DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **234 782 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **A 01 N 33/18**
A 01 N 35/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

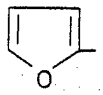
(21) WP A 01 N / 273 467 2 (22) 22.02.85 (44) 16.04.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD
(72) Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Freude, Horst-Gerhard, Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Wagner, Detlef, Dipl.-Biol.; Wind, Monika, Dipl.-Agr.-Ing.; Röthling, Tilo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Naumann, Kurt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

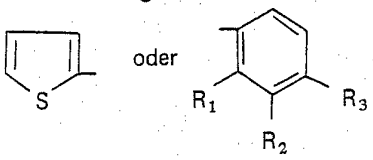
(54) Biozide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft biozide Mittel zur Bekämpfung von unerwünschtem Algen-, Pilz- und Bakterienwachstum in Wasserkreisläufen. Als Wirkstoffe enthalten sie Verbindungen der allgemeinen Formel

$R-CH = CH-NO_2$

in der R 

,



und R_1 Nitro, Hydroxy, Halogen oder Wasserstoff, R_2 Nitro oder Wasserstoff und R_3 Nitro, Halogen, Methoxy, Alkylamino oder Wasserstoff bedeuten.

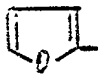
ISSN 0433-6461

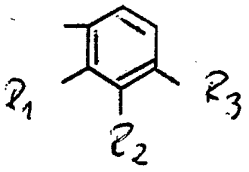
5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Biozide Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von unerwünschtem Algen-, Pilz- und Bakterienwachstum in Wasserkreisläufen, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel,

$R-CH=CH-NO_2$

in der R  ,

 , oder 

und R_1 Nitro, Hydroxy, Halogen oder Wasserstoff, R_2 Nitro oder Wasserstoff und R_3 Nitro, Halogen, Methoxy, Alkylamino oder Wasserstoff bedeuten, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mittel zur Algen-, Pilz- und Bakterienbekämpfung in Wassersystemen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß an Gegenständen und Einrichtungen, die sich längere Zeit unter Wasser befinden, z. B. an Einläufen und Rohrleitungen für Industriekühlwasser, Unterwasserkonstruktionen und Kraftwerksanlagen, sich eine Menge von im Wasser lebenden Organismen ansammeln, vermehren und zu erheblichen Behinderungen führen. Ein großes Problem in Wassersystemen ist die Algenbildung und deren schnelles Wachstum unter Ausbildung von Algenrasen. In wärmeren Wasserkreisläufen vermehren sich auch Schleimpilze und Bakterien, die zur Kamhautbildung führen und ebenfalls einen erheblichen Störfaktor in Wasserkreisläufen darstellen.
Zur Algenbekämpfung werden vor allem quaternäre Ammoniumhalogenide (Quats) eingesetzt, z. B. Alkyl-trimethyl-ammonium-halogenide, Dialkyl-dimethyl-ammonium-halogenide und Alkylbenzyl-dimethyl-ammonium-halogenide. Diese Quats haben den Nachteil, daß sie ein zu geringes Wirkungsspektrum gegen verschiedene Algenarten haben und praktisch unwirksam gegen Schleimpilze und Bakterien sind.
In der DE-PS 2 455 392 werden α,α'-Dibrom-succinimide als Mittel gegen in Wasser lebende Organismen beansprucht. Diese Mittel besitzen eine zu geringe Wirkung, speziell gegen Algen, und haben zu keiner praktischen Anwendung geführt. In der US-PS 3 309 191 werden ω-Nitrostyrole mit einer Anhäufung von Nitro- und Halogenatomen im Molekül als Herbizide beansprucht, die ebenfalls keine praktische Anwendung gefunden haben.

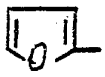
Ziel der Erfindung

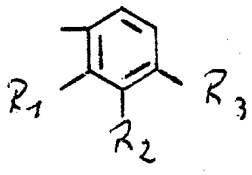
Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue biozide Mittel zu entwickeln, die ein breites Wirkungsspektrum in Wasserkreisläufen besitzen, ökonomisch vorteilhaft anwendbar und toxikologisch unbedenklich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

$R-CH=CH-NO_2$,

in der R  ,

 , oder 

und R_1 Nitro, Hydroxy, Halogen oder Wasserstoff, R_2 Nitro oder Wasserstoff und R_3 Nitro, Halogen, Methoxy, Alkylamino oder Wasserstoff bedeuten, enthalten. Die Herstellung der Verbindungen erfolgt in bekannter Weise aus den entsprechenden aromatischen Aldehyden und Nitromethan.
Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Mittel seien die in Tabelle 1 zusammengestellten Verbindungen genannt.

Tabelle 1: $R-CH=CH-NO_2$

Substanz	R	Schmelzpunkt in °C
A	Furyl-	72
B	Thienyl-	76– 78
C	C_6H_5-	58
D	$2-NO_2-C_6H_4-$	102–104
E	$3-NO_2-C_6H_4-$	128
F	$4-NO_2-C_6H_4-$	192–194
G	$2-Cl-C_6H_4-$	47
H	$4-Cl-C_6H_4-$	110
I	$2-OH-C_6H_4-$	132–133
J	$4-CH_3O-C_6H_4-$	85
K	$4-N(CH_3)_2-C_6H_4-$	181

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Grünalgen des Typs Chlorella vulgaris und zur Bekämpfung von Algenmischkulturen geeignet. Ferner zeichnen sie sich durch eine gute fungizide und bakterizide Wirkung aus.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Test an der Grünalge Chlorella vulgaris

Die Substanzen werden in Form einer Dimethylformamidlösung in eine Suspension aus frisch gezogenen Algensporen in Nährlösung gegeben. Die Suspensionsdichte betrug 4 Mio Zellen/ml. Die Algen werden 6 h unter optimalen Bedingungen kultiviert. Ermittelt wurde die relative Hemmung des Algenwachstums im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.
Als Parameter dient die Änderung der Absorption des Lichtes bei 680 nm durch die Algensuspension. Diese Absorption verläuft proportional zum Chlorophyllgehalt und annähernd proportional zum Wachstum der Algen.
Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.
Die Substanzen A bis K stehen in allen Tabellen für die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen, L ist das Vergleichsprodukt (Dimethyl-alkyl-benzyl-ammonium-chlorid).

Tabelle 2: Wirkung gegen Chlorella vulgaris

Substanz	Konzentration		
	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M	$5 \cdot 10^{-6}$ M	$1 \cdot 10^{-6}$ M
A	100	94	35
B	100	93	36
C	100	100	65
D	100	100	35
E	100	100	23
F	100	100	90
G	100	100	78
H	100	100	60
I	100	62,5	30
J	100	63	0
L	100	64	0

Aus der Tabelle 2 ist die sehr gute Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegenüber dem Vergleichsprodukt L ersichtlich, wobei besonders die Substanzen C, F, G und H herausragen.

Beispiel 2: Test an Algenmischkulturen

Algen verschiedener Herkunft wurden vorkultiviert und zum Animpfen der Testkulturen verwendet. Als Nährlösung diente die von Kühl-Lorenzen entwickelte, von Böhm 1970 modifizierte Vorschrift. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in die Nährlösung appliziert, und nach der Durchmischung wird mit der Algenmischung aus der Vorkultur angeimpft.
Die Bewertung der Wirksamkeit erfolgte über die Boniturnoten 1–5.
Dabei bedeuten:
1 – dicke, geschlossene Algendecke, sehr gutes Algenwachstum
2 – geschlossene Algendecke, gutes Algenwachstum
3 – Algenwachstum erkennbar, gehemmtes Algenwachstum
4 – Algen sind gerade noch ohne optische Hilfsmittel erkennbar
5 – ohne opt. Hilfsmittel keine Algen erkennbar

Tabelle 3: Wirkung an Algenmischkulturen

Substanz	Konzentration		
	10 mg/l	5 mg/l	2 mg/l
A	4–5	3	3
B	5	4	2–3
C	5	5	4
D	5	4–5	4–5
E	5		4–5
F	5	4–5	4
G	5	3	3
H	5	5	4–5
I	5	4–5	3
J	5	4–5	3
K	5	5	4–5
L	3	1	1
Dimanin A	3	1	1

Aus Tabelle 3 ist die überlegene Wirkung aller erfindungsgemäßen Mittel an Algenmischkulturen zum Vergleichsprodukt L und zum Handelsprodukt Dimanin A (Bayer AG) ersichtlich.

Beispiel 3: 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 beb rütet. Die Auswertung wird visuell durch Bonitierung vorgenommen. Dabei bedeutet die Boniturnote 4 eine sehr gute Wirkung und die Boniturnote 1 keine Wirksamkeit.
Tabelle IV zeigt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel in drei verschiedenen Konzentrationen gegen Botrytis cinerea, Alternaria tenuis und Fusarium culmorum. Die Substanzreihenfolge entspricht wieder der der Tabelle 1.

Tabelle IV:

Substanz	% Wirkstoff	Botrytis cinerea	Alternaria tenuis	Fusarium culmorum
A	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1
B	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	3	3	3
C	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
D	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	1	1
E	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
G	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	1	1
H	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1
I	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
J	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	2	1	1
Ridomil	0,1	4	4	4
	0,01	4	3	4
	0,001	3	1	1
Maneb 80	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	3	1	3

Tabelle IV zeigt die gleichgute und bessere Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel im Vergleich zu den Standards Ridomil und Maneb, wobei die Substanzen C, D, E, G und I besonders herausragen.

Beispiel 4: Test an hefeartigen Pilzen (Torulopsis) und Bakterien (Erwinia carotovorum var. atroseptica)

Schüttelkulturen von Torulopsis H 24 bzw. Erwinia carotovorum var. atroseptica wurden 6 Stunden den erfindungsgemäßen Mitteln ausgesetzt. Während der gesamten Testzeit wurde das Wachstum von Torulopsis H 24 und E. c. durch optische Dichtemessung verfolgt. Die Wachstumshemmung wird in Abhängigkeit von der Konzentration der Mittel in Prozent angegeben.
Tabelle V zeigt die Wachstumshemmung von Torulopsis H 24 und E. c. durch die erfindungsgemäßen Mittel.
Die Substanznummern entsprechen wieder denen der Tabelle I.

Tabelle V: Wachstumshemmung an Torulopsis H 24 und Erwinia carotovorum var. Atroseptica (E. c.)

Substanz	Konzentration in ppm	Torulopsis H 24	Wachstumshemmung in % E. c.
A	100	100	100
	10	100	100
	1	21	0
B	100	100	90
	10	90	90
	1	0	0
C	100	100	100
	10	100	100
	1	61	76
D	100	100	100
	10	100	0
	1	100	0
E	100	100	100
	10	100	100
	1	23	17
F	100	100	100
	10	100	100
	1	100	19
G	100	100	100
	10	100	100
	1	93	16
H	100	100	100
	10	100	100
	1	86	37
I	100	100	100
	10	100	100
	1	70	75
J	100	100	100
	10	100	100
	1	33	25
K	100	100	99
	10	100	92
	1	12	78
Maneb	100	100	
	10	13	
	1	0	

Tabelle V zeigt die zum Standard Maneb sehr gute Wirkung gegen hefeartige Pilze mit gleichzeitiger Wirksamkeit gegen Bakterien (E. c.).