



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **274 973 A1**

4(51) A 01 N 33/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESSEN

(21)	WPA 01 N / 319 146 5	(22)	24.08.88	(44)	10.01.90
------	----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Halle, 4010, DD
(72)	Leistner, Ulrike, Dipl.-Chem.; Matschiner, Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Otte, Volker, Dipl.-Agraring.; Luthardt, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Fechtel, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem., DD

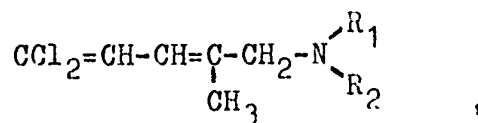
(54) **Fungizide Mittel**

(55) Phytophthora, Kulturpflanzen, 5,5-Dichlor-2-methylpenta-2,4-dienylamine substituiert

(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel zur Behandlung von Pilzkrankheiten, insbesondere Phytophthora infestans, an Kulturpflanzen. Erfindungsgemäß werden neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff substituierte 5,5-Dichlor-2-methylpenta-2,4-dienylamine eingesetzt.

Patentanspruch:

Fungizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, unverzweigter oder verzweigter Alkylrest, Cycloalkylrest mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkylrest, Benzylrest, oder Phenylrest, der gegebenenfalls weiter substituiert sein kann, oder R₁ und R₂ bilden gemeinsam mit dem Stickstoff, dessen Substituenten sie sind, einen gesättigten Ring mit fünf oder sechs Ringgliedern, der gegebenenfalls auch Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, bedeuten, zusammen mit üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen, insbesondere zur Bekämpfung des Erregers der Kartoffelkraut- und -knollenfäule werden in breitem Maße metallorganische Verbindungen der Ethylenbisdithiocarbaminsäure, z. B. Maneb (US-PS 2504404; US-PS 2710822), Mancozeb (US-PS 2504404; PB-PS 996264) und Zineb (US-PS 2457674) bzw. Kombinationen mit diesen verwendet. Es ist bekannt, daß die Nachteile der Metallsalze der Ethylenbisdithiocarbaminsäure vor allem darin bestehen, daß sie nicht gut pflanzenverträglich sind und ihre Wirkung gegenüber Phytophthora infestans bei niedrigen Aufwandmengen nicht befriedigend ist.

Anorganische Kupfersalze, wie Kupferoxychlorid, die ebenfalls zum Einsatz kommen, wirken nur prophylaktisch; sie sind wenig pflanzenverträglich, und es sind hohe Aufwandmengen erforderlich.

In jüngster Zeit werden auch 2,6-disubstituierte Anilinderivate, z. B. N-(1-Carbomethoxyethyl)-N-(methoxyacetyl)-2,6-dimethylanilin (Metalaxyl, DE-OS 2 12268; BP-PS 1445387; US-PS 414 1989) gegen Phytophthora infestans verwendet. Diese Verbindungen sind aber in der Synthese aufwendig und demzufolge teuer. Außerdem treten rasch Resistenzerscheinungen auf.

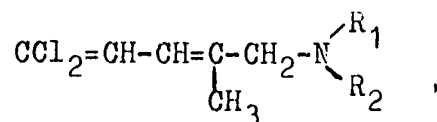
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind neue fungizide Mittel, insbesondere zur Bekämpfung von Phytophthora infestans, die keine phytotoxischen Schäden an Kulturpflanzen verursachen und in geringen Aufwandmengen wirksam sind sowie keine Resistenzerscheinungen des Pilzes hervorrufen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden neuer fungizid wirksamer Verbindungen.

Erfindungsgemäß werden neben üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen als Wirkstoff substituierte 5,5-Dichlor-2-methylpenta-2,4-dienylamine der allgemeinen Formel



in der R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind Wasserstoff, unverzweigter oder verzweigter Alkylrest, Cycloalkylrest mit fünf oder sechs Kohlenwasserstoffatomen, Hydroxyalkylrest, Benzylrest oder Phenylrest, die gegebenenfalls weiter substituiert sein können, oder R₁ und R₂ bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom, dessen Substituenten sie sind, einen gesättigten Ring mit fünf oder sechs Ringgliedern, der gegebenenfalls auch Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, bedeuten, eingesetzt.

Die Herstellung der Wirkstoffe erfolgt durch Umsetzung von 1,5,5-Trichlor-2-methylpenta-2,4-dien mit dem entsprechenden Amin. In Tabelle I sind einige der Wirkstoffe zusammengefaßt.

Tabelle I: Erfindungsgemäße Wirkstoffe der allgemeinen Formel

Verbindung	R ₁	R ₂	F _p HCl (°C)
1	H	CH ₃	164
2	CH ₃	CH ₃	206
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	142
4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	133
5	H	C ₄ H ₉	166
6	H	C _{16/18} H _{33/37}	94 (Amin)
7		(CH ₂) ₅	215
8		C ₄ H ₈ O	212
9	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	192
10	H	C ₆ H ₅	146
11	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	153
12	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	142

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele sollen die gute fungizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel veranschaulichen. Dabei beziehen sich die Wirkstoffnummern auf die Angaben in Tabelle I.

Beispiel 1

Protektive Wirkung gegen *Phytophthora infestans* (P.i.):

Tomatenpflanzen wurden mit einer Spritzbrühe behandelt, die 0,1% bzw. 0,01% Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen enthielt, die durch Formulierung in eine mit Wasser emulgierbare oder suspendierbare Form gebracht wurde. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelages erfolgte die Infektion der Testpflanzen mit *Phytophthora infestans*. Die Inkubation wurde bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von 90–100% vorgenommen. Nach 5 Tagen konnte der Befall mittels folgendem Boniturschema ermittelt werden:

1 = starker Befall durch P. i.	30% (wie unbehandelte Kontrolle)
2 = mittlerer Befall	11–30%
3 = geringer Befall	1–10%
4 = kein Befall	0%

Phytotoxizität:

1 = Blatt stark geschädigt
2 = mittlere Schädigung
3 = geringe Schädigung
4 = Blatt ohne Schäden

(Angabe in Tabelle II in Klammern)

Aus dem ermittelten Befallsgrad läßt sich der Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Verbindungen nach folgender Formel errechnen:

$$WG = \frac{\bar{X}_{PG} - \bar{X}_{UK}}{4 - \bar{X}_{UK}} \cdot 100$$

PG = Prüfglied
UK = unbehandelte Kontrolle

Die Ergebnisse aus diesem Test sind in Tabelle II dargestellt, wobei die errechneten Wirkungsgrade im Vergleich zu den fungiziden Wirkstoffen Metalaxyl und Zineb wiedergegeben sind.

Tabelle II: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans*

Verbindung	Wirkungsgrad (%)	
	0,1% Wirkstoff	0,01% Wirkstoff
3	23,4 (4)	–
4	66,7 (4)	23,4 (4)
5	66,7 (4)	23,4 (4)
7	76,7 (4)	23,4 (4)
8	23,4 (4)	–
9	100,0 (4)	100,0 (4)
Zineb	100,0 (4)	23,4 (4)
Metalaxyl	100,0 (4)	100,0 (4)

Die wirksamste Verbindung wurde in praxisüblichen Aufwandmengen im Vergleich zu Zineb und Metalaxyl an Tomatenpflanzen überprüft. Das Ergebnis dieser Prüfung ist in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III: Wirkung gegen *Phytophthora infestans*

Mittel	Wirkungsgrad (4) 2 kg/ha	1 kg/ha	0,5 kg/ha	0,25 kg/ha
9	100,0	100,0	80,0	60,0
Zineb	100,0	100,0	80,0	23,4
Metalaxyl	100,0	100,0	100,0	100,0

Beispiel 2

Überprüfung der resistenzbildenden Eigenschaften:

Ein sensitiver Stamm von *Phytophthora infestans* wurde im Labor auf Agarplatten einer Mutagenitätsbehandlung mit Metalaxyl sowie mit der erfindungsgemäßen Verbindung 9 lt. Tabelle I unterzogen. Es wurden EC_{50} -Werte ermittelt.

Tabelle IV

Mittel	EC_{50} (ppm) nach			
	1	5	8	12 Behandlungen
9	30	35	30	30
Metalaxyl	0,05	0,5	50	250