



**Ausschlusspatent**

Ermittelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

## 209 715

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) A 01 N 33/12

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2508 710  
(31) P3218176

(22) 12.05.83  
(32) 14.08.82

(44) 23.05.84  
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) SCHMITT, HANS-GEORG, DR.; REINECKE, PAUL, DR.; PAULUS, WILFRIED, DR.; GENTH, HERMANN, DR.; DE;  
RADT, WALTER, DR.; DE;

(73) BAYER AG, LEVERKUSEN, DE

(4) **SCHAEDLINGSBEKAEMPFUNGSMITTEL**

7) Die vorliegende Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die neue Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I), in welcher R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X<sup>e</sup> die in der Beschreibung gegebene Bedeutung besitzen, als Wirkstoffe enthalten. Sie werden z. B. durch Umsetzung von primären Aminen mit Jodpropargylhalogenid gewonnen. In einem zweiten Reaktionsschritt kann das Halogenanion gegen andere Anionen, wie Phosphat und Sulfat ausgetauscht werden. Die neuen Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I) zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere durch eine fungizide und auch bakterizide Wirksamkeit, aus. Formel I

## Schädlingsbekämpfungsmittel

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere Fungizide, die neue Jodpropargylammoniumsalze als Wirkstoffe enthalten.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist seit langem bekannt, daß N-sulfenylierte Dicarbonsäureimide eine fungizide Wirksamkeit besitzen (vgl. DE-PS 1 193 498). Weiterhin sind Bis-(halogenalkinyloxymethyl)-ammoniumsalze als Korrosionsinhibitoren bzw. als Mikrobizide zur Wasserbehandlung beschrieben (vgl. US-PS 4 206 233). Über ihren Einsatz zur Bekämpfung von pilzlichen Krankheiten ist nichts gesagt.

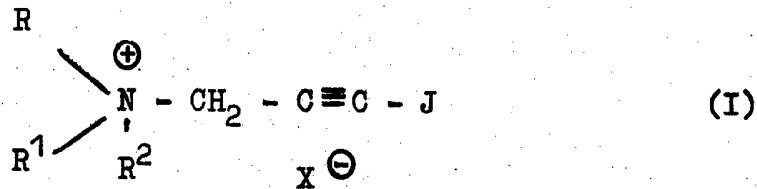
### Ziel der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I) weisen starke mikrobizide Eigenschaften auf. Überraschenderweise zeigen dabei die erfindungsgemäßen Verbindungen eine erheblich höhere Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten N-sulfenylierten Dicarbonsäureimide, wie das N-Trichormethylthio-tetrahydrophthalimid, welches eine wirkungsmäßig naheliegende Verbindung ist.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurden neue Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I)

→ 2 -



gefunden, in welcher

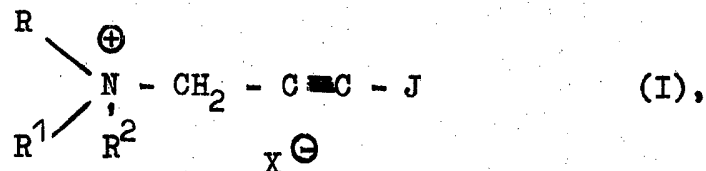
R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für einen aliphatischen Rest stehen,

R<sup>2</sup> für einen aliphatischen Rest, für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten Aralkylrest oder für einen Ferrocenmethylrest steht oder

R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring bilden, der durch weitere Stickstoffatome unterbrochen sein kann und

X<sup>⊖</sup> für ein Anion steht.

Man erhält die Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I)



in welcher

R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für einen aliphatischen Rest stehen,

R<sup>2</sup> für einen aliphatischen Rest, für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten Aralkylrest oder für einen Ferrocenmethylrest steht, oder

R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring bilden, der durch weitere Stickstoffatome unterbrochen sein kann und

X<sup>⊖</sup> für ein Anion steht,

dadurch, daß man

a) tertiäre Amine der Formel (II)



in welcher  
R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die angegebene Bedeutung haben,

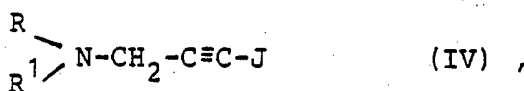
5 mit einer Jodpropargylverbindung der Formel (III)



in welcher  
X<sup>1</sup> für Halogen oder einen Sulfonatrest steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
10 mittels bei Temperaturen zwischen 0 und 110°C  
umsetzt oder

b) tertiäre Jodpropargylamine der Formel (IV)



in welcher  
15 R und R<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (V)



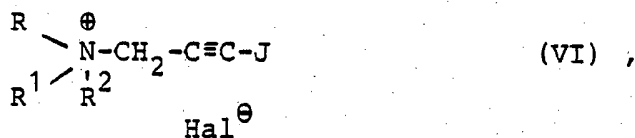
in welcher

$R^2$  die oben angegebene Bedeutung hat und  
 $X^2$  für Halogen, Alkylsulfat oder für den Alkyl-  
bzw. Arylsulfonatrest steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels  
bei Temperaturen zwischen 0 und 110°C umgesetzt oder

c) die unter anderem unter a) bzw. b) erhaltenen er-  
findungsgemäßen Jodpropargylammoniumhalogenide der  
Formel (VI)

10



in welcher

$R, R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben  
und  
 $Hal^{\ominus}$  für ein Halogenanion steht,

15

mit Verbindungen der Formel (VII)



in welcher

$Y$  für einen anionischen Rest steht mit der  
vorzugsweisen Bedeutung von  $X^{\ominus}$  außer Halo-  
gen und

20

$B$  für ein Alkali- oder Erdalkalikation steht,

umsetzt.

Von den neuen Jodpropargylammoniumsalzen der Formel (I) sind bevorzugt diejenigen, bei denen

- R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest stehen,
- R<sup>2</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, für einen gegebenenfalls ein- bis fünffach im Phenylring substituierten Benzyl- oder Phenylethylrest oder für den Ferrocenmethylrest steht oder
- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Urotropinrest bilden und
- X<sup>⊖</sup> für ein Halogen-, Phosphat-, Acetat-, Benzoat-, Citrat-, Tartrat-, Alkyl- bzw. Arylsulfonat-, Alkylsulfat, Benzisothiazolinon- oder Saccharin-Anion steht.

Besonders bevorzugt sind Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I), in welcher

- R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Alkylrest stehen,

- $R^2$  für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen für Ferrocenmethyl, für Benzyl oder Phenethyl steht, wobei jeweils der Phenylring ein- bis fünffach, gleich oder verschieden durch Alkyl und Halogen substituiert sein kann oder
- $R, R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Urotropinrest bilden und
- $X^\ominus$  für ein Chlor-, Phosphat-, Acetat-, Benzoat-, Citrat-, Tartrat-, Benzisothiazolinon- oder Saccharin-Anion, für Alkylsulfonat mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, vorzugsweise Methyl- und Ethylsulfonat, für Arylsulfonat, worin der Arylrest gegebenenfalls ein- oder zweifach durch Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, vorzugsweise Phenyl- und Toluolsulfonat, oder für Alkylsulfat mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylrest, vor allem Methyl- und Ethylsulfatrest, steht.

Neben den in den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen der Formel (I) seien noch im einzelnen die folgenden Verbindungen genannt:

- (1-Jodpropargyl)-dimethyl-n-butyl-ammoniumchlorid
- |   |                         |   |
|---|-------------------------|---|
| " | -diethyl-n-butyl-       | " |
| " | -di-n-propyl-n-butyl-   | " |
| " | -di-iso-propyl-n-butyl- | " |
| " | -di-iso-butyl-n-butyl-  | " |
| " | -di-sec.-butyl-n-butyl- | " |
| " | -di-pentyl-n-butyl-     | " |
| " | -di-hexyl-n-butyl-      | " |

		(1-Jodpropargyl)-dimethyl-heptyl-n-butyl-ammoniumchlorid		
	"	-di-octyl-n-	"	"
	"	-di-nonyl-n-	"	"
	"	-di-decyl-n-	"	"
	"	-di-dodecyl-n-	"	"
5	"	-di-hexyl-methyl-ammoniumchlorid		
	"	-di-pentyl-	"	"
	"	-di-n-butyl-	"	"
	"	-di-sec.-butyl-methyl-	"	"
	"	-di-iso-butyl-methyl-	"	"
10	"	-di-pentyl-methyl-	"	"
	"	-di-hexyl-methyl-	"	"
	"	-di-heptyl-methyl-	"	"
	"	-di-octyl-methyl-	"	"
	"	-di-nonyl-methyl-	"	"
15	"	-di-decyl-methyl-	"	"
	"	-di-dodecyl-methyl-	"	"
	"	-di-pentyl-ethyl-	"	"
	"	-di-hexyl-ethyl-	"	"
	"	-di-heptyl-ethyl-	"	"
20	"	-di-octyl-ethyl-	"	"
	"	-di-nonyl-ethyl-	"	"
	"	-di-decyl-ethyl-	"	"
	"	-di-dodecyl-ethyl-	"	"
	"	-di-methyl-benzyl-	"	"
25	"	-di-ethyl-benzyl-	"	"
	"	-di-n-propyl-benzyl-	"	"
	"	-di-iso-propyl-benzyl-	"	"
	"	-di-n-butyl-benzyl-	"	"
	"	-di-iso-butyl-benzyl-	"	"
30	"	-di-sec.-butyl-benzyl-	"	"

	(1-Jodpropargyl)-di-pentyl-benzyl-ammoniumchlorid	
	" -di-hexyl-benzyl-	"
	" -di-heptyl-benzyl-	"
	" -di-octyl-benzyl-	"
5	" -di-nonyl-benzyl-	"
	" -di-decyl-benzyl-	"
	" -di-dodecyl-benzyl-	"
	" -di-methyl-phenethyl-	"
	" -di-ethyl-phenethyl-	"
10	" -di-n-propyl-phenethyl-	"
	" -di-iso-propyl-phenethyl-ammoniumchlorid	
	" -di-n-butyl-phenethyl-	"
	" -di-sec.-butyl-phenethyl-	"
	" -di-iso-butyl-phenethyl-	"
15	" -di-pentyl-phenethyl-	"
	" -di-hexyl-phenethyl-	"
	" -di-heptyl-phenethyl-	"
	" -di-octyl-phenethyl-	"
	" -di-nonyl-phenethyl-	"
20	" -di-decyl-phenethyl-	"
	" -di-dodecyl-phenethyl-	"
	" -tri-pentyl-	"
	" -tri-heptyl-	"
	" -tri-nonyl-	"
25	" -di-methyl-(2-chlorphenethyl)-	"
	" -di-ethyl-(2-chlorphenethyl)-	"
	" -di-propyl-(2-chlorphenethyl)-	"
	" -di-butyl-(2-chlorphenethyl)-	"
	" -di-pentyl-(2-chlorphenethyl)-	"
30	" -di-hexyl-(2-chlorphenethyl)-	"
	" -di-heptyl-(2-chlorphenethyl)-	"

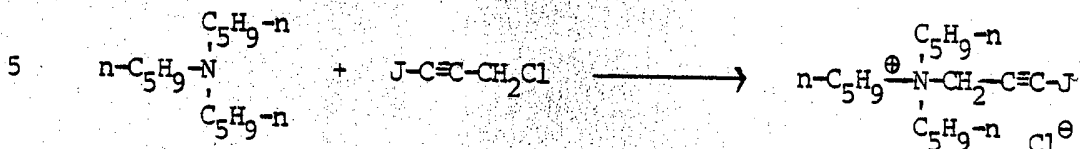
	(1-Jodpropargyl)-di-octyl-(2-chlorphenethyl)-ammoniumchlorid	
	" -di-nonyl-(2-chlorphenethyl)-	"
	" -di-methyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-ethyl-(4-chlorphenethyl)-	"
5	" -di-propyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-butyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-pentyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-hexyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-heptyl-(4-chlorphenethyl)-	"
10	" -di-octyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-nonyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-decyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-dodecyl-(4-chlorphenethyl)-	"
	" -di-methyl-dodecyl-	"
15	" -di-ethyl-dodecyl-	"
	" -di-propyl-dodecyl-	"
	" -di-butyl-dodecyl-	"
	" -di-pentyl-dodecyl-	"
	" -di-hexyl-dodecyl-	"
20	" -di-heptyl-dodecyl-	"
	" -di-octyl-dodecyl-	"
	" -di-nonyl-dodecyl-	"
	" -di-decyl-dodecyl-	"
	" -di-methyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"
25	" -di-ethyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"
	" -di-propyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"
	" -di-butyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"
	" -di-pentyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"
	" -di-hexyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"
30	" -di-heptyl-(2,4-dichlorbenzyl)-	"

	(1-Jodpropargyl)-dimethyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-ammoniumchlorid	
	" -di-ethyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
	" -di-propyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
	" -di-butyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
5	" -di-pentyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
	" -di-hexyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
	" -di-heptyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
	" -di-octyl-(2,4,6-trichlorbenzyl)-	"
	" -di-methyl-(2-methylbenzyl)-	"
10	" -di-ethyl-(2-methylbenzyl)-	"
	" -di-propyl-(2-methylbenzyl)-	"
	" -di-butyl-(2-methylbenzyl)-	"
	" -di-pentyl-(2-methylbenzyl)-	"
	" -di-hexyl-(2-methylbenzyl)-	"
15	" -di-heptyl-(2-methylbenzyl)-	"
	" -di-methyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
	" -di-ethyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
	" -di-propyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
	" -di-butyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
20	" -di-pentyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
	" -di-hexyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
	" -di-heptyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"
	" -di-nonyl-(2,6-dimethylbenzyl)-	"

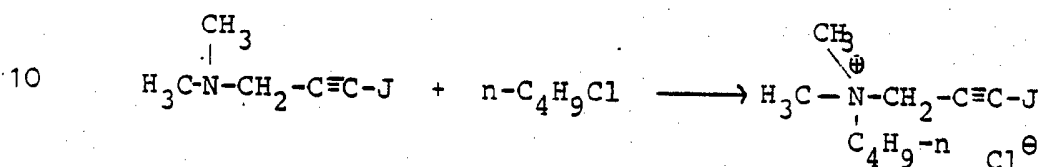
25 und die jeweils entsprechenden Alkylsulfat-, Phosphat-, Acetat-, Benzoat-, Citrat-, Tartrat-, Benzisothiazolion- und Saccharinsalze, ferner die Alkyl- oder Aryl-sulfonat-Verbindungen.

Die einzelnen Verfahrensvarianten können wie folgt wiedergegeben werden:

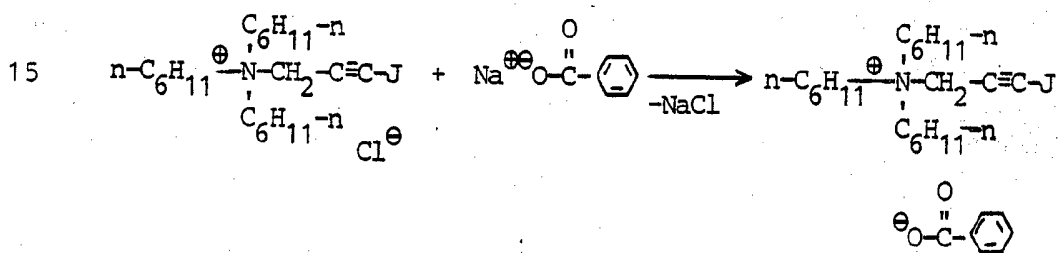
Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante a) Tripentylamin und Jodpropargylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema beschrieben werden:



Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante b) Dimethyl-3-jodpropargyl-amin und n-Butylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man bei Verfahrensvariante c) Trihexyl-(1-jodpropargyl)-ammoniumchlorid und Natriumbenzoat als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die bei den oben beschriebenen Herstellungsverfahren  
eingesetzten tertiären Amine sind durch die Formel (II)  
allgemein definiert. Die Verbindungen sind bekannt und/  
oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt  
5 werden (vgl. Houben-Weyl, Bd. 11/1, Thieme Verlag,  
Stuttgart, 1957). Die weiterhin als Ausgangsstoffe zu  
verwendenden Jodpropargylverbindungen der Formel (III)  
sind literaturbekannte Verbindungen oder nach bekannten  
Verfahren herstellbar (vgl. z.B. H.G. Viehe: The Chemi-  
10 stry of Acetylenes. S. 689; M. Dekker, New York, 1969).

Die bei der Verfahrensvariante b) einzusetzenden tertiären  
Jodpropargylamine sind durch die Formel (IV) beschrie-  
ben und größtenteils bekannt oder können nach literatur-  
bekannten Verfahren, z.B. durch Umsetzung von Propargyl-  
15 halogeniden mit Dialkylaminen und anschließender Jodie-  
rung, hergestellt werden (vgl. Jap. Patent 70.41.008).  
Ebenso sind die weiterhin einzusetzenden Verbindungen  
der Formel (V) literaturbekannte Verbindungen.

Die bei der Verfahrensvariante c) einzusetzenden Jod-  
20 propargylammoniumhalogenide der Formel (VI) sind neu  
und gehören zu dem Erfindungsgedanken. Sie können nach  
bekannten Verfahren aus tertiären Aminen und Jodpro-  
pargylhalogenid hergestellt werden.

Die weiterhin als Ausgangsverbindungen einzusetzenden  
25 Verbindungen der Formel (VII) sind altbekannte und  
käuflich zu erwerbende Verbindungen, die nach bekann-  
ten Verfahren hergestellt werden können.

Die Verfahrensvarianten a) und b) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle organischen Lösungsmittel mit einer gewissen Polarität in Frage. Hierzu gehören insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol. Weiterhin Ether, wie Diethyl- und Di-butylether, Glykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-isopropyl- und Methylisobutyl-keton; Ester, wie Essigsäuremethylester und -ethylester; Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionitril; Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol und auch Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol. Es können auch Gemische von Verdünnungsmitteln eingesetzt werden. Die Verfahrensvariante a) kann auch in Wasser ausgeführt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt bei den Verfahrensvarianten a) und b) zwischen 0 und 110°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C. Die Verfahrensvarianten a) und b) werden vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt.

Der Austausch des Kations bei der Verfahrensvariante c) erfolgt vorzugsweise in wäßrigem Medium, bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C und bei Normaldruck.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante a) bzw. b) legt man die Verbindungen der Formel (II) bzw. (IV) gelöst in einem der

angeführten Verdünnungsmittel vor und gibt die Ausgangs-  
verbindung der Formel (III) bzw. (V) zu. Die Reaktion ist  
schwach exotherm. Die Ausscheidung der erfindungsgemäßen  
Verbindungen beginnt nach wenigen Minuten. Es wird aber  
meist über Nacht weitergerührt und am nächsten Tag das  
ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet.

Bei der Durchführung der Verfahrensvariante c) wird das  
erfindungsgemäße neue Ammoniumhalogenid der Formel (VI)  
in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung der Ver-  
bindungen der Formel (VII) zusammengegeben. Auch hier  
rührt man mehrere Stunden zur Vervollständigung der  
Reaktion, vorzugsweise bei Raumtemperatur, nach. An-  
schließend wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt  
und getrocknet.

Der Anionenaustausch nach Verfahren c) ist auch direkt  
möglich, d.h. die Jodpropargylammoniumhalogenide der  
Formel (VI) brauchen zwischenzeitlich nicht isoliert  
zu werden, sondern können direkt in Lösung weiter mit  
Verbindungen der Formel (VII) umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke  
mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von  
unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt  
werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflan-  
zenschutzmittel und als mikrobizide Mittel zum Schutz  
technischer Materialien geeignet.

Zum Beispiel werden fungizide Mittel im Pflanzenschutz  
vor allem eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoro-  
mycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes,

Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Bakterizide Mittel werden im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Thizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae eingesetzt.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Besonders hervorzuheben ist die gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) im Pflanzenschutz gegen *Leptosphaeria nodorum* im Weizen. Außerdem sollte die Wirkung gegen Erysiphe, Puccinia, *Cochliobolus sativus* und *Pyrenophora teres* an Getreide, die Wirkung gegen Apfelschorf und Oomyceten, die breite fungizide Wirkung im Agarplattentest gegen Reisindikationen und die bakterizide Wirkung dieser neuen Verbindungen erwähnt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen

in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfit-Ablaugen und Methylzellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige und latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln, Verdampfen, Injizieren, Verschlämmen, Verstreichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich auch zum Schutz technischer Materialien, wie bereits beschrieben.

Technische Materialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Produkte, die selbst nicht in der Natur vorkommen, sondern aus natürlichen oder synthetischen Ausgangsmaterialien gefertigt werden. Die zu schützenden Produkte im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind technische Materialien, die von Mikroorganismen befallen und/oder zersetzt werden können.

Technische Materialien, die durch die erfindungsgemäßen Substanzen vor einer mikrobiellen Veränderung und Zerstörung geschützt werden sollen, sind beispielsweise Klebstoffe, Leimen, Papiere und Kartone, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel, Putze, Kühlschmiermittel, Dichtungsmassen und Kunststoffartikel, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, wie beispielsweise Kühlwasser- und Kühlschmiermittelkreisläufe, genannt, deren Funktionstüchtigkeit durch Mikroorganismen beeinträchtigt werden kann. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zum Schutz von Klebstoffen, Papier, Karton, Anstrichfilmen, Holz u.ä. verwendet werden.

Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, sind beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen u. Schleimorganismen. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Substanzen eine starke und breite Wirkung gegen Pilze und Bakterien von der fungiziden Wirkung werden Schimmelpilze ebenso erfaßt wie Holz-zerstörende und Holz-

verfärbende Pilze.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,  
Aspergillus, wie Aspergillus niger,  
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,  
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,  
Coniophora, wie Coniophora cerebella,  
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,  
Penicillium, wie Penicillium glaucum,  
Polyporus, wie Polyporus versicolor,  
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,  
Trichoderma, wie Trichoderma viride, bzw.  
Escherichia, wie Escherichia coli oder  
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Je nach ihrem Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Substanzen in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit einem Streckmittel aus flüssigem Lösungsmittel und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln, wobei beispielsweise im Falle der Benutzung von Verstreckmitteln, gegebenenfalls organische Solventien, als Hilfslösungsmittel verwendet werden können.

Organische Solventien für die Wirkstoffe können beispielsweise Alkohole, wie niedere Alkohole, vorzugsweise Ethanol oder Isopropanol, oder Benzylalkohol, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzinfraktionen, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie 1,2-Dichlorethan sein.

Die erfindungsgemäßen mikrobiziden Mittel enthalten im allgemeinen 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 60 Gew.-%, der Jodpropargylammoniumsalze als Wirkstoff.

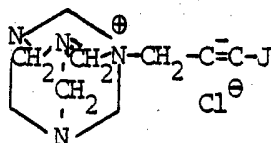
Die Anwendungskonzentration der erfindungsgemäßen Substanzen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

Die erfindungsgemäßen neuen Wirkstoffe können auch in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen. Beispielsweise seien die folgenden Wirkstoffe genannt: Benzimidazolyl-carbamate, Trihalogenmethylthio-Verbindungen, wie N-Fluordichlormethylthio-phthalimid und N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-(fluordichlormethylthio)-sulfamid, formaldehydabspaltende Verbindungen, wie Hemi-formale, Phenolderivate, wie p-Chlor-m-kresol, 2-Phenylphenol, (2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor)-diphenylmethan, Dithiocarbamate, Thiazolylbenzimidazol, Isothiazolon- und Benzisothiazolon-Derivate, Tetrachlorisophthalsäurenitril, Mercaptobenzthiazol, Mercaptopyridin.

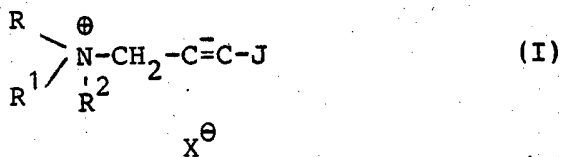
### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1


(Variante a)



14 g (0,1 Mol) Hexamethylentetramin werden in 800 ml Aceton gelöst und 20 g (0,1 Mol) 3-Chlor-1-jodpropin zugegeben. Die Reaktion ist schwach exotherm, und nach ca. 15 Minuten beginnt die Abscheidung des Quartärsalzes. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das hellbeige Produkt abgesaugt und getrocknet. Man erhält 28,2 g (84,7 % der Theorie) an 1-N-(3-Jodpropargyl)-hexamethylentetrammoniumchlorid vom Schmelzpunkt 193-195°C. Analog können die Verbindungen der Formel (I)

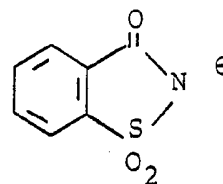
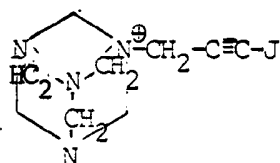


erhalten werden:

Bsp.-Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>⊖</sup>	Schmp. (°C)
2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Cl	167-169
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	160-162
4	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	Cl	Wachs
5	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	Cl	Harz
6	Gem. $\left\{ \begin{array}{l} n-C_{12}H_{25}- \\ n-C_{14}H_{29}- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$	Cl	168-170
7	 -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	> 300

Beispiel 8

(Variante c)



7,1 g (0,029 Mol) Saccharin-Natrium-dihydrat werden in 60 ml Wasser und 10 g (0,029 Mol) 1-N-(3-Iod-propargyl)-hexamethylentetrammoniumchlorid werden in 330 ml Wasser gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 30 Minuten beginnt die Abscheidung des Produktes. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt, dann abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

Man erhält 8,2 g (54 % der Theorie) an 1-N-(3-Iod-propargyl)-hexamethylentetrammonium-saccharinat als weißes Pulver vom Schmelzpunkt 189°C.

Beispiel 9

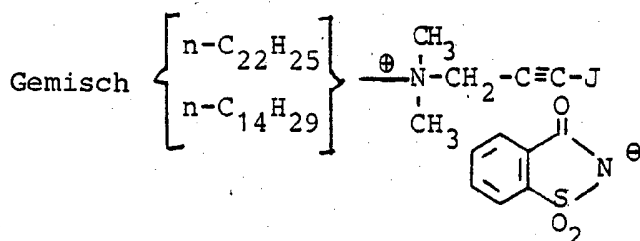
Ebenso wie in Beispiel 8 kann das 1-N-(3-Iodpropargyl)-hexamethylentetrammonium-(benziso-thiazolin-3-on)-at



als hellbraunes Produkt in 48 %iger Ausbeute vom Schmelzpunkt 103-105°C erhalten werden.

Beispiel 10

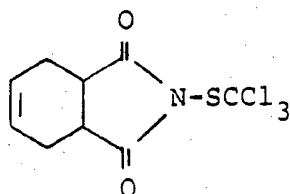
Beispiel 10 kann ebenso wie in Beispiel 8 beschrieben hergestellt werden. Man erhält die Verbindung



als weißes Pulver mit dem Schmelzpunkt 97-100°C.

Verwendungsbeispiele

In dem nachfolgenden Verwendungsbeispiel A wurde die nachstehend angegebene Vergleichssubstanz herangezogen:



Beispiel A

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen)/protektiv

Lösungsmittel: 100 Gew.-Teile Dimethylformamid

Emulgator: 0,25 Gew.-Teile Alkylarylpolglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidien suspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkuba-  
15 tionskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

20 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindung zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:  
5,4,8 und 10.

Beispiel B

Wirkung gegen Pilze

In einem Agar, der aus Bierwürze und Pepton hergestellt wurde, wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen in abgestuften Konzentrationen zwischen 20 und 5000 mg/l Versuchssprobe eingearbeitet. Nach dem Erstarren des Agars erfolgte die Kontamination der so hergestellten Agarproben mit Reinkulturen verschiedener Testpilze, wie *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum* und *Penicillium glaucum*.

Nach zweiwöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde ausgewertet. Es wird als minimale Hemmkonzentration (MHK) die geringste in einer Agarprobe enthaltene Konzentration der Substanz angegeben, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Art erfolgte.

In diesem Test zeigen Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen 6, 10, 4, 1, 7 und 3 eine sehr gute Wirkung.

Beispiel C

Wirkung gegen Bakterien

Ein Agar, der als Nährmedium Bouillon enthält, wird mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 20 bis 5000 ppm versetzt. Darauf infiziert man das Nährmedium jeweils mit Escherichia coli oder Staphylococcus aureus und hält das infizierte Medium 2 Wochen bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt.

In diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen 6, 10, 4, 1, 7 und 3 gute Ergebnisse.

### Beispiel D

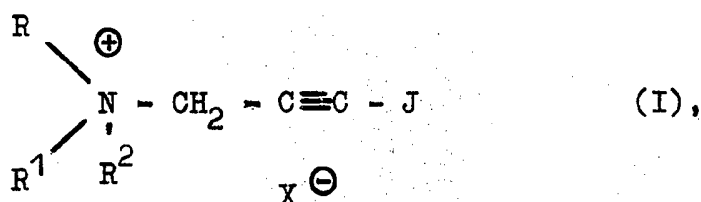
#### Wirkung gegen Schleimorganismen

Die Verbindungen werden in Konzentrationen von jeweils 0,1 bis 100 mg/l in Allens Nährlösung (Arch. Mikrobiol. 17, 34 bis 53 (1952)), die in 4 l sterilem Wasser, 0,2 g Ammoniumchlorid, 4,0 g Natriumnitrat, 1,0 Dikaliumhydrogenphosphat, 0,2 g Calciumchlorid, 2,05 g Magnesiumsulfat, 0,02 g Eisenchlorid und 1 % Caprolactam enthält, in wenig Aceton gelöst, zur Anwendung gebracht. Kurz vorher wird die Nährlösung mit Schleimorganismen (ca.  $10^6$  Keime/ml), die aus bei der Polyamid-Herstellung verwendeten Spinnwasser-Kreisläufen isoliert wurden, infiziert. Nährlösungen, die die minimale Hemmkonzentration (MHK) oder größere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen, sind nach 3-wöchiger Kultur bei Raumtemperatur noch völlig klar, d.h. die in wirkstofffreien Nährlösungen nach 3 bis 4 Tagen bemerkbare starke Vermehrung der Mikroben und Schleimbildung unterbleibt.

In diesem Test zeigen die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 6, 10, 4, 1, 7 und 3 gute Wirkungen.

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Jodpropargylammoniumsalz der Formel (I)



in welcher

R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für einen aliphatischen Rest stehen,

R<sup>2</sup> für einen aliphatischen Rest, für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten Aralkylrest oder für einen Ferrocenmethylrest steht, oder

R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring bilden, der durch weitere Stickstoffatome unterbrochen sein kann und

X<sup>⊖</sup> für ein Anion steht,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von Jodpropargylammoniumsalzen der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Schädlingen eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, gekennzeichnet dadurch, daß man Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I) auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

4. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man Jodpropargylammoniumsalze der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

