



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 341 A5

4(51) A 01 N 37/34
A 01 N 31/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

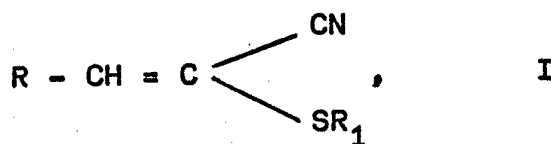
(21) AP A 01 N / 264 153 0
(31) P3322281.9(22) 14.06.84
(32) 16.06.83(44) 24.04.85
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Skötsch, Carlo, Dr.; Joppiwn, Hartmut, Dr.; Pieroh, Ernst A., Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West)

(73) Schering AG, 1000 Berlin (West) 65, Müllerstraße, WB und Bergkamen, DE

(54) Mittel zur Bekämpfung von Schadorganismen

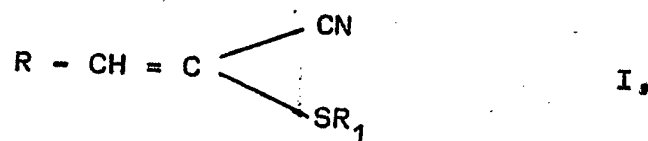
(57) Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Bekämpfung von Schadorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem α -Alkylthiozimtsäurenitril der allgemeinen Formel

in der

R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder Trifluormethyl substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest undR₁ einen gradkettigen (C₁-C₄)-Alkylrest oder den Cyanäthylrest bedeuten, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Erfindungsansprüche:

1. Mittel zur Bekämpfung von Schadorganismen, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an mindestens einem α -Alkylthiozimtsäurenitril der allgemeinen Formel



in der

- R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder Trifluormethyl substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und
 R₁ einen geradkettigen (C₁-C₄)-Alkylrest oder den Cyanäthylrest bedeuten, in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.
2. Mittel gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß
 R Phenyl, 2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Jodphenyl, 3-Jodphenyl, 4-Jodphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,6-Difluorphenyl, Pentafluorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 3-Methylthiophenyl, 4-Methylthiophenyl, 3-Trifluormethyl, 4-Trifluormethyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl oder 1-Naphthyl und
 R₁ Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl bedeuten.
3. Mittel gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an α -Methylthio-zimtsäurenitril, α -Methylthio-2-fluorzimtsäurenitril, α -Methylthio-4-chlorzimtsäurenitril, α -Methylthio-4-bromzimtsäurenitril oder α -Methylthio-4-fluorzimtsäurenitril.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Mittel enthaltend α -Alkylthiozimtsäurenitrile zur Bekämpfung von Schadorganismen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3-Alkylthio-2-aryl-acrylnitrile mit herbizider Wirkung sind bereits bekannt (US-PS 3.828.091). Zur Bekämpfung von Schadorganismen sind diese Verbindungen nicht geeignet.

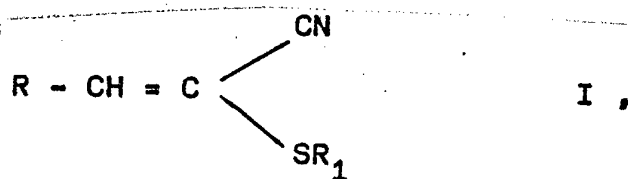
Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstellung eines Mittels, welches eine Bekämpfung von Schadorganismen ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit nematizider Wirkung aufzufinden, die als Wirkstoff in Mitteln zur Bekämpfung von Schadorganismen geeignet sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Mittel gelöst, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an mindestens einem α -Alkylthiozimtsäurenitril der allgemeinen Formel



in der

- R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder Trifluormethyl substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und
 R₁ einen geradkettigen (C₁-C₄)-Alkylrest oder den Cyanäthylrest bedeuten.
- Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich vorteilhafterweise zur Bekämpfung von pflanzenfressenden Schädlingpopulationen aus den Insektenordnungen der Lepidopteren und Coleopteren. Ihre Wirkung entfalten die Mittel dabei besonders auf die frisch abgelegten Eier oder Eigelege der Schädlinge.
- Die überraschend gute nematizide Wirkung der beschriebenen neuen Mittel umfaßt auch larvizide und ovizide Wirkungen bei Wurzelgallennematoden sowie Schlüpfhemmeffekte bei cystenbildenden Wurzelneematoden (Meloidogyne- und Heterodera-Arten), worin sie sogar praxisbekannten Präparaten gleicher Wirkungsrichtung nach Vitro-Ergebnissen überlegen sind. Von besonderem Vorteil ist es, daß die erfindungsgemäßen Mittel zur Beeinträchtigung der Resistenzbildung von Schadorganismenpopulationen und für moderne Bekämpfungsmethoden verwendet werden können.
- Die Aufwandmenge richtet sich nach der Art der zu bekämpfenden Schädlinge und beträgt im allgemeinen von 0,5 bis 20 kg/ha.
- Von den durch die allgemeine Formel I gekennzeichneten Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Wirkung beispielsweise diejenigen aus, bei denen
- R Phenyl, 2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Jodphenyl, 3-Jodphenyl, 4-Jodphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,6-Difluorphenyl, Pentafluorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 3-Methylthiophenyl, 4-Methylthiophenyl, 3-Trifluormethyl, 4-Trifluormethyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl oder 1-Naphthyl und
 R₁ Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl bedeuten.

R₁ Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl oder Cyanäthyl bedeuten.

Eine hervorragende insektizide und ovizide Wirkung zeigen zum Beispiel die folgenden Verbindungen:

α -Methylthio-zimtsäurenitril und

α -Methylthio-2-fluorzimtsäurenitril

Als nematizid besonders wirksame Verbindungen sind beispielsweise zu nennen:

α -Methylthio-4-chlorzimtsäurenitril

α -Methylthio-4-bromzimtsäurenitril

α -Methylthio-4-fluorzimtsäurenitril

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlungsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Biozide zugesetzt werden. Außerdem können auch nicht phytotoxische Mittel angewendet werden, die mit Bioziden eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben können, wie unter anderem Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zusätze.

Als Mischungspartner können außerdem Phospholipide verwendet werden, zum Beispiel solche aus der Gruppe Phosphatidylcholin, den hydrierten Phosphatidylcholinen, Phosphatidylethanolamin, den N-Acyl-phosphatidylethanolaminen, Phosphatidylinosit, Phosphatidylserin, Lysolecithin und Phosphatidylglycerol.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd, weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kalin, Attapulgit, Kalkstein, Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen: zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylenalkylphenyl-äther, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Sofern die Wirkstoffe zur Saatgutbeizung Verwendung finden sollen, können auch Farbstoffe zugemischt werden, um dem bebeizten Saatgut eine deutlich sichtbare Färbung zu geben.

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 90 bis 10 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten „Low-Volume-“ oder „Ultra-Low-Volume-Verfahren“ ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A. Spritzpulver

- | | |
|--------------|--|
| a) 40 Gew.-% | Wirkstoff |
| 25 Gew.-% | Tonmineralien |
| 20 Gew.-% | Kieselsäure |
| 10 Gew.-% | Zellpech |
| 5 Gew.-% | oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglykoläthern |
| b) 25 Gew.-% | Wirkstoff |
| 60 Gew.-% | Kaolin |
| 10 Gew.-% | Kieselsäure |
| 5 Gew.-% | oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure. |
| c) 10 Gew.-% | Wirkstoff |
| 60 Gew.-% | Tonmineralien |
| 15 Gew.-% | Kieselsäure |
| 10 Gew.-% | Zellpech |
| 5 Gew.-% | oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure. |

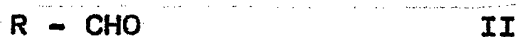
B. Paste

- | | |
|-----------|--|
| 45 Gew.-% | Wirkstoff |
| 5 Gew.-% | Natriumaluminiumsilikat |
| 15 Gew.-% | Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid |
| 2 Gew.-% | Spindelöl |
| 10 Gew.-% | Polyäthylenglycol |
| 23 Teile | Wasser |

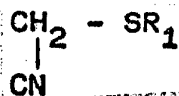
C. Emulsionkonzentrat

- | | |
|-----------|---|
| 25 Gew.-% | Wirkstoff |
| 15 Gew.-% | Cyclohexanon |
| 55 Gew.-% | Xylol |
| 5 Gew.-% | Mischung von Nonylphenylpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfonat. |

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen lassen sich in besonders vorteilhafter Weise herstellen, indem man aromatische Aldehyde der allgemeinen Formel



mit Alkylthioacetonitrilen der allgemeinen Formel



in Gegenwart von 18-crown-6 als Katalysator und unter Zusatz einer Base gegebenenfalls gelöst in einem Lösungsmittel kondensiert und das gewünschte Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise isoliert.

Im allgemeinen entstehen wegen der Doppelbindung Z, E-Isomere. Die Isomeren können gewünschtenfalls mit Hilfe herkömmlicher Methoden, wie fraktionierte Destillation oder Säulenchromatographie, getrennt werden.

Erfindungsgemäß können sowohl die Z, E-Isomeren-gemische als auch die einzelnen Z-beziehungsweise E-Komponenten, verwendet werden.

Die Kondensationsreaktion zwischen Aldehyd und Alkylthioacetonitril kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Als Lösungsmittel eignen sich im allgemeinen gegenüber den Reaktanden inerte Stoffe wie Alkohole, Äther, Acetonitril, Toluol und andere. Die Reaktion läuft im allgemeinen im Basischen ab, wobei Alkalihydroxyd in kleinen Mengen (ca. 0,1 Äquivalent) als Base und katalytische Mengen 18-Crown-6 zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden α -Alkylthiozimsäurenitrile sind im allgemeinen farblose bis gelblich gefärbte Flüssigkeiten von esterartigem Geruch. Sie lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Benzin, Xylol, Cyclohexanon, Aceton, Methylenchlorid, Chloroform, Äthanol, Acetonitril und Dimethylformamid. In Wasser sind sie zu weniger als 1% löslich.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen.

BEISPIEL 1

α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril, Isomerengemisch

65,36 g (0,75 Mol) Methylthioacetonitril werden in 750 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man gibt 5,6 g (0,1 Mol) Kaliumhydroxid und 0,3 g 18-Crown-6 hinzu. Bei 10°C werden innerhalb von 20 Minuten 93,08 g 2-Fluorbenzaldehyd in 250 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei 10°C und läßt dann über Nacht stehen. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand wird mit Tetrahydrofuran gewaschen. Man rotiert im Vakuum ein, nimmt das zurückbleibende Öl in 1 Liter Essigester auf und wäscht mit 2 mal je 500 ml verdünnter Natriumchloridlösung. Die Essigesterphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren im Vakuum einrotiert. Man destilliert den Rückstand im Ölpumpenvakuum.

$K_{p0,1-0,2}$: 98–103 °C n_D^{20} : 1,6155

Ausbeute: 105,1 g = 72,5% der Theorie

Es liegt ein 60:40 E, Z-Gemisch vor.

BEISPIEL 2

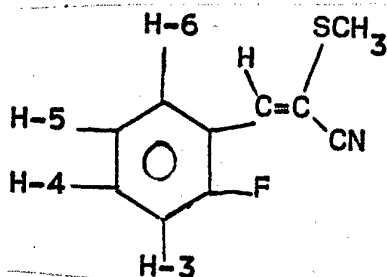
Trennung von Z, E- α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril in

E- α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril und

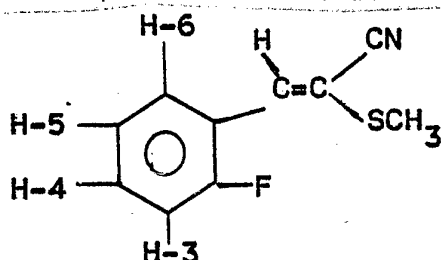
Z- α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril

Präparative HPLC-Chromatographie von 210 mg Z, E- α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril mit Isocotan: Diisopropyläther = 1000 ml:4 ml ergab:

115 mg E- α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril



$^1\text{H-NMR}$: SCH_3 : 2,5 ppm(s); H-3, H-4, H-5, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$: 6,9–7,5 ppm(m); H-6: 8,03 ppm(m) und 84 mg Z- α -Methylthio-2-fluorzimsäurenitril



Wie im Beispiel 1 können folgende Verbindungen hergestellt werden.

Beispiel Nr.	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
3	α -Ethylthio-zimtsäurenitril, Isomerengemisch	Kp 136–42 °C/0,4 mm
4	α -Ethylthio-2-chlorzimtsäure- nitril, Isomerengemisch	Kp 155–57 °C/1 mm
5	α -Ethylthio-4-chlorzimtsäure- nitril, Isomerengemisch	Kp 130–35 °C/0,05 mm
6	α -Ethylthio-2,4-dichlorzimt- säurenitril, Isomerengemisch	Kp 125–30 °C/0,05 mm
7	α -Ethylthio-3,4-dichlorzimt- säurenitril, Isomerengemisch	Kp 142–48 °C/0,05 mm
8	2-Ethylthio-3-(pyridin-2-yl)- acrylnitril, Isomerengemisch	Kp 145–50 °C/0,05 mm
9	2-Ethylthio-3-(2-thienyl)- acrylnitril, Isomerengemisch	Kp 118–25 °C/0,05 mm
10	α -Ethylthio-2-methylzimt- säurenitril, Isomerengemisch	Kp 115–22 °C/0,05 mm
11	α -Ethylthio-3-chlorzimtsäure- nitril, Isomerengemisch	Kp 125–30 °C/0,05 mm
12	α -Methylthio-zimtsäurenitril, Isomerengemisch	Kp 130–32 °C/0,4 mm
13	α -Methylthio-3-chlorzimt- säurenitril, Isomerengemisch	Kp 128–30 °C/0,05 mm
14	α -Methylthio-2-methylzimt- säurenitril, Isomerengemisch	Kp 115–19 °C/0,05 mm
15	α -Methylthio-4-zimtsäure- nitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6575
16	α -Methylthio-2-chlorzimt- säurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6401
17	α -Methylthio-4-bromzimt- säurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6780
18	α -Methylthio-2-methoxy- zimtsäurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6365
19	α -Methylthio-4-fluorzimt- säurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6165
20	2-Methylthio-3-(1-naphthyl)- acrylnitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6950
21	2-Methylthio-3-(3-pyridyl)- acrylnitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6405
22	2-Methylthio-3-(2-pyridyl)- acrylnitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6240
23	α -Methylthio-2,4-dichlor- zimtsäurenitril, Isomerengemisch	Fp.: 65–66 °C
24	α -Methylthio-3-trifluor- methylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,5575
25	2-Chlor-6-fluor- α -methyl- thio-zimtsäurenitril	n_D^{20} : 1,6020
26	α -Methylthio-4-trifluor- methylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,5655
27	α -Ethylthio-2-fluorzimt- säurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6020
28	α -Methylthio-4-methyl-zimtsäurenitril, Isomerengemisch	n_D^{20} : 1,6345

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Mittel, die in Form der oben angeführten Zubereitungen erfolgte.

BEISPIEL 29

Ovicide Wirkung auf Eigelege der Ägyptische Baumwolleneule (*Spodoptera littoralis*)

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen wurden als wäßrige Suspensionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1% eingesetzt. In diese Wirkstoffzubereitung wurden 1 Tag alte Eigelege, die von befruchteten Falterweibchen auf Filterpapier abgesetzt worden waren, bis zur völligen Benetzung getaucht und zur Auswertung für 4 Tage in geschlossenen Petrischalen deponiert. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die prozentuale Schlupfverhinderung im Vergleich zu unbehandelten Eigelegen.

Die erzielten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in %	Schlupfverhinderung in %
α -Ethylthio-zimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-2-chlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-4-chlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-2,4-dichlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-3,4-dichlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
2-Ethylthio-3-(pyridin-2-yl)-acrylnitril, Isomerengemisch	0,1	100
2-Ethylthio-3-(2-thienyl)-acrylnitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-2-methylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-3-chlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-zimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-3-chlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-2-methylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-4-zimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-2-chlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-4-bromzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-2-fluorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-2-methoxyzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	80
α -Methylthio-4-fluorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
2-Methylthio-3-(1-naphthyl)-acrylnitril, Isomerengemisch	0,1	100
2-Methylthio-3-(3-pyridyl)-acrylnitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-2,4-dichlorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Methylthio-3-trifluormethylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
2-Chlor-6-fluor- α -methylthio-zimtsäurenitril	0,1	100
α -Methylthio-4-trifluormethylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
α -Ethylthio-2-fluorzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100
E- α -Methylthio-2-fluorzimtsäurenitril	0,1	100
Z- α -Methylthio-2-fluorzimtsäurenitril	0,1	100
α -Methylthio-4-methylzimtsäurenitril, Isomerengemisch	0,1	100

BEISPIEL 30

Ovizide Wirkung auf Eigelege der Ägyptischen Baumwolleneule (*Spodoptera littoralis*)

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sowie die Vergleichssubstanzen wurden als wäßrige Suspension beziehungsweise Emulsion mit den gewünschten Konzentrationen eingesetzt. In diese Wirkstoffzubereitungen wurden 1 Tag alte Eigelege, die von befruchteten Falterweibchen auf Filterpapier abgesetzt worden waren bis zur völligen Benetzung getaucht und für vier Tage in geschlossenen Petrischalen deponiert. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die prozentuale Schlupfverhinderung im Vergleich zu unbehandelten Eigelegen.

Die erzielten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in %	Schlupfverhinderung in %
α -Methylthio-zimtsäurenitril	0,0064	100
α -Methylthio-2-fluorzimt-säurenitril	0,0064	95
Vergleichsmittel gemäß		
US-Patent 3828091		
2-(4-Chlorphenyl)-3-iso-propylthio-acrylnitril	0,0064	0
2-3-Butylthio-2-(4-Chlorphenyl)-acrylnitril	0,0064	0
2-(4-Chlorphenyl)-3-äthylthio-acrylnitril	0,0064	0

BEISPIEL 31

Ovizide Wirkung auf Eigelege des Mexicanischen Bohnenkäfers (*Epilachna varivestis*)

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sowie die Vergleichssubstanzen wurden als wäßrige Suspensionen bzw. Emulsionen mit den gewünschten Konzentrationen eingesetzt. In diese Wirkstoffzubereitungen wurden 1 Tag alte Eigelege die von befruchteten Käferweibchen auf Primärblätter der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris*) abgesetzt worden waren bis zur völligen Benetzung getaucht und für 6 Tage in geschlossenen Petrischalen deponiert. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die prozentuale Schlupfverhinderung im Vergleich zu unbehandelten Eigelegen.

Die erzielten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in %	Schlupfverhinderung in %
α -Methylthio-zimtsäurenitril	0,04	95
α -Methylthio-2-fluorzimt-säurenitril	0,04	95
α -Ethylthio-2-fluorzimt-säurenitril	0,04	50
Vergleichsmittel gemäß		
US-Patent 3 828 091		
2-(4-Chlorphenyl)-3-Isopropylthioacrylnitril	0,04	0
2-3-Butylthio-2-(4-chlorphenyl)-acrylnitril	0,04	0
2-(4-Chlorphenyl)-3-ethylthioacrylnitril	0,04	0

BEISPIEL 32

Nematizide Wirksamkeit auf L₂-Larven des Wurzelgallennematoden (*Meloidogyne incognita*)

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen wurden als pulverförmige Formulierungen suspendiert, das Vergleichsmittel lag als wäßrige Lösung vor. Aus Eimassen des Wurzelgallennematoden frisch geschlüpfte L₂-Larven wurden in die Lösungen eingegeben und nach 24 Stunden die Aktivität bzw. Inaktivität der Larven unter dem Mikroskop bestimmt. Die Ergebnisse sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Meloidogyne-L₂ Larven, Einwirkungszeit 24 Stunden, Inaktivität in %

Verbindungen	Wirkstoffkonzentration				
	0,01	0,005	0,0025	0,0012	0,0006 %
α -Methylthio-4-chlor-zimtsäurenitril	100	100	100	100	100 %
α -Methylthio-4-brom-zimtsäurenitril	100	100	100	100	100 %
α -Methylthio-4-fluor-zimtsäurenitril	100	100	100	100	100 %
Vergleichsmittel					
1-(Dimethylaminocarbonyl)-N-(methylaminocarbonyloxyd)-thioformhydroximsäure-methylester	100	95	70	30	0 %
Unbehandelte Kontrolle	0	0	0	0	0 %

BEISPIEL 33

Ovizide Wirksamkeit auf Eimassen des Wurzelgallennematoden

Meloidogyne incognita

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen wurden als pulverförmige Formulierungen suspendiert, das Vergleichsmittel lag als wäßrige Lösung vor. Von Capsicum anuum frisch gewonnene Eimassen wurden gewaschen und in die Lösung eingegeben. Nach einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden folgte ein gründliches Waschen der behandelten Eimassen unter fließendem Wasser. Je Konzentration wurden 5 Eimassen in klares Wasser überführt und zum Larvenschlupf bei 24°C aufgestellt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Anzahl der geschlüpften L₂-Larven aus jeweils 5 Eimassen nach 8 Tagen.

Anzahl geschlüpfter Meloidogyne L₂-Larven aus behandelten Eimassen — Einwirkungsdauer 48 Stunden

Verbindungen	Wirkstoff- konzentration			
	0,01	0,005	0,0025	0,0012 %
α -Methylthio-4-chlor-zimtsäurenitril	0	0	0	0
α -Methylthio-4-brom-zimtsäurenitril	0	0	0	0
α -Methylthio-4-fluor-zimtsäurenitril	0	0	0	50
Vergleichsmittel				
1-(Dimethylaminocarbonyl)-N-(methylaminocarbonyloxy-thioform-hydroximsäure-methylester	400	400	400	400 (zirka)
Unbehandelte Kontrolle	400	400	400	400 (zirka)

Beispiel 34

Schlüpfhemmwirkung auf den Cysteninhalte von *Heterodera schachtii*

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen wurden als pulverförmige Formulierung suspendiert, das Vergleichsmittel lag als wäßrige Lösung vor. Cysten des Rüben nematoden *Heterodera schachtii* wurden nach einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden unter fließendem Wasser gründlich gewaschen und in Wurzel diffusat bei 24°C zum L₂-Larvenschlupf angesetzt, je Konzentration 5 Cysten.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Anzahl geschlüpfter L₂-Larven aus jeweils 5 Cysten nach 8 Tagen.

Verbindung	Wirkstoff- konzentration			
	0,02	0,01	0,005	0,0025 %
α -Methylthio-4-chlor-zimtsäurenitril	0	0	0	0
Vergleichsmittel				
1-(Dimethylaminocarbonyl)-N-(methylaminocarbonyloxy)-thioform-hydroximsäure-methylester	400	400	400	400
Unbehandelte Kontrolle	400	400	400	400