



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 964 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 43/54

DEUTSCHES PATENTAMT

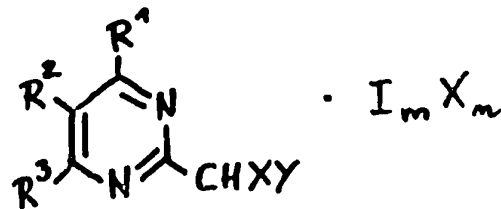
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 331 718 2	(22)	14.08.89	(44)	14.02.91
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto- Juschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Zeuner, Frank, Dipl.-Chem.; Niclas, Hans-Joachim, Prof. Dr. sc. nat.; Kögler, Heidemarie; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Michael, Ramona, Dipl.-Agraring.; Otte, Volker, Dipl.-Agraring., DE				
(73)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, O - 1199 Berlin; VEB Chemie-kombinat Bitterfeld – Stammbetrieb, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(74)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie BfPN, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE				

(54) Fungizide Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans*

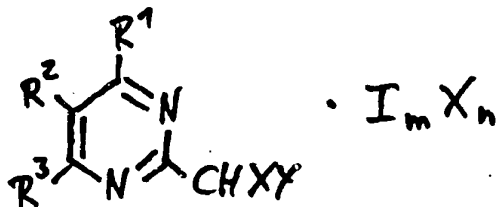
(55) fungizides Mittel; *Phytophthora infestans*; Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel; Braunfäule der Tomate; Halogenmethyl-pyrimidin; Pflanzenverträglichkeit; Regenbeständigkeit; bakterizide Wirkung

(57) Die Erfindung betrifft ein neues fungizides Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* in Tomaten- und Kartoffelkulturen, welches zusätzlich bakterizide Eigenschaften aufweist. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen Halogenmethyl-pyrimidine der allgemeinen Formel I. Die neuen Mittel zeigen eine gute Wirkung bei sehr guter Pflanzenverträglichkeit und hoher Regenbeständigkeit. Formel I



Patentansprüche:

1. Fungizide Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Kulturpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Halogenmethyl-pyrimidine der allgemeinen Formel I,



in der

- X Chlor, Brom oder Iod ist,
- Y Wasserstoff oder für den Fall, das X = Iod ist und m und n = 0 sind, ebenfalls Iod bedeutet und
- R¹ Wasserstoff oder ein Alkylrest,
- R² Wasserstoff oder ein Halogenrest,
- R³ ein Amino-, Alkylamino oder ein Rest der Formel

$$\begin{array}{c} -NHCR^4 \\ | \\ O \end{array}$$
, in der R⁴ Alkyl, Aryl oder ein Sulfonamidorest bedeuten kann, ist und

m und n = 0 oder 1 oder m = 1 und n = 3 sind
enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenmethyl-pyrimidin bevorzugt Iodmethyl-pyrimidine verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Kulturpflanzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen, speziell gegen *Phytophthora infestans* (Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel sowie der Braunfäule der Tomate) werden bekanntlich in breitem Umfang metallorganische Verbindungen der Ethylen-bis-dithiocarbamidsäure wie Maneb (US-PS 2504404; US-PS 2710822), Mancozeb (US-PS 2504404; BE-PS 996264) und Zineb (US-PS 2457674) verwendet. Die Wirkung der Metallsalze der Ethylen-bis-dithiocarbamidsäure ist bei niederen Konzentrationen nicht zufriedenstellend.

Daneben sind auch Pyrimidine mit fungiziden Eigenschaften bekannt geworden (Methirimol: Nature 219, 1160 [1968]), deren Wirkung jedoch nicht ausreichend ist.

Eine wesentlich bessere Wirkung besitzen die in neuerer Zeit eingesetzten 2,6-disubstituierten Anilinderivate (Metalaxyl: DE-OS 22 12268; BE-PS 1 445387; US-PS 4 141 989). Die Verbindungen sind jedoch in ihrer Synthese aufwendig und teuer. In letzter Zeit wird ferner zunehmend über das Auftreten von Resistenzerscheinungen gegen diesen Verbindungstyp berichtet, so daß eine Mittelrotation notwendig erscheint.

Darüber hinaus werden bakterielle Krankheiten, die eine wesentliche Rolle bei der Lagerhaltung von z. B. Kartoffeln spielen, von den aufgeführten *Phytophthora infestans* wirksamen Verbindungen nicht erfaßt.

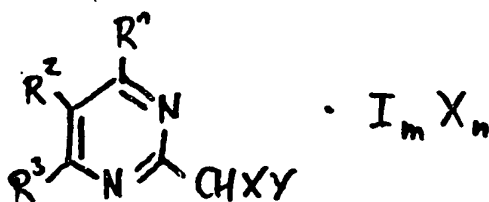
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue fungizide Mittel zu entwickeln, die sich durch eine gute Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* bei guter Umweltverträglichkeit und günstiger Herstellbarkeit auszeichnen und zusätzlich bakterizide Eigenschaften aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neue mindertoxische, möglichst bakterizid wirkende Stoffklassen für den Einsatz als fungizide Mittel zur Bekämpfung des Erregers der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln sowie der Braunfäule der Tomaten zu erschließen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen fungiziden Mittel neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Halogenmethyl-pyrimidine der allgemeinen Formel I,



in der

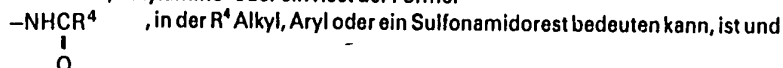
X Chlor, Brom oder Iod,

Y Wasserstoff oder für den Fall, daß X Iod ist und m und n = 0 sind, ebenfalls Iod bedeutet und

R¹ Wasserstoff oder ein Alkylrest,

R² Wasserstoff oder ein Halogenrest,

R³ ein Amino-, Alkylamino- oder ein Rest der Formel



m und n = 0 oder 1 oder m = 1 und n = 3 sind, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine überraschend gute fungizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, die oberirdische Pflanzenteile befallen, angewendet werden. So können pilzparasitäre Blatterkrankungen wirksam bekämpft werden, die beispielsweise vom Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln sowie der Braunfäule der Tomaten, Phytophthora infestans, hervorgerufen werden. Dabei werden die Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen notwendigen Konzentrationen nicht geschädigt. Die neuen erfindungsgemäßen Wirkstoffe haben eine geringe Warmblütertoxizität und sind aus diesen Gründen für den Einsatz im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, insbesondere aus der Klasse der Oomyceten, geeignet.

Daneben weisen die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich bakterizide Eigenschaften gegen Erwinia carotovorum auf und sind somit gleichzeitig zum Einsatz in der Lagerhaltung von Kartoffeln geeignet.

Die Anwendung dieser neuen Wirkstoffe als fungizide Mittel erfolgt zweckmäßigerweise in den für Fungizide üblichen Zubereitungen und Ausbringungsformen, wie Lösungen, Emulsionen, Flowable oder 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 Anwendungsform richtet sich nach dem Verdünnungszweck. Sie hat in jedem Falle eine feine Verteilung der wirksamen Substanzen zu gewährleisten. Die Herstellung der Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Misch- oder Mahlverfahren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen neuen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I geschieht auf einfache Weise durch Iodierung der entsprechenden 2-Methyl-pyrimidine (X = H) nach bekannten Verfahren (DD-WP 238974). Die 2-Brommethyl- und 2-Chlormethyl-pyrimidine (X = Cl, Br) erhält man durch nachfolgende Umsetzung mittels Brom beziehungsweise Chlor (WPC07 D/318908-5).

Die als Ausgangsprodukte verwendeten 2-Methyl-pyrimidine der allgemeinen Formel I sind ebenfalls einfach durch Ringschlußreaktion herstellbar. So erhält man zum Beispiel 4-Amino-2,6-dimethyl-pyrimidin durch Trimerisierung von Acetonitril in Gegenwart starker Basen (J. prakt. Chem. 27, 152 (1883)).

Einige ausgewählte Verbindungen, die jedoch den Patentanspruch nicht einschränken sollen, sind in Tabelle 1 aufgeführt. In den nachfolgenden Beispielen und den zugehörigen Tabellen entsprechen die Wirkstoffnummern den Angaben der Tabelle 1.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel I

Nr.	R ¹	R ²	R ³	m	n	X	Y	Schmp. (°C)
1	CH ₃	H	NH ₂	0	0	I	H	156-158 (Zers.)
2	CH ₃	Cl	NH ₂	0	0	I	H	174-175 (Zers.)
3	CH ₃	Br	NH ₂	0	0	I	H	167-170 (Zers.)
4	CH ₃	H	NH ₂	0	0	I	I	149-151 (Zers.)
5	CH ₃	Br	NH ₂	0	0	Cl	H	150-153
6	CH ₃	Br	NH ₂	1	1	Br	H	150-155 (Zers.)
7	CH ₃	Br	NH ₂	0	0	Br	H	168-170 (Zers.)
8	CH ₃	Cl	NH ₂	0	0	Br	H	158-160 (Zers.)
9	CH ₃	I	NH ₂	0	0	Cl	H	125-128
10	CH ₃	H	NH ₂	0	0	Cl	H	138-140
11	CH ₃	Cl	NH ₂	1	3	Cl	H	115-120 (Zers.)
12	CH ₃	H	$\text{NHCNHSO}_2\text{Ph}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$	0	0	I	H	124-134
13	CH ₃	Cl	NH ₂	0	0	Cl	H	154-156

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Phytophthora infestans

Tomatenpflanzen wurden einerseits mit einer Spritzbrühe, die 0,1 Masseanteil in % der erfindungsgemäßen Mittel enthielt, tropfnaß gespritzt und zum anderen mit hektaräquivalenten Mengen behandelt, die zwischen 0,25 kg/ha und 2 kg/ha Aktivsubstanz enthielten.

Nach dem Abtrocknen des Spritzbelages wurde jeweils mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans infiziert. Die so behandelten Pflanzen wurden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von 90 bis 100 % inkubiert. 5 Tage nach der Infektion erfolgte die Bewertung des Befalls nach untenstehendem Boniturschema

- 1 = starker Befall (30%)
- 2 = mittlerer Befall (11 bis 30%)
- 3 = geringer Befall (1 bis 10%)
- 4 = kein Befall (0%)

Die gefundenen Mittelwerte wurden nach folgender Formel in Wirkungsgrade transformiert:

$$WG = \frac{X_{Pg} - X_{Uk}}{4 - X_{Uk}} \cdot 100$$

In den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse aus dieser Prüfung dargestellt.

Tabelle 2: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Phytophthora infestans bei 0,1 Masseanteil in % Spritzbrühe

Mittel	Wirkungsgrad (%)
1	100
2	100
3	100
6	67
7	100
8	100
12	67
13	56
Zineb	100
Metalaxyl	100

Tabelle 3: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Phytophthora infestans in hektaräquivalenten Mengen

Mittel (kg/ha)	Wirkungsgrad (%)			
	0,25	0,5	1,0	2,0
1	16,7	86,7	76,7	86,7
3	90,0	100	100	100
Zineb	16,7	50,0	90	100
Metalaxyl	90	100	100	100

Beispiel 2

Überprüfung der Regenbeständigkeit der erfindungsgemäßen Mittel

Tomatenpflanzen wurden mit den erfindungsgemäßen Mitteln in Aufwandmengen von 1 kg und 2 kg Wirkstoff/ha behandelt.

Nach 2 bis 3h werden die so behandelten Tomatenpflanzen mit 5mm/m² bzw. 10mm/m² Wasser beregnet. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen erfolgt die Infektion mit Phytophthora infestans mittels einer Zoosporensuspension. Inkubation und Auswertung werden so, wie im Beispiel 1 beschrieben, vorgenommen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Phytophthora infestans nach Beregnung

Mittel	Konz. kg/ha	Wirkungsgrad (%)		
		ohne Regen	mit Beregnung	
			5 mm	10 mm
1	1	76,7	60,0	60,0
	3	1	100,0	83,3
Zineb	2	100,0	83,3	80,0
	1	90,0	63,3	40,0
	2	100,0	86,7	66,7

Beispiel 3**Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Erwinia carotovorum**

Den erfindungsgemäßen Mittel wurden in gelöstem Zustand Flüssigkulturen von Erwinia carotovorum zugesetzt, wobei Konzentrationen im Medium von 100 ppm und 10 ppm erreicht wurden.

Die prozentuale Vermehrungshemmung wurde anhand von photometrischen Messungen bestimmt.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 5: Prozentuale Vermehrungshemmung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Erwinia carotovorum

Mittel	Vermehrungshemmung (%)	
	100	10 ppm
2	100	–
3	100	–
6	100	20
7	100	30
8	100	20
Chloramphenicol	100	60