachses werden eine Vielzahl von herbiziden Wirkstoffen in landwirtschaftlichen Kulturen eingesetzt. Aus der GB-PS 425295 und GB-PS 573477 bzw. GB-PS 822199 ist bekannt, daß Dinitro-o-kresol (DNOC) und 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure (Dichlorprop) zur selektiven Bekämpfung dikotyler Unkräuter in Kulturen von Getreide und Mais angewendet werden. Von Nachteil ist, daß schwer bekämpfbare dikotyle Unkräuter, z. B. Klettenlabkraut, Echte Kamille, Stengelumfassende Taubnessel und Weißer Gänsefuß von diesen Wirkstoffen nicht ausreichend bekämpft werden. Die Anwendung von Dinitro-o-kresol ist außerdem durch Giftigkeit für Mensch und Tier sowie Gelbfärbung mit Hautaffinität eingeschränkt.

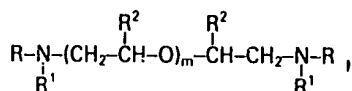
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, biozide Mittel mit einem breiten Wirkungsspektrum für die Anwendung in landwirtschaftlichen Kulturen zu finden, die zur Bekämpfung von Pilzen als auch Unkräutern eingesetzt werden können. Durch diese neuen bioziden Mittel sollen Qualitätsverbesserungen des Erntegutes bzw. Ernteerleichterungen erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, aus der Stoffklasse der Oligoetherdiamine Wirkstoffe zu finden, die vielfältige biozide Eigenschaften besitzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen bioziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R = Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl

R¹ = Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl

R² = Wasserstoff, Methyl

m = die Zahlen 2–4 bedeuten, sowie deren Salze mit anorganischen und organischen Säuren, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine überraschend gute fungizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung phytopathogener Schadpilze angewendet werden.

In den zur Bekämpfung von Pilzkrankungen notwendigen Konzentrationen werden die Kulturpflanzen nicht geschädigt.

Mit den erfindungsgemäßen neuen Wirkstoffen können pilzparasitäre Blatterkrankungen, die beispielsweise vom Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel und der Braunfäule der Tomaten, *Phytophthora infestans*, hervorgerufen werden, wirksam bekämpft werden. Im Vergleich zu bekannten fungiziden Wirkstoffen, z. B. Maneb und Metalaxyl, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen *Phytophthora infestans* eine gleich gute bzw. bessere Wirkung auf und können wesentlich einfacher synthetisiert werden als Wirkstoffe vom Metalaxyltyp.

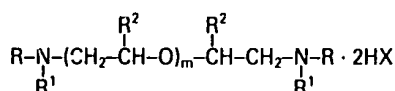
Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben weiterhin den Vorteil, daß sie außerdem zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide und Mais verwendet werden können.

Insbesondere zeigen sie im Unterschied zu den Handelspräparaten DNOC und Dichlorprop eine sehr gute herbizide Wirkung gegen schwerbekämpfbare Unkräuter, wie Klettenlabkraut, Echte Kamille, Stengelumfassende Taubnessel und Weißen Gänsefuß.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen neuen Wirkstoffe erfolgt zweckmäßigerweise in den für Fungizide bzw. Herbizide üblichen Zubereitungs- bzw. Ausbringungsformen, wie Emulsionen, Lösungen, Suspensionen, die unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen bzw. Verdünnungsmitteln, zumeist unter Beigabe oberflächenaktiver Stoffe und anderer Formulierungshilfsmittel bereitet und zur Anwendung mit Wasser verdünnt werden können. Die Anwendungsformen haben in jedem Fall eine feine Verteilung der Wirkstoffe zu gewährleisten. Die Herstellung der Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Misch- oder Mahlverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch Reaktion von α,ω -Dihalogenoalogen(oxyethylen) mit Aminen hergestellt. Folgende Verbindungen der allgemeinen Formel werden synthetisiert und sind in der Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel



Wirkstoff Nr.	R	R ¹	R ²	m	HX	KP (°C)	(Pa/mmHg)	n _D 20	Fp (°C)
1	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	H	H	2	-	124-5	(1,3/0,01)	1,4472	
2	CH ₃ (CH ₂) ₅ -	H	H	2	-	169-72	(40/0,3)	1,4514	
3	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	H	2	-	185-7	(5,3/0,04)	1,4545	
4	CH ₃ (CH ₂) ₉ -	H	H	2	-				23
5	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	H	H	2	-				38-9
6	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ -	H	H	2	-				38-40
7	CH ₃ (CH ₂) ₆₋₁₀ -	H	H	2	-	190-225	(1,3/0,01)		
8	CH ₃ (CH ₂) ₉₋₁₄ -	H	H	2	-				33-34
9	CH ₃ (CH ₂) _{15/17} -	H	H	2	-				55-58
10	cycl. C ₆ H ₁₁ -	H	H	2	-	160-3	(1,3/0,01)	1,4829	
11	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	2	-	197-8	(5,3/0,04)	1,5425	
12	CH ₃ (CH ₂) ₅ -	H	H	3	-	188-91	(16/0,12)	1,5431	
13	CH ₃ (CH ₂) ₆₋₁₀ -	H	H	3	-	258-64	(13/0,1)		
14	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	H	3	-	220-1	(13/0,01)	1,4553	
15	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	H	4	-	228-30	(1,1/0,005)	1,4570	
16	CH ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	H	2	-	168-78	(13/0,1)	1,4589	
17	CH ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	2	-	188-90	(1,3/0,01)	1,4532	
18	CH ₃ -CH ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	2	-	194-6	(1,3/0,01)	1,4549	
19	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	H	2	-	139	(1,3/0,01)	1,4529	
20	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	2	-	218-22	(1,3/0,01)	1,4551	
21	CH ₃ -	CP ₃ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	H	2	-	214	(2,6/0,02)	1,4548	
22	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	H	2	-	203-4	(1,3/0,01)	1,4524	
23	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	HO(CH ₂) ₂ -	H	2	-	226-30	(5,3/0,04)	1,4677	
24	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	CH ₃ O(CH ₂) ₂ -	H	2	-	214-7	(5,3/0,04)	1,4562	

Wirkstoff Nr.	R	R ¹	R ²	m	HX	KP (°C)	(Pa/mmHg)	n _D 20	Fp (°C)
25	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	H	4	-	206-8	(10,7/0,08)	1,4535	
26	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	H	2	HCl				244
27	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	H	2	4-HO-C ₆ H ₅ COOH				136-7
28	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	H	2	3,4,5-HO-C ₆ H ₃ COOH				123-4
29	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	H	H	2	HO-CH ₂ -COOH				173-4
30	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	H	H	2	4-HO-C ₆ H ₅ -COOH				142-3
31	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	H	CH ₃	2	-	192	(1,3/0,01)	1,4518	

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben. Die Wirkstoffe 1-31 haben die in der Tabelle 1 angegebene Bedeutung. Folgende bekannten fungiziden und herbiziden Wirkstoffe werden als Vergleichssubstanzen herangezogen:

32 = Maneb 80 (Mangan-ethylen-1,2-bisdithiocarbamat)

33 = Metalaxyl (N-(1-Carbomethoxyethyl)-N-(methoxyacetyl)-2,6-dimethylanilin)

34 = DNOC (Dinitro-o-kresol)

35 = Dichlorprop

Zum Nachweis der herbiziden Wirkung und der Kulturpflanzenverträglichkeit wurden Versuche sowohl im Gewächshaus als auch im Freiland durchgeführt.

Nachstehend aufgeführte Kulturpflanzen und Unkräuter wurden zur Bewertung des Bekämpfungserfolges und der Verträglichkeit herangezogen und durch die angegebenen Buchstaben gekennzeichnet:

Tabelle 2: Testpflanzen

A	Gerste	Hordeum vulgare
B	Weizen	Triticum aestivum
C	Roggen	Secale cereale
D	Mais	Zea mays
E	Reis	Oryza sativa
F	Kolbenhirse	Setaria italica
G	Klettenlabkraut	Galium aparine
H	Echte Kamille	Matricaria chamomilla
I	Saatwucherblume	Chrysanthemum segetum
J	Ackersenf	Sinapis arvensis
K	Vogelmiere	Stellaria media
L	Stengelumfassende Taubnessel	Lamium amplexicaule
M	Weißer Gänsefuß	Chenopodium album
N	Ackerhellerkraut	Thlaspi arvense
O	Hederich	Raphanus raphanistrum
P	Klatschmohn	Papaver rhoeas
Q	Hirtentäschel	Capsella bursa-pastoris

Die Bewertung des Bekämpfungserfolges und der Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegenüber Unkräutern und Kulturpflanzen wurde nach den Boniturnoten 1-9 vorgenommen:

Boniturnote	Schädigung in %
1	95-100
2	85-94
3	70-84
4	55-69
5	45-54
6	30-44
7	15-29
8	5-14
9	0-4

Zum Nachweis der fungiziden Wirkung und der Phytotoxizität erfolgte die Applikation der erfindungsgemäßen fungiziden Wirkstoffe unter Gewächshausbedingungen.

Zur Bewertung wurden folgende Boniturschemen herangezogen:

a) Bekämpfung der Schadpilze (Phytophthora infestans)

1 = starker Befall, vergleichbar mit unbeh. Kontrolle

2 = mittlerer Befall

3 = geringer Befall

4 = kein Befall, Blatt gesund

b) Ermittlung der Phytotoxizität

1 = Blatt stark geschädigt

2 = mittlere Schädigung des Blattes

3 = geringe Schädigung des Blattes

4 = Blatt gesund

Beispiel 1:

Herbizide Wirkung im Nachlaufverfahren in Gewächshausversuchen

Unter Gewächshausbedingungen wurden im Nachlaufverfahren in Wasser suspendierte Formulierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe auf Pflanzen, die sich im Keimblatt- bis Dreiblattstadium befanden, appliziert.

Die Aufwandmengen betrugen 1,0 bis 7,0 kg/ha Aktivsubstanz als 20%iges Emulsionskonzentrat in 600 l Wasser pro Hektar. Die Endauswertung erfolgte am 21. Tag nach der Applikation durch Bonitierung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3:

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Nachaufaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	Aufwandmenge kg/ha	Kulturpflanzen				Unkräuter					
		A	B	E	F	G	H	I	J	K	L
Kontrolle	—	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
3	1	9	9	9	9	4	6	5	4	6	5
	2	9	9	9	9	1	3	3	2	3	2
	4	9	9	9	8	1	3	2	1	1	1
4	2	9	9	9	9	8	8	7	8	7	7
	3	9	9	9	9	6	7	6	6	5	4
	4	9	9	9	9	4	5	4	3	3	3
	7	9	9	8	8	3	3	3	1	1	1
17	2	9	9	9	9	6	8	7	6	6	6
	3	9	9	9	9	5	7	7	4	5	4
	4	9	9	9	9	3	5	4	3	3	3
	7	9	9	8	8	2	4	3	1	1	1
35	1	9	9	9	9	7	5	5	3	4	6
	2	9	9	9	9	5	3	2	1	1	4
	3	9	9	9	9	4	2	1	1	1	3

Die aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen werden von den Kulturpflanzen, wie Gerste, Weizen, Reis und Hirse, sehr gut toleriert. Gegen dikotyle Unkräuter wirken die erfindungsgemäßen Verbindungen 4 und 17 bei 4 bis 7 kg/ha. Die erfindungsgemäße Verbindung 3 bekämpft dikotyle Unkräuter bereits ab 2 kg/ha ausreichend, wobei die Wirkung gegen das schwer bekämpfbare Klettenlabkraut besonders hervorzuheben ist.

Beispiel 2:

Herbizide Wirkung im Nachlaufverfahren in Freilandversuchen

Auf Ackerflächen wurden Kulturen von Gerste, Weizen, Roggen und Mais im Nachlaufverfahren behandelt. Die Getreidearten Gerste, Weizen und Roggen befanden sich zum Zeitpunkt der Applikation im Zweiblattstadium bis zum Stadium der Bestockung. Mais hatte eine Wuchshöhe bis 15 cm erreicht.

Die Mehrzahl der Unkräuter hatten 2 bis 6 Laubblätter entwickelt. Die Aufwandmengen betrugen 2,0 bis 4 kg AS/ha als 50%iges Spritzpulver in 600 l Wasser pro Hektar. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt aufgeführt.

Tabelle 4:

Herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindung 1 gegen die angegebenen Unkräuter in Getreidekulturen und Mais im Nachlaufverfahren

Wirkstoff- Nr.	Aufwandmenge kg/ha	Kulturpflanzen				Unkräuter									
		A	B	C	D	G	H	J	K	L	M	N	O	P	Q
3	2,00	9	9	9	9	2	3	2	3	2	2	1	2	3	1
	3,00	9	9	9	9	1	3	1	2	1	2	1	1	2	1
	4,00	9	9	9	9	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
34 (bekannt)	2,00	9	9	9	9	4	5	1	3	5	7	2	2	1	1
	3,00	9	9	9	9	2	3	1	1	3	5	1	1	1	1
35 (bekannt)	1,5	9	9	9	—	5	8	3	3	7	3	2	1	3	2
	2,0	9	9	9	—	2	5	1	2	6	1	1	1	2	1

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindung 3 gegenüber den bekannten Verbindungen 34 und 35 liegt darin, daß auch schwer bekämpfbare Unkrautarten wie Klettenlabkraut, Echte Kamille, Stengelumfassende Taubnessel und Weißer Gänsefuß sehr gut bekämpft werden. Außerdem ist die erfindungsgemäße Verbindung in Weizen, Gerste, Roggen und Mais selektiv.

Beispiel 3:

Fungizide Wirkung im In-vivo-Test gegen *Phytophthora infestans*

Im In-vivo-Test an Tomatenpflanzen konnte eine sehr gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen den Pilz *Phytophthora infestans* nachgewiesen werden.

Tomatenpflanzen wurden mit einer Spritzbrühe behandelt, die 0,1 bzw. 0,01 % Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindung enthielt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurde mit dem Testpilz infiziert. Die Inkubation der Pflanzen erfolgte bei 20°C und 96–100% relativer Luftfeuchte in einer speziellen Kammer.

Der Blattbefall durch den Schadpilz wurde fünf Tage nach der Infektion ausgewertet und in Boniturnoten erfaßt.

Die Phytotoxizität der Testsubstanz wurde ebenfalls bonitiert. Die Ergebnisse aus dem Test sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Als Boniturnote wird jeweils der Mittelwert aus drei Wiederholungen angegeben. Die Phytotoxizität ist in Klammern bei der jeweiligen Boniturnote mit vermerkt. Als Standardpräparate wurden die bekannten Wirkstoffe 32 (Maneb 80) und 33 (Metalaxyl) eingesetzt.

Tabelle 5:

Hemmung des Wachstums von *Phytophthora infestans* durch die erfindungsgemäßen Mittel

Wirkstoff Nr.	Boniturnoten bei 0,1 % AS in der Spritzbrühe	0,01 % AS
3	4,0 (3,0)	3,7 (4,0)
4	4,0 (4,0)	2,3 (4,0)
7	4,0 (4,0)	3,0 (4,0)
11	4,0 (4,0)	1,0 (4,0)
12	3,3 (4,0)	2,3 (4,0)
14	4,0 (4,0)	2,0 (4,0)
15	3,7 (4,0)	2,3 (4,0)
17	4,0 (4,0)	2,3 (4,0)
18	3,7 (4,0)	2,7 (4,0)
19	3,0 (4,0)	2,3 (4,0)
20	3,0 (4,0)	3,3 (4,0)
23	3,7 (4,0)	2,3 (4,0)
24	4,0 (4,0)	1,3 (4,0)
27	4,0 (4,0)	2,7 (4,0)
28	4,0 (4,0)	2,3 (4,0)
32 (bekannt)	4,0 (4,0)	1,3 (4,0)
33 (bekannt)	4,0 (4,0)	3,3 (4,0)