DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **215 454 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

3(51) **A 01 N 33/12**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N/250 831 7 (22) 11.05.83 (44) 14.11.84

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Röthling, Tilo, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Lehmann, Andreas, Dipl.-Biochem.; Naumann, Kurt, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Wagner, Detlef, Dipl.-Biol.; Wind, Monika, Dipl.-Agr.-Ing.; Hölzel, Horst, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Günther, Eberhard, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Prof. Dr. agr., Dipl.-Landw.; Luthardt, Horst, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Mammen, Heiko, Dipl.-Chem., DD

(54) Algizide und fungizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft algizide und fungizide Mittel, die vor allem einen guten Bekämpfungserfolg bei der Schleimbildung in vielen Wassersystemen zeigen, und die gleichzeitig gute fungizide Wirkung zur Bekämpfung von Schadpilzen, z. B. Phytophthora, aufweisen. Als Wirkstoff enthalten sie Trialkyl-benzyl-ammoniumdithiocarbamate.

ISSN 0433-6461

14 Seiten

2373

Titel der Erfindung

Algizide und fungizide Mittel

Anwendung der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Mittel sind fungizide Wirkstoffe, die auch gegen schwer bekämpfbare Pilze, wie z.B. Phytophthora, wirken. Neben der guten fungiziden Wirkung besitzen die Verbindungen eine gute algizide Wirkung, sie können vor allem zur Bekämpfung der Schleimbildung in vielen Wassersystemen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Ein ständiges Problem in Wassersystemen ist die Algenbildung, deren großes Wachstum und die damit auftretende Bildung von Schleimen, die zu erheblichen Behinderungen in den Wassersystemen führen.
Zur Bekämpfung des Algenwachstums werden vor allem Verbindungen aus der Gruppe der quaternären Ammonium-halogenide eingesetzt. Diese Verbindungen sind unter der allgemeinen Bezeichnung "Quats" bekannt. So werden vor allem Alkyl-trimethyl-ammonium-halogenide, Dialkyl-dimethyl-ammonium-halogenide und Alkyl-benzyl-dimethyl-ammonium-halogenide als algizide und bakterizide Mittel eingesetzt.

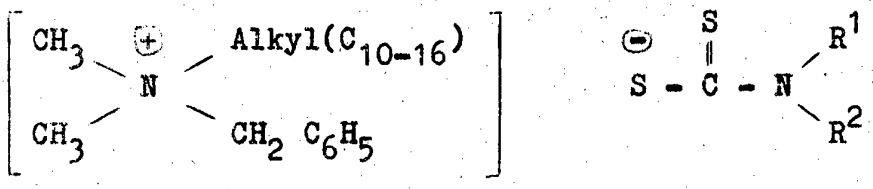
Die quaternären Ammonium-halogenide haben jedoch den Nachteil, daß sie häufig ein zu geringes Wirkungsspektrum gegen verschiedene Algenarten haben und praktisch unwirksam gegen Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen bzw. phytotoxisch bei den Kulturpflanzen sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue algizide Mittel mit einem breiten Wirkungsspektrum und gleichzeitiger fungizider Wirkung zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die bioziden Mittel als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

R^1 für C_1-C_4-Alkyl, Wasserstoff, Phenyl

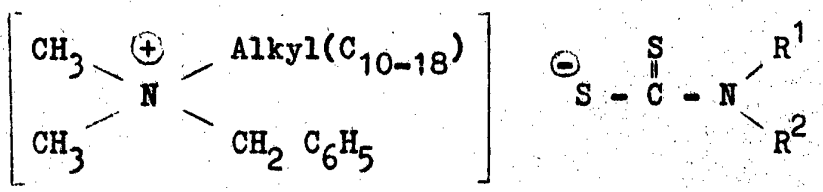
R^2 für C_1-C_4-Alkyl, Benzyl steht,

enthalten.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt leicht aus den wäßrigen Lösungen der quaternären Ammonium-halogenide mit wäßrigen Dithiokarbamatlösungen.

Als Beispiel für die erfindungsgemäßen Verbindungen seien die in Tabelle 1 zusammengestellten Verbindungen genannt.

Tabelle 1



Substanz	R^1	R^2	phys. Eigenschaften
A	H	$CH_2C_6H_5$	Öl, n_D = 1,5795
B	i-C_3H_7	i-C_3H_7	Öl, n_D = 1,5280
C	CH_3	CH_3	Öl, n_D = 1,5433
D	n-C_3H_7	n-C_3H_7	Öl, n_D = 1,5245
E	i-C_4H_9	i-C_4H_9	Öl, n_D = 1,5175
F	C_2H_5	C_2H_5	Öl, n_D = 1,5372
G	H	C_2H_5	Öl, n_D = 1,5682
H	H	CH_3	Öl, n_D = 1,5712
I	C_6H_5	C_2H_5	Öl, n_D = 1,5312

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Grünalgen des Typs Chlorella vulgaris und zur Bekämpfung von Algenmischkulturen geeignet.
Ferner zeichnen sie sich durch eine gute Wirkung gegen eine Reihe von Pilzen, insbesondere gegen Phytophthora infestans und Eryisphe graminis aus.

-4-

Die Beispiele 1-7 zeigen die gute Wirkung auch im Vergleich zu bekannten, den Stand der Technik zeigenden Präparaten.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: Test an der Grünalge Chlorella vulgaris

Die Substanzen werden in Form einer Dimethylformamidlösung in eine Suspension aus frisch gezogenen Autosporen in Nährlösung gegeben. Die Suspensionsdichte betrug 4 Mio Zellen/ml. Die Algen werden 6 h unter optimalen Bedingungen kultiviert. Ermittelt wurde die relative Hemmung des Algenwachstums im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle. Als Parameter dient die Änderung der Absorption des Lichtes bei 680 nm durch die Algensuspension. Diese Absorption verläuft proportional zum Chlorophyllgehalt und annähernd proportional zum Wachstum der Algen.
Die Ergebnisse enthält Tabelle 2

Die Substanzen A-I stehen in den Tabellen für die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen, K ist das zur Umsetzung verwendete Dimethyl-alkyl-benzyl-ammonium-chlorid.

23 AUG. 1983 * 111730

Tabelle 2: Wirkung an Chlorella vulgaris

Substanz	Konzentration $2{,}5\times10^{-5}$M	5×10^{-6}M	1×10^{-6}M
A	100	85	52
B	100	70	29
C	100	100	65
D	100	98	35
E	100	72	42
F	100	95	38
G	100	62	18
H	100	68	12
I	100	65	15
K	100	64	-

Aus der Tabelle 2 ist die gute Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zum Dimethyl-alkyl-benzyl-ammoniumchlorid (K) erkennbar.

22 AUG 1983*111730

Beispiel 2: Test an Algenmischkulturen

Algen verschiedener Herkunft werden vorkultiviert und zum Animpfen der Testkulturen verwendet.
Als Nährlösung diente die von Kühl-Lorenzen entwickelte, von Böhm 1970 modifizierte Vorschrift.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in den Testvarianten "unentwickelte Kultur" (Untersuchung der vorbeugenden Wirkung) und "entwickelte Kultur" geprüft.
Bei der Prüfung in der Testvariante "unentwickelte Kultur" werden die Präparate in die Nährlösung appliziert und nach der Durchmischung wird erst mit der Algenmischung aus der Vorkultur angeimpft.
Bei der Testvariante "entwickelte Kultur" wird die Nährlösung zunächst mit der Algenmischung der Vorkultur angeimpft und die Präparatezugabe erfolgt erst nach Bildung einer Algenblüte.
Die Tabelle 3 enthält die Ergebnisse.
Die Bewertung der Wirksamkeit erfolgte über die Bonituren 1-5.
Dabei bedeuten:

1 - dicke, geschlossene Algendecke, sehr gutes Algenwachstum
2 - geschlossene Algendecke, gutes Algenwachstum
3 - Algenwachstum erkennbar, gehemmtes Algenwachstum
4 - Algen sind gerade noch ohne optische Hilfsmittel erkennbar
5 - ohne opt. Hilfsmittel keine Algen erkennbar.

Tabelle 3: Wirkung an Algenmischkulturen

Substanz	unentwickelte Kultur 10 mg/l	5 mg/l	entwickelte Kultur 50 mg/l	20 mg/l
A	5	3	5	3
B	5	5	5	5
C	5	5	5	5
D	5	3	5	4
E	5	3	4	4
F	5	4	4	4
G	5	5	4-5	4
H	5	3	5	4
I	4	2	4	3
K	3	1	3	1
Dimanin A (Dimethyl-alkyl-benzyl-ammoniumchlorid)	3	1	5	3

BAYER 4033 + 111730

Beispiel 3: Test an Algenmischkulturen in Erde

Zur Feststellung der Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Algenmischkulturen in Erde wurden ca. 50 Vol % lufttrockene Erde dem Versuchsansatz zugesetzt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 4, die Boniturwerte entsprechen denen der Tabelle 3.

Tabelle 4: Wirkung gegen Algenmischkulturen in Erde

Substanz	unentwickelte Kultur 50 mg/l	entwickelte Kultur 50 mg/l
A	5	2
B	3	1
C	5	2
K	2	1
Dimanin A (Dimethyl-alkyl-benzyl-ammoniumchlorid)	2	1

Aus den Tabellen 3 und 4 ist die gute Wirkung bei Algenmischkulturen im Vergleich zu den bekannten Verbindungen ersichtlich.
Neben dieser guten algiziden Wirkung besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen auch eine fungizide Wirkung. Die folgenden Beispiele enthalten die erzielten Ergebnisse.

Beispiel 4: Test an Ascomyceten

Noch flüssiger Agar wird mit Konzentrationen von 0,1 Gew. %, 0,01 Gew. % und 0,001 Gew. % des entsprechenden Wirkstoffs vermischt und in sterile Petrischalen abgefüllt. Nach dem Erkalten werden die Agarplatten mit einer Mycel-Sporensuspension der entsprechenden Pilze beimpft und 10 Tage bei 24° bebrütet. Die Auswertung wird visuell durch Bonitierung vorgenommen.
Dabei bedeuten die Boniturnoten

1 keine Wachstumshemmung
2 schwache Wachstumshemmung
3 starke Wachstumshemmung
4 vollständige Wachstumshemmung

Testpilze waren Alternaria tenuis, Botrytis cinerea und Fusarium culinorum.

Die Tabelle 5 zeigt die Wachstumshemmung durch die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Tabelle 5: Wachstumshemmung bei Ascomyaten

Substanz	Konz. 0,1 % 0,01 % 0,001 %	Alternaria tenius	Botrytis cinerea	Fusarium culmorum
A		4	4	4
		4	4	4
		1	1	1
B		4	4	4
		4	4	1
		1	1	1
C		4	4	4
		4	4	1
		1	4	1
D		4	4	4
		3	3	2
		1	1	1
E		4	4	4
		2	3	1
		1	1	1
F		4	4	4
		3	3	3
		1	1	1
G		4	4	4
		1	3	2
		1	1	1
H		4	4	4
		3	4	4
		1	1	1
I		4	4	4
		1	1	1
		1	1	1
Ridomil		4	4	4
		3	4	4
		1	3	1
Maneb 80		4	4	4
		4	4	4
		1	3	3

Beispiel 5: Test an Phytophthora infestans

Tomatenpflanzen wurden mit 0,1 % und 0,01 %iger Spritzbrühe behandelt und nach Antrocknen des Spritzbelages mit einer Zoosporensuspension des Testpilzes infiziert. Die Inkubation erfolgte bei 20°C und 96-100 % relativer Luftfeuchte.
Der prozentuale Blattbefall durch den Schadpilz wurde am 5. Tag ausgewertet und in Boniturnoten erfaßt.
Die Boniturnoten bedeuten:

1 = kein Bekämpfungserfolg
2 = geringer Bekämpfungserfolg
3 = mittlerer Bekämpfungserfolg
4 = guter Bekämpfungserfolg

Tabelle 6: Wachstumshemmung von Phytophthora infestans

Verbindung	Phytophthora infestans 0,1 %	0,01 %
A	4,0	1,3
B	4,0	1,7
C	4,0	1,7
D	3,7	1,7
E	3,7	2,7
F	4,0	2,3
G	4,0	2,3
H	3,7	2,0
I	3,7	1,3
K	3,0	2,0
Ridomil	4,0	2,0
Maneb	4,0	1,3

23 AUG 1983 * 111730

Beispiel 6: Test an Erysiphe graminis

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen eine Wirkung gegen Echte Mehltaupilze. So wird die Entwicklung des Pilzes Erysiphe graminis gut gehemmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 7, die Boniturnoten entsprechen denen der Tabelle 6.

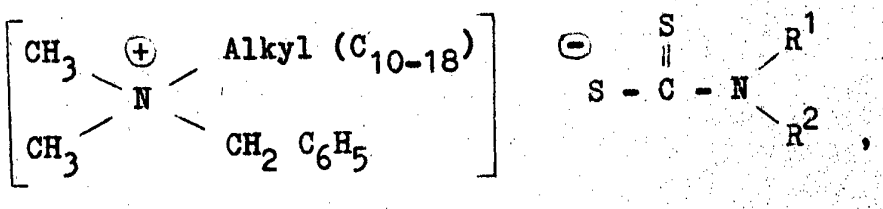
Tabelle 7: Wachstumshemmung an Erysiphe graminis

Substanz	Erysiphe graminis 0,1 %
A	3,3
B	3,3
C	3,3
D	3,3
E	3,3
F	4,0
G	3,7
H	3,7
I	3,7
Morestan (Chinomethionat)	3,7

Die Tabellen 5-7 zeigen die gleich gute und bessere fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber den Vergleichspräparaten Ridomil, Maneb 80 und Morestan.

Erfindungsanspruch

Algizide und fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und R^1 für

C_1 - C_4 - Alkyl, Wasserstoff oder Phenyl und R^2 für

C_1 - C_4 - Alkyl oder Benzyl steht,

enthalten.

23 AUG. 1963 * 1 1 1 7 3