



(12) **Wirtschaftspatent**

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **140 412 B1**

4(51) **A 01 N 43/84**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

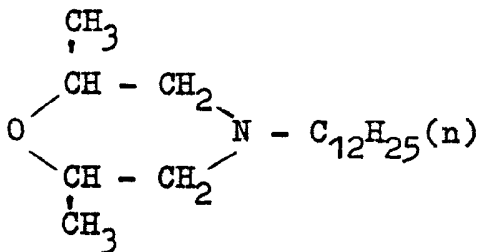
(21)	WP A 01 N / 207 402 7	(22)	22.08.78	(45)	07. 05. 86
				(44)	05.03.80

(71) siehe (72)
(72) Lehmann, Hans, Dr. Dipl.-Landw., 3090 Magdeburg, Willi-Bredel-Straße 25; Jumar, Alfred, Dr. Dipl.-Chem.;
Rieck, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Lettau, Herbert, Dr. habil. Dipl.-Chem.,
DD

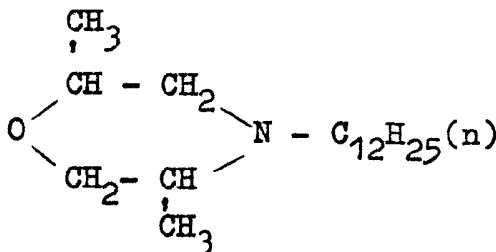
(54) **Fungizides Mittel zur Bekämpfung Echter Mehltäupilze**

Patentansprüche:

1. Fungizides Mittel zur Bekämpfung Echter Mehltäupilze auf Basis von N-Alkyldimethylmorpholinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben den üblichen Formulierungshilfsmitteln ein Gemisch der stellungsisomeren Verbindungen



I



II

enthält, wobei der Anteil an II mindestens 15% betragen soll.

2. Mittel nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine solche quantitative Zusammensetzung angewandt wird, wie sie sich zwangsläufig aus der Umsetzung eines bei der Propylenoxid-Herstellung anfallenden 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisches mit n-Dodecylamin ergibt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird in der Landwirtschaft zur Bekämpfung Echter Mehltäuerkrankungen, vorwiegend in Getreidekulturen, angewandt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß langkettige N-Alkylmorpholine fungizide Eigenschaften besitzen und besonders zur Bekämpfung Echter Mehltäupilze eingesetzt werden. Der langkettige N-Alkylrest kann dabei gerade oder verzweigt sein und die C-Atome im Ring des Morpholins können gegebenenfalls durch Methyl- oder andere Alkylreste mit 1-2 C-Atomen substituiert sein. Nach Literatur- und Patentangaben ist dabei hinsichtlich der fungiziden Eigenschaften die 2.6-Position bevorzugt. Von den Alkylresten C_{12} - C_{18} soll ein verzweigter C_{13} -Rest offenbar eine Sonderstellung einnehmen. Demgegenüber sollen beispielsweise beim N-(n-Dodecyl)-2.6-dimethylmorpholin bei der fungiziden Wirkungskonzentration schon phytotoxische Nebenwirkungen auftreten können, was die praktische Brauchbarkeit überhaupt in Frage stellen würde (Ang. Chem. 77, 327 (1965)).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus verfügbaren und preisgünstigen Rohstoffen ein N-Alkylmorpholin-Präparat zu entwickeln, das gute fungizide Eigenschaften und Pflanzenverträglichkeit vereint.

Wesen und Merkmal der Erfindung

Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, daß durch die Veränderung der Isomerenzusammensetzung eines N-Alkyldimethylmorpholins möglicherweise die fungiziden Eigenschaften und die Pflanzenverträglichkeit in günstiger Weise beeinflusst werden könnten. Damit wäre auch bei Einsatz an sich nicht optimaler, aber verfügbarer Fettamingemische durch geeignete Verfahrenswahl eine Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften zu erzielen.

Die Überprüfung hat gezeigt, daß nach verschiedenen Verfahren hergestelltes N-n-Dodecyldimethylmorpholin sich tatsächlich hinsichtlich der fungiziden Wirksamkeit und der Phytotoxizität unterscheidet. So war das aus einem technischen 2.2'-Dichlor-diisopropylether (enthält ca. 20% 2.2'-Dichlor-i-propyl-n-propyl-ether) hergestellte Produkt im Gegensatz zu Literaturangaben und zu einem ausgehend von Propylenoxid gewonnenem Präparat gut wirksam und nicht phytotoxisch. Diese Tatsache ist offenbar durch die unterschiedliche Isomerenverteilung zu erklären. Eine Untersuchung ergab für das ausgehend vom Chlorether erhaltene N-Dodecyl-dimethylmorpholin eine Isomerenverteilung von 2.5- zu 2.6 = 22 : 78, während das ausgehend vom Propylenoxid gewonnene Produkt nur das 2.6-Stellungsisomere enthielt. Es hat sich bei diesen Untersuchungen überraschenderweise herausgestellt, daß das N-n-Dodecyl-2.6-dimethylmorpholin, im Gegensatz zu Literaturangaben über die Verhältnisse beim i-Tridecyl-derivat. Aus den biologischen Befunden läßt sich ableiten, daß die verbesserten bioaktiven Eigenschaften des Stellungsisomerengemisches über den rein additiv zu erwartenden Effekt hinausgehen und offensichtlich auf einen Synergismus zurückzuführen sind. Wenn der Anteil des 2.5-Isomeren mindestens 15% beträgt, bleibt die Erhöhung der fungiziden Wirkung und der Pflanzenverträglichkeit erhalten.

Nach Aufklärung der dargelegten Zusammenhänge besteht die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe darin, durch die

Anwendung des technischen 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisches die Isomerenzusammensetzung des N-n-Dodecyl-dimethylmorpholins bewußt zu verändern. Damit wird eine vorteilhafte Verbesserung der Gebrauchseigenschaften (Erhöhung der fungiziden Wirkung und Pflanzenverträglichkeit) erreicht. Von besonderem Nutzen ist gleichzeitig, daß 2.2'-Dichlordipropylether als unerwünschtes Nebenprodukt der Propylenoxid-Herstellung preisgünstig und in großen Mengen zur Verfügung steht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In Versuchsgefäßen angezogene Gerstepflanzen wurden bei einer Höhe von etwa 15 cm mit dem erfindungsgemäßen Mittel, das als Emulsionskonzentrat mit 75 % Wirkstoff formuliert worden war, in wäßriger Emulsion besprüht. Nach Antrocknen des Sprühbelages wurden die Pflanzen mit Konidien des Echten Mehltaus der Gerste (*Erysiphe graminis*) inokuliert und anschließend bei Temperaturen und relativer Luftfeuchtigkeit, die für die Entwicklung der Krankheit günstig sind, inkubiert. 10 Tage nach der Applikation erfolgte die Bewertung der Krankheitsentwicklung. In folgender Tabelle werden Krankheitsbefall und Pflanzenverträglichkeit verschiedener Anwendungskonzentrationen (bezogen auf Wirkstoff) im Vergleich zu bekannten Wirkstoffen dargestellt:

Nr.	Wirkstoff	0,015 %	0,03 %
1.	N-(n-Dodecyl)-2.5-dimethylmorpholin	o/–	o/–
2.	N-(n-Dodecyl)-2.6-dimethylmorpholin	1/–	o/+
3.	1. + 2. (15 + 85 Teile)	o/–	o/–
4.	1. + 2. (75 + 25 Teile)	o/–	o/–

o = kein Befall

– = vollkommen pflanzenverträglich

1 = Totalbefall

+ = deutliche Blattschäden

Beispiel 2:

Im Sporenkeimhemmungstest wurde die fungizide Wirkung gegenüber *Botrytis cinerea* und *Aspergillus niger* geprüft. In verschiedenen Konzentrationsabstufungen wurden Wirkstoff und Sporensuspensionen gemeinsam inkubiert. Nach 20-stündiger Inkubation bei 24°C erfolgte die Auszählung der gekeimten und ungekeimten Sporen. Anschließend wurden auf graphischem Wege die ED₅₀- und ED₉₅-Werte ermittelt, die in folgender Tabelle dargestellt sind:

Wirkstoff Nr.	<i>Botrytis</i> ED ₅₀	<i>cinerea</i> ED ₉₅	<i>Aspergillus</i> ED ₅₀	<i>niger</i> ED ₉₅
1.	0,0045 %	0,0048 %	0,0028 %	0,013 %
2.	0,01...0,1 %	0,01...0,1 %	0,01...0,1 %	0,1 %
3.	0,0074 %	0,015 %	0,0068 %	0,021 %
4.	0,0051 %	0,0076 %	0,0038 %	0,015 %