



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 484 A1

4(51) A 01 N 33/18
A 01 N 53/00
A 01 N 57/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 260 830 4 (22) 13.03.84 (44) 22.05.85

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

(72) Lyr, Horst, Prof. Dr.; Otto, Dieter, Prof. Dr. sc. Dipl.-Biol.; Strumpf, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Bernd, Dr. Dipl.-Lehrer; Zanke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Schädlingsbekämpfungsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen sowie deren Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Gartenbau, im Vorratsschutz, im Haushalt sowie im Hygienesektor. Erfindungsgemäß werden Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet, die als aktive Bestandteile Dinitroaniline der Formel I und

A) Carbamate und/oder

B) Carbonsäureester, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder

C) Phosphor- und Phosphonsäureester

enthalten. R, R¹ und R² entsprechen den in der Erfindungsbeschreibung angegebenen Substituenten. Formel I

Titel der Erfindung

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die als aktive Bestandteile bekannte Dinitroaniline und andere bekannte Pestizide, insbesondere Insektizide, Wirkstoffe enthalten sowie deren Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Gartenbau, im Vorratsschutz, im Haushalt sowie im Hygienesektor.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß folgende Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgruppen Pestizide, insbesondere Insektizide, Eigenschaften aufweisen:

(A) Carbamate, wie z.B. 1-Naphthyl-N-methyl-carbamate, 2.3-Dihydro-2.2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methyl-carbamate, 2.2-Dimethyl-1.3-benzodioxol(4)yl-N-methyl-carbamate, 2-/1.3-Dioxolan(2)yl-phenyl/-N-methyl-carbamate, 5.6-Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl-N.N-dimethyl-carbamate, 2-Methylthio-propionaldehyd-O-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Methyl-2-methylthio-propionaldehyd-O-carbamoyl)-N-/(methylcarbamoyl)oxy/-thioformimidat.

- B) Carbonsäureester wie z.B. α -Isopropyl-4-chlor-phenyl-essigsäure- α' -cyano-3-phenoxybenzylester, 2.2-Dimethyl-3-(2.2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure- α' -cyano-3-phenoxybenzylester, 2.2-Dimethyl-3-(2.2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester, 2.2-Dimethyl-3-(2.2-dibromvinyl)-cyclopropancarbonsäure- α -cyano-3-phenoxybenzylester.
- C) Phosphor- und Phosphonsäureester, wie z.B. 0.0-Dimethyl-(1-hydroxy-2.2.2-trichlorethyl)-phosphonsäureester, 0.0-Dimethyl-0-(1.2-dibrom-2.2-dichlorethyl)-phosphorsäureester, 0.0-Diethyl-0-(2-chlor-1-(2.4-dichlorphenyl)-vinyl)-phosphorsäureester, 2-Chlor-3-(0.0-dimethylphosphoryloxy)-N.N-diethyl-crotonamid, 3-(0.0-Dimethylphosphoryloxy)-N.N-dimethyl-cis-crotonamid, 0.S-Dimethylthiolo-phosphorsäureesteramid.

Weiterhin sind synergistische Mischungen von Carbamaten, z.B. Carbaryl mit Methylendioxy-naphthyl-Derivaten /R.M. Sacher et al., J. econ. Entom. 64, 1011-4 (1971)/ oder mit 1.3-Benzodioxol-Derivaten /J. Desmarcheliev und R.I. Krieger, J. econ. Entom. 66, 631-8 (1973)/ oder von Phosphor- und Phosphonsäureestern, z.B. Dichlorphos und Trichlorfon mit Piperonylbutoxid /P.V. Popov et al., Chim. Shel'sk. Khoz. 13, 33-5 (1975)/ oder von natürlichen oder synthetischen Pyrethroiden mit Piperonyl-ethern, wie z.B. α -/(2-Butoxyethoxy)-ethoxy/-4,5-methylen-dioxy-2-propyltoluen /U. Claussen in: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1, S. 98, (ed. R. Wegler), Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1970/ bekannt.

Doch ist die Wirksamkeit dieser synergistischen Wirkstoffkombinationen insgesamt nicht befriedigend, insbesondere ergeben sich mit ihnen keine Möglichkeiten zur Brechung vorhandener Resistenz in Schaderregerpopulationen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß es verbreitet in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Hygienesektor zum Auftreten starker Resistenz und Kreuzresistenz von Schaderregern gegenüber phosphororganischen Insektiziden und Akariziden /C. Künast et al., Anz. Schädlingskunde Berlin, Hamburg 52, 163 (1963)/, Carbamat-Insektiziden (G.P. Georghiou, Residue Reviews 76, 131 (1980)/ sowie natürlichen und synthetischen Pyrethroiden /P.A. Chapman et al., Brit. Crop. Prot. Conf. Pests Dis., Brighton, 16-19. Nov. 1981/ kommt, wodurch eine effektive Bekämpfung der tierischen Schaderreger in kostengünstigen Mittelaufwandmengen gefährdet ist. Ferner erscheint es aus toxikologischer und populationsgenetischer Sicht bedenklich, durch Erhöhung des Wirkstoffaufwandes die Bekämpfung von landwirtschaftlichen Schaderregern und Hygieneschädlingen abzusichern.

Aus der Literatur sind 2.6-Dinitroaniline bekannt. So werden die Wirkstoffe Trifluralin, Isopropalin und Benfluralin (US 3,111,403; US 3,257,190), sowie Ethalfluralin (DE 2,361,464) und Oryzalin (US 3,367,949) als selektive Herbizide zur Bekämpfung von Hirsearten, Gräsern und Samenunkräutern in verschiedenartigen Kulturen eingesetzt.

Weiterhin wurde berichtet, daß einige dieser Verbindungen fungizide Eigenschaften besitzen /US 4,065,559; US 4,091,096; E. Kiss und M.El-Shestawi, Novenyvedelem (Budapest) 16, 612-4 (1980); D.R. Duncan und J.D. Paxton, Plant Dis. 65, 435-6 (1981)/.

Ferner wurde eine nematizide Wirkung von Trifluralin gegenüber dem Nematoden *Meloidogyne javanica* (Treub.) bei Tomatenpflanzen beschrieben /A.A. Osman und G.I. Zohdy, Anz. Schädlingskd., Pflanzenschutz, Umweltschutz 54, 169-70 (1981)/.

Aus der Literatur ist bisher nicht bekannt, daß Kombinationen aus Dinitroanilinen und Carbamaten und/oder Carbonsäureestern, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder Phosphor- bzw. Phosphonsäureestern einen mehr als additiven insektiziden Effekt in Schaderregerpopulationen ergeben. Weiterhin ist bisher nicht bekannt geworden, daß Dinitroaniline eine in Schaderregerpopulationen durch Insektizide hervorgerufene Resistenz oder Kreuzresistenz brechen können.

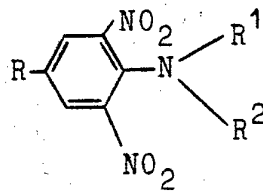
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung von neuen Schädlingsbekämpfungsmitteln mit verbesserter Wirksamkeit, die zugleich eine durch Insektizide hervorgerufene Resistenz oder Kreuzresistenz in Schaderregerpopulationen brechen können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Schädlingsbekämpfungsmittel zu entwickeln, die durch Senkung des Wirkstoffaufwandes bekannter Pestizide deren wirtschaftliche Effektivität bei gleichzeitiger Verringerung ihrer Warmblütertoxizität erhöhen und zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Schädlingsbekämpfungsmittel, welche als aktive Bestandteile ein Dinitroanilin der Formel I



(I)

in welcher

R für Trifluormethyl, un/verzweigtes C₁₋₄ Alkyl, Sulfonamino, C₁₋₄ Sulfoalkyl oder C₁₋₄ Alkanoyl, und

R¹ für un/verzweigtes C₂₋₄ Alkyl oder C₂₋₄ Haloalkyl, und

R² für un/verzweigtes C₂₋₄ Alkyl, C₂₋₄ Haloalkyl, un/verzweigtes C₃₋₆ Alkenyl, ein gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, C₄₋₈ Cycloalkylalkyl oder C₅₋₈ Tetrahydrofurylalkyl steht,

und

A) Carbamate und/oder

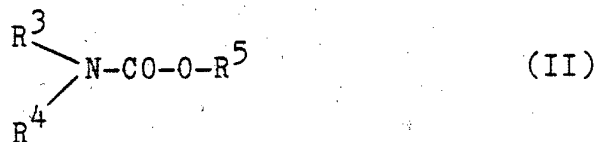
B) Carbonsäureester, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder

C) Phosphor- und Phosphonsäureester

enthalten, und die einen mehr als additiven insektiziden Effekt gegenüber tierischen Schaderregern entwickeln und zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen, verwendet werden.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I zeigt sich bei den

A) Carbamaten der allgemeinen Formel II



in welcher

R³ für Methyl und

R⁴ für Wasserstoff, Methyl, (Dibutylamino)thio oder (n-Butoxy-N'-methylcarbamoyl)thio steht und

R⁵ nach Wahl substituiertes Phenyl, 1-Naphthyl, 2.2-Dimethyl-2.3-dihydro-7-benzofuranyl, 2.2-Dimethyl-1.3-benzodioxol-4-yl, 2-(1.3-Dioxolan-2-yl)phenyl oder 5.6-Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl) bedeutet oder für eine Gruppe der Formel IIa



steht, in welcher

R⁶ Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Methylthiomethyl und

R⁷ tert.-Butyl, Dimethylcarbamoyl, Methylthio, 2-Methylthio-2-propyl, 1-Methylthio-1-ethyl oder 1-Methylsulfonyl-1-ethyl bedeutet.

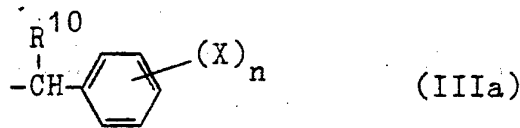
B) Carbonsäureestern der allgemeinen Formel III



in welcher

R^8 nach Wahl substituiertes Aralkyl, Alkyl, Cycloalkyl oder Arylaminoalkyl bedeutet, und

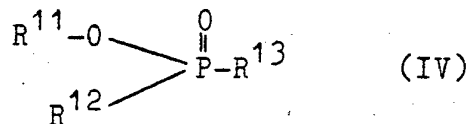
R^9 für eine Gruppe der Formel IIIa



steht, in welcher

R^{10} Wasserstoff, Cyano oder Ethinyl und X Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryloxy und n 1 bis 5 ist, oder R^9 für 5-Benzyl-3-furylmethyl oder 3.4.5.6-Tetrahydrophthalimidomethyl steht.

C) Phosphor- und Phosphonsäureestern der allgemeinen Formel IV



in welcher

R^{11} C_{1-4} Alkyl bedeutet, und

R^{12} für C_{1-4} Alkoxy oder Thioalkoxy steht, und

R^{13} C_{2-4} Hydroxytrihaloalkyl, C_{2-4} Tetrahaloalkoxy, C_{2-4} Dihaloalkenyloxy, C_{4-6} Haloalkoxydihaloalkenyloxy, C_{5-8} Carboalkoxyalkenyloxy, ein gegebenenfalls substituiertes Ardihaloalkenyloxy, C_{5-8} Dialkylcarbamyloxy, C_{5-8} Dialkylcarbamyloxy, C_{3-6} Alkylthioalkylmercapto, C_{3-6} Alkylsulfoalkylmercapto, Aralkylmercapto, C_{3-6} Alkylcarbamyloxyalkylmercapto, C_{5-8} Cyanoalkylcarbamyloxyalkylmercapto, C_{6-8} Dicarboalkoxyalkylmercapto oder Amino bedeutet.

Besonders bevorzugt sind folgende Verbindungen:

Carbamate

Verbindung 1

1-Naphthyl-N-methyl-carbamat (Carbaryl)

Verbindung 2

2-Isopropoxyphenyl-N-methyl-carbamat (Propoxur)

Verbindung 3

3.5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-methyl-carbamat
(Aminocarb)

Verbindung 4

3.4-Dimethyl-6-chlorphenyl-N-methyl-carbamat (Carbanolate)

Verbindung 5

5-Isopropyl-3-methylphenyl-N-methyl-carbamat (Promecarb)

Verbindung 6

2-Ethylthiomethyl-phenyl-N-methyl-carbamat (Ethiofencarb)

Verbindung 7

3.5-Dimethyl-4-methylthio-phenyl-N-methyl-carbamat
(Mercaptodimethur)

Verbindung 8

4-Diallylamino-3.5-dimethylphenyl-N-methyl-carbamat
(Allyxicarb)

Verbindung 9

2.3-Dihydro-2.2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methyl-carbamat
(Carbofuran)

Verbindung 10

2.2-Dimethyl-1.3-benzodioxol-4-yl-N-methyl-carbamat
(Bendiocarb)

Verbindung 11

2-(1.3-Dioxolan-2-yl)phenyl-N-methyl-carbamat (Dioxacarb)

Verbindung 12

5.6-Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl-N.N-dimethyl-
carbamat (Pirimicarb)

Verbindung 13

3.3-Dimethyl-1-(methylthio)butanon-0-(methylcarbamoyle)-
oxim-(2) (Thiofanox)

Verbindung 14

S-Methyl-1-(dimethylcarbamoyl)-N-/(methylcarbamoyl)oxy/-
thioformimidat (Oxamyl)

Verbindung 15

2-Methylthio-propionaldehyd-0-(methylcarbamoyl)-oxim
(Methomyl)

Verbindung 16

2-Methyl-2-methylthio-propionaldehyd-0-(methylcarbamoyl)-oxim
(Aldicarb)

Verbindung 17

2-Methylthio-butanon-0-(methylcarbamoyl)-oxim-(3) (Butocarb-
oxin)

Verbindung 18

2-Methylsulfonyl-butanon-0-(methylcarbamoyl)-oxim-(3)
(Butoxicarboxin)

Verbindung 19

(2.3-Dihydro-2.2-dimethyl-benzofuran-7-yl-oxy-N-methyl-
carbamoyl)-(n-butoxy-N'-methylcarbamoyl-sulfid (Furathiocarb)

Verbindung 20

(2.3-Dihydro-2.2-dimethyl-benzofuran-7-yl-oxy-N-methyl-
carbamoyl)-(N'-di-n-butylamino)-sulfid (Carbosulfan)

Carbonsäureester

Verbindung 21

α -Isopropyl-4-chlorphenylelessigsäure- α' -cyano-3-phenoxy-
benzylester (Fenvalerat)

Verbindung 22

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-
 α' -cyano-3-phenoxybenzylester (Cypermethrin)

Verbindung 23

α -Isopropyl-2-chlor-4-trifluormethyl-anilinoessigsäure- α' -
cyano-3-phenoxybenzylester (Fluvalinate)

Verbindung 24

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-
3-phenoxybenzylester (Permethrin)

Verbindung 25

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dibromvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester (Dekamethrin)

Verbindung 26

2.2.3.3.-Tetramethyl-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester (Fenothrin)

Verbindung 27

2.2.3.3.-Tetramethyl-cyclopropan-carbonsäure- α' -cyano-3-phenoxybenzylester (Fenprothrin)

Verbindung 28

2.2-Dimethyl-3-vinyl-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester (Phenothrin)

Verbindung 29

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dibromvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-5-benzyl-3-furyl-methylester (Bromethrin)

Verbindung 30

2.2-Dimethyl-3-cyclopentylidenmethyl-cyclopropan-carbonsäure-5-benzyl-3-furyl-methylester (Bioethanomethrin)

Verbindung 31

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dimethylvinyl)cyclopropan-carbonsäure-5-benzyl-3-furyl-methylester (Resmethrin)

Verbindung 32

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dimethylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-3.4.5.6-tetrahydrophthalimido-methylester (Tetramethrin)

Verbindung 33

2.2-Dimethyl-3-(2'-oxo-3'-thiacyclopentylidenmethyl)-cyclopropan-carbonsäure-5-benzyl-3-furyl-methylester (Kadethrin)

Verbindung 34

2.2-Dimethyl-3-(1.2.2.2-tetrabromethyl)-cyclopropan-carbonsäure- α' -cyano-3-phenoxybenzylester (Tralomethrin)

Verbindung 35

2.2-Dimethyl-3-(1.2-dibrom-2.2-dichlorethyl)-cyclopropan-carbonsäure- α' -cyano-3-phenoxybenzylester (Tralocythrin)

Verbindung 36

2.2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethyl-vinyl)-cyclopropancarbonsäure- α' -cyano-3-phenoxybenzylester (Cyhalothrin)

Verbindung 37

2.2-Dimethyl-3-(2.2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure- α' -cyano-4-fluor-3-phenoxybenzylester (Cyfluthrin)

Weiter sind besonders bevorzugt die natürlich vorkommenden Pyrethroide.

Phosphor- und Phosphonsäureester

Verbindung 38

0.0-Dimethyl-(1-hydroxy-2.2.2-trichlorethyl)-phosphonsäureester (Trichlorfon)

Verbindung 39

0.0-Dimethyl-0-(2.2-dichlorvinyl)-phosphorsäureester (Dichlorphos)

Verbindung 40

0.0-Dimethyl-0-(1.2-dibrom-2.2-dichlorethyl)-phosphorsäureester (Naled)

Verbindung 41

0.0-Diethyl-0-(2.2-dichlor-1- \langle β -chloroethoxy \rangle -vinyl)-phosphorsäureester (Forstenon)

Verbindung 42

0.0-Diethyl-0-(2-chlor-1- \langle 2.4-dichlorphenyl \rangle -vinyl)-phosphorsäureester (Chlorfenvinphos)

Verbindung 43

0.0-Dimethyl-0-(1-carbo methoxy-1-propen-2-yl)-phosphorsäureester (Mevinphos)

Verbindung 44

2-Chlor-3-(0.0-dimethylphosphoryloxy)-N,N-diethyl-crotonamid (Phosphamidon)

Verbindung 45

3-(0.0-Dimethylphosphoryloxy)-N-monomethyl-cis-crotonamid (Monocrotophos)

Verbindung 46

3-(0.0-Dimethylphosphoryloxy)-N.N-dimethyl-cis-crotonamid
(Dicrotophos)

Verbindung 47

0.0-Dimethyl-S-(2-ethylmercapto-ethyl)-thio-phosphorsäure-
ester (Demeton-methyl)

Verbindung 48

0.0-Dimethyl-S-(2-ethylsulfinyl-ethyl)-thio-phosphorsäure-
ester (Oxydemeton-methyl)

Verbindung 49

0.0-Diethyl-0-(2-ethylmercapto-ethyl)-thiono-phosphor-
säureester (Demeton)

Verbindung 50

0.0-Dimethyl-S-(2-(1-N-methylcarbamyloethylmercapto)-ethyl)-
phosphorsäureester (Vamidothion)

Verbindung 51

0.0-Dimethyl-S-(N-methylcarbanyl-methyl)-thiolphosphorsäure-
ester (Omethoate)

Verbindung 52

0.0-Diethyl-S-(N-(1-methyl-1-cyan)-ethyl)-carbanylmethyl)-
thiolphosphorsäureester (Cyanthoate)

Verbindung 53

0.0-Dimethyl-S-(1.2-dicarbethoxy-ethyl)-thiolphosphorsäure-
ester (Malaoxon)

Verbindung 54

0.S-Dimethyl-thiolphosphorsäureesteramid (Methamidophos)

Die Dinitroaniline der allgemeinen Formel I zeigen einen überraschenden synergistischen Effekt auf die insektizide Aktivität der Carbamat-Insektizide der Formel II, der Carbonsäureester der Formel III und der Phosphor- und Phosphorsäureester der Formel IV gegenüber tierischen Schaderregern verschiedener taxonomischer Stellung, insbesondere gegenüber Aphiden, z.B. *Myzus persicae*, Acaria, z.B. Tetra-

nychus urticae und Nematoden, z.B. Heterodera schachtii. Die erfindungsgemäßen neuen Schädlingsbekämpfungsmittel vermögen überraschenderweise zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen, insbesondere bei Dipteren, z.B. Musca domestica, zu brechen.

Das ist insofern von Bedeutung, da ein wesentlicher Mangel beim permanenten oder periodischen Einsatz von Insektiziden in Schaderregerpopulationen die rasche populationsgenetische Akkumulation von resistenten Mutanten innerhalb des Genpools der behandelten Population ist. Diese ungewollte und unerwünschte Selektion eines Resistenzstammes führt zwangsläufig zur Notwendigkeit des Einsatzes höherer Insektizidmengen zur Dezimierung der Population, was insbesondere aufgrund der relativ hohen Warmblütertoxizität einiger Insektizide toxikologisch problematisch erscheint.

Die erfindungsgemäßen neuen Schädlingsbekämpfungsmittel sind daher von beträchtlichem Nutzen auf den Gebieten der Land- und Forstwirtschaft einschließlich des Vorratsschutzes, im Haushalt und im Hygienesektor, da sich mit ihnen Möglichkeiten zur Senkung des Wirkstoffaufwandes und damit Möglichkeiten zur Erschließung neuer Einsatzgebiete bei der Bekämpfung normal empfindlicher Stämme diverser Schaderregerarten sowie Möglichkeiten zur Brechung vorhandener Resistenz in Schaderregerpopulationen ergeben.

Somit stellen die erfindungsgemäßen neuen Schädlingsbekämpfungsmittel eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Die erfindungsgemäßen neuen Schädlingsbekämpfungsmittel können die üblichen Hilfs-, Verdünnungs-, Modifizierungs- oder Konditionierungsmittel der Schädlingsbekämpfung, zur Schaffung von Präparaten in Form von Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Pulvern, Stauben, Granulaten usw., umfassen.

Die Menge an aktivem Bestandteil in den erfindungsgemäßen Präparaten variiert in Abhängigkeit von der Aufbringungsweise des Präparates und liegt gewöhnlich zwischen etwa 0,5 bis 95 Masse-% des gesamten Präparates. Gewöhnlich liegt die Menge

an aktivem Bestandteil unter 20 %. Die hier verwendete Bezeichnung "aktiver Bestandteil" bedeutet mindestens ein Dinitroanilin der allgemeinen Formel I und Kombinationen derselben und mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Carbamate der allgemeinen Formel II und/oder der Carbonsäureester einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, der allgemeinen Formel III und/oder der Phosphor- und Phosphonsäureester der allgemeinen Formel IV und Kombinationen derselben.

Das Verhältnis von Synergist (Dinitroanilin) zu Insektizid scheint nicht entscheidend zu sein. Gewöhnlich sind die beiden Hauptkomponenten, d.h. Synergist und Insektizid, im Präparat in einem Verhältnis von etwa 1:5 bis 10:1 Gew.-Teilen Dinitroanilin zu Insektizid anwesend, wobei sich "Insektizid" auf eine Verbindung aus der Gruppe der Carbamate, und/oder der Carbonsäureester, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder Phosphor- und Phosphonsäureester und Kombinationen derselben bezieht.

Die neuen Schädlingsbekämpfungsmittel können erfindungsgemäß beispielsweise als Spritzpulver, als Mikrokapsel, als Staub, als Granulat, als Lösung, als emulgierbares Konzentrat, als Emulsion, als Suspensionskonzentrat oder als Aerosol formuliert werden. Sie können definierte "Release"-Eigenschaften besitzen und können auch als Köder verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen neuen Schädlingsbekämpfungsmittel können auch andere Bestandteile enthalten, z.B. eine oder mehrere Verbindungen mit pestiziden, insbesondere fungiziden oder wachstumsregulatorischen Eigenschaften, oder Attraktantien, z.B. Pheromone oder Nahrungsbestandteile zur Verwendung als Köder oder für Formulierungen für Insektenfallen.

Die Erfindung schließt auch eine Methode zur Bekämpfung von Schädlingen ein, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß der Erfindung gegen Schad-

erreger in Feldbeständen landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, zum Schutz von Ernteprodukten und in Tierhaltungsanlagen sowie in Sanitäreinrichtungen appliziert werden.

Als bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I seien genannt:

Verbindung 55

2.6-Dinitro-4-methyl-N.N-dipropyl-anilin (Dipropalin)

Verbindung 56

2.6-Dinitro-4-isopropyl-N.N-di-n-propyl-anilin (Isopropalin)

Verbindung 57

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-ethyl-N-n-butyl-anilin
(Benfluralin)

Verbindung 58

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N.N-di-n-propyl-anilin (Tri-
fluralin)

Verbindung 59

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N.N-di-n-butyl-anilin

Verbindung 60

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-ethyl-N-(2-methyl-2-propenyl)-
anilin (Ethalfuralin)

Verbindung 61

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-(2-chlorethyl)-N-n-propyl-
anilin

Verbindung 62

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N.N-di-(2-chlorethyl)-anilin

Verbindung 63

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-(cyclopropylmethyl)-N-n-
propyl-anilin (CGA 10832)

Verbindung 64

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-n-propyl-N-(2-tetrahydro-
furylethyl)-anilin (CGA 14397)

Verbindung 65

2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-ethyl-N-phenylmethyl-anilin

Verbindung 66

2.6-Dinitro-4-sulfonamino-N.N-di-n-propyl-anilin (Oryzalin)

Verbindung 67

2.6-Dinitro-4-methylsulfo-N.N-di-n-propyl-anilin

Verbindung 68

2.6-Dinitro-4-acetyl-N.N-di-n-propyl-anilin

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I besitzen selbst keine oder nur sehr geringfügige insektizide, akarizide oder nematizide Aktivität, wirken jedoch als Synergisten indem sie die insektizide/akarizide/nematizide Wirkung von Verbindungen der allgemeinen Formel II bis IV steigern.

Der Nachweis der insektiziden synergistischen Wirkung der erfindungsgemäßen Schädlingsbekämpfungsmittel erfolgte an Laborstämmen der Stubenfliege *Musca domestica* (vgl. Ausführungsbeispiele 1 und 2), der Blattlaus *Myzus persicae* (vgl. Ausführungsbeispiel 3), der Spinnmilbe *Tetranychus urticae* (vgl. Ausführungsbeispiel 4) und dem Nematoden *Heterodera schachtii* (vgl. Ausführungsbeispiel 5).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, sollen jedoch ihren Umfang in keiner Weise einschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Bestimmung der mittleren letalen Dosis (LD_{50}) von Trichlorfon (Verbindung 38) mit Verbindungen der allgemeinen Formel I an der Stubenfliege *Musca domestica* L.

Weibliche Stubenfliegen aus einem Laborzuchtstamm (Trichlorfon: LD_{50} 200 $\mu\text{g}/\text{q}$) werden topikal mit 1 μl der jeweiligen Testlösung behandelt. Das Applikationsverfahren folgt der von der "FAO-working party of Experts on Resistance of Pests to Pesticides, 1969" vorgeschlagenen Methode zur Überwachung des Resistenzgeschehens bei tierischen Schaderregern (FAO Plant Protection Bull. 17, 76 (1969)). Auf der Grundlage von

Konzentrationsreihen werden die jeweiligen Dosis-Wirkungs-Beziehungen für Trichlorfon allein und in Mischungen (Mischungsverhältnis 2:1) mit Verbindungen der allgemeinen Formel I getestet. Die Mortalitätswerte werden auf einem programmierbaren Kleinstrechner unter Verwendung einer Probitanalyse mittels eines implementierten Fortran-Programmes zur Dosis-Wirkungs-Gerade verrechnet. Aus den erhaltenen LD₅₀-Werten ergeben sich nach folgender Beziehung die jeweiligen synergistischen Effekte für die getesteten Gemische als "Synergistic Index" (Si):

$$Si = \frac{LD_{50} \text{ Wirkstoff}}{LD_{50} \text{ Wirkstoff} + \text{Synergist}}$$

Synergismus liegt vor, wenn der errechnete Quotient Si > 1 ist

Tabelle 1: Synergistische Effekte von Kombinationen aus Trichlorfon mit Verbindungen der allgemeinen Formel I auf der Grundlage der mittleren letalen Dosis (LD₅₀)

Verbindungen der Formel I	LD ₅₀ des Gemisches (µg/q)	Si
58	40,11	5,0

Beispiel 2

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formeln II, III und IV mit Verbindungen der allgemeinen Formel I an der Stubenfliege (*Musca domestica* L.) auf der Grundlage der Entscheidungskonzentration

Das Verfahren beruht ebenfalls auf einer von der FAO-working party on Resistance of Pests to Pesticides 1969 als "Discriminating dose Technique" beschriebenen und empfohlenen Methode.

Die topikale Applikation der Substanzen erfolgte auf der Grundlage der im Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Methode.

Im Test wird die durchschnittliche prozentuale Mortalität der Insektizide allein und eines Gemisches mit dem jeweiligen Synergisten im Verhältnis 2:1 gemessen.

Ein synergistischer Effekt ergibt sich, wenn sich die Wirkung (Mortalität) des Wirkstoff-Synergisten-Gemisches signifikant von der Wirkung des insektiziden Wirkstoffs allein unterscheidet. Als Signifikanztest diente der von E. Weber (Grundriß der biologischen Statistik, Stuttgart, 1972) dargestellte χ^2 -Test mit der Vierfeldertafel (siehe auch L. Cavallisforza: Biometrie, Jena, 1972). Die gemessenen Mortalitätswerte wurden vor der Verrechnung nach der Korrekturgleichung von Abbott (1925) (vgl. auch FAO 1969 und WHO-Report in: Wld. Hlth. Org. techn. Rep. Ser. 1970, 443) korrigiert:

$$\text{Korr. Mortalität (\%)} = \frac{\% \text{Testmort.} - \text{Kontrollmort.}}{100 \% - \text{Kontrollmortalität} \%} \cdot 100$$

Für die im Ausführungsbeispiel gewählten Insektizide wurden für den verwendeten Versuchstierstamm folgende Konzentrationsverhältnisse ermittelt:

Tabelle 2: LD₅₀-Werte verwendete Dosierungen und gemessene Mortalitäten

Insektizid	LD ₅₀ -Werte (µg/♀)	Dosierung allein und im Gemisch (µg/♀)	durchschnitt- liche Mortali- tät (%)
Carbaryl	3203	50	22,2
Carbofuran	28,65	3	18,9
Bendiocarb	0,037	0,01	4,3
Dioxacarb	1,7	1	28,9
Pirimicarb	4,96	1	31,1
Oxamyl	0,106	0,05	8,9
Fenvalerat	0,1	0,05	31,0
Dekamethrin	0,001	0,001	45,5
Cypermethrin	0,004	0,002	35,5
Naled	0,33	0,1	6,7
Phosphamidon	5,20	0,5	13,3

Im Gemisch werden diese Wirkstoffe in gleichhoher Dosierung eingesetzt.

In der Tabelle 3 wird die jeweilige Wirkungssteigerung (W) als Quotient aus der Wirkung des Insektizides allein und der Wirkung des Gemisches dargestellt. Die jeweilige statistische Qualität der errechneten Signifikanzen wird für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von $P_i = 1\%$ mit /++/ oder $P_i = 5\%$ mit /+/ symbolisiert.

Tabelle 3: Gemessene Wirkungssteigerung von Verbindungen der allgemeinen Formel II, III und IV nach Zusatz von Verbindungen der Formel I

Verbindungen der Formeln II, III und IV	Verbindungen der Formel I	Wirkungssteigerung (W)	χ^2 -Test P _i = 1 % /++/ P _i = 5 % /+/ P _i = 10 % /+/
1	66	1,91	+
1	57	2,46	++
1	58	3,55	++
9	60	1,43	++
9	56	1,46	++
10	57	1,55	+
11	57	1,56	++
11	56	3,65	++
12	56	2,90	++
14	57	2,22	++
21	58	2,11	++
21	66	2,14	++
22	66	2,05	++
25	58	1,75	+
25	66	2,17	++
40	58	2,34	+
40	66	2,63	++
40	57	3,34	++
44	57	1,65	++
44	56	2,84	++
44	60	2,84	++

Beispiel 3:

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formeln II und IV mit Verbindungen der allgemeinen Formel I an der Pfirsichblattlaus *Myzus persicae* Sulz

Ausgestanzte Blattscheiben von jungen Blumenkohlpflanzen (Durchmesser 18 mm) werden durch Eintauchen in die wässrige Insektizidlösung behandelt. Die behandelten Blattscheiben werden auf feuchten Filterpapierstreifen auf Glasscheiben über mit Wasser gefüllten Fotoschalen gelegt. Jeweils 5 der mit einer bestimmten Konzentration behandelten Blattscheiben werden mit je 12 aktiven Weibchen besetzt. Die Blattscheiben werden nach dem Benetzen mit Glasringkäfigen abgedeckt. Die Auszählung der toten Tiere erfolgt nach 3 Tagen. Bei Mortalitäten zwischen 5 und 15 % in der unbehandelten Kontrolle wird nach Abbott (1925) korrigiert:

$$\text{Korr. Mortalität (\%)} = \frac{\% \text{Testmort.} - \% \text{Kontrollmort.}}{100 \% - \text{Kontrollmortalität \%}} \cdot 100$$

Die erzielte Wirkungssteigerung (W) ergibt sich als Quotient aus der Mortalität des synergistischen Gemisches durch die Mortalität bei Einsatz des Insektizides allein. Das Mischungsverhältnis Insektizid : Verbindung der Formel I betrug 2 : 1 Gew.-Teile.

Zum Einsatz kamen die Mittel Carbicron, Pirimor, Treflan und Paarlan. Die Konzentration des Carbicron 100 SCW betrug allein und in Mischung jeweils 3 µg/ml, die des Pirimor 50 DP 4 µg/ml.

Tabelle 4: Synergistische Wirkung von Kombinationen aus Verbindungen der Formeln II und IV mit Verbindungen der Formel I an der Pfirsichblattlaus

Verbindungen der Formeln II und IV	Verbindungen der Formel I	Korr. Mortalität (%)	Wirkungssteigerung (W)
12	-	44,4	-
12	58	54,5	1,23
12	56	59,4	1,34
46	-	72,7	-
46	58	80,0	1,10
46	56	89,2	1,23

Beispiel 4:

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit Verbindungen der allgemeinen Formel I an der Gemeinen Spinnmilbe *Tetranychus urticae* Koch

Anzahl der Versuchstiere und Wiederholungen, sowie die Applikations- und Testmethode entsprechen mit Ausnahme der nachfolgend beschriebenen Änderungen den im Beispiel 3 dargestellten Verhältnissen.

Verwendung fanden Blattscheiben (Durchmesser 18 mm) von frischen Buschbohnen. Die Auszählung der toten Tiere nach 3 Tagen Versuchsdauer, die anschließende Verrechnung der Daten sowie die verwendeten Mischungsverhältnisse entsprechen ebenfalls den im Beispiel 3 gemachten Angaben.

Verwendet wurden die Mittel Filitox und Balan. Die Konzentration des Filitox 565 EC betrug allein und in Mischungen jeweils 0,0006 %.

Tabelle 5: Synergistische Wirkung von Kombinationen aus Verbindungen der Formel IV mit Verbindungen der Formel I an der Gemeinen Spinnmilbe

Verbindungen der Formel IV	Verbindungen der Formel I	Korr. Mortalität (%)	Wirkungssteigerung (W)
54	-	26,4	-
54	57	78,9	2,99

Beispiel 5:

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formel II mit Verbindungen der allgemeinen Formel I an dem Nematoden *Heterodera schachtii*

Zur Testung wurden aus Erdboden mittels der Baermann-Methode isolierte, einen Tag alte Larven des Rübenzystenälchens *Heterodera schachtii* in Wasser aufgeschwemmt und auf die Versuchsgefäße verteilt.

Verbindung 9 (Carbofuran) wurde allein oder in einer 1 : 1 Mischung mit einer Verbindung der Formel I jeweils in einer Konzentration von 25 µg/ml eingesetzt. Verbindung 16 (Aldicarb) wurde allein oder in einer 1 : 1 Mischung mit einer Verbindung der Formel I jeweils in einer Konzentration von 0,5 µg/ml eingesetzt.

Für jede Versuchsvariante wurden 3 Wiederholungen angesetzt.

Nach 3 stündiger Expositionszeit der Nematoden in der Testlösung unter ständigem Schütteln wurden die lebenden von den abgetöteten Larven durch die aktive Passage durch einen Milchwattfilter getrennt und die Zahl der Überlebenden ermittelt. Aus dem Vergleich mit der Zahl Überlebenden in der "unbehandelten Kontrolle" (6fache Wiederholung) läßt sich die Mortalität (in %) ermitteln. Der erzielte synergisti-

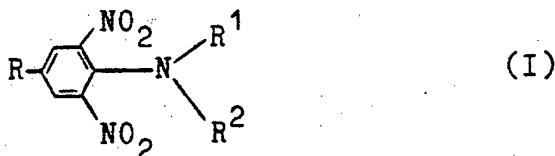
sche Wirkungsgrad (W) ergibt sich als Quotient aus der Mortalität beim Einsatz des synergistischen Gemisches durch die Mortalität beim Einsatz des Nematizides allein.

Tabelle 6: Synergistische Wirkung von Kombinationen aus Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel I an dem Rübenzystenälchen

Verbindungen der Formel II	Verbindungen der Formel I	Mortalität (%)	Wirkungssteigerung (W)
9	-	13,3	-
9	58	52,5	3,95
9	57	36,5	2,74
16	-	45,0	-
16	58	72,2	1,60
16	57	52,0	1,16

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als aktive Bestandteile Dinitroaniline der allgemeinen Formel I



in welcher

R für Trifluormethyl, un/verzweigtes C₁₋₄ Alkyl, Sulfonamino, C₁₋₄ Sulfoalkyl oder C₁₋₄ Alkanoyl, und

R¹ für un/verzweigtes C₂₋₄ Alkyl, C₂₋₄ Haloalkyl, und

R² für un/verzweigtes C₂₋₄ Alkyl, C₂₋₄ Haloalkyl, un/verzweigtes C₃₋₆ Alkenyl, ein gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, C₄₋₈ Cycloalkylalkyl oder C₅₋₈ Tetrahydrofurylalkyl steht,

und

A) Carbamate und/oder

B) Carbonsäureester, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder

C) Phosphor- und Phosphonsäureester

enthalten.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile 2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N.N-di-n-propyl-anilin und Carbaryl oder Pirimicarb oder Carbofuran oder Aldicarb oder Fenvalerat oder Dekamethrin oder Trichlorfon oder Naled oder Dicrotophos enthalten.
3. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile 2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-ethyl-N-n-butyl-anilin und Carbaryl oder Bendiocarb oder Dioxacarb oder Oxamyl oder Carbofuran oder Aldicarb oder Naled oder Phosphamidon oder Methamidophos enthalten.
4. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile 2.6-Dinitro-4-isopropyl-N.N-di-n-propyl-anilin und Carbofuran oder Dioxacarb oder Pirimicarb oder Phosphamidon oder Dicrotophos enthalten.
5. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile 2.6-Dinitro-4-trifluormethyl-N-ethyl-N-(2-methyl-2-propenyl)-anilin und Carbofuran oder Phosphamidon enthalten.
6. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile 2.6-Dinitro-4-sulfinamino-N.N-di-n-propyl-anilin und Carbaryl oder Fenvalerat oder Cypermethrin oder Dekamethrin oder Phosphamidon enthalten.
7. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile ein Dinitroanilin der Formel I und Carbamate und/oder Carbonsäureester, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder Phosphor- und Phosphonsäureester in einem Verhältnis von 10 : 1 bis 1 : 5 Gewi.-Teilen neben den üblichen Hilfs-, Verdünnungs-, Modifizierungs- oder Konditionierungsmitteln der Schädlingsbekämpfung enthalten.

8. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Bekämpfung von tierischen Schaderregern in Feldbeständen landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, zum Schutz von Ernteprodukten, in Tierhaltungsanlagen sowie in Sanitäreinrichtungen verwendet werden.