



PATENTSCHRIFT 133 885

Wirtschaftspatent

Entsprechend gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

(11) 133 885 (45) 25.02.81 Int. Cl.³ 3(51) A 01 N 33/20
A 01 N 57/20
(21) WP A 01 N / 203 088 (22) 04.01.78
(44)¹ 31.01.79

-
- (71) siehe (72)
(72) Lehmann, Hans, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Gross, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jumar, Alfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Held, Paul, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rehnig, Annerose, Dipl.-Biol.; Tschampel, Gerda, DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Fahlberg-List, Chemische und pharmazeutische Fabriken, HA Forschungsvorbereitung, Abt. Patente und Lizenzen, 3011 Magdeburg, Alt-Salbke 60-63
-
- (54) Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen
-

¹⁾ Ausgabebetrag der Patentschrift für das gemäß § 5 Absatz 1 AndG zum PatG erteilte Patent

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft mikrobizide Wirkstoffe, deren Formulierung und Kombinationen zur Bekämpfung von Bakterien und Pilzen in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Die erfindungsgemäßen Mittel können vor oder während der Vegetationsperiode der jeweiligen Kulturpflanze bzw. zur Bekämpfung von Lagerungsverlusten von Ernteprodukten bei Applikationen zwischen Ernte und Lagerung angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Bekämpfung von Bakterienkrankheiten im Pflanzenbestand stehen im internationalen Maßstab kaum ausreichend spezifisch wirksame Bakterizide zur Verfügung. Man greift zum Beispiel auf Fungizide mit bakterizider Nebenwirkung, wie Kupfer-, Quecksilber-, quarternäre Ammonium-Verbindungen, Natriumhypochlorit und Malachitgrün zurück. Der Wirkungsgrad ist jedoch nicht ausreichend bzw. rufen sie unerwünschte Nebenwirkungen (Phytotoxizität, Warmblütertoxizität u. a.) hervor. Als aussichtsreich erwiesen sich Antibiotika, wie Streptomycin, Terramycin, Neomycin und Cycloheximid. Jedoch sind die gegen Bakterien wirksamen Konzentrationen in verschiedenen Kulturen nicht pflanzenverträglich. Außerdem sind sie aus ökonomischen Gründen nur eingeschränkt einsetzbar. Ferner haben sich bei verschiedenen Erregern Resistenzerscheinungen entwickelt (CROSSE, J.E.: "Prospects for the use of bactericides for the control of bacterial diseases." 6. Brit. Insect. & Fungicid. Conf. 1971 in Brighton, Proceedings 1971, 694...705; DEKKER, J.: "Agricultural use of antibiotics." World Rev. of Pest Control, Cambridge 10, 1971, 9...23).

Die Bekämpfung von Bakterienkrankheiten in der Lagerhaltung, insbesondere bei der Lagerung von Ernteprodukten mit hohem Wassergehalt, hat in den letzten Jahren an Bedeutung stark zugenommen. Bakterielle Weichfäulen der Kopfkohlarten müssen immer noch durch indirekte Maßnahmen (mechanische Auslese kranken Lagergutes, Lagerräume vor Einlagerung mit Formalin oder CuSO_4 desinfizieren, Temperaturregulierung u. a.) bekämpft werden (TARNOW, W.: Gartenbau, Berlin 19, 1972, 202...203). Zur Bekämpfung bakterieller Fäulen weiterer Gemüsearten (Möhre, Zwiebel, Sellerie u. a.), von Obst sowie Zierpflanzenpflanzgut (Zwiebeln, Knollen, Stolonen u.a.) stehen ebenfalls keine spezifischen Bakterizide zur Verfügung. Besonders kritisch ist die Situation bei der Lagerung von Kartoffelknollen. Die mit Fungiziden, wie Polycarbazin (VOLOVIK, A.S. & BORISENOK, A.B.: "Primenenie polikarbacina dlja protravlivanija semennogo Kartoffelja protiv rizoktonicza i parsi obyknovennoj", Chim. selsk. choz. Moskau 14, 1976, 51...53), Benomyl und Thiabendazol (MEREDITH, D.S.: "Control of fungal diseases of seed potatoes with thiabendazole" 8. Brit. Insect. & Fungicide Conf. 1975 Brighton, Proceedings 1975, 581...587; LEACH, S.S.: "Postharvest treatments for the control of Fusarium dry rot development in potatoes", Plant Dis. Reporter, Washington 55, 1971, 723...726), Alkylen-bis-dithiocarbamate und Thiram (DDR-WP 105 708), empfohlene und praktizierte Behandlung der Kartoffelknollen wirkt nur gegen pilzliche Lagerfäulen und Auflaufkrankheiten, nicht gegen Bakteriosen.

In der Absicht, diese Lücke zu schließen, wurden fungizide Wirkstoffe mit Chloramphenicol als bakterizides Antibiotikum kombiniert (DDR-WP 78 423 und DDR-WP 84 958 als Zusatzpatent, DDR-WP 107 204 und DDR-WP 110 423 als Zusatzpatent).

Von der Medizin wurden aber folgende Forderungen erhoben:

1. Die in der Humanmedizin verwendeten Antibiotika sollten für die Humanmedizin reserviert bleiben,
2. außerhalb der Humanmedizin sollten nur Antibiotika zugelassen werden, die keine Kreuzresistenz mit in der Humanmedizin gebrauchten Stoffen und möglichst keine ähnlichen Wirkungsspektren aufweisen und

3. in der Nahrungsmittelkonservierung ist die Antibiotikaverwendung ganz zu untersagen (ZÄHNER, H.: "Verwendung von Antibiotika", 33. Tagung Dt. Ges. Hygiene und Mikrobiol. 1971 Freiburg/Brsg.). Speziell im Fall von Chloramphenicol wurde festgestellt, daß es während der Lagerperiode nicht entscheidend abgebaut wird (BEITZ, H.; DUNSING, M. & SEEFELD, F.: "Rückstandstoxikologische Probleme bei der Beizung von Pflanzkartoffeln" Nachrichtenblatt Pflanzenschutz DDR, Berlin 1974, 203...207).

Es ist bekannt, daß bestimmte Nitroalkanole antibakterielle und antifungale Eigenschaften besitzen, die als Desinfektionsmittel (GB-PS 1.057.131) sowie zur Bekämpfung von Xanthomonas malvacearum und Erwinia amylovora (GB-PS 1.193.954) vorgeschlagen wurden. Desweiteren wurden Bromnitroäthanol- und Bromnitropropanol-Derivate und deren Verwendung als antimikrobielle Substanzen in Badeanstalten, Nahrungsmittelbetrieben, Molkereien, Brauereien sowie als Konservierungsmittel für Kosmetika, Leime, Kleister, Emulsionsfarben und Metallbearbeitungsöle beschrieben (BRD-OS 2.215.290). Ferner wurden halogenierte Nitroalkanole und ihre Ester mit Halogencarbonsäure als Fungizide für den Pflanzenschutz vorgeschlagen (BRD-OS 2.054.887). Schließlich ist bekannt, daß 1-Brom-1-nitro-3,3,3-trichlorpropanol-(2) als antimikrobielles Mittel für die kosmetische und Reinigungsmittel-Industrie geschützt wurde (BRD-AS 1.261.278; BRD-AS 1.284.039; BRD-AS 1.287.259 und BRD-AS 1.297.813).

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, bakterielle Erkrankungen von Kulturpflanzen während der Vegetationsperiode sowie bakteriell bedingte Verluste während der Lagerung von Ernteprodukten zu verhindern. Gleichzeitig ist beabsichtigt, die bakterizide Wirkung mit einer fungiziden zu kombinieren, so daß auch pilzliche Erkrankungen ausgeschaltet werden können. Dabei sollen die Mittel pflanzenverträglich sein sowie deren Applikation und Rückstände warmblütertoxikologische Probleme vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß eine Kombination von Nitroalkanolen der allgemeinen Formel I



in welcher

R für Wasserstoff oder Hydroxyalkyl

R' für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Hydroxyalkyl und

R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Trichlormethyl stehen,

mit Fungiziden die Mängel der bisher bekannten technischen Lösungen überwindet. Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zur Bekämpfung von bakteriellen und pilzlichen Krankheitserregern an wachsenden Pflanzen, an gelagerten Ernteprodukten und im Materialschutz.

Die Applikation kann zum Beispiel im Feldbestand, im Gewächshaus bzw. vor der Einlagerung von Erntegut nach entsprechender Formulierung der Wirkstoffe durch Stäuben, Spritzen, Sprühen, Tauchen und anderen geeigneten Verfahren erfolgen.

Dadurch werden folgende technische Mängel bereits bekannter Lösungen beseitigt.

1. Phytotoxische und warmblütertoxische Nebenwirkungen sowie humanmedizinische Bedenken, die bisher in Kauf genommen werden mußten, werden weitgehend ausgeschaltet.
2. Durch Kombination von bakteriziden und fungiziden Wirkstoffen mit verschiedenen Eigenschaften können Wirkungsgrad und Wirkungsspektrum der Präparate auf die entsprechenden Verwendungszwecke eingestellt werden.
3. Durch die kombinierte Anwendung der verschiedenen Wirkstoffe ergibt sich ein hoher volkswirtschaftlicher Nutzen.

Als fungizide Kombinationspartner im Sinne dieser Erfindung eignen sich bekannte Fungizide, die eine deutliche oder ausgeprägte Wirkung gegen Basidiomyceten, Phycomyceten, Ascomyceten, Fungi imperfecti u. a. haben. Insbesondere eignen sich dafür Fungizide aus den Ver-

bindungsklassen der Benzimidazole oder der Benzimidazolbildner, der Phthalimide, der Dithiocarbamate und der Anilide von heterocyclischen und aromatischen Carbonsäuren. Folgende Wirkstoffe können als Beispiele für die angeführten Verbindungsklassen angesehen und als Einzelwirkstoffe oder in Kombination miteinander im Sinne der Erfindung eingesetzt werden:

1-(N-Butylcarbamoyl)-2-(methoxy-carboxamido)-benzimidazol
2-(Methoxy-carboxamido)-benzimidazol
1,1'-o-Phenylen-bis-(3,3'-äthoxycarbonyl-thioharnstoff)
1,1'-o-Phenylen-bis-(3,3'-methoxycarbonyl-thioharnstoff)
2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol
2-(2-Furyl)-benzimidazol
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethylthio-phthalimid
N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid
o-Jodbenzoesäure-anilid
2,3-Dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäure-anilid
2,3-Dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäure-anilid-S,S-dioxyd
2-Methyl-benzoesäure-anilid
2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-anilid
2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
Tetramethylthiuramdisulfid
Mangan-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-thion-(2)
Zink-propylen-bis-dithiocarbamat

Die bakterizid wirkenden Kombinationspartner der allgemeinen Formel I sind zum Teil neu und können nach in der Literatur bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden (zum Beispiel Ber. dtsh. Chem. Ges. 52, 395 (1919); Rocznicki Chem. 26, 571 (1952); J. org. Chem. 8, 1 (1943) J. Chem. Soc. (London) 1947, 1518; BRD-OS 1 768 976, BRD-OS 1 804 068, BRD-OS 1 954 173, BRD-OS 1 768 778).

Als Fungizid wirkende Komponenten dienen handelsübliche Wirkstoffe.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß mittels fester und/oder flüssiger Trägerstoffe Präparate formuliert werden, die im allgemeinen 0,1-2 % des bakteriziden und 20-80 % der/des fungiziden Wirkstoffe/s enthalten.

Ausführungsbeispiele

1. Aus diesem Beispiel geht die gute bakterizide und fungizide Wirkung einiger Präparate hervor. Zur Versuchsdurchführung wurden die Wirkstoffe in einer Konzentration von 0,05 % in einen Agar-Nährboden homogen eingemischt, und anschließend wurden die sterilen Agarplatten mit definierten Bakterien und Pilzen verschiedener systematischer Stellung beimpft. Nach entsprechender Inkubation im Thermostaten erfolgte die Ermittlung der bakteriostatischen und fungistatischen Wirkung. Die Ergebnisse einiger ausgewählter Versuche sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die in den Tabellen 1 und 2 verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

	Wirkstoffe
A	1-Brom-1-nitro-3,3,3-trichlor-propanol-(2)
B	2-Brom-2-nitro-äthanol
C	Chloramphenicol
D	2-Nitro-1,3-dipiperidino-propan
E	2-Brom-2-nitro-1,3-bis(phenylcarbamoyloxy)-propan
F	2-Brom-2-nitro-propandiol-(1,3)
G	2-(Methoxy-carboxamido)-benzimidazol
H	N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
I	Tetramethylthiuramdisulfid
J	2,3-Dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäure-anilid
K	Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamidat
L	2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol

Bewertung der Wirkung

+++	totale Hemmung des Wachstums
++	starke Hemmung des Wachstums
+	geringe Hemmung des Wachstums
0	keine Wirkung
-	nicht geprüft

2. Formulierung eines Spritzpulvers

60 % fungizide(r) Wirkstoff(e)

0,4 % bakterizider Wirkstoff

20,6 % Kaolin

10 % Amorphe Kieselsäure

5 % Sulfitablauge-Pulver

4 % Alkylsulfonat

Die Komponenten werden vermischt und anschließend fein vermahlen.

3. Bekämpfung der bakteriellen Knollennaßfäule und der pilzlichen Trockenfäule vor der Einlagerung

Die Knollen wurden unmittelbar nach der Ernte durch Besprühen mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt. Dazu wurden 200 g des Mittels in 300 ml Wasser suspendiert und auf 100 kg Knollen appliziert. Die Knollen wurden bis zum Frühjahr gelagert. Am Ende der Lagerperiode wurde der Anteil an Lageräulen bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Patentanspruch

1. Mittel zur Bekämpfung von phytopathogenen Bakterien und Pilzen im Pflanzenbau und in der Landwirtschaft, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Nitroalkanolen der Formel I



in welcher

R für Wasserstoff oder Hydroxyalkyl

R' für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Hydroxyalkyl
und

R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Trichlormethyl stehen
und bekannten Fungiziden, neben Streckmitteln und/oder
Verdünnungsmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln
bzw. Stoffen, die das Eindringvermögen der Wirkstoffe
fördern.

2. Mittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fungizid Benzimidazole enthält.
3. Mittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fungizid Phthalimide enthält.
4. Mittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fungizid Anilide von heterocyclischen und aromatischen Carbonsäuren enthält.
5. Mittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fungizid Dithiocarbamate enthält.
6. Mittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Kombinationen der Fungizide gemäß Punkte 2 bis 5 besteht.

Hierzu 2 Seiten Tabellen

Tabelle 1

Wirkstoff	Pseudomonas lachrymans	Bacillus mesentericus	Escherichia coli	Protens vulgaris	Rhizoctonia solani	Botrytis cinerea	Septoria api
A	+++	+++	+++	++	++	+	-
B	+++	+++	+++	+++	+++	++	+
C	++	+++	+++	++	0	++	+
D	+	+	+	+	+	+++	+++
E	++	++	++	++	+	+++	-
F	+++	+++	+++	+++	++	-	++

Tabelle 2

Mittel	Masse der Knollen in %			
	Gesund	Naßfäule	Trockenfäule	Mischfäule
unbehandelt	20	9	7	64
G + C	56	1	3	40
H + B	82	2	4	12
G + I + J + F	91	2	2	5
K + J + A	80	1	3	16
L + I + B	89	1	4	6
K	22	16	2	60
A	25	4	6	65