



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 464 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 25/32
A 01 N 43/66
A 01 N 35/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 337 261 3	(22)	23.01.90	(44)	04.07.91
(71)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(72)	Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Naumann, Jutta; Bauer, Ute, Dr. rer. nat.; Kluge, Siegfried, Prof. Dr. sc. nat.; Köllner, Kurt, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Trautner, Kurt, Dipl.-Chem.; Schuster, Gottfried, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Biol., DE				
(73)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Biowissenschaften, O - 7010 Leipzig; Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Sektion Chemie, O - 4010 Halle, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Virizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel				

(55) Pflanzenschutzmittel; Viren; Intensivkulturen; Ammoniumverbindungen;

N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin; acetalartige Verbindungen; Formaldehyd; Ethanolamin; aliphatische oder aromatische Mono- und Dialdehyde; Lagerstabilität

(57) Die Erfindung betrifft wasserlösliche Pflanzenschutzmittel mit hoher Anwenderfreundlichkeit zur Bekämpfung von Viren, die vor allem für eine Anwendung in Intensivkulturen geeignet sind. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel bekannte quartäre Ammoniumverbindungen zur Wirkungsverstärkung,

N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin, übliche Hilfs- und Trägerstoffe und als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen, die durch Umsetzung von

1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden hergestellt werden. Die neuen Mittel zeichnen sich durch eine sehr gute Wirksamkeit, hohe Lagerstabilität und Verträglichkeit aus.

Patentansprüche:

1. Virizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel mit hoher Anwenderfreundlichkeit zur Bekämpfung von Viren mit Zusatz von bekannten Ammoniumverbindungen, N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin und übliche Hilfs- und Trägerstoffen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie, wasserlösliche und lagerstabile acetalartige Verbindungen enthalten, die durch Umsetzung von 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden mit einem Äquivalenzverhältnis der OH-Gruppen zu den Aldehydgruppen von 10:1 bis 9 hergestellt werden.
2. Virizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Umsetzung als aliphatische oder aromatische Mono- oder Dialdehyde vorzugsweise Glutardialdehyd eingesetzt wird.
3. Virizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die wasserlöslichen Wirkstoffe einen pH-Wert von 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 10, besitzen.
4. Virizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bestandteile im Gewichtsverhältnis acetalartige Verbindungen: bekannten quartären Ammoniumverbindungen:N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin = 0,5 bis 20:0,1 bis 10:1 enthalten sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft virizide Pflanzenschutzmittel mit hoher Anwenderfreundlichkeit, die sich zur Bekämpfung von Viren in landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen eignen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Viruskrankheiten spielen auf Grund der von ihnen verursachten Ertragsreduzierung oder -ausfälle als Schadfaktoren bei landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzen eine große Rolle. Die Bekämpfungsmöglichkeiten pflanzlicher Viren sind begrenzt und sehr aufwendig. Die Erfolgssicherheit ist gering. Bei Viren, die durch Blattläuse übertragen werden, wird häufig eine Vektorenbekämpfung durchgeführt. Auch diese bringt nicht immer die gewünschten Erfolge auf Grund von Resistenzerscheinungen der Blattläuse gegenüber den eingesetzten Mitteln.

Weitere Möglichkeiten der Verringerung des Virusbefalls werden in der Züchtung von virusresistenten Pflanzen gesehen. Da diese Resistenzen meistens nicht 100%ig ausgeprägt sind und durch Pathogene gebrochen werden können, ist allein durch Resistenzzüchtung die Virussituation nicht zu beherrschen.

Direkte Bekämpfungsmöglichkeiten von pflanzlichen Viren sind zwar aus der Literatur bekannt (A. J. Hansen, Coit, Rev. in Plant Science 8 45-88 [1989], G. Schuster, Appl. virology Res. 1 265-283 [1988]) finden aber in der Praxis kaum Anwendung. Bekannt ist, daß 2,4-Dioxohexahydrotriazin allein oder auch in Kombination mit anderen Wirkstoffen zur Bekämpfung von Kartoffel-X-Virus (PVX), Tabakmosaikvirus (TMV), Trespenmosaikvirus (TrMV) sowie Gurkenmosaikvirus (GMV) eingesetzt werden kann (DD-PS 153953 und DD-PS 271 258).

Es werden jedoch durch diese Verbindung und deren Kombinationen mit anderen Wirkstoffen volkswirtschaftlich wichtige Erreger, wie z. B. das Kartoffel-Y-Virus und das Rotkleescheckungsvirus nicht erfaßt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue virizide Mittel zu entwickeln die verschiedene Problemviren erfassen, eine gute Kulturpflanzenverträglichkeit besitzen sowie umwelt- und anwenderfreundlich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung neuer virizider Wirkstoffe und Wirkstoffkombinationen, die sich effektiv herstellen lassen und keine freien Aldehydanteile enthalten.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst, daß die neuen viriziden Pflanzenschutzmittel neben bekannten quartären Ammoniumverbindungen und N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin (im folgenden als HHT bezeichnet) und üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen (Ethanolaminacetale, im folgenden als EA-Acetale bezeichnet) enthalten, die durch Umsetzung von HHT bzw. äquimolaren Mengen von Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden in Äquivalenzverhältnissen der OH-Gruppen im HHT zu den Aldehydgruppen in den aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden von 10:1 bis 9 hergestellt werden und die durch Zugabe von Säuren auf pH-Werte von 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 10 eingestellt werden können.

Als Aldehyde eignen sich Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Trichloracetaldehyd, Glyoxal, 2-Ethylhexanal, Glutardialdehyd und andere mehr. Glutardialdehyd ist besonders zu empfehlen.

Die erfindungsgemäßen EA-Acetale sind neutralisiert und alkalisch stabile, wasserlösliche, gering toxische, gut pflanzen- und hautverträgliche, wenig korrosive Verbindungen, die nur geringen Eigengeruch aufweisen. Sie besitzen gute virizide Eigenschaften. Zur Neutralisation eignen sich organische Säuren wie z. B. Ameisensäure und Essigsäure, aber auch anorganische, wie z. B. Salz- oder Schwefelsäure. Aldehydgruppen sind analytisch nicht erfaßbar. In den neuen Pflanzenschutzmitteln sind die EA-Acetale mit mikrobizid wirksamen quartären Ammoniumverbindungen wie z. B. Dimethylbenzylalkyl(C₁₁-C₁₄)ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid, C₄) oder Dimethylbenzylacetamidododezylammoniumchlorid (Methalkoniumchlorid, Quartolan) und HHT in Gewichtsverhältnissen von 0,5 bis 20:0,1 bis 10:1 kombiniert.

Daneben können übliche Hilfs- und Trägerstoffe wie Tenside, Lösungsvermittler und Stabilisatoren enthalten sein.

Die neuen Pflanzenschutzmittel enthalten vorzugsweise 10 bis 60% Wirkstoffe und zeigen bereits ab 0,01 % eine gute mikrobizide Wirksamkeit. Für den praktischen Einsatz von Hydrokulturen sind 0,01 bis 2, für die Desinfektion von Materialien aller Art 0,3- bis 5%ige Lösungen je nach Einsatzfall erforderlich. In speziellen Fällen (Vernebelungstechnik) können auch höhere Konzentrationen erforderlich sein.

Auch Kombinationen mit bekannten Pflanzenschutzmitteln und Wirkstoffen, insbesondere gegen spezielle Erreger pilzlicher Erkrankungen, sind möglich und je nach Einsatzfall empfehlenswert.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es erstmals gelungen, ein virizid wirksames Mittel auch für Intensivkulturen zu finden, das gegenüber bekannten Mitteln bedeutende Vorteile hinsichtlich Anwenderfreundlichkeit, Wirksamkeit und Lagerstabilität besitzt. Durch die aldehydgruppenfreien Wirkstoffe verbessern sich die Arbeitsbedingungen und die Gesundheitsgefährdung verringert sich. Es war überraschend, daß die erfindungsgemäßen Mittel eine so hohe Wirksamkeit auch auf solchen Anwendungsgebieten wie der Bekämpfung von Viren besitzen, die bisher ein großes Problem darstellen.

Ausführungsbeispiele

Tabelle 1

Abkürzungen für Komponenten der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel und Vergleichsmuster

Muster	Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen (bekannt)
V1	Formaldehyd
V2	Methalkoniumchlorid (Quartolan)
V3	HHT
V4	Benzalkoniumchlorid (C ₄)
Aldehyde A	
Glutaraldehyd	AG
Butyraldehyd	AB
Isobutyraldehyd	AI
Trichloroacetaldehyd	AT
Glyoxal	AGI
2-Ethylhexen-2-al	AH
Quaternäre Ammoniumsalze (Quats)	
Methalkoniumchlorid	QM
Benzalkoniumchlorid	QB
Dimethyldidodecylammoniumchlorid	QD
Säuren	
Ameisensäure	SA
Essigsäure	SE
Schwefelsäure	SO
Salzsäure	SH

Tabelle 2

Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel (E 1-E 18)

I. fd. Nr.	Komponenten EA-Acetale		Gewichtsverhältnisse		Neutralisation	
	Alde- hyde	Verhältnis OH zu Alde- hydgruppen	Art des Quats	EA- Acetal:Quat:HHT	Säure	pH-Wert
E1	AG	10:3	QM	1 :0,8:1	—	13,0
E2	AG	10:3	QM	0,5:0,5:1	SE	8,5
E3	AG	10:5	QM	20 :5 :1	SB	8,0
E4	AG	10:9	QB	5 :4 :1	SA	8,5
E5	AG	10:1	QB	2 :0,5:1	SH	8,5
E6	AG	10:4	QB	1,5:1 :1	—	13,0
E7	AG	10:3	—	0,9:0 :1	—	12,5
E8	AG	10:4	—	1,2:0 :1	SE	8,5

Fortsetzung der Tabelle 2

Lfd. Nr.	Komponenten EA-Acetale		Gewichtsverhältnisse		Neutralisation	
	Alde- hyde	Verhältnis OH zu Alde- hydgruppen	Art des Quats	EA- Acetal:Quat:HHT	Säure	pH-Wert
E 9	AB	10:3	QD	1 :1 :1	—	12,5
E 10	AB	10:9	QD	5 :4 :1	SE	8,5
E 11	AI	10:1	QM	20 :0,8:1	—	13,5
E 12	AI	10:5	QB	8,5:3 :1	SA	8,0
E 13	AT	10:4	QM	1 :10 :1	SE	7,5
E 14	AT	10:8	QM	3 :8 :1	SA	8,5
E 15	AG 1	10:1	QD	20 :5 :1	SE	8,5
E 16	AG 1	10:9	—	0,5:0 :1	—	13,0
E 17	AH	10:4	QM	1,5:1 :1	SE	8,5
E 18	AH	10:3	QM	0,9:1 :1	SE	9,0

Beispiel 1

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf verschiedene Viren

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wurde an folgenden Virus-Wirt-Kombinationen geprüft:

- Rotkleescheckungs-Virus (red clover mottle virus = RCMV)
Erbse (Pisum sativum Diub. Alef „Nadja“)
- Tabakmosaik-Virus (tobacco mosaic virus)
Tabak (Nicotiana tabacum L. „Samsun NN“)
- Kartoffel-Virus Y (potato virus Y = PVY)
Tabak (Nicotiana tabacum L. „Samsun“)
- Trespenmosaik-Virus (brome mosaik virus = BrMV)
Wintergerste (Hordeum vulgare L. „Erfa“)
- Mais (Zea mays L.)

Die Behandlung der Wirtspflanzen mit den Wirkstofflösungen erfolgte in der Regel 2 Tage vor und 2 Tage nach der Inokulation. Bei der Untersuchung der Wirkung gegenüber TMV wurden die Testpflanzen nur 2 Tage vorher behandelt.

Eine zusätzliche Substanzapplikation sofort nach der Inokulation ist bei der Prüfung gegen TrMV, BMV und PVY erfolgt. Zur Anwendung kamen folgende Wirkstoffkonzentrationen: 0,25%, 0,50%, 0,75% und in einem Fall auch 5,0%.

Am günstigsten erwiesen sich Konzentrationen von 0,25% bis 0,5%.

Zur Bestimmung der Virusgehalte wurden außer bei TMV nur serologische Methoden angewandt. Die Wirkung gegenüber TMV wurde durch die Reduzierung der Anzahl von Lokalläsionen ermittelt.

Der RCMV-Gehalt in den Erbsenpflanzen wurde 8...9 Tage nach der Inokulation mittels Ringtest nach KLUGE und MARCINKA (1979) (Acta Virologica 23, 148–152) bestimmt. Zur Bestimmung von BrMV- und PVY-Gehalten in den Wirtspflanzen ist 14 Tage nach der Inokulation der ELISA durchgeführt worden. Außerdem wurde beim PVY der Virusgehalt in den inokulierten, also primär infizierten Blättern 7 Tage nach der Inokulation bestimmt. Zur Ermittlung der Hemmwirkungen (in %) wurden Virusgehalte von mit Wasser behandelten Kontrollpflanzen zu denen mit Substanz behandelten Pflanzen ins Verhältnis gesetzt. Die erfindungsgemäßen Mittel zeigen deutliche antivirale Wirkungen gegenüber schwer bekämpfbaren, ökonomisch bedeutsamen Viren von Kulturpflanzen. In der Tabelle sind die Viren-inhibierenden Effekte in Form der Hemmprozente ausgedrückt.

Sie belegen eine Reduktion des Virusgehaltes im Durchschnitt zwischen 30 bis 40%, im günstigsten Fall um 70%.

Tabelle 3

Verminderung des Gehaltes an Kartoffel-Y-Virus (PVY), des Tabakmosaik-Virus (TMV), des Rotkleescheckungsvirus (RCMV) und des Trespenmosaik-Virus (BrMV) in den entsprechenden Wirtspflanzen nach Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln

Prüf- muster	Konz. (%)	Verminderung des Virusgehaltes um %		RCMV	BrMV
		PVY	TMV		
E 1	0,25	41	—	69	—
	0,50	—	48	—	32
E 2	0,25	37	—	68	—
	0,50	36	46	—	31
E 3	0,25	38	—	70	—
	0,50	38	48	—	33
E 4	0,25	32	—	65	—
	0,50	—	45	—	30
E 5	0,25	37	—	62	—
	0,50	—	46	—	34
E 6	0,25	33	—	65	—
	0,50	—	45	—	35
E 7	0,25	40	—	68	—
	0,50	—	49	—	39

Fortsetzung der Tabelle 3

Prüf- muster	Konz. (%)	Verminderung des Virusgehaltes um %		RCMV	BrMV
		PVY	TMV		
E 8	0,25	40	—	64	—
	0,50	40	47	—	33
E 9	0,25	39	—	68	—
	0,50	—	48	—	32
E 10	0,25	35	—	67	—
	0,50	—	49	—	35
E 11	0,25	37	—	65	—
	0,50	—	45	—	31
E 12	0,25	33	—	67	—
	0,50	—	44	—	30
E 13	0,25	37	—	65	—
	0,50	—	48	—	33
E 14	0,25	41	—	69	—
	0,50	—	47	—	31
E 15	0,25	40	—	68	—
	0,50	—	49	—	38
E 16	0,25	32	—	70	—
	0,50	—	44	—	35
E 17	0,25	38	—	68	—
	0,50	—	48	—	35
E 18	0,25	33	—	66	—
	0,50	—	45	—	37

Beispiel 2

Prüfung der Pflanzenverträglichkeit

Die Ermittlung der Pflanzenverträglichkeit erfolgte durch Blattapplikation der erfindungsgemäßen Mittel in Konzentrationen von 0,2% und 0,5% auf getopfte Pflanzen von Tabak, Erbse, W-Gerste und zusätzlich an Tomate und Gurke.

Die Pflanzenverträglichkeit wurde 6 Tage nach der Blattapplikation anhand des folgenden Boniturschemas ermittelt:

4 = ohne Schaden – absolut pflanzenverträglich

3 = leichte Schäden – ohne Beeinträchtigung der weiteren Entwicklung

2 = starke Schäden – mit Beeinträchtigung der weiteren Entwicklung

1 = Pflanze total geschädigt – abgestorben

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4

Prüfung der Pflanzenverträglichkeit im Gewächshaus

Prüfmuster	Konz. (%)	Tabak	Erbse	W-Gerste	Gurke	Tomate
E 1	0,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	0,5	4,0	4,0	4,0	1,1	3,0
E 3	0,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	0,5	4,0	3,7	4,0	1,0	3,7
E 5	0,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	0,5	3,7	3,3	3,7	1,0	3,3
E 10	0,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	0,5	4,0	3,7	4,0	1,0	3,7
E 15	0,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	0,5	3,7	3,7	3,7	1,0	3,7
E 16	0,2	4,0	3,7	4,0	4,0	3,7
	0,5	4,0	3,7	4,0	1,0	3,7

Beispiel 3

Anwenderfreundlichkeit

(1) Toxizität

(a) Präparat

(b) 0,5%ige Lösung

Bonitur

0 nicht o. äußerst gering toxisch

1 gering toxisch

2 mittelmäßig toxisch

3 sehr toxisch

(2) Hautverträglichkeit

(a) Präparat

(b) 0,5%ige Lösung

0 keine Hautschäden

1 leichte Hautreizung

2 mittelmäßige Hautreizung

3 starke Hautreizung

- (3) Geruchsbelästigung
 (a) Präparat
 (b) 0,5%ige Lösung
- (4) Materialverträglichkeit
 (a) Präparat
 (b) 0,5%ige Lösung
- 0 nicht oder kaum belästigend
 1 leicht belästigend
 2 mittelmäßig belästigend
 3 stark belästigend
- 0 nicht o. kaum schädigend
 1 gegenüber einzelnen Materialien schädigend
 2 mittelmäßig schädigend
 3 stark schädigend

Die Beurteilung ist in Tabellenform dargestellt:

Tabelle 5

Mittel	Bonitur (1)		(2)		(3)		(4)	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
V1	3	2	3	2	3	2	2	1
V2	3	0	2	0	1	0	1	0
V3	2	0	2	1	2	1	1	0
V4	3	0	2	0	0	1	1	0
E1	0	0	1	0	1	0	1	0
E2	0	0	1	0	1	0	1	0
E7	0	0	1	0	1	0	1	0
E10	0	0	1	0	1	0	1	0
E13	0	0	1	0	1	0	1	0
E15	0	0	1	0	1	0	1	0
E17	0	0	1	0	1	0	1	0