

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 787

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 146 787 (44) 04.03.81 3 (51) A 01 N 37/32
(21) WP A 01 N / 216 922 (22) 15.11.79

-
- (71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD
- (72) Augustin, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Graßhoff, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Hölzel, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Dr. Dipl.-Landw.; Naumann, Kurt, Dr. Dipl.-Chem.; Röthling, Tilo, Dr. Dipl.-Chem.; Stobel, Ute, Dr. Dipl.-Biol.; Weidner, Karl-Friedrich, Dipl.-Landw., DD
- (73) siehe (72)
- (74) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patentabteilung, 4400 Bitterfeld
-

(54) Biozide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft biozide Mittel mit bakterizider, fungizider und algizider Wirkung, insbesondere zur Konservierung von Nährlösungen in Treibhauskulturen. Als Aktivsubstanz enthalten sie Verbindungen der allgemeinen Formel, in der X = Halogen, vorzugsweise Chlor, eine Alkylgruppe (C₁ bis C₂), eine Nitrogruppe oder H bedeutet und wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sein können, und n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

- Formel -

21 6922 -1-

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 14. 11. 1979

2038

Biozide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäßen bioziden Mittel können beispielsweise zur Konservierung von Nährlösungen in Treibhauskulturen angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß einige Succinimide als Antifäulnismittel und als Algizide eingesetzt werden können. Diese Substanzen haben den Nachteil, daß sie in der Anwendung gewisse Wirkungslücken zeigen und in der chemischen Synthese aufwendig sind. So werden beispielsweise vor allem Monochlor- und Dichlor-succinimide zur Bekämpfung von Algen an Fischernetzen und Schiffsrümpfen eingesetzt (DE-OS 2 455 392; GB-PS 1 462 140). Der Nachteil der Verbindungen besteht in ihrer begrenzten Anwendbarkeit und in ihrer aufwendigen Synthese. Die zur Bekämpfung von Mischinfektionen eingesetzten Kombinationen mit Antibiotika, zum Beispiel Chloramphenicol, haben den Nachteil des Auftretens unangenehmer Resistenzerscheinungen.

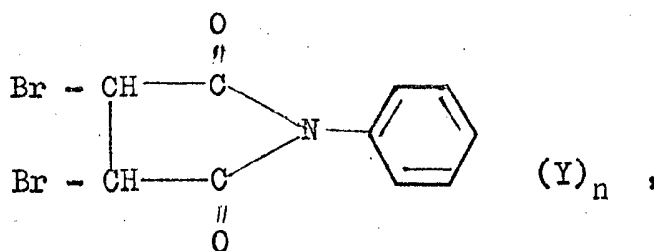
15 NOV 1979 * 828968

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue, gleichzeitig bakterizid, fungizid und algizid wirkende Mittel zu entwickeln, die einfach herstellbar sind und zu einer geringeren Belastung der Umwelt führen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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



in der

Y = Halogen, vorzugsweise Chlor, eine Alkylgruppe (C₁ bis C₂), eine Nitrogruppe oder H bedeutet und wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sein können, und

n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, enthalten.

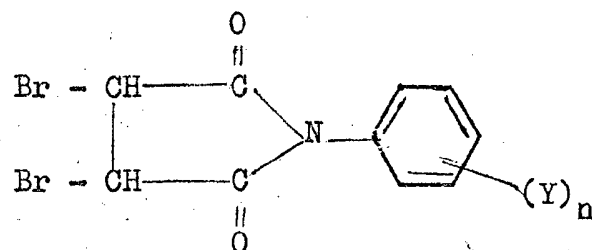
Die Herstellung der Wirkstoffe erfolgt durch Umsatz von α, α' -Dibrombernsteinsäureanhydrid mit einem kernsubstituierten Anilin zur Succinamidsäure als Zwischenstufe. Diese Reaktion wird bei Temperaturen von 0 bis 50 °C unter Rühren in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

Der Umsatz der Succinamidsäure zum Succinimid wird anschließend durch Zusatz eines dehydratisierenden Agens wie Phosphor-pentoxid oder Thionylchlorid im gleichen Lösungsmittel bei

Temperaturen zwischen 20 und 50 °C durchgeführt. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel liegt insbesondere in ihrer komplexen bakteriziden, fungiziden und algiziden Wirksamkeit und in ihrer geringen Toxizität. So zeigt die in Tabelle I unter Nr. 4 angeführte Verbindung beispielsweise eine LD_{50} (Maus) von 372 mg/kg Körpergewicht. Durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in Nährlösungen bei Treibhaus- und Hydrokulturen werden Haltbarkeit und Verwendbarkeit dieser Nährlösungen wesentlich verlängert, ohne daß die entsprechenden Pflanzen durch Fäulnisprozesse, Pilze oder lästige Algen beeinträchtigt werden.

Die Präparate werden zweckmäßigerweise unter Zusatz von Hilfsstoffen wie Netz-, Haft-, Dispergier- und Lösemittel als wäßrige Suspensionen oder Emulsionen ausgebracht. Die in Tabelle I angegebenen Verbindungen sind kristalline Substanzen.

Tabelle I: Wirkstoffe der allgemeinen Formel



Nr.	(Y) _n	F [°C]
1	4 - CH ₃	159 - 160
2	3 - CH ₃	165 - 168
3	3 - Cl	148 - 150
4	4 - Cl	160 - 164
5	2 - Cl	116 - 120
6	4 - OCH ₃	182 - 186
7	2 - OCH ₃	150 - 152
8	2,6 - (CH ₃) ₂	155 - 160
9	2,3 - (CH ₃) ₂	190 - 192
10	4 - NO ₂	160 - 162
11	3,5 - (CH ₃) ₂	155 - 159
12	2,4 - (CH ₃) ₂	140 - 142
13	2 - C ₂ H ₅	165 - 170
14	3 - OCH ₃	154 - 158
15	2,4,6 - (Cl) ₃	140 - 143

Ausführungsbeispiele

1. Nachweis der bakteriziden Wirkung

1.1. Test an *Erwinia carotovorum*

Eine Schüttelkultur von *Erwinia carotovorum* wurde über 6 Stunden den erfindungsgemäßen Mitteln ausgesetzt. Während dieser Zeit wurde durch optische Dichtemessung das Bakterienwachstum verfolgt. In Tabelle II ist die Wirkung angegeben, ausgedrückt in der prozentualen Wachstumshemmung der Bakterien. Die Wirkstoffangabe bezieht sich stets auf Tabelle I.

Tabelle II: Prozentuale Wachstumshemmung durch die erfindungsgemäßen Mittel

Wirkstoff Nr.	Konzentration in ppm	% Wachstums- hemmung
2	100	100
	10	70
	1	17
3	100	100
	10	65
	1	18
4	100	100
	10	100
	1	40
5	100	100
	10	85
	1	26
6	100	100
	10	95
	1	30
7	100	100
	10	63
	1	20
9	100	100
	10	40
	1	8

Kartoffelscheiben werden mit *Erwinia carotovorum* infiziert und mit verschiedenen Konzentrationen der erfindungsgemäßen Mittel behandelt. Der Befall wird visuell nach 2 Tagen bonitiert. Dabei bedeutet die Boniturnote 1, daß der Befall vollständig unterdrückt wurde, während die Boniturnote 9 keine Wirksamkeit der Substanz anzeigt.

Tabelle III: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf mit *Erwinia carotovorum* infizierte Kartoffelscheiben

Wirkstoff Nr.	Konzentration in ppm	Boniturnote
2	5000	4
	1000	7
4	5000	1
	1000	5
5	5000	3
	1000	6

1.2. Test an *Sarcina lutea*

Die erfindungsgemäßen Mittel wurden mit sterilem Wasser suspendiert und zu einer sterilen Nährboullion zugesetzt. Nach Beimpfen mit *sarcina lutea* wurde bei 30 °C auf einem Schüttler bebrütet. Nach 48 Stunden wurde in den Proben durch optische Dichtemessung die Wachstumshemmung bestimmt. Als Maß galt die ED₅₀ (effektive Dosis, bei der 50 %ige Hemmung des Bakterienwachstums auftrat).

Tabelle IV: Wachstumshemmung von *Sarcina lutea* durch die erfindungsgemäßen Mittel

Wirkstoff Nr.	ED ₅₀ in ppm
2	45
4	30
5	68

2. Test an hefeartigen Pilzen

Schüttelkulturen von *Torulopsis* H 24 wurden 6 Stunden den erfindungsgemäßen Mitteln ausgesetzt. Während der gesamten Testzeit wurde das Wachstum von *Torulopsis* H 24 durch optische Dichtemessung verfolgt. Die Wachstumshemmung wird in Abhängigkeit von der Konzentration der Stoffe in Prozent angegeben.

Tabelle V: Wachstumshemmung von *Torulopsis* H 24 durch die erfindungsgemäßen Mittel

Wirkstoff Nr.	Konzentration in ppm	% Wachstumshemmung
2	100	100
	10	100
	1	90
	0,1	20
4	100	100
	20	100
	1	95
	0,1	36
5	100	100
	10	100
	1	97
	0,1	36
6	100	100
	10	100
	1	100
	0,1	40

3. Test an echten Pilzen

3.1. Test an Ascomyceten

Noch flüssiger Agar wird in entsprechenden Konzentrationen mit dem Wirkstoff vermischt und in sterile Petrischalen abgefüllt. Nach dem Erkalten werden die Agarplatten mit einer Mycel-Sporensuspension der entsprechenden Pilze beimpft und 10 Tage bei 24 °C bebrütet. Die Auswertung wird visuell durch Bonitierung vorgenommen. Dabei bedeutet die Boniturnote 4 eine sehr gute Wirkung und die Boniturnote 1 keine Wirksamkeit.

Tabelle VI: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf *Botrytis cinerea* und *Fusarium culmorum*

Wirkstoff Nr.	Konzentration in ppm	<i>Botrytis</i> <i>cinerea</i>	<i>Fusarium</i> <i>culmorum</i>
2	100	4	4
	10	4	4
	1	1	1
3	100	4	4
	10	4	4
	1	1	1
4	100	4	4
	10	4	4
	1	2	1
5	100	-	4
	10	-	4
	1	-	1
6	100	-	4
	10	-	4
	1	-	1
8	100	-	4
	10	-	4
	1	-	1
9	100	4	4
	10	4	4
	1	1	1

3.2. Test an Phycomyceten

Blätter von Tomatenpflanzen wurden mit einer wäßrigen Suspension der erfindungsgemäßen Verbindungen tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wird mit einer Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* infiziert. Die Blätter werden 5 Tage in einer feuchten Kammer inkubiert. Anschließend wird bonitiert, wobei die Boniturnote 4 sehr gute Wirkung bedeutet, während die Boniturnote 1 keine Wirkung anzeigt.

Tabelle VII: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf Phycomyceten

Wirkstoff Nr.	Konzentration in ppm	Boniturnote
1	1000	4
	100	3
2	1000	4
	100	2
3	1000	4
	100	3
4	1000	4
	100	4
5	1000	4
	100	3
6	1000	4
	100	4
7	1000	4
	100	3
8	1000	4
	100	3
9	1000	4
	100	3

4. Test an Algen

4.1. Test an Chlorella Vulgaris

Die einzellige Grünalge Chlorella Vulgaris zeigt im autotrophen Wachstumstest nach 6 Stunden bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ Mol des Wirkstoffs folgende prozentuale Hemmung des Wachstums.

Tabelle VIII: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf Chlorella Vulgaris

Wirkstoff Nr.	% Hemmung des Wachstums
1	60
2	100
3	60
4	100
5	100
6	100
7	80
8	60
9	60
10	100
13	100
15	100

5. Test an Mischkulturen von Algen und Bakterien

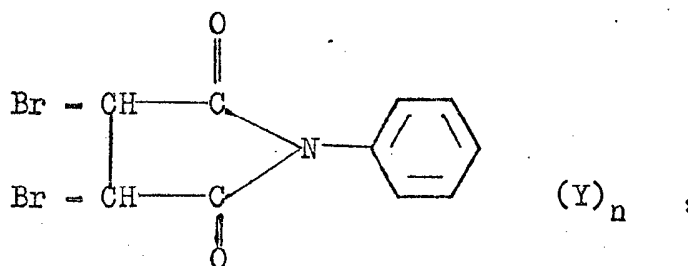
Die prozentuale Wachstumshemmung einer Mischkultur von Algen und Bakterien wurde in mit Zucker versetzten Nährlösungen für Treibhauspflanzen untersucht. Nach drei Wochen wurde die prozentuale Wachstumshemmung bei einer konstanten Wirkstoffkonzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol gemessen.

Die prozentuale Wachstumshemmung der Algen wurde durch Absorptionsmessungen des Chlorophyllgehaltes bestimmt, die prozentuale Wachstumshemmung der Bakterien durch Bestimmung der Koloniezahlen auf Agarplatten.

Wirkstoff Nr.	% Wachstum Algen	% Wachstum Bakterien
4	90	70
6	90	65
9	85	55
10	70	40

Erfindungsanspruch

Biozide Mittel mit bakterizider, fungizider und algizider Wirkung, insbesondere zur Konservierung von Nährlösungen in Treibhauskulturen, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Aktivsubstanz Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

Y = Halogen, vorzugsweise Chlor, eine Alkylgruppe (C₁ bis C₂), eine Nitrogruppe oder H bedeutet und wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sein können, und

n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt,

enthalten.

Dr. Sch/E