



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 166 A1

4(51) A 01 N 43/64 A 01 N 33/18
 A 01 N 31/00 A 01 N 43/76
 A 01 N 43/52 A 01 N 43/08
 A 01 N 47/18
 A 01 N 37/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 300 566 6	(22)	09.03.87	(44)	13.07.88
(71)	VEB Berlin-Chemie, Glienicker Weg 125, Berlin, 1199, DD				
(72)	Brazda, Georg, Dr. agr.; Keilert, Manfred, Dr. rer. nat.; Neeb, Lothar; Lischke, Ingeborg, Dr. rer. nat.; Krebs, Günter, Dipl.-Chem.; Rattba, Hubert, Dr. agr., DD				
(54)	Pflanzenschutzmittel				

(55) Pflanzenschutzmittel, 1.3.5-Tris[2-hydroxyäthyl]-hexahydro[1.3.5]triazin, Fungizid, Erntegut, Pflanzgut, Saatgut, Formelierung, Bakterizid, Fungizid-Bakterizid-Kombination

(57) Die Erfindung betrifft Mittel gegen pilzliche Erkrankungen, die an pflanzlichen Kulturen, an Ernte-, Pflanz- und Saatgut auftreten. Die erfindungsgemäße Substanz 1.3.5-Tris[2-hydroxyäthyl]-hexahydro[1.3.5]triazin, ist leicht und billig herzustellen und ergänzt die Palette bekannter Fungizide in vorteilhafter Weise, da sie als stark hydrophiler Stoff die physikalischen Parameter fertiger Formulierungen von PSM positiv beeinflusst und die Wirkung bekannter Fungizide und/oder Bakterizide synergistisch verstärkt. Kombinationen der erfindungsgemäßen Substanz mit Carbendazim, Furazolidon und/oder Chloramphenicol weisen besonders hohe Wirksamkeit auf und werden mit Vorteil zur Behandlung von Pflanzenkartoffeln eingesetzt.

Patentansprüche:

1. Pflanzenschutzmittel zur Verwendung gegen pilzliche Pflanzenerkrankungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als Wirkstoff 1.3.5-Tris[2-hydroxyäthyl]-hexahydro[1.3.5]-triazin (Formel I) und gegebenenfalls einen oder mehrere bekannte(n) fungizide(n) und/oder bakterizide(n) Wirkstoff(e) in einer Gesamtmenge von 1 bis 99 Gew.-% und übliche inerte feste oder flüssige Träger- und/oder Verdünnungsmittel und übliche Hilfsstoffe, wie Netz-, Dispergierungs-, Haft-, Schaumbekämpfungsmittel und Antifrostmittel, enthält, wobei das Mengenverhältnis zwischen Wirkstoff gemäß Formel I und einem oder mehreren weiteren fungiziden und/oder bakteriziden Wirkstoff(en) — weitere Wirkstoffe in ihrer Gesamtmenge gerechnet — 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 1:9 bis 9:1 beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß in flüssigen Formulierungen der Wirkstoff der allgemeinen Formel I ohne übliche Netz- und/oder Dispergiermittel eingesetzt werden kann.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der pH-Wert des Mittels durch Zusatz organischer oder anorganischer Säuren bzw. Basen in der fertigen Formulierung eingestellt wird.
4. Mittel nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die fertige Formulierung einen pH-Wert zwischen 10 und 3 aufweist.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als weiteren fungiziden Wirkstoff Carbendazim enthält.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es weitere Wirkstoffe wie Carbendazim, Furazolidon und/oder Chloramphenicol enthält und zur Behandlung von Pflanzkartoffeln eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mittel zum Schutz pflanzlicher Kulturen gegen pilzliche Erkrankungen. Weiterhin betrifft die Erfindung den Schutz des pflanzlichen Ernte- und Saatgutes gegen diese Erkrankungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die in den letzten 30 Jahren erzielten Ertragssteigerungen bei landwirtschaftlichen Kulturen sind bemerkenswert: Die Weltlandwirtschaft hat 1980 doppelt so viel produziert wie 1950. Diese Steigerung wurde vor allem dort erreicht, wo modernste Produktionsmittel eingesetzt wurden. Bei Einsatz hochwertigen Saat- und Pflanzenguts und verbesserter Düngung, wurden auch verstärkt Pflanzenschutzmittel angewendet, um das vorhandene Ertragspotential realisieren zu können. Trotz einer breiten Palette hochwertiger Pflanzenschutzmittel besteht weiterhin ein Bedarf an neuen Wirkstoffen, um z. B. Resistenzerscheinungen bei den Erregern verhindern bzw. überwinden zu können. Gerade bei den Fungiziden wird häufig schon eine „Rotation“ der angewendeten Mittel verlangt, um keine Resistenzprobleme aufkommen zu lassen.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen demgemäß neue fungizide Mittel bereitgestellt werden, die allein oder in Kombination mit anderen PSM im Vorratsschutz oder zur Behandlung landwirtschaftlicher Kulturen eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das 1.3.5-Tris[2-hydroxyäthyl]-hexahydro[1.3.5]-triazin (Formel I) fand etwa ab 1970 breite industrielle Anwendung als technisches Bakterizid; es ist z. B. gut wirksam, um den bakteriell bedingten Zusammenbruch von Schneid-Kühlölen in der metallverarbeitenden Industrie zu verhindern (Develop. Ind. Microbiol. **1970** H. 12, S. 341. Chem. Abstr. **76** [1972] 42295z). Während aber auch über längere Zeiträume der Bakterienwuchs in solchen Schneidölen effektiv kontrolliert werden kann, zeigte sich, daß die Verbindung gegen Fungi gar keine Wirkung hatte. Von mehreren getesteten Fungiziden war darüber hinaus nur das 1-Hydroxy-pyridinthion-(2) überhaupt mit dem Triazinderivat zum Schutze von Schneidölen kombinierbar (Biodeterior. Mat. Proc., 2. Int. Biodeterior. Sympos. 1971 S. 286, Appl. Sci. Publ. Ltd., Borking, England; Chem. Abstracts **79** [1973] 1224u). Es war darum sehr überraschend, herauszufinden, daß obiges Tris-hydroxyäthyl-hexahydrotriazin gegen eine breite Palette pilzlicher Schaderreger an Pflanzen in geeigneter Konzentration gut wirksam ist. Nachstehende Fungi zeigten sich in den Tests als besonders empfindlich, ohne daß mit dieser Aufstellung eine Einengung der Wirksamkeit der Verbindung vorgenommen werden soll:

Alternaria
Fusarium
Rhizoctonia
Phytophthora infestans an Kartoffeln

1.3.5-Tris[2-hydroxyäthyl]-hexahydro[1.3.5]-triazin ist leicht aus Formaldehyd und Äthanolamin drucklos in wäßrigem Medium herstellbar; es ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die niedrigen Herstellungskosten machen die Verbindung als Formulierungshilfsstoff gut geeignet: Partikel unlöslicher PSM werden hydrophiler und emulgierbare Dispersionen so stabilisiert. In solchen Mischungen verstärkt das Triazinderivat gemäß Formel I synergistisch die Wirkung bekannter Fungizide und/oder Bakterizide.

Die Wirksamkeit der Verbindung gemäß Formel I ist nicht an einen bestimmten pH-Bereich gebunden, so daß — falls es erwünscht ist — bei der Formulierung der fertigen Mittel niedrige pH-Werte vermieden werden können, bei denen eine teilweise Rückspaltung zu Formaldehyd auftreten kann.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel können neben dem 1.3.5-Tris[2-hydroxyäthyl]-hexahydro[1.3.5]-triazin gegebenenfalls einen oder mehrere bekannte(n) fungizide(n) und/oder bakterizide(n) Wirkstoff(e) sowie übliche inerte feste oder flüssige Träger- und/oder Verdünnungsmittel und übliche Hilfsstoffe wie Netz-, Dispergierungs-, Haft-, Schaumbekämpfungsmittel und Antifrostmittel, enthalten, wobei das Mengenverhältnis zwischen dem Wirkstoff gemäß Formel I und einem oder mehreren weiteren fungiziden und/oder bakteriziden Wirkstoff(en) — weitere Wirkstoffe in ihrer Gesamtmenge gerechnet — 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 1:9 bis 9:1, beträgt.

Als übliche, inerte, feste oder flüssige Träger- und/oder Verdünnungsmittel können Tonerde, Kaolin, Betonit, disperse Kieselsäure, Calciumcarbonat, Gips, usw. beziehungsweise Mineralöle, pflanzliche Öle, Wasser, höhere Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Polyole, insbesondere Äthylenglykol, höhere Ester oder auch Carbonsäuren usw. eingesetzt werden. Als Netzmittel können anionaktive Verbindungen wie Seifen, acylierte und kondensierte Aminocarbonsäuren, Fettsäuresulfate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, hochmolekulare Aralkylsulfonate, Sulfonate von Estern, Äthern und Amiden, Phosphate und Phosphonate oder nicht-ionogene Verbindungen wie Polyhydroxyde, hochmolekulare Alkylendioxyde, äthoxylierte Alkylamide, Polyglykoläthersulfate oder kationaktive Verbindungen wie Aminderivate, Aminoxyde oder Oniumverbindungen oder amphotere Verbindungen wie Proteinderivate oder Sulfobetaine verwendet werden. Dispergiermittel sind Salze von Ligninsulfonaten, wasserlösliche Polymere oder Schutzkolloide verschiedener Herkunft. Als Haftmittel können wasserlösliche Polymere wie Polyvinylpyrrolidon, modifizierte Stärke oder carboxymethylierte Zellulose eingesetzt werden. Als Schaumbekämpfungsmittel können Emulsionen von pflanzlichen, tierischen oder Mineralölen verwendet werden. Schließlich kann den erfindungsgemäßen Mitteln ein Frostschutzmittel wie z. B. ein Polyol — insbesondere Äthylenglykol — zugesetzt werden, wobei hier ebenso wie bei den oben aufgeführten Träger- oder Hilfsstoffen die Auswahlmöglichkeiten nicht auf die obige Aufzählung beschränkt sein sollen.

Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1:

Wirkung gegen *Fusarium* und *Rhizoctonia*

Bierwürze — Agar wurde mit geometrisch abgestuften Konzentrationen der erfindungsgemäßen Substanz bzw. der Vergleichsfungizide versetzt. Danach wurden die Agarplatten im Zentrum mit einem Myzelstück von *Fusarium* sp. bzw. *Rhizoctonia solani* beimpft und anschließend bei Zimmertemperatur bebrütet. Nach 4 bis 5 d wurde der Durchmesser der Wachstumszone des Pilzes ermittelt.

Wirkung gegen *Fusarium* sp.:

Wirkstoff	Durchmesser der Wachstumszone in mm bei einer Konzentration von ... ppm				
	128	32	8	2	0,5
Hexahydrotriazin gemäß Formel I	0	0,2	0,4	1,1	1,2
Triforin	0,2	0,8	1,5	1,8	2,3
Captan	0	1,2	2,5	2,6	2,6
Manoceb	1,4	2,3	2,5	2,6	2,5
Kontrolle	2,5				

Wirkung gegen *Rhizoctonia solani*:

Wirkstoff	Durchmesser der Wachstumszone in mm bei einer Konzentration von ... ppm				
	256	64	16	4	1
Hexahydrotriazin gemäß Formel I	0	1,2	4,8	6,1	7,0
Triforin	0	1,4	4,5	6,8	7,2
Captan	0	5,2	7,1	7,0	6,8
Kontrolle	7,0				

Beispiel 2:

Wirkung gegen *Alternaria*

Auf Objektträger wurden jeweils 3 Tropfen einer wäßrigen Suspension einer 25%igen Formulierung der erfindungsgemäßen Substanz bzw. der Vergleichsfungizide in geometrisch abgestuften Konzentrationen pipettiert, der vorher Sporen von *Alternaria* sp. in einer Dichte von etwa 150 000/ml beigemischt worden waren. Die Objektträger wurden für einen Tag in einer feuchten Kammer (Petrischale) bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Danach wurden unter dem Mikroskop die gekeimten und nicht gekeimten Sporen ausgezählt und der Prozentsatz der gekeimten Sporen ermittelt.

% gekörnte Sporen relativ zur Kontrolle
bei einer Wirkstoffkonzentration von ... ppm

Mittel	1 600	800	400	200	100
Hexahydrotriazin	0	0	0	0	92
Kupferoxidchlorid	0	0	94	100	100

Beispiel 3:

Synergistische Wirkung des Triazinderivats gemäß Formel I

Im Knollenhälftentest wurden Kartoffeln der Sorte Adretta eingesetzt. Bei diesem Labortest wurden sofort nach dem Schneiden die Knollenhälften mit der vorgegebenen Aufwandmenge an bakteriziden/fungiziden Wirkstoffen durch Sprühen behandelt und im unmittelbaren Anschluß daran erfolgt die Inokulation mit dem betreffenden Erreger durch einen Stempel in einer knollenmittig angelegten Beschädigungsstelle. Die Inkubation erfolgte in feuchten Kammern über eine Dauer von 7 Tagen. Bei der Auswertung wurde die Oberflächenausdehnung der betreffenden Fäule in mm von der Inokulationsstelle gemessen, in ähnlicher Weise erfolgte die Bestimmung der Innenfäule durch Schneiden der Knollenhälften durch die Inokulationsstelle.

Varianten:	Aufwandmenge/ t Kartoffeln	WG gegen Erwinia	WG gegen Fusarium
Spritzpulver a mit 60 % Carbendazim u. 20 % Furazolidon	100 g	93 %	100 %
Spritzpulver b mit 60 % Carbendazim u. 5 % Furazolidon	100 g	76 %	100 %
Emulgierbare Dispersion c mit 20 % Carbendazim u. 10 % Furazolidon	160 g	94 %	84 %
Emulgierbare Dispersion d mit 24 % Carbendazim u. 8 % Furazolidon u. 20 % Hexahydrotriazin gemäß Formel I	75 g	100 %	96 %
20%ige Lösung des Hexahydrotriazins gemäß Formel I	200 g	52 %	64 %

Beispiel 4:

Wirkung des Triazinderivats gemäß Formel I gegen Phytophthora

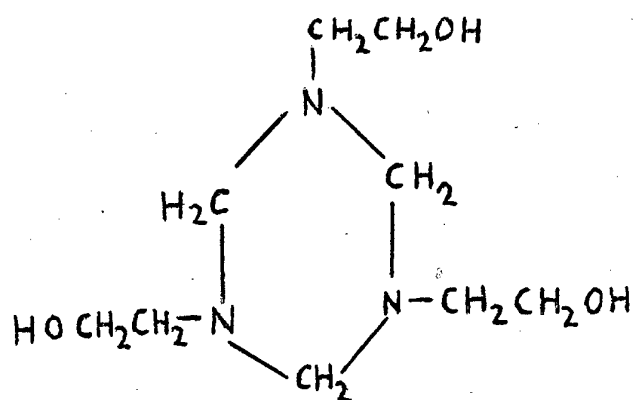
Analog wie in Beispiel 3 beschrieben wird im Knollenhälftentest die Wirkung des erfindungsgemäßen Mittels gegen Phytophthora infestans getestet:

Variante	Aufwandsmenge g/t	Phytophthora inf. Befall rel.	WG
Kontrolle	—	100	0
Zineb 90 WP	320	24	76
Emulgierbare Dispersion e	250	62	38
20%ige Lösung des Hexahydrotriazins nach Formel I	200	22	78

Emulgierbare Dispersion e: 26 % TMTD, 5 % Carbendazim und 4 % Furazolidon
in 40 % Wasser und 20 % Ethylenglykol.

Lösung des Hexahydrotriazins: 20 % Hexahydrotriazin nach I in 20 % Wasser und 50 % Ethylenglykol.

258166



Formel I