



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **219 372 A1**

4(51) **A 01 N 37/46**
A 01 N 47/22
A 01 N 47/24
A 01 N 47/12
A 01 N 43/06
A 01 N 43/74

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 255 880 8

(22) 24.10.83

(44) 06.03.85

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

(72) Lyr, Horst, Prof. Dr. sc.; Otto, Dieter, Prof. Dr. sc. Dipl.-Biol.; Strumpf, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Bernd, Dr. Dipl.-Lehrer, 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 Vorratsschutz, im Haushalt sowie im Hygienesektor. Erfindungsgemäß werden Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet, die als aktive Bestandteile

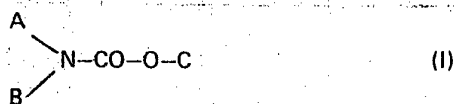
a) ein Carbaminsäure-Derivat der allgemeinen Formel I und

b) ein Acylanilin der allgemeinen Formel III enthalten. A, B, C und R¹ bis R⁵ entsprechen den in der Erfindungsbeschreibung angegebenen Substituenten. Formel I und III

Erfindungsansprüche:

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als aktive Bestandteile

a) ein Carbaminsäure-Derivat der Formel I:



in welcher

A für Methyl und

B für Wasserstoff oder Methyl steht, und

C 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 II:

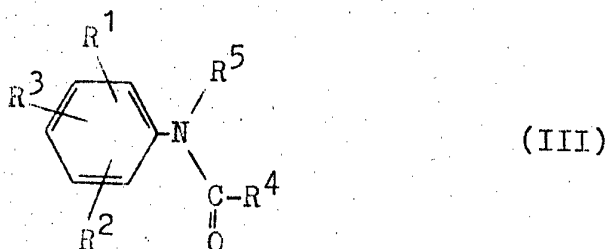


steht, in welcher

X Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Methylthiomethyl und

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

b) ein Acylanilin der Formel III:

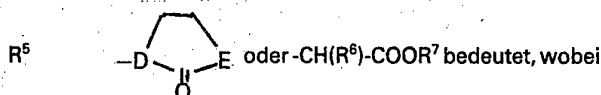


in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff,

R³ C₁₋₄ Alkyl oder Halogen bedeuten, und für Wasserstoff oder C₁₋₄ Alkyl steht, und

R⁴ für C₁₋₄ Alkyl, C₂₋₄ Alkenyl, C₃₋₆ Cycloalkyl, C₁₋₆ Haloalkyl, C₁₋₄ Dihaloalkyl, C₁₋₄ Trihaloalkyl, C₁₋₄ Hydroxyalkyl, C₂₋₄ Alkoxyalkyl, C₃₋₆ Alkoxyalkoxyalkyl, C₂₋₄ Alkylcarbonyl, C₃₋₆ Alkylcarbonylalkyl, C₃₋₆ Alkylcarbonylhaloalkyl, C₃₋₆ Alkylcarbonylalkoxy, C₃₋₆ Alkoxyalkoxyalkyl, C₂₋₄ Alkylthioalkyl, C₃₋₆ Dialkylaminoalkyl, C₃₋₆ Dialkylhydrazinoalkyl, C₂₋₄ Alkylsulfonylalkyl, C₃₋₆ Dialkylaminoalkyl, C₃₋₆ Dialkylhydrazinoalkyl, C₄₋₆ Dialkylaminodithiocarbamoylalkyl, ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, 3(5)-Isoxazol oder Benzyl, 2-Furyl, 1,3-Imidazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,3-Thiadiazyl-4-(yl) oder 2,5-Dioxo-pyrrolidin-1-yl steht, und



D für Kohlenstoff oder Stickstoff und

E für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

R⁶ für Wasserstoff, un/verzweigtes C₁₋₃ Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht, und

R⁷ für C₁₋₄ Alkyl, C₁₋₄ Haloalkyl oder C₂₋₄ Alkoxyalkyl steht,

enthalten.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Carbofuran und 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methoxyacetyl-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-phenyl-acetyl-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-alanin-methylester oder N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N-benzoyl-alanin-isopropylester oder N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoylalanin-ethylester oder N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-methylester enthalten.
3. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Bendiocarb und N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-phenyl-acetyl-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methoxyacetyl-alanin-methylester oder N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N-benzoyl-alanin-isopropylester enthalten.
4. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Diocacarb und N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-methylester oder N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-ethylester oder N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N-benzoyl-alanin-isopropylester enthalten.
5. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Pirimicarb und N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methoxyacetyl-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chlor-acetyl-alanin-methylester oder N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-phenylacetyl-alanin-methylester oder N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-methylester oder N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoylalanin-ethylester oder N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N-benzoyl-alanin-isopropylester enthalten.

6. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Carbaryl und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-alanin-methylester oder N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-phenylacetyl-alanin-methylester oder 2-Chlor-N-(2.6-dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid enthalten.
7. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Methomyl und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-methoxyacetyl-alanin-methylester oder N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester enthalten.
8. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Oxamyl und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(3.4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-ethylester oder 2-Chlor-N-(2.6-dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid enthalten.
9. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile Aldicarb und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-methoxyacetyl-alanin-methylester oder 2-Chlor-N-(2.6-dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid enthalten.
10. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als aktive Bestandteile ein Carbaminsäure-Derivat der Formel I und ein Acylanilin der Formel III in einem Verhältnis von 5:1 bis 1:10 Gew.-Teilen neben den üblichen Hilfs-, Verdünnungs-, Modifizierungs- oder Konditionierungsmitteln der Schädlingsbekämpfung enthalten.
11. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur Bekämpfung von tierischen Schaderregern in Feldbeständen landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, zum Schutz von Ernteprodukten, in Tierhaltungsanlagen sowie in Sanitäreinrichtungen verwendet werden.

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die als aktive Bestandteile ein Carbamat-Insektizid und ein Acylanilin enthalten sowie deren Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Gartenbau, im Vorratsschutz, im Haushalt sowie im Hygienesektor.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Carbamate sind Wirkstoffe mit insektizider, akarizider und (oder) im weiteren Sinne pestizider Wirkung, die sich durch eine teilweise recht hohe knock-down-Wirkung gegenüber verschiedenen Schadorganismen auszeichnen. Carbamate besitzen jedoch auch den Nachteil, daß ihre zum Teil recht hohe Warmblüttoxizität ihren Einsatz in den jeweils erforderlichen Aufwandmengen aus toxikologischen Gründen beschränkt. Dieser Nachteil ist von erheblicher wirtschaftlicher und toxikologischer Bedeutung, da zudem die wiederholte Anwendung kommerzieller Präparate zu deutlicher Resistenz und somit zur Notwendigkeit der Erhöhung des erforderlichen Wirkstoffaufwandes führt, um noch einen ausreichenden Bekämpfungseffekt garantieren zu können.

Aus der Literatur ist bekannt, daß es in der Land- und Forstwirtschaft sowie auf dem Hygienesektor verbreitet zur Ausbildung von Resistenz gegenüber Carbamat-Insektiziden kommt. Auf der Grundlage von Materialien der FAO und WHO berichtete Georgiou (Residue Reviews **76**, 131 /1980/), daß bis 1978 bei 6 Milben- und 41 Insektenarten Resistenz gegen Carbamate registriert worden war. Unter Blattläusen ist Resistenz in praktisch bedeutsamen Ausmaßen besonders bei der Grünen Pfirsichblattlaus *Myzus persicae* und bei der Hopfenblattlaus *Phorodon humilis* aufgetreten (z.B. Hrdy und Kriz: Brill.SROP/WPRS 1981/IV3, 29–39; Thielemann: Nachrichtenbl. dt. Pflanzenschutzdienst (Stuttgart) **32**, 25-8 (1980); Sawicki et al.: Pestic.Sci **11**, 33-42 /1980/).

Über Carbamat-Resistenz bei Stubenfliege *Musca domestica* berichten u.a. Chapman und Lloyd: Brit.Crop.Prot.Conf.Pests Dis., Brighton. Proceedings 2 (1981), 625-631.

In der Patentliteratur finden sich ferner Angaben über eine Reihe pestizider Acylaniline. So werden die Wirkstoffe Metalaxyl (CH 591,805; CH 607,888), Furalaxyl (DE 2,513,788; CH 606,029), Milfuram (US 3,933,860) und Benalaxyl (DD 142,042) in mikrobioziden Präparaten zur Bekämpfung pilzlicher Schaderreger eingesetzt. Weitere Vertreter der Acylaniline, wie z.B. Benzoylprop-ethyl (BE 714,007; GB 1,164,160) und Flamprop-isopropyl (DE 2,650,434) wurden als selektive Herbizide bekannt.

Weiterhin wurde berichtet, daß einige N-(2.6-Dimethylphenyl)-2-(2-alkenylalkoxyalkyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamide ovizide Eigenschaften besitzen (EP 33,516).

Ferner ist bekannt, daß Furalaxyl die Larvalentwicklung von *Anobium punctatum* (De Geer) stört (M.E. Hedley et al., Int. Biodeterioration Bull. **15**, 9 /1979/).

Aus der Literatur ist weiterhin bekannt geworden, daß eine Kombination von Metalaxyl und Carbofuran eine Ertragssteigerung bei Luzerne bewirkt, was auf eine Reduktion der Bodennematode *Pratylenchus penetrans* zurückgeführt wird (C.C. SHEAFFER et al., Agron.J. **74**, 536 /1982/).

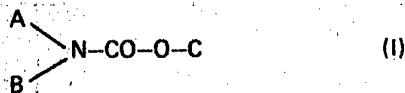
In der Literatur findet sich hingegen bisher kein Hinweis darauf, daß Kombinationen aus Carbamat-Insektiziden und Acylanilinen einen mehr als additiven insektiziden Effekt in Schaderregerpopulationen ergeben. Weiterhin ist bisher nicht bekannt, daß derartige Kombinationen eine durch Carbamat-Insektizide hervorgerufene Resistenz brechen können.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung von neuen Schädlingsbekämpfungsmitteln mit verbesserter Wirksamkeit, die zugleich eine durch Carbamat-Insektizide hervorgerufene Resistenz 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 Warmblüttoxizität erhöhen und zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Schädlingsbekämpfungsmittel, welche als aktive Bestandteile a) ein Carbaminsäure-Derivat der allgemeinen Formel I:



in welcher

A für Methyl und

B für Wasserstoff oder Methyl steht, und

C 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-dimethyl-amino-4-pyrimidinyl bedeutet oder für eine Gruppe der Formel II:

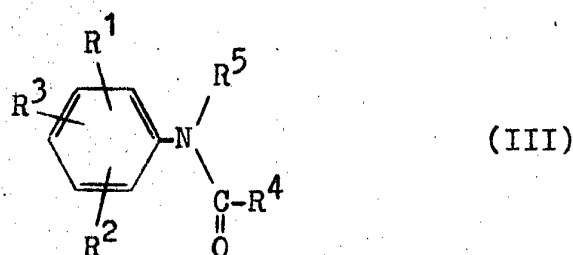


steht, in welcher

X Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Methylthiomethyl und

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

b) ein Acylanilin der allgemeinen Formel III:

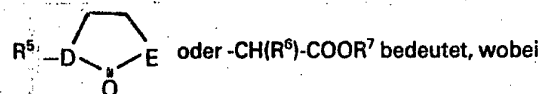


in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₄ Alkyl oder Halogen bedeuten, und

R³ für Wasserstoff oder C₁₋₄ Alkyl steht, und

R⁴ für C₁₋₄ Alkyl, C₂₋₄ Alkenyl, C₃₋₆ Cycloalkyl, C₁₋₆ Haloalkyl, C₁₋₄ Dihaloalkyl, C₁₋₄ Trihaloalkyl, C₁₋₄ Hydroxyalkyl, C₂₋₄ Alkoxyalkyl, C₃₋₆ Alkoxyalkoxyalkyl, C₂₋₄ Alkylcarbonyl, C₃₋₆ Alkylcarbonylalkyl, C₃₋₆ Alkylcarbonylalkoxy, C₃₋₆ Alkoxyalkoxyalkoxy, C₂₋₄ Alkylthioalkyl, C₂₋₄ Alkylsulfonylalkyl, C₃₋₆ Dialkylaminoalkyl, C₃₋₆ Dialkylhydrazinoalkyl, C₄₋₆ Dialkylaminodithiocarbamoylalkyl, ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, 3(5)-Isoxazol oder Benzyl, 2-Furyl, 1,3-Imidazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,3-Thiadiazyl-4-(yl) oder 2,5-Dioxo-pyrrolidin-1-yl steht, und



D für Kohlenstoff oder Stickstoff und

E für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

R⁶ für Wasserstoff, un/verzweigtes C₁₋₃ Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht, und

R⁷ für C₁₋₄ Alkyl, C₁₋₄ Haloalkyl oder C₂₋₄ Alkoxyalkyl steht,

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

Optische Isomere, cis-trans Isomere und andere Arten von geometrischen Isomeren von Verbindungen der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel III sind ebenso in dieser Erfindung eingeschlossen wie Racemate und Gemische von Isomere von Verbindungen der Formel III.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I handelt es sich um eine Gruppe von Carbaminsäure-Derivaten, die unter dem Namen „Carbamat-Insektizide“ zusammengefaßt werden. Die Darstellung dieser Verbindungen ist Inhalt zahlreicher Schutzrechtsanmeldungen, zum Beispiel DE 1,156,272; DE 1,162,352; US 2,903,478; US 3,084,098; BE 649,260.

Einige der Verbindungen der allgemeinen Formel III sind bekannt als Fungizide, z. B. DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-alanin-methylester (CGA 29212), DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methoxy-acetyl-alanin-methylester (Metalaxyl), DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester (Furalaxyl), DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-phenylacetyl-alanin-methylester (Benalaxyl), 2-Chlor-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid (Milfuram), N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid (RE 26745) und 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid (RE 26940). Andere Verbindungen der allgemeinen Formel III wurden als Wirkstoffe herbizider Mittel bekannt, z. B. DL-N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-ethylester (Benzoylprop-ethyl) und DL-N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N-benzoylalanin-isopropylester (Flamprop-isopropyl).

Sie können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden, wie sie in den Patentschriften AT 329,922; CH 591,805 und CH 607,888; DE 2,513,788 und CH 606,029; DD 142,042; US 3,933,860; DD 142,711; BE 714,007 und GB 1,164,160 sowie DE 2,650,434 angegeben sind. Die anderen Verbindungen der allgemeinen Formel III lassen sich nach analogen Verfahren darstellen.

Die Acylaniline der allgemeinen Formel III zeigen einen überraschenden synergistischen Effekt auf die pestizide Aktivität der Carbamat-Insektizide der Formel I gegenüber tierischen Schaderregern verschiedener taxonomischer Stellung, insbesondere gegenüber Aphiden, z. B. Myzus persicae, Acaria, z. B. Tetranychus 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 Carbamat-

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 Warmblüttoxizität einiger Carbamat-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.

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, Stäuben, 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 Acylanilin. der allgemeinen Formel III und Kombinationen derselben und mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Carbamat-Insektizide der allgemeinen Formel I und Kombinationen derselben. Das Verhältnis von Synergist (Acylanilin) 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 Acylanilin zu Insektizid anwesend, wobei sich „Insektizid“ auf eine Verbindung aus der Gruppe der Carbamat-Insektizide 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 herbiziden oder fungiziden 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 Schaderreger 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 1 Carbofuran

Verbindung 2 Bendiocarb

Verbindung 3 Dioxacarb

Verbindung 4 Pirimicarb

Verbindung 5 Propoxur

Verbindung 6 Carbanolate

Verbindung 7 Carbaryl

Verbindung 8 Methomyl

Verbindung 9 Aldicarb

Verbindung 10 Butocboxin

Verbindung 11 Butoxicarboxin

Verbindung 12 Thiofanox

Verbindung 13 Ethiofencarb

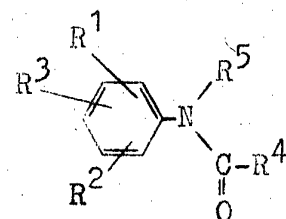
Verbindung 14 Oxamyl

Verbindung 15 Mercaptodimethur

Verbindung 16 Promecarb

Verbindung 17 Aminocarb

Als bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel III seien genannt:



(III)

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
18	-H	-H	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
19	-H	-H	-H	-CH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
20	2-CH ₃	-H	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
21	2-CH ₃	-H	-H	-CH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
22	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
23	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-C ₃ H ₅ (c)	-CH(CH ₃)COOCH ₃
24	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
25	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	CHClCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
26	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃

27	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₃ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
28	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CHCl ₂	-CH(CH ₃)COOCH ₃
29	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CCl ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
30	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ OH	-CH(CH ₃)COOCH ₃
31	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH(OH)CH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
32	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
33	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
34	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ OCH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
35	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-COCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
36	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ COCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
37	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CCl ₂ COCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
38	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	CH ₂ OCOCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
39	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH(CH ₃)O-CO	-CH(CH ₃)COOCH ₃
H ₃ C					
40	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ COOCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
41	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ SCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
42	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ SO ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
43	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ N(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)COOCH ₃
44	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ NHN(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)COOCH ₃
45	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ SC(S)N(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)COOCH ₃
46	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)COOCH ₃
47	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)COOCH ₃
48	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-2-furyl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
49	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-5-(3-methylisoxazolyl)	-CH(CH ₃)COOCH ₃
50	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-4-(1.2.3-thiadiazyl)	-CH(CH ₃)COOCH ₃
51	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-1.3-imidazol-1-yl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
52	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-1.2.4-triazol-1-yl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
53	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-2.5-dioxo-pyrrolidin-1-yl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
54	2-Cl	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
55	2-Cl	6-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
56	2-Cl	6-Cl	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
57	2-Cl	6-Cl	-H	-C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)COOCH ₃
58	2-C ₃ H ₇ (i)	6-C ₃ H ₇ (i)	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
59	3-Cl	-H	4-Cl	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
60	3-Cl	-H	4-Cl	-C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)COOCH ₃
61	3-Cl	-H	4-Cl	-C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅
62	3-Cl	-H	4-F	-C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)COOC ₃ H ₇ (i)
63	2-CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
64	2-CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
65	2-CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	-2-furyl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
66	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	3-CH ₃	-CH=CHCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
67	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	3-CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃
68	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	3-CH ₃	-2-furyl	-CH(CH ₃)COOCH ₃
69	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
70	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-tetrahydro-2-oxo-3-thienyl
71	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-2-oxo-3-oxazolidinyl
72	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ OCH ₃	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
73	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ OCH ₃	-2-oxo-3-oxazolidinyl
74	-H	3-Cl	-H	-C ₃ H ₅ (c)	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
75	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-2-furyl	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
76	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-3-isoxazolyl	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
77	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃)COOC ₄ H ₉ (n)
78	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COO(CH ₂) ₂ Cl
79	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₃)COO(CH ₂) ₂ OCH ₃
80	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH ₂ COOCH ₃
81	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH/C ₃ H ₇ (n)/COOC ₂ H ₅
82	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH/C ₃ H ₇ (i)/COOC ₂ H ₅
83	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH(C ₆ H ₅)COOC ₂ H ₅
84	2-CH ₃	6-CH ₃	-H	-CH ₂ Cl	-CH(CH ₂ C ₆ H ₅)COOC ₂ H ₅

Die Verbindungen der allgemeinen Formel III 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 I 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

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

Weibliche Stubenfliegen aus einem Laborzuchtstamm 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 „als“ Discriminating dose Technique“ beschriebenen und empfohlenen Methode zur Überwachung des Resistenzgeschehens bei tierischen Schaderregern (FAO Plant Protection Bull. 17, 76 /1969/).

Im Test wird die durchschnittliche prozentuale Mortalität der Carbamat-Insektizide allein und eines Gemisches mit dem jeweiligen Synergisten im Verhältnis 1:1 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 bei E. Weber (Grundriß der biologischen Statistik, Stuttgart, 1972) dargestellte χ^2 -Test mit der Vierfeldertafel (siehe auch L. Gavalli-Sforza: Biometrie, Jena, 1972). Die gemessenen Mortalitätswerte wurden von 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 1 gewählten Carbamat-Wirkstoffe wurden für den verwendeten Versuchstierstamm folgende Konzentrationsverhältnisse ermittelt:

Tabelle 1: LD₅₀-Werte, verwendete Dosierungen und gemessene Mortalitäten

Carbamat	LD ₅₀ -Wert (µg/♀)	Dosierung allein und im Gemisch (µg/♀)	durchschnitt- liche Morta- lität %/
Carbaryl	3 203	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

Im Gemisch wurden diese Wirkstoffe in gleichhoher Dosierung eingesetzt.

In der Tabelle 2 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 $P_1 = 1\%$ mit +++/ oder $P_1 = 5\%$ mit ++/ symbolisiert.

Tabelle 2: Gemessene Wirkungssteigerung von Verbindungen der Formel I nach Zusatz von Verbindungen der Formel III

Verbindungen der Formel I	Verbindungen der Formel III	Wirkungs- steigerung (W)	χ^2 -Test $P_1 = 1\%$ /+++/ $P_1 = 5\%$ /++/
1	69	1,88	+
1	32	3,00	++
1	48	3,38	++
1	47	3,63	++
1	24	3,64	++
1	62	3,75	++
1	61	4,13	++
1	60	4,38	++
2	47	3,10	+
2	32	3,95	++
2	62	5,10	++
3	61	1,77	+
3	60	1,93	+
3	62	2,00	++
3	48	2,23	++
4	48	1,50	+
4	61	1,72	+
4	62	1,72	+
4	24	2,00	++
4	60	2,00	++
4	47	2,14	++
4	32	2,36	++
7	24	1,70	+
7	48	2,00	++
7	47	2,40	++
7	69	2,40	++
14	48	3,24	+
14	69	8,24	++
14	61	9,40	++

Beispiel 2

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formel I mit Verbindungen der allgemeinen Formel III bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen an der Stubenfliege (*Musca domestica* L.) auf der Grundlage der Entscheidungskonzentration

Die Applikations- und Testmethode sowie die verwendeten Auswerteverfahren entsprechen den im Beispiel 1 dargestellten Verhältnissen.

Im Test wird die durchschnittliche prozentuale Mortalität der Carbamat-Insektizide allein und eines Gemisches mit dem jeweiligen Synergisten bei ausgewählten Mischungsverhältnissen gemessen. 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 Formel I nach Zusatz von Verbindungen der Formel III bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen an der Stubenfliege

Verbindungen der Formel I	Verbindungen der Formel III	Wirkungssteigerung (W) Gew.-Teile I:III				
		3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
1	32	1,69 (+)	1,95 (++)	3,00 (++)	3,79 (++)	3,68 (++)
3	48	2,77 (++)	2,35 (++)	2,23 (++)	2,46 (++)	2,23 (++)

Beispiel 3

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formel I mit Verbindungen der allgemeinen Formel III an der Pfirsichblattlaus *Myzus persicae* Sulz

Aus den Blättern junger Blumenkohlpflanzen werden Blattscheiben (Durchmesser 18mm) ausgestanzt.

Diese werden durch Eintauchen in die wässrige Lösung der zu untersuchenden Testsubstanz vorbehandelt und auf feuchten Filterpapierstreifen über mit Wasser gefüllten Fotoschalen abgelegt.

Jeweils 5 der mit einer bestimmten Konzentration behandelten Blattscheiben werden mit je 12 aktiven weiblichen Blattläusen besetzt. Die besetzten Blattscheiben werden anschließend mit Glasringkäfigen abgedeckt. Das Auszählen der toten Tiere erfolgt nach 3 Tagen. Bei Mortalitäten zwischen 5 und 15% in der unbehandelten Kontrolle wird nach Abbott (1925) korrigiert:

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

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 III betrug 2:1 Gew.-Teile. Verwendet wurden die Mittel Pirimor 50DP, Ridomil und Fongarid. Die Konzentration des Pirimor 50DP betrug allein und in der Mischung jeweils 0,004%.

Tabelle 4: Synergistische Wirkung von Kombinationen aus Verbindungen der Formel I mit Verbindungen der Formel III an der Pfirsichblattlaus

Verbindungen der Formel I	Verbindungen der Formel III	Korr. Mor- talität (%)	Wirkungs- steigerung (W)
4	—	25,5	—
4	32	77,5	3,0
4	48	62,1	2,4

Beispiel 4

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

Die Applikations- und Testmethode sowie die verwendeten Auswerteverfahren entsprechen mit Ausnahme der nachfolgend beschriebenen Änderungen den im Beispiel 3 dargestellten Verhältnissen.

Verwendung fanden Blattscheiben (Durchmesser 18mm) von frischen Buschbohnen.

Die Konzentration des Lannate 90WP betrug allein und in den Mischungen jeweils 0,04%.

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

Verbindungen der Formel I	Verbindungen der Formel III	Korr. Mor- talität (%)	Wirkungs- steigerung (W)
8	—	31,5	—
8	32	79,5	2,5
8	48	86,1	2,7

Beispiel 5

Synergistische Effekte von Kombinationen aus Verbindungen der allgemeinen Formel I mit Verbindungen der allgemeinen Formel III 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 1 (Carbofuran) wurde allein oder in einer 1:1 Mischung mit einer Verbindung der Formel III jeweils in einer Konzentration von 2,5 µg/ml eingesetzt. Verbindung 9 (Aldicarb) wurde allein oder in einer 1:1 Mischung mit einer Verbindung der Formel III jeweils in einer Konzentration von 0,1 µg/ml eingesetzt. Für jede Versuchsvariante wurden 3 Wiederholungen angesetzt.

Nach dreistündiger 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 der Überlebenden in der „unbehandelten Kontrolle“ (6fache Wiederholung) läßt sich die Mortalität (in %) ermitteln. Der erzielte synergistische 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 I mit Verbindungen der Formel III an dem Rübenzystenälchen

Verbindungen der Formel I	Verbindungen der Formel III	Mortalität (%)	Wirkungs- steigerung (W)
1	—	40,3	—
1	62	61,0	1,5
9	—	9,0	—
9	32	36,0	4,0
9	69	19,0	2,1