

PATENTSCHRIFT 140 414

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 414	(44)	05.03.80	Int. Cl. ³ 3(51) A 01 N 57/12
(21)	WP A 01 N / 209 588	(22)	07.12.78	
(31)	PV 8233-77	(32)	09.12.77	(33) CS

(71) siehe (73)

(72) Konečný, Václav; Varkonda, Štefan; Truchlik, Štefan,
Dipl.-Ing.; Steskal, Rudolf, CS

(73) Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava-Predmestie, CS

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 113 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Insektizide, Akarizide und Ovizide

(57) Insektizide, Akarizide und Ovozide zum Schutz von landwirtschaftlichen Kulturpflanzen gegen insbesondere im Boden lebende Schädlinge. Als wirksame Komponente enthalten diese Mittel ein Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Formel, worin R a) eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder b) eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit der Maßgabe, daß A) beide Substituenten (R) zum Typ a) gehören, B) jeweils ein Substituent zum Typ a) und b) gehört und C) beide Substituenten zum Typ b) gehören. Das Gemisch enthält 10 bis 30% der Komponente A), 30 bis 60% der Komponente B) und 10 bis 40% der Komponente C). - Formel -

209 588 -1-

Insektizide, Akarizide und Ovizide

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Insektizide, Akarizide und Ovizide auf der Basis von 0,0-Dialkyl-S-chlormethyldithiophosphaten zum Schutz von Landwirtschaftskulturpflanzen gegen im Boden lebende Schädlinge.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Infolge der ständigen Steigerung der landwirtschaftlichen Produktion gewinnt der Schutz von Kulturpflanzen gegen in Boden lebende Schädlinge immer mehr an Bedeutung. Bisher wurden zu diesem Zweck als Bodeninsektizide Mittel auf der Basis von Verbindungen aus der Gruppe chlorierter Insektizide wie DDT, Lindan, Chlordan, Heptachlor, Dieldrin u.a. verwendet. Diese bewährten sich sehr gut als Mittel zum Vertilgen der postembryonalen Entwicklungsstadien der Insektengruppen von Coleoptera, Lepidoptera und Diptera. Ein beträcht-

licher Nachteil solcher Mittel besteht jedoch darin, daß sie sehr schwierig biologisch abbaubar sind, sich im Boden anhäufen und zusammen mit den Pflanzensubstanzen bis an den Nahrungsmittelzyklus gelangen. Ein weiteres bedenkliches, mit der Anwendung von chlorierten Insektiziden verbundenes Problem ist die Tatsache, daß durch deren langdauernde bzw. wiederholte Applizierung manche Schädlinge bisweilen eine Immunität dagegen erwarben, so daß die Dosierungen solcher Mittel pro Flächeneinheit oft übermäßig gesteigert werden müssen.

Deswegen ging man in der letzten Zeit zu diesem Zweck auf die Verwendung von verschiedenen Mitteln auf der Basis von Organophosphorsäureestern. So ist es beispielsweise bekannt, Mittel auf der Basis von O,O-Diäthyl-O-/4-nitrophenyl/thiophosphat/Parathion/, O,O-Diäthyl-O-/2-isopropyl-6-methylpyridin-4-yl/thiophosphat/Diazinon/, O,O-Diäthyl-O-/4-methylsulphinyl/-phenyl/thiophosphat/Pensulfotion/, O-Äthyl-O-/2,4,5-trichlorphenyl/äthylthiophosphonat/Trichloronat/, O,O-Diäthyl-S-/äthylthiomethyl/dithiophosphat/Forat/ und vielen anderen Organophosphorverbindungen zum Bekämpfen der Bodenschädlinge beim Schutz der wichtigen Kulturpflanzen wie z.B. Mais, Zuckerrüben, Kartoffeln, Getreide-Pflanzen, Baumwolle usw., einzusetzen.

Die Verwendung von O,O-Dialkyl-S-chlormethyldithiophosphaten als Insektizide sowie Verfahren zu deren Vorbereitung sind bekannt und beispielsweise den nachstehenden Patentschriften entnehmbar: DE-PS 1 925 468, CH-PS 536 070, AU-PS 432 101 u. US-PS 3 896 219.

Keiner der oben erwähnten Patentschriften ist jedoch ein Hinweis auf die Verwendung solcher Organophosphorverbindungen, in denen zwei verschiedene Alkylgruppen mittels Sauerstoffs gebunden sind, als Insektizide, insbesondere als Mittel zum Vertilgen von Bodenschädlingen zu entnehmen.

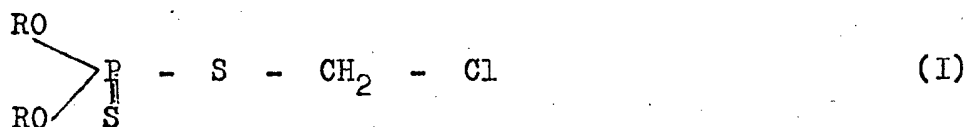
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung war die Schaffung neuer Insektizide, Akarizide und Ovizide zum Schutz von Landwirtschaftskulturpflanzen gegen Schädlinge, die auf die Anwendung oben genannter Organphosphorverbindungen beruhen.

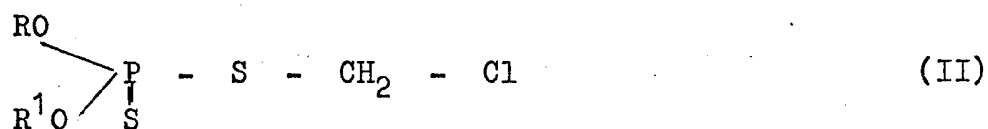
Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde jetzt ermittelt, daß zum Schutz von Kulturpflanzen, insbesondere gegen im Boden lebende Schädlinge, Insektizide, Akarizide und Ovizide auf Grund von O,O-Dialkyl-S-chlormethylthiophosphaten verwendungsfähig sind. Die erfindungsgemäßen Insektizide, Akarizide und Ovizide enthalten als wirksame Komponente ein Gemisch der nachfolgenden Verbindungen:

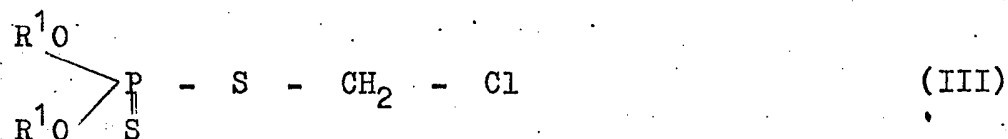
(a) Verbindungen der allgemeinen Formel I



(b) Verbindungen der allgemeinen Formel II



(c) Verbindungen der allgemeinen Formel III



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und R¹ eine von der vorerwähnten unterschiedliche Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Das Gemisch enthält 10 bis 30 % der Komponente (a), 30 bis 60 % der Komponente (b) und 10 bis 40 % der Komponente (c).

Ein wichtiger Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel besteht darin, daß sie es ermöglichen, solche Eigenschaften wie der anfängliche und residuale pestizide Effekt je nach den Verhältnissen der einzelnen Komponenten im Gemisch in breitem Bereich zu modifizieren.

Ferner besteht ein Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels im Vergleich mit dem bisher angewandten Insektizid O,O-Diäthyl-S-chlormethyldithiophosphat (Dotan, Chlormefos) in einer beträchtlich niedrigeren Toxizität gegenüber warmblütigen Wirbeltieren.

Die Gemische, die die wirksame Komponente der erfindungsgemäßen Mittel darstellen, können beispielsweise so vorbereitet werden, daß zunächst ein Ausgangsgemisch von O,O-Dialkyl-dithiophosphorsäuren durch Reaktion mit einem Gemisch von aliphatischen Alkoholen mit Phosphorpentasulfid vorbereitet wird, wobei das Molarverhältnis zwischen den Alkoholen zueinander verschieden gewählt wird und das Molarverhältnis zwischen den Alkoholengemischen und dem Phosphorpentasulfid etwa 8:1 (siehe US-PS 2 983 644) betragen soll. Das so gewonnene Gemisch läßt man nach Umwandlung in die Salzform mit Chlorbrommethan auf bekanntem Wege reagieren. Auf diese Art und Weise kann man eine vom Gesichtspunkt der Anwendung sehr vorteilhafte Zusammensetzung der Gemische von O,O-Dialkyl-S-chlormethyldithiophosphaten erzielen, die sich wieder erwarten durch ihre Wirksamkeit gegen postembryonale Entwicklungsstadien der Insektengruppen Coleoptera, Lepidoptera und Diptera auszeichnen.

Die Gemische der wirksamen Organphosphorverbindungen der Erfindung gemäß kann man als emulgierbare Konzentrate, Bestäubungskonzentrate, Bestäubungsmittel, hydrophile Bestäubungsmittel, granuliert Präparate oder dgl. zubereiten. Da diese auch in technisch reinem Zustand flüssig sind, können sie in extra niedrigen Volumendosierungen und Mikrokapselform appliziert werden.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel näher erläutern, jedoch nicht beschränken.

Zum Testieren der insektiziden, akariziden und oviziden Wirksamkeit wurden die erfindungsgemäßen Gemische verwendet, deren Zusammensetzung und Toxizität gegenüber den warmblütigen Wirbeltieren die nachstehende Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1

Zusammensetzung von Gemischen und akute orale Toxizität gegenüber Rattenmännchen von WISTAR-Stamm

Musterbezeichnung	R	R ¹	Prozentwerte			LD ₅₀ mg/kg
			A	B	C	
I	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	24,5	48,9	18,6	36,0
II	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	27,4	57,5	14,5	145,0
III	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	24,0	51,0	23,0	42,0
IV	CH ₃	i-C ₃ H ₇	12,8	43,7	27,5	20,0
V	CH ₃	C ₃ H ₇	15,2	33,6	29,5	190,0
VI	CH ₃	i-C ₄ H ₉	19,6	42,7	32,8	340,0
VII	CH ₃	C ₂ H ₅	16,7	32,1	29,1	92,0
VIII	C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	21,7	51,7	25,7	84,0
IX	C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	27,2	50,9	21,8	160,0
X	i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	29,8	52,0	18,3	305,0
XI	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	18,3	42,3	39,4	160,0
Chlormefos- Standard O,O-Diäthyl- S-chlormethyl- dithiophosphat	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	100,0	----	----	7,0

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1 - Bestimmung der akariziden Wirkung auf Weibchen
von *Tetranychus urticae* Koch

Arbeitsvorgang: In einem Erlenmayerkolben mit Leitungswasser wurden Blätter von Bohnenpflanzen gelegt. Auf den Blättern wurde mit einem nicht trocknenden Klebemittel eine Quadratfläche (2,5 x 2,5) abgegrenzt, in die mit Hilfe eines feinen Pinsels 30 Zuchtweibchen pro Quadrat übertragen wurden. Die Blätter wurden dann durch Eintauchen in zubereitete Mittellösungen behandelt, deren Konzentrationen nach geometrischer Progression (1,2) abgestuft wurden. Nach der Behandlung wurden die Pflanzen in einen klimatisierten Raum (24 °C; 60-90% relativer Feuchtigkeitsgehalt) gelagert. Als Kontrolle dienten die Weibchen auf unbehandelten Blättern. Zum Vergleich wurden die konventionellen Mittel Karbofention und Akarition verwendet. Die Testergebnisse sind den nachstehenden Tabellen 2 u. 3 aufgeführt.

Beispiel 2 - Bestimmung der akarizid-ovoziden Wirkung auf
Eier von *Tetranychus urticae*

Arbeitsvorgang: Auf eine kreisförmige Unterlage aus PVC wurden Filterpapierscheiben (Ø 9 cm) gelegt und mit Wasser gesättigt. Auf das Papier wurde ein Bohnenblatt mit abgegrenztem Quadrat (2,5 x 2,5 cm) niedergelegt. In jedes Quadrat wurde 12 bis 15 Weibchenindividuen übertragen, worauf die Blätter in einem klimatisierten Raum (24[±] 1 °C; 60-90 % rel. Feuchtigkeitsgehalt) gelagert wurden. Nach 24 Stunden wurden die Individuen aus den Quadraten gesammelt. Die Eier wurden mit Hilfe eines Atomisators mit zubereiteter Behandlungslösung bespritzt. Die Konzentrationen wurden wiederum nach geometrischer Progression (1,2) abgestuft, wobei das Volumen auf zwei Blätter 2 ml betrug. Die Eieranzahl pro Blatt wurde

mit Hilfe eines Stereomikroskops ermittelt. Das behandelte Muster wurde wiederum in dem klimatisierten Raum gelagert, wo es 7 bis 9tägiger Inkubation unterworfen wurde. Die das Bohnenblatt mit dem Behandlungsmittel tragenden Filterpapierscheiben wurden ständig feucht gehalten. Als Kontrolle dienten die unbehandelten Eier. Zum Vergleich wurden die konventionellen Mittel Karbofention und Akarition verwendet. Testergebnisse siehe Tabelle 2.

Beispiel 3 - Bestimmung der aphiziden Kontaktwirkung auf
Aphis fabae (Tauchmethode)

Arbeitsvorgang: In einem Zylinder ($\emptyset$ 3 cm), deren Stirnseiten mit Gaze versehen waren, wurden je 33 Läuse von homogener Population eingelegt, worauf die Zylinder mit Petri-Schalen zugedeckt wurden. Das Behandlungsmittel in den nach vorangehenden Beispielen 1 u. 2 abgestuften Konzentrationen wurde durch Eintauchen der Insektenindividuen (3 mal 3 Sek.) appliziert. Nach der Behandlung wurden die Läuse mit Filterpapier abgetrocknet. Nachher wurden die Zylinder mit den Läusen in Petri-Schalen gelegt, die je eine Filterpapierscheibe enthielten. Als Kontrolle dienten die unbehandelten Individuen. Zum Vergleich wurde Malation-Standard verwendet. Die Testergebnisse sind wiederum in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Musterbezeichnung	Konzentration der wirksamen Substanz(ppm)	Wirksamkeit		
		T.urticae (Weibchen) %	A.fabae %	T.urticae (Eier) %
I	100	100	100	---
	500	---	---	100
	1000	100	100	---
	5000	---	---	100
II	100	100	---	---
	500	---	---	72
	1000	100	---	---
	5000	---	---	100
III	100	100	---	---
	500	---	---	82
	1000	100	---	---
	5000	---	---	100
Akarition-Standard	100	100	---	---
O,O-Diäthyl-S-/4-	500	---	---	100
chlorphenylthiome-	1000	100	---	---
thyl/dithiophosphat	5000	---	---	100
Malation-Standard	100	---	100	---
O,O-Dimethyl-S-/1,2-	1000	---	100	---
-dikarbäthoxy/äthyl-				
dithiophosphat				

Tabelle 3

Vergleich zwischen der akariziden Wirksamkeit von einzelnen Komponenten und deren experimentaler Mischung

Musterbezeichnung	LC ₅₀	Index der Toxizität inbezug auf Chlormefos
Chlormefos-Standard		
O,O-Diäthyl-S-chlormethyl-	0,0031	100,0
dithiophosphat		
O,O-Diisobutyl-S-chlor-	0,15	2,0
methyldithiophosphat		
O-Äthyl-O-isobutyl- S-	0,013	23,8
-chlormethyldithiophosphat		
II	0,0019	163,0

Beispiel 4 - Die Wirkung der erfindungsgemäßen Präparate auf Drahtwürmer (Schnellkäferlarven; Elateridae) wurde durch den nachstehenden Vorgang untersucht: Die zum Versuch zu verwendende Erdmasse wurde zunächst getrocknet, durchgeseiht und zu der geforderten Struktur verarbeitet. Von der so zubereiteten Erdmasse wurden dann je 200 g pro Konzentrationsstufe abgewogen. Die Erdprobe wurde zusammen mit der genau abgewogenen betreffenden Präparatmenge in ein Zweiliter-Pulvergefäß geschüttet. Dieses wurde verschlossen und 5 Minuten geschüttelt. Das so vorbereitete Versuchssubstrat wurde dann in Zylinder ($\varnothing$ 5 cm, Höhe 12 cm) geschüttet, deren Inhalt mit Igelitfolie versteift war; der Unterteil der Folie wurde am Zylinder mittels Polyamidgewebe befestigt und mit Gummiband festgehalten. Der Zylinder wurde dann - mit der Gewebeseite nach unten - auf eine Petri-Schale gelegt. In jeden Zylinder wurden 5 Drahtwürmer gelegt und mit 10 ml Wasser übergossen. Um Kannibalismus unter den Individuen zu vermeiden, wurden in jeden Zylinder 3 Maiskörner gelegt. Die Zylinder wurden nachher in einen klimatisierten Raum mit einer Temperatur von 22 ± 2 °C und einem entsprechenden relativem Feuchtigkeitsgehalt gelagert. Das Experiment wurde mit jeder Konzentrationsstufe 6 mal wiederholt. Alle zwei Tage wurden jedem Zylinder 10 ml Wasser zugegeben. Nach 14 Tagen wurde der Versuch so ausgewertet, daß die toten Individuen zusammengezählt wurden. Aus drei Wiederholungen wurde schließlich das durchschnittliche Mortalitätsprozent der toten Individuen berechnet.

Die residuale Wirkung nach 14 Tagen wurde genauso bestimmt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Drahtwürmer erst nach 14 Tagen vom Anfang des Experiments (d.h. vom Vermischen der Erdmasse mit dem Präparat und Einschütten in den Zylinder) dem Substrat zugesetzt wurden. Das Experiment wurde wiederum nach 14 Tagen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4,5,6,7,8,9 aufgeführt.

Tabelle 4

Musterbezeichnung	Konzentration der wirksamen Substanz(ppm)	Anfangseffekt	Residualeffekt
I	12	100	100
	6	93	100
	3	93	100
	1,5	73	86
II	12	100	100
	6	100	100
	3	80	90
	1,5	14	60
Pyridation-Standard	12	100	100
O-Äthyl-O-isopropyl-	6	73	100
O-/5-methoxy-1-methyl-	3	73	100
6-oxo-1H-pyridazin-	1,5	33	53
4-yl/thiophosphat			

Tabelle 5

Insektizide Wirksamkeit der 0,0012 %igen Dosis der wirksamen Substanz, ermittelt unter Laboratoriumsbedingungen.
Aussetzungszeit: 7 Tage

Musterbezeichnung	Mortalität (%)
XI	100
Pyridation-Standard	
O-Äthyl-O-isopropyl-O-/5-methoxy-	
-1-methyl-6-oxo-1H-pyridazin-4-	
-yl/thiophosphat	100
Kontrolle	Null

Tabelle 6

Insektizide Wirksamkeit gegen Drahtwürmer nach der Bodenbehandlung in Malinovo (Mai 1978)

Musterbezeichnung	Wirksame Substanz kg/ha	Biologische 14 Tage %	Wirksamkeit 28. Tage %
XI	1	63,3	56,6
	1,5	96,6	86,6
	2	100	100
	2,5	100	100
	3	100	100
Dursban-5G-Chlorpyrifos-Standard			
O,O-Diäthyl-0,3,5,6-trichlor-2-pyridylthiophosphat	2	86,6	93,3
Dyfonate-10G-Fonofos-Standard			
O-Äthyl-S-phenyläthylthiophosphat	3	93,3	100
Furadan-5G-Carbofuran-Standard			
2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylkarbamat	2	100	96,6
Dotan-5G-Chlormefos-Standard			
O,O-Diäthyl-S-chlormethylthiophosphat	2	100	100
Vydate-10G-Oxamyl-Standard			
1-Dimethylkarbamoyl-1-methylthiomethylenaminomethylkarbamat	3	100	100
Disyston-5G-Disulfoton-Standard			
O,O-Diäthyl-S-äthylthioäthylthiophosphat	2	96,6	100
Kontrolle (unbehandelt)	---	Null	Null

Tabelle 7

Residuale Wirksamkeit gegen Drahtwürmer nach der Bodenbehandlung in Malonovo (April 1978)

Musterbezeichnung	Wirksame Substanz kg/ha	Biologische Wirksamkeit (%)		
		14 Tage	28 Tage	42 Tage

XI	1	82,5	93,3	96,6
	1,5	83,3	96,6	83,3
	2	100	100	100
	2,5	93,3	100	100
	3	100	100	100
Dursban 5G-Chlorpyrifos-Standard O,O-Diäthyl-O-3,5,6-tri-chlor-2-pyridylthiophosphat	2	76,3	86,3	50
Dyfonate 10G-Fonofos-Standard O-Äthyl-S-phenyläthyl-dithiophosphat	3	100	96,6	98,7
Furadan 5G-Carbofuran-Standard 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylkarbamat	2	100	100	100
Dotan 5G-Chlormefos-Standard O,O-Diäthyl-S-chlor-methyl-dithiophosphat	2	96,6	100	100
Vydate 10G-Oxamyl-Standard 1-Dimethylkarbamoyl-1-methyl-thiomethylen-aminomethylkarbamat	3	100	100	86
Disyston 5G-Disulfoton-Standard O,O-Diäthyl-S-äthylthio-äthyl-dithiophosphat	2	100	96,6	86,6
Kontrolle (unbehandelt)	---	0	0	0

Tabelle 8

Residuale Wirksamkeit gegen Drahtwürmer nach der Bodenbehandlung in Vlcany (Mai 1978)

Musterbezeichnung	Wirksame Substanz kg/ha	Biologische Wirksamkeit	
		14 Tage %	28 Tage
XI	1	30	66,6
	1,5	56,6	66,6
	2	66,6	93,3
	2,5	96,6	100
	3	100	100
Dursban 5G-Chlorpyrifos-Standard 0,0-Diäthyl-0-3,5,6-trichlor-2-pyridylthiophosphat	2	56,6	96,6
Dyfonate 10G-Fonofos-Standard 0-Äthyl-S-phenyläthyl-dithiophosphat	3	100	100
Furadan 5G-Carbofuran-Standard 2,3-Dihydro-2,3-dimethylbenzofuran-7-ylmethylkarbamat	2	93	100
Dotan 5G-Chlormefos-Standard 0,0-Diäthyl-S-chlor-methyldithiophosphat	2	100	100
Vydate 10G-Oxamyl-Standard 1-Dimethylkarbamoylmethylthiomethylenaminomethylkarbamat	3	93,3	100
Disyston-5G-Disulfoton-Standard 0,0-Diäthyl-S-äthylthioäthyl-dithiophosphat	2	93,3	96,6
Kontrolle (unbehandelt)	---	Null	Null

Tabelle 9

Anfängliche Einwirkung auf Drahtwürmer, bestimmt als Mortalitätsprozent. Aussetzungszeit: 3 Tage

Musterbezeichnung	Konzentration der wirksamen Substanz(%)			
	0,0012	0,0006	0,0003	0,0001
Chlormefos-Standard				
O,O-Diäthyl-S-chlor-methyldithiophosphat	93	73	57	33
XI	87	50	23	13
Kontrolle	--	--	--	--

Beispiel 5 - Zum Bestimmen der biologischen Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gemische von Organophosphorverbindungen gegen im Boden lebende Schädlinge wurde die nachfolgende Methode benutzt:

Die Verbindungen wurden in Form von Betäubungsmittel usw. Daton-Standard als 5 %iges, Pyridation-Standard als 10 %iges Granulat appliziert.

Aus der getrockneten und gesiebten Erdmasse wurden Verrieppräparate auf Grund der erfindungsgemäßen Verbindung bzw. der zum Bekämpfen der Bodenschädlinge verwendeten Präparate auf der Basis von Organophosphorverbindungen so vorbereitet, daß die geforderten Endkonzentrationen der aktiven Substanzen im Boden erreicht werden. Aus den zubereiteten Bodenmustern mit wirksamen Substanzgehalt wurden 50 g-Proben abgewogen und in Petri-Schalen geschüttet, worauf nach 7 bzw. 21 bzw. 35 Tagen 4 ml Wasser und 20 St. vier Tage alte Larven von *Musca domestica* L. in jede Schale eingebracht wurden. Die Schalen wurden dann zusammen mit der Erde und den Larven in einem Raum (24-26 °C) gebracht, worauf nach 14 Tagen die entwickelten Fliegen gezählt wurden. Die Wirksamkeit

der applizierten Präparate wurde als durchschnittl. Larvenmortalitätsprozent ausgedrückt. Die Ergebnisse sind den Tabellen 10,11 aufgeführt.

Tabelle 10

Musterbezeichnung	Wirksame Substanzdose p.p.m.	Durchschnittliche Mortalität %
I	24 12 6	70 36 20
II	24 12 6	73 56 40
III	24 12 6	93 90 60
IV	24 12 6	93 80 26
V	24 12 6	76 53 10
VI	24 12 6	100 86 73
Chlormefos-Standard	24	76
O,O-Diäthyl-S-chlormethyl-12 dithiophosphat	12 6	46 36
Pyridation-Standard	24	76
o-Äthyl-O-isopropyl-O-/ 5-methoxy-1-methyl-6-oxo- 1H-pyridazin-4-yl/thio- phosphat	12 6	46 30

Tabelle 11

Wirkung der Muster auf Fliegenlarven im Boden, ermittelt unter Laboratoriumsbedingungen und bestimmt als Mortalitätsprozent

Musterbezeichnung	Konzentration der wirksamen Substanz (%)	Wirkung nach		
		7 Tagen	21 Tagen	35 Tagen
I	0,0010	90	96	---
	0,0006	66	73	---
II	0,0010	100	100	100
	0,0006	53	100	90
III	0,0010	96	100	---
	0,0006	66	96	---
IV	0,0010	86	100	---
	0,0006	50	100	---
V	0,0010	100	100	---
	0,0006	100	100	---
VI	0,0010	100	100	96
	0,0006	80	100	80
VII	0,0010	96	100	---
	0,0006	90	70	---
VIII	0,0010	83	93	---
	0,0006	60	43	---
IX	0,0010	70	90	---
	0,0006	86	80	---
X	0,0010	46	---	---
	0,0006	23	---	---
Chlormefos-Standard	0,0010	66	100	---
0,0-Diäthyl-S-chlor- methyldithiophos- phat	0,0006	56	43	---

Beispiel 6 - Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde durch einen Modelltest an Larven von *Tenebrio L.* usw. in dem im Beispiel 4 beschriebenen Arbeitsvorgang untersucht, mit der Ausnahme, daß keine Maiskörner der Erde zugegeben wurden. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 12 u. 13 aufgeführt.

Tabelle 12

Musterbezeichnung	Wirksame Substanzdosis ppm	Anfängliche Wirkung (Mortalitätsproz.)
II	12	95
	6	64
	3	38,5
	1,5	----
Pyridation-Standard	12	100
0-Äthyl-0-isopropyl-	6	90
-0-/5-methoxy-1-		
methyl-6-oxo-1H-	3	50
-pyridazin-4-yl/ thiophosphat	1,5	12,5

Tabelle 13

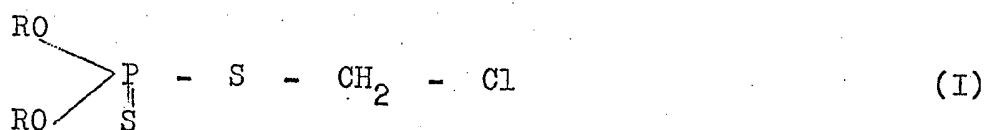
Wirkung der Muster auf Larven von *Tenebrio molitor* L. im Boden, ermittelt unter Laboratoriumsbedingungen und bestimmt als Mortalitätsprozent

Musterbezeichnung	Konzentration der wirksamen Substanz (%)	Wirkung nach		
		7 Tagen	14 Tagen	21 Tagen
I	0,0005	100	100	---
	0,0003	100	73	---
II	0,0005	100	100	100
	0,0003	100	100	100
III	0,0005	100	100	---
	0,0003	86	100	---
IV	0,0005	100	100	---
	0,0003	100	100	---
V	0,0005	100	100	---
	0,0003	93	83	---
VI	0,0005	100	100	100
	0,0003	100	100	100
VII	0,0005	100	100	---
	0,0003	100	100	---
VIII	0,0005	---	---	---
	0,0003	---	---	---
IX	0,0005	---	---	---
	0,0003	---	---	---
X	0,0005	26	13	---
	0,0003	---	---	---
Chlormefos-Standard	0,0005	100	100	100
O,O-Diäthyl-S-chlor- methyldithiophosphat	0,0003	100	93	100

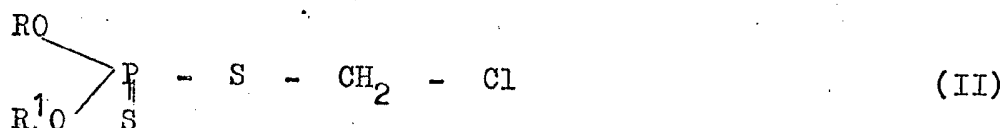
Erfindungsanspruch:

Insektizide, Akarizide und Ovizide auf der Basis von 0,0-Di-alkyl-S-chlormethyldithiophosphaten zum Schutz von Landwirtschaftskulturpflanzen gegen Schädlinge, gekennzeichnet dadurch, daß sie als wirksame Komponente ein Gemisch von

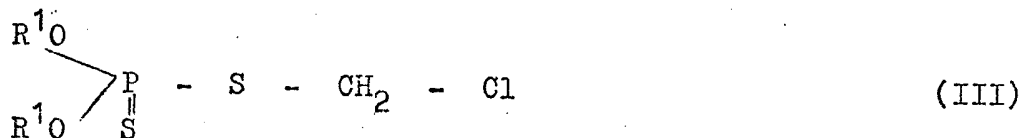
(a) Verbindungen der allgemeinen Formel I



(b) Verbindungen der allgemeinen Formel II



(c) Verbindungen der allgemeinen Formel III



enthalten, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und R¹ eine von der vorerwähnten unterschiedliche Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei das Gemisch 10 bis 39 % der Komponente (a), 30 bis 60 % der Komponente (b) und 10 bis 40 % der Komponente (c) enthält.