



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 219 938 A1

4(51) A 01 N 57/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 258 064 6

(22) 16.12.83

(44) 20.03.85

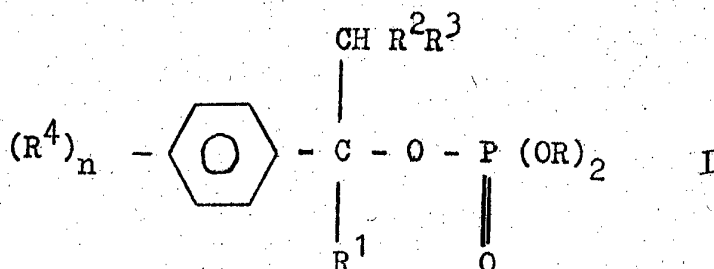
(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Luthardt, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Wind, Monika, Dipl.-Agr.-Ing.; Kemter, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Prof. Dr. agr. Dipl.-Landw.; Mammen, Heiko, Dipl.-Chem.; Naumann, Kurt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Röthling, Tilo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Fungizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel, die neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff 0,0-Dialkyl-0-(1-phenyl-1-halogen-ethyl)-phosphorsäureester der allgemeinen Formel I enthalten, in der

R Alkyl,
 R¹, R² Chlor, Brom
 R³ Wasserstoff, Chlor
 R⁴ Wasserstoff, Nitro, Brom, Chlor, Alkoxy und
 n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten. Formel I



VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2513

Fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizid wirksame Phosphorsäure-ester zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen im breiten Umfang metallorganische Verbindungen und anorganische Metallverbindungen verwendet werden.

Außer den metallorganischen Verbindungen der Ethylenbis-dithiocarbaminsäure Maneb (US-PS 2 504 404 und 2 710 822), Mancozeb (DE-PS 996 264, US-PS 2 504 404) und Zineb (US-PS 2 457 674) werden u.a. auch anorganische Metallverbindungen, insbesondere zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten im Kartoffel-, Tomaten-, Wein- und Bananenanbau eingesetzt. Cupral, der bedeutendste Vertreter der anorganischen Metallverbindungen wird, z.B. zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule an Kartoffeln verwendet. Ein Nachteil der Metallverbindungen besteht darin, daß sie bei den für eine gute fungizide Wirkung notwendigen Aufwandmengen auf Kulturpflanzen z. T. phytotoxisch wirken.

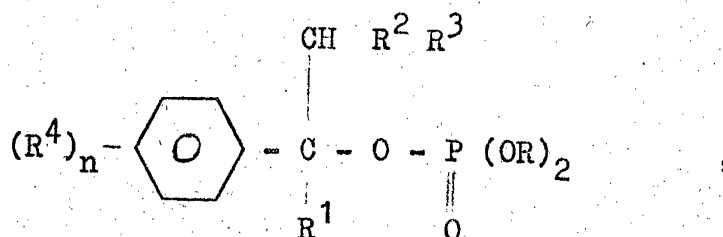
Von großer Bedeutung für die Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen sind Ridomil (DE-OS 2 515 091) und Thiuramderivate, z. B. Tetramethylthiuramdisulfid (US-PS 1 972 961). Während Ridomil vorrangig gegen den Erreger der Kraut- und Knollenfäule an Kartoffeln eingesetzt wird, weist Tetramethylthiuramdisulfid bei einer sehr guten Wirkung z. B. gegen Botrytis cinerea nur eine unbefriedigende Wirkung gegenüber Phytophthora infestans auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue fungizide Mittel, insbesondere zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule an Kartoffeln zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen fungiziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R Alkyl, R^1 , R^2 Chlor, Brom, R^3 Wasserstoff, Chlor R^4 Wasserstoff, Nitro, Alkoxy, Chlor, Brom und n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, enthalten.

Es wurde gefunden, daß die O,O-Dialkyl-O-(1-phenyl-1-halogenethyl)-phosphorsäureester neben einer guten Wirkung gegen *Alternaria tenuis*, *Botrytis cinerea* und *Fusarium culmorum* auch eine sehr gute fungizide Wirkung gegen *Phytophthora infestans* aufweisen.

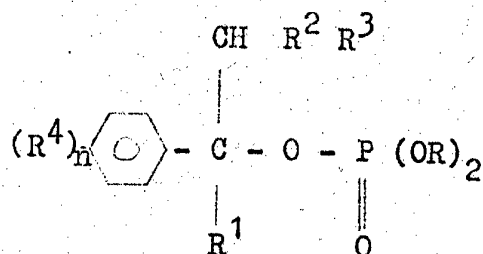
Die erfindungsgemäßen Mittel haben im Vergleich zu handelsüblichen Präparaten, z. B. Ridomil, Cupral und Maneb, eine oft stärkere fungizide Wirkung bei guter Pflanzenverträglichkeit.

Die erfindungsgemäßen Mittel wurden durch Addition von Halogenen an Vinylphosphorsäureester in hohen Ausbeuten erhalten.

Nach diesem Verfahren wurden folgende in Tabelle 1 zusammengestellten O,O-Dialkyl-O-(1-phenyl-1-halogen-ethyl)-phosphorsäureester hergestellt und hinsichtlich ihrer fungiziden Wirkung getestet.

Tabelle 1

O,O-Dialkyl-O-(1-phenyl-2-halogen-ethyl)-phosphor-
säureester



Verbin- dung	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n _D ²⁵	Fp (°C)
1	C ₂ H ₅	Br	Br	H	3,4-Cl		88-90
2	CH ₃	Br	Br	H	2,4-Cl	1,5615	
3	C ₂ H ₅	Br	Br	H	2,4-Cl	1,5498	
4	C ₂ H ₅	Br	Br	H	2,4,5-Cl	1,5440	
5	CH ₃	Br	Br	H	4-NO ₂	1,5501	
6	C ₂ H ₅	Br	Br	H	4-NO ₂		94-96
7	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	2,5-Cl	1,5204	
8	CH ₃	Cl	Cl	H	2,4-Cl	1,5390	
9	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	2,4-Cl	1,5242	
10	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	3,4-Cl	1,5253	
11	CH ₃	Cl	Cl	H	2,4,5-Cl		84-86
12	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	2,4,5-Cl	1,5319	
13	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	4-NO ₂	1,5281	
14	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	3-Cl	1,5208	
15	CH ₃	Cl	Cl	Cl	3-Cl	1,5332	
16	CH ₃	Cl	Cl	Cl	3-Br	1,5448	
17	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	3-Cl, 4-OCH ₃		83-85
18	CH ₃	Cl	Cl	Cl	3-Cl, 4-OCH ₃		93-95
19	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	4-NO ₂	1,5340	
20	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	3,4-Cl		78-82
21	n-C ₃ H ₇	Cl	Cl	Cl	3-Cl, 4-OCH ₃		48-52
22	n-C ₃ H ₇	Br	Br	Cl	4-Cl	1,5380	
23	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	2,5-Br	1,5491	
24	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	H	1,5139	

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in emulgierbare Pasten, Granulate, Spritzpulver und Konzentrate überführt werden. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie Emulgier- und/oder Dispergiermitteln.

Wird Wasser als Streckmittel benutzt, können auch organische Lösungsmittel, z. B. Xylol, Cyclohexanon, Benzen, Chlorbenzen, Alkohol oder Dimethylformamid, verwendet werden.

Als feste Trägermittel kommen natürliche Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure und Silikate, in Frage.

An Emulgiermitteln werden nichtionogene und anionische Emulgatoren und als Dispergiermittel Sulfitablaugen und Methylcellulose benutzt.

Die Wirkstoffe werden in Form ihrer Formulierungen oder von daraus hergestellten Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pasten bzw. Granulaten durch Verspritzen, Versprühen oder Verstäuben angewendet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In vitro Test

Die Testpilze *Botrytis cinerea*, *Alternaria tenuis* und *Fusarium culmorum* werden auf Agarplatten aufgeimpft, die Wirkstoffkonzentrationen von 0,1 %, 0,01 % und 0,001 % der erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

Die Auswertung des Pilzwachstums erfolgt am 10. Tag nach folgendem Schema:

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

Die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf o.g. Pilze geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2
Hemmung des Pilzwachstums im in vitro-Test

Verbindung	Konz. (%)	Testobjekte		
		Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Fusarium culmorum
unbehandelte Kontrolle	-	1	1	1
Tetramethyl- thiuramdi- sulfid (bekannt)	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	4	1
Ridomil (bekannt)	0,1	4	4	4
	0,01	3	4	4
	0,001	1	3	1
Maneb (bekannt)	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	3	1
1	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	4
2	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1
3	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1
9	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	4	4

Verbindung	Konz. (%)	Testobjekte		
		Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Fusarium culmorum
10	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	4	4
11	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1
13	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	4
18	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1
22	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
24	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	1	1	1

Beispiel 2 In vivo Test

Die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen erwies sich als besonders gut im in vivo-Test gegen *Phytophthora infestans*, den Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel.

Tomatenpflanzen wurden mit 0,1 und 0,01 % Wirkstoff enthaltender Spritzbrühe behandelt und nach Antrocknen des Spritzbelages mit dem Testpilz infiziert.

Die Inkubation erfolgte bei 20 °C und 96 - 100 % relativer Luftfeuchte. Der Blattbefall durch den Schadpilz wurde am 5. Tag nach der Behandlung beurteilt und in Boniturnoten erfaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Pflanzenverträglichkeit der fungiziden Mittel wurde nach Boniturschema 2 erfaßt. Phytotoxische Erscheinungen werden in Tabelle 3 in Klammern neben der Boniturnote des Pilzwachstums angegeben.

Boniturschema 1

- 1 = starker Befall
- 2 = mittlerer Befall
- 3 = geringer Befall
- 4 = Pflanze gesund

Boniturschema 2

- 1 = Pflanze starke Schädigung
- 2 = Pflanze mittlere Schädigung
- 3 = Pflanze geringe Schädigung
- 4 = Pflanze gesund

Tabelle 3

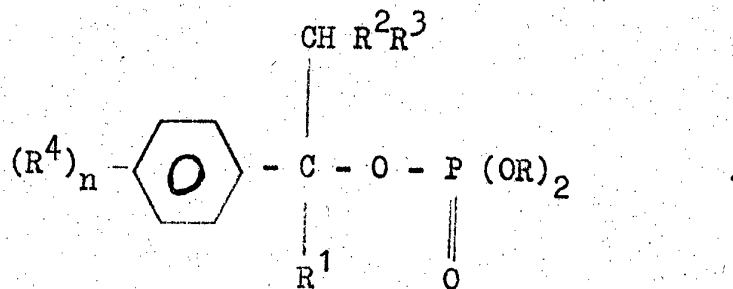
Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen den Erreger der Kaut- und Knollenfäule *Phytophthora infestans*

Verbindung	Konz.	Boniturnote (Phytotoxizität nach nach Schema 1 Schema 2)	
unbehandelte Kontrolle	-	1	
Ridomil	0,1	4	
(bekannt)	0,01	2	
Maneb	0,1	4	
(bekannt)	0,01	2,7	
Cupral	0,1	4	
(bekannt)	0,01	1,3	
5	0,1	4	(3)
	0,01	2	
6	0,1	4	
	0,01	2	
7	0,1	4	
	0,01	2	
8	0,1	4	(2)
	0,01	3	
9	0,1	4	
	0,01	3,7	

Verbindung	Konz. (%)	Boniturnote nach Schema 1	(Phytotoxizität nach Schema 2)
10	0,1 0,01	4 4	
16	0,1 0,01	4 3,7	(2)
17	0,1 0,01	4 2,7	(2)
20	0,1 0,01	4 3,3	
22	0,1 0,01	4 3,3	
23	0,1 0,01	4 2	

Erfindungsanspruch

Fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R Alkyl,
 R^1, R^2 Chlor, Brom,
 R^3 Wasserstoff, Chlor,
 R^4 Wasserstoff, Nitro, Alkoxy, Chlor, Brom und
 n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten,
 enthalten.