DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 141 253

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.[3]

(11) 141 253 (44) 23.04.80 3(51) A 01 N 37/18

(21) WP A 01 N / 209 998 (22) 21.12.78

(71) siehe (72)

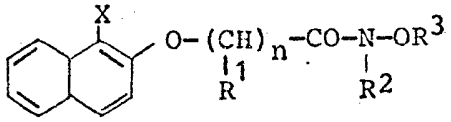
(72) Strumpf, Thomas, Dipl.-Chem.; Zanke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Lyr, Horst, Prof. Dr.; Kluge, Eberhard, Dr. Dipl.-Biol., DD

(73) siehe (72)

(74) Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow, 1532 Kleinmachnow, Stahnsdorfer Damm 81

(54) Fungizide und bakterizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft ω(β-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren und deren Verwendung als Fungizide und Bakterizide in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Gartenbau. Die neuen Verbindungen der Formel I



(I)

in welcher X, R_1, R_2, R_3 und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, werden mit üblichen Hilfs- und Trägerstoffen vermischt. Die Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Wirkung gegen Pilze und Bakterien, wie Ascomyceten, Oomyceten und Pektobakterium-Arten aus und eignen sich zur Bekämpfung von pilzlichen und bakteriell bedingten Mischinfektionen.

17 Seiten

(688) Ag 141/79-79 5. AfEP 2650

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide und bakterizide Mittel, die ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren als Wirkstoffe enthalten sowie deren Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Gartenbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß Phenoxyalkylhydroxamsäuren fungizide und bakterizide Eigenschaften besitzen /E. CZERWINSKA et al. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 15, 71 (1967)/. Ihre Wirkung befriedigt jedoch nicht.

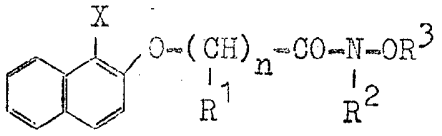
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue Mittel mit fungizider und bakterizider Wirkung zu entwickeln, die bei geringer Belastung der Wirtspflanze eine starke Schädigung der Parasiten bewirken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Mittel mit

fungiziden und gleichzeitig bakteriziden Eigenschaften, ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen und phytopathogenen Bakterien sowie ein Verfahren zur Herstellung der fungiziden und bakteriziden Mittel bereitzustellen.
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren der allgemeinen Formel I



(I)

in welcher

X für Wasserstoff, Halogen, Nitro oder niedriges Alkyl steht,
R^1 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl steht,
R^2 für Wasserstoff, niedriges Alkyl oder Phenyl steht,
R^3 für Wasserstoff, niedriges Alkyl, eine gegebenenfalls substituierte Alkyloyl- oder Aroylgruppe oder ein Äquivalent eines Metall- oder Nichtmetallsalzes steht, und
n 1 bis 10 bedeutet, wenn R^1 Wasserstoff ist

und die fungizide und bakterizide Eigenschaften aufweisen, zu verwenden.

Es ist als überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren eine wesentlich höhere Fungitoxizität besitzen und auch bessere bakterizide Eigenschaften aufweisen als die aus dem Stand der Technik bekannten Phenoxyalkylhydroxamsäuren.
Außerdem zeichnen sie sich durch eine gute Pflanzenverträglichkeit aus. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe stellen somit eine Bereicherung des Standes der Technik dar.

Die erfindungsgemäßen ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren sind teilweise in der Literatur beschrieben. Die noch nicht bekannten Hydroxamsäuren können in an sich bekannter Weise hergestellt werden /L. BAUER und O. EXNER, Angew. Chem. 86, 419 (1974)/.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel durch Umsetzen von Alkalinaphtholaten mit Halogencarbonsäureestern in niedrigen Alkoholen oder Aromaten und anschließende Hydroxylaminolyse der erhaltenen Carbonsäureester hergestellt werden.

In besonders vorteilhafter Weise erhält man die ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren, wenn man die entsprechenden Carbonsäureester mit einem Überschuß von freiem Hydroxylamin, vorzugsweise einem 2 bis 10 fachen Überschuß, oder mit Hydroxylaminsalzen in Gegenwart von Alkalialkoholat in der Anwesenheit von überschüssigem Alkohol umsetzt.

Verwendet man anstelle von Hydroxylamin ein Salz des Hydroxylamins, so setzt man so viel Alkalialkoholat ein, daß die freiwerdende Säure des Hydroxylaminsalzes vollständig neutralisiert wird.

Die Acylhydroxamsäuren der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe lassen sich in einfacher Weise durch Reaktion von Alkalisalzen der ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren mit Aroyl-/Alkyloyl-halogeniden in guten Ausbeuten erhalten.

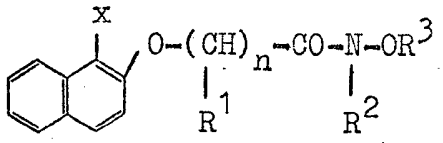
Die Hydroxamsäure-alkylester bzw. die N-Aryl-/Alkyl-hydroxamsäuren der neuen erfindungsgemäßen Verbindungen können nach an sich bekannten Verfahren dargestellt werden (z.B. DT 1134387). So können ω(ß-Naphthoxy)-alkanoylhalogenide in der Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit N-substituierten oder N,O-disubstituierten Hydroxylaminen umgesetzt werden. Ferner können Alkalisalze der ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren im wässrig/alkoholischen Milieu mit Alkylhalogeniden reagieren.

Die Herstellung der wasserlöslichen Alkali- und Ammoniumsalze erfolgt zweckmäßigerweise durch Umsetzung der ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren mit den äquivalenten Mengen eines Alkalihydroxids oder eines Amins in wässrig/alkoholischer Lösung

und nachfolgender Entfernung des Lösungsmittels.
Die Herstellung der wasserunlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalze kann durch Vermischen einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Salzes der ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren, zum Beispiel α(ß-naphthoxy)-acethydroxamsaures Natrium, mit der wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Erdalkali- oder Schwermetallsalzes geschehen (vergleiche auch DT 1667975). Dabei fallen die schwerlöslichen Salze der ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren aus.
Zweckmäßigerweise setzt man jedoch die ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren unter absoluten Bedingungen in alkoholischer Lösung mit äquivalenten Mengen von wasserfreien Erdalkali- und Schwermetallhalogeniden um.
Als Metall- oder Nichtmetallkationen kommen physiologisch verträgliche Ionen infrage. Hierzu gehören besonders Alkali-, Erdalkali-, Schwermetall- und Ammoniumionen, vorzugsweise Calzium-, Mangan-, Zink-, Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Triäthylammoniumionen.

Beispiele der erfindungsgemäßen ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren sind in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1 ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren



X	n	R^1	R^2	R^3	Schmp./°C/
-H	1	-H	-H	-H	152-3 (Z.)
-H	1	$-CH_3$	-H	-H	108-9 (Z.)
-H	1	$-C_2H_5$	-H	-H	136-7 (Z.)
-H	1	$-nC_6H_{13}$	-H	-H	148 (Z.)
-H	1	$-nC_9H_{19}$	-H	-H	163 (Z.)
-H	1	$-iC_3H_7$	-H	-H	krist. amorph
-H	2	-H	-H	-H	147-8 (Z.)
-H	3	-H	-H	-H	135-6 (Z.)
-H	10	-H	-H	-H	121-2 (Z.)
-H	1	$-C_6H_5$	-H	-H	105 (Z.)
-H	1	-H	-H	$-CH_3$	147-8
-H	1	-H	$-CH_3$	$-CH_3$	65-6
-H	1	-H	-H	$-COOH_3$	144
-H	1	-H	-H	$-COC_6H_5$	158
-H	1	-H	-H	$-COCH_2O\beta C_{10}H_7$	58-60
-H	1	-H	$-C_6H_5$	-H	63-5
-Br	1	-H	-H	-H	156-7 (Z.)
$-NO_2$	1	-H	-H	-H	171-2 (Z.)
$-CH_3$	1	-H	-H	-H	154-5 (Z.)
-H	1	-H	-H	-Na	
-H	1	-H	-H	-Ca/2	>260
-H	1	-H	-H	-Mn/2	>260
-H	1	-H	-H	-Zn/2	>260
-H	1	-H	-H	-Cu/2	~228
-H	1	-H	-H	-Ni/2	~205
-H	1	-H	-H	$-HN(C_2H_5)_3$	
-H	1	-H	-H	-Fe/3	~155

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeigen eine starke fungizide Aktivität insbesondere gegen Pilze aus der Klasse der Oomyceten und Ascomyceten, wie Phytium- und Erysiphe-Arten. Als Pflanzenschutzmittel können sie gegen Pilze benutzt werden, die oberirdische Pflanzenteile befallen, die Pflanzen vom Boden her angreifen oder pflanzliche Produkte besiedeln.
Ihre Wirksamkeit gegen Bakterien, wie Pektobakterium-Arten, macht die erfindungsgemäßen ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren zu Wirkstoffen gegen pilzliche und bakteriell bedingte Mischinfektionen.
Die Differenz zwischen Phytotoxizität und Fungitoxizität bzw. Bakterientoxizität ist sehr groß, so daß bei einem Einsatz in der erforderlichen Konzentration keine Schädigung der Kulturpflanzen erfolgt. Aus diesen Gründen sind sie zur Bekämpfung von Pilz- und Bakterienbefall geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäuren können in Abhängigkeit vom spezifischen Anwendungszweck in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken der Wirkstoffe mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln (vgl. Agricultural Chemicals, März 1960, Seite 35-38). Als Formulierungshilfsmittel kommen im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel, wie Aromaten (z.B. Xylole, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine und Aminderivate (z.B. Äthanolamin, Dimethylformamid) und Wasser;
Trägerstoffe, wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Bimsgries, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate);
Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Disper-

giermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Alle Zubereitungen der Wirkstoffe können außer den bereits genannten Streckmitteln noch besondere Zusätze enthalten, wie Stabilisatoren, Mittel zur Verbesserung der Haftfestigkeit auf Pflanzen, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel usw.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Düngemitteln, Bodenstrukturverbesserungsmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,5 und 95 % Massegehalt Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 5 und 90.

Die Wirkstoffe können in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Brühen angewendet werden. Die Applikation geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Sprühen, Spritzen, Nebeln, Stäuben, Streuen, Gießen.

Die angegebenen Beispiele dienen zur Erläuterung der starken fungiziden und bakteriziden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Wirkstoffe.

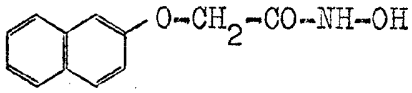
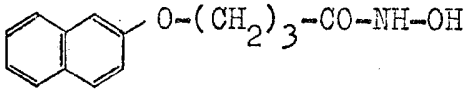
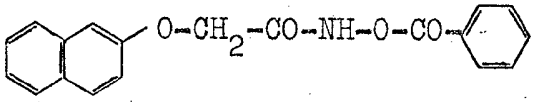
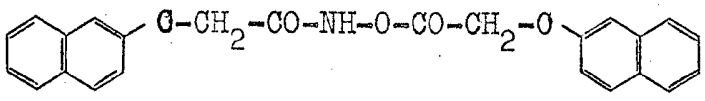
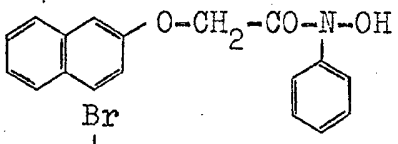
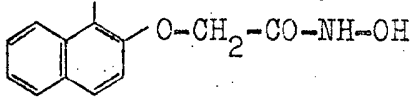
Ausführungsbeispiele

Beispiel A

Myzelwachstumstest mit Phytium debaryanum

Die Hemmung des Myzelwachstums wird in einem Agarplattentest bestimmt.
Zu einem Standardnährboden (2,5 % Malz, pH 5-6) werden vor dem Plattenguß die gewünschten Wirkstoffkonzentrationen zugegeben. Die Petrischalen werden mit Korkbohrerausstichen des Testpilzes beimpft. Nach 1 Tag Wachstumsdauer bei 20 bis 25°C wird der lineare Myzelzuwachs gemessen und zur Kontrolle ohne Wirkstoff in Beziehung gesetzt. Die ED_{50} wird graphisch ermittelt.

Tabelle A

Wirkstoff	ED_{50} in ppm Wirkstoff
	20
	20
	6
	5
	10
	10

209 998

Beispiel B

Gerstenmehltautest (Erysiphe graminis)/protektiv

Der Wirkstoff wird in Dimethylformamid gelöst und durch Auffüllen mit destilliertem Wasser eine Konzentrationsreihe von 0,01 %, 0,001 %, 0,0001 % usw. hergestellt.
Zur Behandlung mit Wirkstoff und Infektion mit Mehltau werden 5 cm lange Stücke von erstgebildeten Blättern junger Gerstenpflanzen einer anfälligen Sommergerstensorte verwendet.
Behandlung und Infektion erfolgen gleichzeitig, indem bestimmte Wirkstoffkonzentrationen, eine wässrige Mehltausporensuspension und die Blattstücke in Glaskolben zusammengefügt werden. Nach zweistündigem Schütteln bei einer Temperatur von ca. 20 °C werden die Blattstücke in Petrischalen mit feuchtem Filterpapier ausgelegt und bei 15 bis 20 °C und Beleuchtung stehengelassen.
Nach 6 Tagen werden die Mehltaupusteln auf den Blattstücken ausgezählt. Durch Testung einer Konzentrationsreihe des Wirkstoffs wird die ED_{50} graphisch ermittelt.

Tabelle B

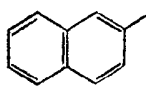
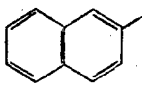
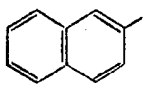
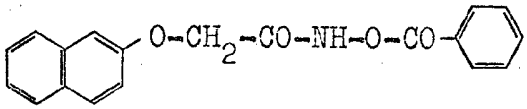
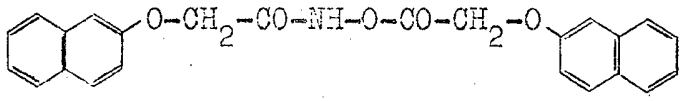
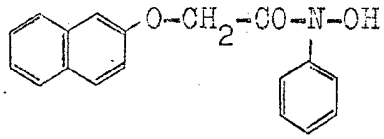
Wirkstoff	ED_{50} in ppm Wirkstoff
	20
	10
	20
	2

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirkstoff	ED_{50} in ppm Wirkstoff
	8
	2

Beispiel C

Torulopsis candida - Test

Man läßt die Wirkstoffe in Glasröhrchen auf Torulopsis candida einwirken. Das Wachstum der Hefe wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt.
Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Hefesuspension gefüllt, die nach 15 Stunden Vorkultivierungszeit in Miller-Medium herangewachsen ist.
Dazu wird der in Dimethylformamid gelöste Wirkstoff hinzugefügt.
Nach 5 Stunden erfolgt die Zuwachsmessung im Photometer.
Die Auswertung erfolgt durch die Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für den jeweiligen Wirkstoff.

Tabelle C

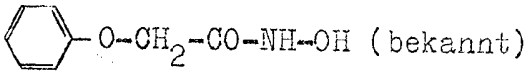
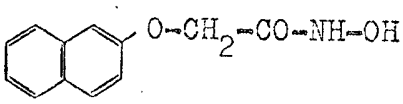
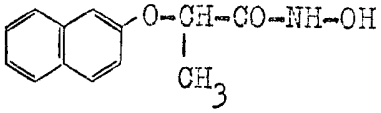
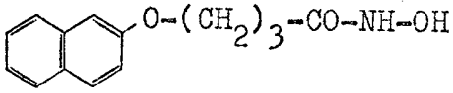
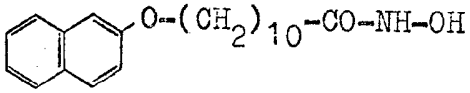
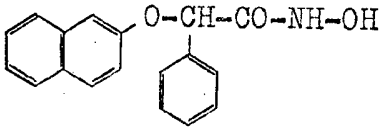
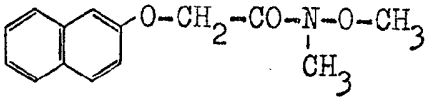
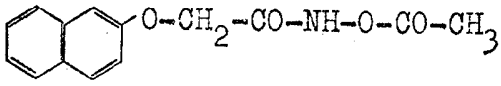
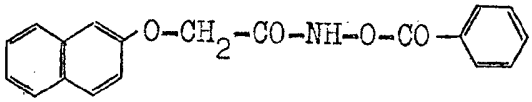
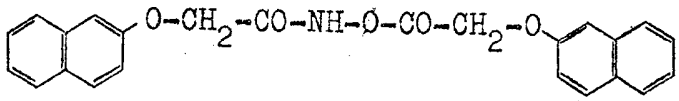
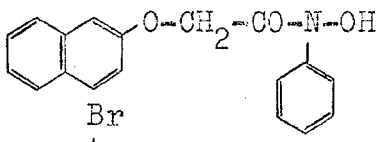
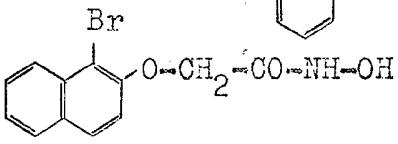
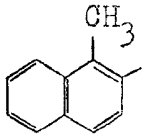
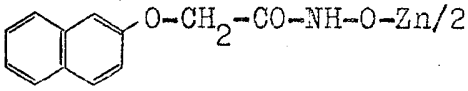
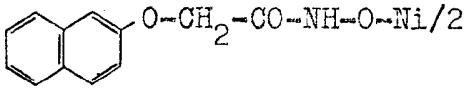
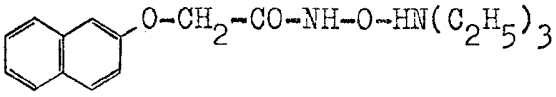
Wirkstoff	Wachstumshemmung in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
 (bekannt)	25
	88
	78
	73
	100
	93
	70
	80
	100
	100

Tabelle C (Fortsetzung)

Wirkstoff	Wachstumshemmung in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
	100
	70
	80
	60
	55
	80

Beispiel D

Bakterien-Wachstums-Test

Die Vorkultur von Pektobakterium 103/46 (Erwinia carotovorum v. atreseptica) wird erhalten, indem 5 ml einer Flüssigkeitskultur auf 200 ml Meyer-Mineral-Medium mit Glucose und Asparagin beimpft werden.

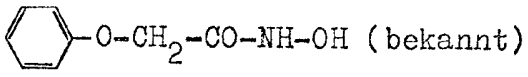
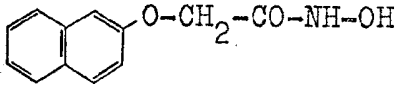
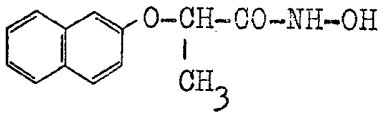
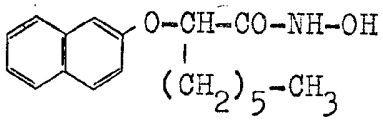
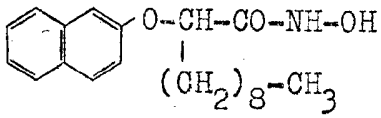
Die angelegte Vorkultur besitzt nach 16 Stunden die für die Photometermessung erforderliche optische Dichte und wird nach Verdünnen mittels sterilisiertem Meyer-Medium sofort für die Testdurchführung eingesetzt.

Dazu läßt man die Wirkstoffe in Glasröhrchen auf Pektobakterium 103/46 einwirken. Das Wachstum der Bakterien wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt.

Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge Bakteriensuspension gefüllt und der in Dimethylformamid gelöste Wirkstoff hinzugefügt. Nach 5 Stunden erfolgt die Zuwachsmessung im Photometer.

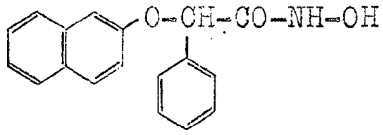
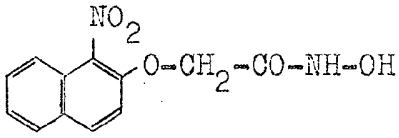
Die Auswertung erfolgt durch die Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung für den jeweiligen Wirkstoff.

Tabelle D

Wirkstoff	Wachstumshemmung in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
 (bekannt)	25
	55
	75
	85
	90

209 998

Tabelle D (Fortsetzung)

Wirkstoff	Wachstumshemmung in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
	60
	60

Beispiel E

Phytotoxizitäts - Test

Der Wirkstoff wird in einer Konzentrationsreihe von 0,1, 0,01, 0,001 und 0,0001 % in destilliertem Wasser gelöst bzw. suspendiert. Zur Testung werden Hypokotylteile von im Dunkeln angezogenem Mais verwendet. Die Hypokotyle der jungen Triebe werden in Stücke von 0,5 cm Länge zerschnitten und zu je 6 Stück in kleinen Röhrchen mit den Wirkstoffkonzentrationen infiltriert.

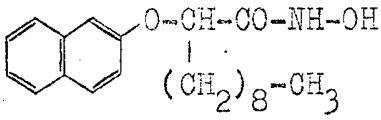
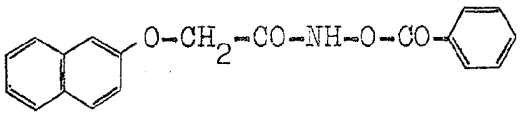
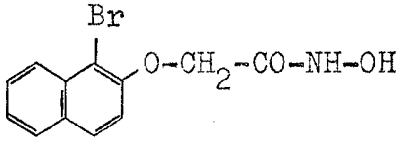
Nach 20 Stunden bei einer Temperatur von 15 bis 20 °C wird der Wirkstoff abgegossen und die Pflanzenstückchen werden mit Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) infiltriert.

Nach 5 Stunden wird das TTC abgegossen und je nach Gewicht der Pflanzenstückchen Alkohol zugegeben.

Die Extinktion des gebildeten Formazan wird im Photometer bei 490 nm gemessen.

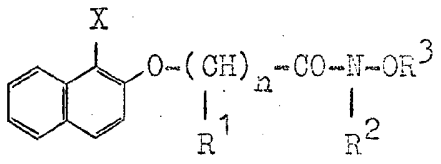
Zur Bestimmung eines Wertes für den Phytotoxizitätsgrad wird die Extinktion der unbehandelten Kontrolle gleich 100 gesetzt und die Konzentration, deren Extinktion 50 % der Kontrolle entspricht, graphisch ermittelt.

Tabelle E

Wirkstoff	ED_{50} in ppm Wirkstoff
	400
	> 1000
	> 1000

Erfindungsanspruch

1. Fungizide und bakterizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoffe mindestens eine ω(ß-Naphthoxy)-alkylhydroxamsäure der allgemeinen Formel I



in welcher

X für Wasserstoff, Halogen, Nitro oder niedriges Alkyl steht,

R^1 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl steht,

R^2 für Wasserstoff, niedriges Alkyl oder Phenyl steht,

R^3 für Wasserstoff, niedriges Alkyl, eine gegebenenfalls substituierte Alkyloyl- oder Aroylgruppe oder ein Äquivalent eines Metall- oder Nichtmetallsalzes steht, und

n 1 bis 10 bedeutet, wenn R^1 Wasserstoff ist

neben üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen enthalten.

2. Verwendung von Mitteln nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Pilz- und Bakterienbefall an Pflanzen oder pflanzlichen Materialien eingesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von fungiziden und bakteriziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man Wirkstoffe der allgemeinen Formel gemäß Punkt 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.