



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 204 A1

4(51) A 01 N 47/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

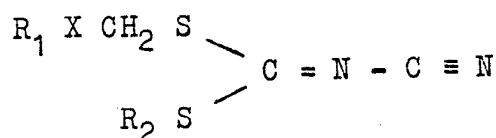
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 281 059 7	(22)	27.09.85	(44)	03.12.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72)	Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pallas, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Müller, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Parche, Eva-Maria, Dipl.-Lehrer; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

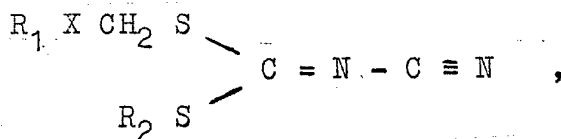
(54) Fungizide und bakterizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide und bakterizide Mittel, die in landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen angewendet werden können. Als Wirkstoff enthalten sie Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel, in der R_1 = Alkyl, Aryl oder Hetaryl, die auch substituiert sein können, R_2 = Alkyl oder Alkenyl und X = Sauerstoff oder Schwefel bedeuten. Formel



Erfindungsanspruch:

Fungizide und bakterizide Mittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel



in der

R₁ = Alkyl, Aryl oder Hetaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können

R₂ = Alkyl oder Alkenyl und

X = Sauerstoff oder Schwefel
bedeuten, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue fungizide und bakterizide Mittel, die zur Bekämpfung von pflanzenparasitären Pilzen und Bakteriosen in landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Ester der Cyanimidodithiokohlensäure fungizide Eigenschaften aufweisen und sich zur Bekämpfung pflanzenparasitärer Pilze eignen (DD-PS 112887).

Die Anwendung dieser Mittel ist wegen ihrer spezifischen Wirksamkeit im wesentlichen auf die Bekämpfung des Apfelschorfs (*Venturia inaequalis*) beschränkt. Andere wirtschaftlich bedeutsame pflanzenparasitäre Pilze, beispielsweise die Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel (*Phytophthora infestans*) und ebenso phytopathogene Bakterien, zum Beispiel der Erreger der Kartoffelaßfäule (*Erwinia carotovorum*) sind mit diesen Verbindungen nicht oder nicht wirksam genug zu bekämpfen.

Die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Fungizide der landwirtschaftlichen Praxis, zum Beispiel Präparate auf der Basis substituierter Acetanilide, machen schon nach mehrjährigem Einsatz die Applikation erhöhter Aufwandmengen bzw. eine Mittelrotation erforderlich. Mittel auf der Basis von Dithiocarbamaten sind dagegen wegen toxikologischer Bedenken nicht mehr unbeschränkt einsetzbar.

Die zur Bekämpfung pflanzlicher Bakteriosen verwendeten Mittel wie Antibiotika weisen erhebliche Nachteile wegen oft rascher Restistenzbildung und wegen der Verwendung gleicher oder ähnlicher Wirkstoffe in der Humanmedizin auf.

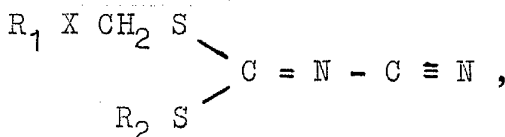
Das weiterhin als bakterizider Wirkstoff bekannte 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol wird in der praktischen Anwendung durch seine hohe Warmblüttoxizität begrenzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue fungizide und bakterizide Mittel zu entwickeln, die auch bei niedrigen Aufwandsmengen gute fungizide und bakterizide Eigenschaften besitzen und bei geringer Toxizität eine gute Pflanzenverträglichkeit aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die fungiziden und bakteriziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel



in der

R₁ = Alkyl, Aryl oder Hetaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können,

R₂ = Alkyl oder Alkenyl und

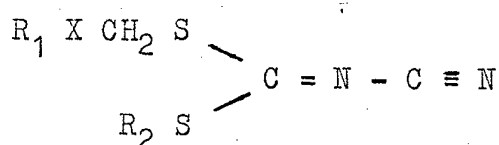
X = Sauerstoff oder Schwefel
bedeuten, enthalten

Die als Wirkstoffe verwendeten Cyanimidodithiokohlensäureester können im allgemeinen nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechend substituierten α-Halogen-methyl-ether bzw. -thioether mit Kalium-alkyl-cyanimidodithiocarbonaten.

Ausführungsbeispiel

Die Beispiele sollen die fungizide und bakterizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel näher erläutern. In Tabelle I sind einige der als Wirkstoffe verwendeten Cyanimidodithiocarbonate zusammengestellt. Die in den Beispielen angegebenen Wirkstoffnummern entsprechen den Angaben in Tabelle I.

Tabelle I: Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel



Wirkstoff	R ₁	X	R ₂	Schmelzpunkt (°C)
1	Methyl	S	CH ₃	Öl
2	Phenyl	S	CH ₃	Öl
3	4-Methyl-phenyl	S	CH ₃	Öl
4	4-Chlor-phenyl	S	CH ₃	Öl
5	2,5-Dichlor-phenyl	S	CH ₃	91–93
6	Thiophen-2-yl	S	CH ₃	Öl
7	3-Chlor-1,2,4-thia-diazol-5-yl	S	CH ₃	120–122
8	3-Chlor-1,2,4-thia-diazol-5-yl	S	(CH ₃) ₂ CH	Öl
9	3-Chlor-1,2,4-thia-diazol-5-yl	S	CH ₂ =CHCH ₂	Öl
10	Benzothiazol-2-yl	S	CH ₃	96–99
11	3-Methylthio-1,2,4-thiadiazol-5-yl	S	CH ₃	91–93
12	3-Methylthio-1,2,4-thiadiazol-5-yl	S	C ₂ H ₅	77–79
13	Benzimidazol-2-yl	S	CH ₃	194–196 (Zers.)
14	4-Amino-5-nitro-thiazol-2-yl	S	CH ₃	157–161 (Zers.)
15	4-Nitro-phenyl	S	CH ₃	110–113
16	5-Acetyl-4-amino-thiazol-2-yl	S	CH ₃	134–137
17	3-Allylthio-1,2,4-thiadiazol-5-yl	S	CH ₃	84–89
18	Phenyl	O	CH ₃	Öl
19	3-Chlor-phenyl	O	CH ₃	75–78
20	2-Chlor-phenyl	O	CH ₃	Öl
21	4-Chlor-phenyl	O	CH ₃	Öl
22	2,6-Dichlor-phenyl	O	CH ₃	121–122
23	2,4,6-Trichlor-phenyl	O	CH ₃	106–109
24	4-Nitro-phenyl	O	CH ₃	118,5–120,5
25	4-Chlor-3-methyl-phenyl	O	CH ₃	111–113

Beispiel 1: Fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel im in-vitro-Test

Die Testpilze *Alternaria tenuis*, *Botrytis cinerea* und *Fusarium culmorum* wurden auf Agarplatten aufgeimpft, die 0,1 Gew.-%, 0,01 Gew.-% und 0,001 Gew.-% Wirkstoff enthielten.

Die Auswertung erfolgte am 10. Tag nach folgendem Boniturschema:

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

Die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel geht aus Tabelle II hervor.

Tabelle II: Wachstumshemmende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen verschiedene Pilze im Agarplattentest

Wirkstoff	Boniturnoten <i>Alternaria tenuis</i>			Botrytis cinerea			<i>Fusarium culmorum</i>		
	0,1 %	0,01 %	0,001 %	0,1 %	0,01 %	0,001 %	0,1 %	0,01 %	0,001 %
Thiram	4	4	1	4	4	4	4	4	1
Zineb	4	4	1	4	1	1	4	1	1
1	4	4	4	4	4	4	4	4	4
2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	2
6	4	4	4	4	4	4	4	4	4
7	4	4	4	4	4	4	4	4	4
8	4	4	4	4	4	4	4	4	4
9	4	4	4	4	4	4	4	4	4
11	4	4	4	4	4	4	4	4	4
18	4	4	4	4	4	4	4	4	4
19	4	4	4	4	4	4	4	4	4
20	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Beispiel 2: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Phytophthora infestans

Im in-vivo-Test gegen *Phytophthora infestans* an Tomatenblättern erwies sich die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als sehr gut. Intakte Blätter von Tomatenpflanzen wurden mit einer Präparatesuspension behandelt, die 0,1% bzw. 0,01% Wirkstoff (durch Formulierung in eine mit Wasser suspendierbare oder emulgierbare Form gebracht) enthielt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurde mit dem Testpilz infiziert. Die Inkubation erfolgte bei 20°C und 96–100% relativer Luftfeuchte in einer feuchten Kammer. Der Blattbefall durch den Schadpilz sowie die Phytotoxizität verschiedener Wirkstoffe wurden 5 Tage nach der Infektion in folgender Weise bonitiert:

Wirkung gegen *Phytophthora infestans*

1 = starker Befall durch *P. infestans* wie unbehandelte Kontrolle

2 = mittlerer Befall

3 = geringer Befall

4 = kein Befall durch *P. infestans* Blatt gesund

Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Als Boniturnote ist jeweils der Mittelwert aus 3 Wiederholungen angegeben. Die Phytotoxizität wird in Klammern bei der jeweiligen *Phytophthora* Boniturnote registriert.

Phytotoxizität

1 = Blatt stark geschädigt

2 = mittlere Schädigung

3 = geringe Schädigung

4 = Blatt gesund

Tabelle III: Wachstumshemmende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans* an Tomatenblättern

Wirkstoff	Boniturnoten bei einem Wirkstoffanteil in der Spritzbrühe von	
	0,1 %	0,01 %
Maneb 80	4,0	1,3
Zineb 90	4,0	1,7
3	3,3	1,7
4	4,0 (2,0)	3,3
7	3,7	2,3
9	4,0 (3,0)	1,0
14	4,0	2,3
20	4,0 (2,0)	1,7
22	4,0	1,3

Beispiel 3: Wachstumshemmende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Phytophthora infestans an Tomatenpflanzen

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans* wurde ebenfalls an Ganzpflanzen überprüft. Intakte, 6 Wochen alte Tomatenpflanzen wurden mit einer Spritzbrühe (600 l/ha), die Aufwandmengen von 1 200, 600, 300 und 120 g/ha Wirkstoff enthielt, behandelt. Die Pflanzen wurden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer Sporensuspension von *Phytophthora infestans* infiziert und 48 Std. bei 18°C und 96% rel. Luftfeuchte inkubiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans* an intakten Tomatenpflanzen

Wirkstoff	Boniturnote bei einer Aufwandmenge an Aktivsubstanz von			
	1 200 g/ha	600 g/ha	300 g/ha	120 g/ha
Zineb	4,0	3,3	2,7	1,7
7	3,3	3,3	3,7	3,0
14	4,0	4,0	4,0	3,0

Beispiel 4: Wachstumshemmende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans* an Kartoffeln

Ein Vertreter der Cyanimidodithiocarbonate wurde auf seine Wirkung gegen *Phytophthora infestans* an Kartoffeln im Freiland geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans* an Kartoffeln im Freilandversuch

Wirkstoff	Aufwandmenge (kg/ha)	Befallsgrad (%)	Wirkungsgrad (%)
unbehandelt	—	16,0	—
Mancozeb 80	1,8	3,5	78,1
Methalaxyl/Zineb	2,0	3,25	79,6
7	1,5	7,0	56,25
7	2,5	5,0	68,7

Beispiel 5: Wachstumshemmende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Venturia inaequalis*

Eine der fungizid wirkenden Substanzen wurde auch gegen Apfelschorf (*Venturia inaequalis*) im Freiland geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI dargestellt.

Tabelle VI: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Venturia inaequalis*

Wirkstoff	Aufwandmenge (%) AS	Befallsgrad
unbehandelt	0,1	27,3
Dodine	0,05	3,6
Methylen-bis-(methyl-cyanimidodithio-carbamat)	0,1	3,0
7	0,2	3,3
7	0,1	4,6

Beispiel 6: Bakterizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel

Neben ihrer fungiziden Aktivität weisen die erfindungsgemäßen Mittel auch eine Wirkung gegen Bakterien auf. Als Testobjekt diente *Erwinia carotovorum*, der Erreger der Kartoffelnaßfäule. Die Substanzen wurden als Aktivsubstanz gelöst einem flüssigen Nährmedium, das mit *Erwinia* angeimpft wurde, zugesetzt. Anschließend wurde die prozentuale Wachstumshemmung bestimmt. In Tabelle VII sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle VII: Bakterizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Erwinia carotovorum*

Wirkstoff	Wachstumshemmung in % bei einer Wirkstoffkonzentration von	
	100 ppm	10 ppm
1	100	18
2	100	8
3	100	0
5	100	100
6	100	60
8	100	40
10	100	0
12	100	43
16	100	21
17	100	39
19	100	28
25	100	10