DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **219 374 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **A 01 N 53/00**
A 01 N 37/46
A 01 N 43/06
A 01 N 43/74
A 01 N 37/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 255 883 2 (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. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, solche neuen Schädlingsbekämpfungsmittel zu entwickeln, die durch Senkung des Wirkstoffaufwandes bekannter Insektizide deren wirtschaftliche Effektivität erhöhen und zugleich bestehende Resistenz oder Kreuzresistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen. Erfindungsgemäß werden Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet, welche als aktive Bestandteile

a) ein Carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel I
und
b) ein Acylanilin der allgemeinen Formel III

enthalten. Sowohl A und B als auch R^1 bis R^5 entsprechen den in der Erfindungsbeschreibung angegebenen Substituenten. Formel I und III

ISSN 0433-6461

19 Seiten

A01N 53/00
A01N 37/46

Beschreibung der Erfindung

Titel der Erfindung

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Synthetische Pyrethroide sind Insektizide mit geringer Warmblütertoxizität, die sich durch eine rasche knock-down-Wirkung gegenüber in der Landwirtschaft und im Haushalt auftretenden Schadinsekten auszeichnen. Die synthetischen Pyrethroide haben jedoch den Nachteil, daß ihre knock-down-Wirkung gegenüber Schadinsekten wesentlich geringer ist, wenn sie allein und insbesondere als Aerosolspritzmittel verarbeitet werden.
Weiterhin wird in der Literatur (P.A. Chapman et al., Brit. Crop. Prot. Conf. Pests Dis., Brighton, 16.-19. November 1981) darüber berichtet, daß eine verstärkte Anwendung von kommerziellen Pyrethroid-Präparaten zu

24.OKT.1983 * 124430

einem Anstieg des Resistenzauftretens in Insektenpopulationen geführt hat, 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 weiterhin pestizide Acylaniline bekannt. So werden die Wirkstoffe Metalaxyl (CH 591,805; CH 607,888), Furalaxyl (DE 2,513,788; CH 606, 029), Milfuram (DD 137,656) und Benalaxyl (DD 142,042) in mikrobioziden Präparaten zur Bekämpfung pilzlicher Schaderreger eingesetzt. Andere Acylaniline, wie Benzoylprop-ethyl (BE 714,007; GB 1,164,160) oder Flampropisopropyl (DE 2,650,434) sind als selektive Herbizide bekannt.
Ferner ist bekannt, daß Furalaxyl die Larvalentwicklung von Anobium punctatum (De Geer) stört: M.E. Hedley et al., Int. Biodeterioration Bull. 15, 9 (1979).
Weiterhin wurde berichtet, daß einige N-(2.6-Dimethylphenyl)-2-(2-alkenyloxyalkyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamide ovizide Eigenschaften besitzen (EP 33,516).
In der Literatur findet sich weiterhin ein Hinweis, daß eine Kombination von einigen synthetischen Pyrethroiden mit Benzoylprop-ethyl, Flamprop-isopropyl und Metalaxyl einen mehr als additiven insektiziden Effekt gegenüber Dipteren entwickeln (EP 11,893).

Aus der Literatur ist bisher nicht bekannt geworden, daß Acylaniline eine durch Pyrethroid-Insektizide in Schaderregerpopulationen hervorgerufene Resistenz oder Kreuzresistenz brechen können.

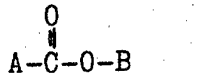
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung von neuen Schädlingsbekämpfungsmitteln mit verbesserter Wirksamkeit, die zugleich eine bestehende Pyrethroid-resistenz in Schaderregerpopulationen brechen können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

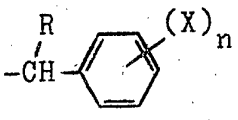
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Schädlingsbekämpfungsmittel zu schaffen, die durch Senkung des Wirkstoffaufwandes bekannter Insektizide deren wirtschaftliche Effektivität erhöhen und zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Schädlingsbekämpfungsmittel, welche als aktive Bestandteile

a) ein Carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel I:



(I)

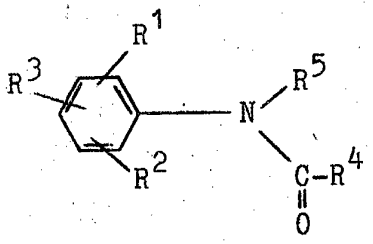
in welcher A nach Wahl substituiertes Aralkyl, Alkyl, Cycloalkyl oder Arylaminoalkyl bedeutet und B für eine Gruppe der Formel II:



(II)

steht, in welcher R Wasserstoff, Cyano oder Ethinyl und X Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryloxy und n 1 bis 5 ist, oder B für 5-Benzyl-3-furylmethyl oder 3.4.5.6-Tetrahydrophthalimidomethyl steht, und

b) ein Acylanilin der allgemeinen Formel III:



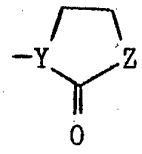
(III)

in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Halogen bedeuten, und

R^3 für Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl steht, und

R^4 für C_{1-4} Alkyl, C_{2-4} Alkenyl, C_{3-6} Cycloalkyl, C_{1-6} Haloalkyl, C_{1-4} Dihaloalkyl, C_{1-4} Trihaloalkyl, C_{1-4} Hydroxyalkyl, C_{2-4} Alkoxyalkyl, C_{3-6} Alkoxyalkoxyalkyl, C_{2-4} Alkylcarbonyl, C_{3-6} Alkylcarbonylalkyl, C_{3-6} Alkylcarbonylhaloalkyl, C_{3-6} Alkylcarbonylalkoxy, C_{3-6} Alkoxycarbonylalkyl, C_{2-4} Alkylthioalkyl, C_{2-4} Alkylsulfonylalkyl, C_{3-6} Dialkylaminoalkyl, C_{3-6} Dialkylhydrazinoalkyl, C_{4-6} Dialkylaminodithiocarbamoylalkyl, ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, 3(5)-Isoxazyl 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

R^5  oder $-CH(R^6)-COOR^7$ bedeutet, wobei

Y für Kohlenstoff oder Stickstoff und
Z für Sauerstoff oder Schwefel steht, und
R^6 für Wasserstoff, un/verzweigtes C_{1-3} Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht, und
R^7 für C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Haloalkyl oder C_{2-4} Alkoxyalkyl steht,

enthalten, und die einen mehr als additiven insektiziden Effekt gegenüber tierischen Schaderregern entwickeln und zugleich bestehende Resistenz in Schaderregerpopulationen zu brechen vermögen, verwendet werden.
Es sollte bemerkt werden, daß optische Isomere, cis-trans-Isomere und andere Arten von geometrischen Isomeren von Verbindungen der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel III ebenso in dieser Erfindung eingeschlossen sind wie Racemate und Gemische von Isomeren von einer oder mehreren Verbindungen der Formel I und der Formel III.
Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I handelt es sich um eine Gruppe von Carbonsäure-Derivaten, die nach ihrer Abstammung unter dem Namen "Pyrethroid-Insektizide" zusammengefaßt werden. Die Darstellung dieser Verbindungen ist Inhalt zahlreicher Schutzrechtsanmeldungen, zum Beispiel GB 1,413,941; DE 2, 231,312; DE 2, 335,347; JA 65-23,194; JA 71-06,904; BE 690,984.
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-(2-furoyl)-alanin-methylester (Furalaxyl), DL-N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-phenylacetyl-alanin-methylester (Benalaxyl), DL-2-Chlor-N-

(2.6-dimethylphenyl)-3-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid (Milfuram), DL-N-(2.6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid (RE 26745) und 2-Chlor-N-(2.6-dimethylphenyl)-N-(3-tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid (RE 26940) und können nach bekannten Verfahren dargestellt werden, wie sie in den Patentschriften AT 329,922; CH 606,029 und DE 2,513,788; DD 142,042 sowie DD 137,656 und DD 142,711 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 insektizide Aktivität der Carbonsäure-Derivate der Formel I gegenüber tierischen Schaderregern.

Die erfindungsgemäßen 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 Pyrethroid-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 sowohl aus toxikologischer als auch aus ökonomischer Sicht problematisch erscheint.

Die erfindungsgemäßen Schädlingsbekämpfungsmittel sind daher von beträchtlichem Nutzen auf den Gebieten der Land- und Forstwirtschaft einschließlich des Vorrats-

schutzes, im Haushalt und im Hygienesektor, da sich mit ihnen Möglichkeiten zur Brechung vorhandener Resistenz in Schaderregerpopulationen sowie Möglichkeiten zur Senkung des Wirkstoffaufwandes bei der Bekämpfung normal empfindlicher Stämme diverser Schaderregerarten 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 0,05 bis 95 Masse-% des gesamten Präparates. Gewöhnlich liegt die Menge an aktivem Bestandteil unter 10 %. 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 Pyrethroid-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 Pyrethroid-Insektizide und Kombinationen derselben bezieht.

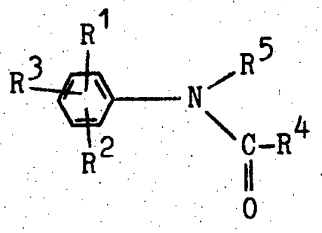
Die neuen Schädlingsbekämpfungsmittel können erfindungsgemäß beispielsweise als Spritzpulver, als Mikrokapsel, als Staub, als Granulat, als Lösung, als emulgierbares Konzentrat, als Emulsion, als Suspensions-

konzentrat 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 Insekten-Fallen.
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	Fenvalerat
Verbindung 2	Fluvalinate
Verbindung 3	Phenothrin
Verbindung 4	Permethrin
Verbindung 5	Cypermethrin
Verbindung 6	Dekamethrin
Verbindung 7	Fenpropathrin
Verbindung 8	Tetramethrin
Verbindung 9	Resmethrin
Verbindung 10	Bromethrin
Verbindung 11	Bioethanomethrin
Verbindung 12	Kadethrin
Verbindung 13	Deltamethrin
Verbindung 14	Tralomethrin
Verbindung 15	Tralocythrin
Verbindung 16	Cyhalothrin
Verbindung 17	Cyfluthrin

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	$-CH_2Cl$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
19	-H	-H	-H	$-CH_2OCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
20	$2-CH_3$	-H	-H	$-CH_2Cl$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
21	$2-CH_3$	-H	-H	$-CH_2OCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
22	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
23	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-C_3H_5$(c)	$-CH(CH_3)COOCH_3$
24	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CH_2Cl$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
25	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CHClCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
26	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-(CH_2)_2Cl$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
27	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-(CH_2)_3Cl$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
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	$-CH_2OH$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
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	$-(CH_2)_2OCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
33	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CH_2OCH_2OCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
34	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-COCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
35	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CH_2COCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
36	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CCl_2COCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
37	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CH_2OCOCH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$
38	$2-CH_3$	$6-CH_3$	-H	$-CH(CH_3)O-CO-CH_3$	$-CH(CH_3)COOCH_3$

Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
39	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2COOCH_3	-$CH(CH_3)COOCH_3$
40	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2SCH_3	-$CH(CH_3)COOCH_3$
41	2-CH_3	6-CH_3	-H	-$CH_2SO_2OCH_3$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
42	2-CH_3	6-CH_3	-H	-$CH_2N(CH_3)_2$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
43	2-CH_3	6-CH_3	-H	-$CH_2NHN(CH_3)_2$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
44	2-CH_3	6-CH_3	-H	-$CH_2SC(S)N(CH_3)_2$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
45	2-CH_3	6-CH_3	-H	-C_6H_5	-$CH(CH_3)COOCH_3$
46	2-CH_3	6-CH_3	-H	-$CH_2C_6H_5$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
47	2-CH_3	6-CH_3	-H	-2-furyl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
48	2-CH_3	6-CH_3	-H	-5-(3-methylisoxazyl)	-$CH(CH_3)COOCH_3$
49	2-CH_3	6-CH_3	-H	-4-(1.2.3-thiadiazyl)	-$CH(CH_3)COOCH_3$
50	2-CH_3	6-CH_3	-H	-1.3.imidazol-1-yl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
51	2-CH_3	6-CH_3	-H	-1.2.4-triazol-1-yl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
52	2-CH_3	6-CH_3	-H	-2.5-dioxo-pyrrolidin-1-yl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
53	2-Cl	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
54	2-Cl	6-CH_3	-H	-$(CH_2)_2Cl$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
55	2-Cl	6-Cl	-H	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
56	2-Cl	6-Cl	-H	-C_6H_5	-$CH(CH_3)COOCH_3$
57	2-C_3H_7(i)	6-C_3H_7(i)	-H	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
58	3-Cl	-H	4-Cl	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
59	3-Cl	-H	4-Cl	-C_6H_5	-$CH(CH_3)COOCH_3$

Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
60	2-CH_3	6-CH_3	3-CH_3	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COOCH^3$
61	2-CH_3	6-CH_3	3-CH_3	-$CH_2O(CH_2)_2OCH_3$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
62	2-CH_3	6-CH_3	3-CH_3	-2-furyl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
63	2-CH_3	6-C_2H_5	3-CH_3	-$CH=CHCH_3$	-$CH(CH_3)COOCH_3$
64	2-CH_3	6-C_2H_5	3-CH_3	-CH_2OCH_3	-$CH(CH_3)COOCH_3$
65	2-CH_3	6-C_2H_5	3-CH_3	-2-furyl	-$CH(CH_3)COOCH_3$
66	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
67	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-tetrahydro-2-oxo-3-thienyl
68	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-2-oxo-3-oxazolidinyl
69	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2OCH_3	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
70	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2OCH_3	-2-oxo-3-oxazolidinyl
71	-H	3-Cl	-H	-C_3H_5(c)	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
72	2-CH_3	6-CH_3	-H	-2-furyl	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
73	2-CH_3	6-CH_3	-H	-3-isoxazyl	-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl
74	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2OCH_3	-$CH(CH_3)COOC_4H_9$(n)
75	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COO(CH_2)_2Cl$
76	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-$CH(CH_3)COO(CH_2)_2OCH_3$
77	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-CH_2COOCH_3
78	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-CH/C_3H_7/n//$COOC_2H_5$
79	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-CH/C_3H_7/1//$COOC_2H_5$
80	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-$CH(C_6H_5)COOC_2H_5$
81	2-CH_3	6-CH_3	-H	-CH_2Cl	-$CH(CH_2C_6H_6)COOC_2H_5$

Der Nachweis der insektiziden synergistischen Wirkung der erfindungsgemäßen Schädlingsbekämpfungsmittel erfolgte an Laborstämmen von Musca domestica L..
Als Applikationsverfahren wurde die von der "FAO-working party of Experts on Resistance of Pests to pesticides" (FAO, 1969) und der WHO (1963, 1970) zur Überwachung des Resistenzgeschehens bei tierischen Schaderregern empfohlene topikale Applikationsmethode verwendet.
Die Prüfung auf mögliche Eigentoxizität der Verbindungen der allgemeinen Formel III erfolgte durch parallel zum Testgemisch laufende Kontrollkonzentrationen dieser Verbindungen.
Die im Test ermittelten Mortalitätswerte wurden nach Abbott (1925) (vgl. auch FAO 1969, WHO 1970) nach folgender Beziehung korrigiert:

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

Die statistische Sicherung der Meßergebnisse erfolgte auf der Grundlage des bei E. Weber (Grundriß der biologischen Statistik, Stuttgart, 1972) beschriebenen χ^2-Testes mittels der Vierfeldertafel. Die Signifikanz (χ^2) wird nach Formel

$$\chi^2 = \frac{(/a.b-b.c/-1/2n)^2}{(a+b)\ (a+c)\ (b+d)\ (c+d)}$$

berechnet. Siehe auch L. Cavalli-Sforza, Biometrie, Jena, 1972, S. 57 ff.

Hierbei bedeuten a,b,c,d und n die absoluten Häufigkeiten der 2x2-Tafel:

a c	b d	a+b c+d
a+c	b+d	n=a+b+c+d

Synergismus liegt danach mit 1 %iger oder 5 %iger Irrtumswahrscheinlichkeit vor, wenn das errechnete χ^2 größer als ein jeweils für diese Irrtumswahrscheinlichkeiten tabellierter Wert und der Mortalitätswert des Gemisches größer als der des Insektizides ist.
Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung näher, soll jedoch ihren Umfang in keiner Weise beschränken.

Anwendungsbeispiel

Es werden CO_2-anästhesierte weibliche Fliegen mittels einer Mikrodosiereinrichtung (Mikrodosiereinrichtung der Fa. Instrumentation Specialities & Co., Lincoln, Nebraska, USA) mit jeweils 1 µl der entsprechend dosierten Testsubstanz behandelt. Die acetonische Lösung der Testsubstanz wird auf die Ventralseite der Fliegen appliziert und diese (jeweils 15 Tiere pro Testkonzentration) für 24 Stunden in Glasbehältern gehalten. Anschließend erfolgt die Auszählung der toten Tiere. Aus diesen Daten wird die Mortalitätsrate /%/ pro Testkonzentration bestimmt und mittels des oben beschriebenen χ^2-Tests der synergistische Effekt der pestiziden Zusammensetzung gegenüber der Wirkstoffkontrolle ermittelt.

Als Testtiere wurden Fliegen eines Trichlorfon-resistenten Zuchtstammes von Musca domestica L. verwendet, der eine schwache Kreuzresistenz mit dem Faktor 1,82 gegenüber Dekamethrin aufweist. Im Test wird die durchschnittliche prozentuale Mortalität der Pyrethroid-Insektizide allein und eines Gemisches mit dem jeweiligen Synergisten im Verhältnis 2:1 gemessen. In der Tabelle 2 ist neben der statistischen Bewertung (χ^2-Test) der jeweils für das Gemisch bestimmte Faktor (W) der Wirkungssteigerung gegenüber der insektiziden Wirkung allein angegeben, der sich als Quotient aus beiden gemessenen Wirkungen errechnet.
Für die im Ausführungsbeispiel gewählten Pyrethroidwirkstoffe wurden für den verwendeten Versuchstierstamm folgende Konzentrationsverhältnisse ermittelt:

Tabelle 1: LD_{50}-Werte, verwendete Dosierungen und gemessene Mortalitäten

Pyrethroid	LD_{50}-Werte /µg/♀/	Dosierung allein und im Gemisch /µg/♀/	durchschnittliche Mortalität /%/
Fenvalerat	0,1	0,05	31,0
Permethrin	0,06	0,06	59,9
Dekamethrin	0,001	0,001	45,5

Im Gemisch wurden diese Wirkstoffe in gleichhoher Dosierung eingesetzt.

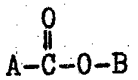
Tabelle 2: Gemessene Wirkungssteigerung von Verbindungen der Formel I nach Zusatz von Verbindungen der Formel III

Verbindungen der Formel I	Verbindungen der Formel III	Wirkungssteigerung (W)	χ^2-Test P_i = 1 % (++) P_i = 5 % (+)
1	58	1,5	++
1	66	1,7	++
1	77	1,7	++
1	28	1,7	++
1	18	1,9	++
1	20	1,9	++
1	55	1,9	++
1	56	2,0	++
1	57	2,0	+
1	46	3,2	++
1	59	3,8	++
1	47	5,0	++
4	47	1,2	+
4	24	1,3	++
4	59	1,4	++
4	46	1,4	++
6	24	1,3	+
6	31	2,5	++

Erfindungsansprüche

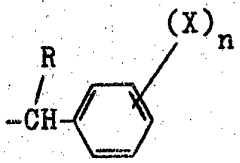
1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als aktive Bestandteile

a) ein Carbonsäure-Derivat der Formel I:



(I)

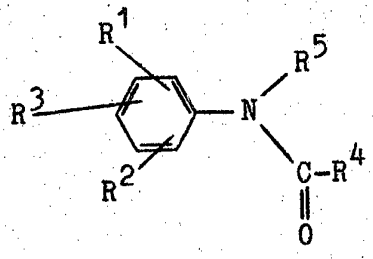
in welcher A nach Wahl substituiertes Aralkyl, Alkyl, Cycloalkyl oder Arylaminoalkyl bedeutet und B für eine Gruppe der Formel II



(II)

steht, in welcher R Wasserstoff, Cyano oder Ethinyl und X Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryloxy und n 1 bis 5 ist, oder B für 5-Benzyl-3-furylmethyl oder 3.4.5.6-Tetrahydrophthalimidomethyl steht, und

b) ein Acylanilin der Formel III:



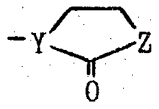
(III)

in welcher

R^1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Halogen bedeuten, und

R^3 für Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl steht, und

R^4 für C_{1-4} Alkyl, C_{2-4} Alkenyl, C_{3-6} Cycloalkyl, C_{1-6} Haloalkyl, C_{1-4} Dihaloalkyl, C_{1-4} Trihaloalkyl, C_{1-4} Hydroxyalkyl, C_{2-4} Alkoxyalkyl, C_{3-6} Alkoxyalkoxyalkyl, C_{2-4} Alkylcarbonyl, C_{3-6} Alkylcarbonylalkyl, C_{3-6} Alkylcarbonylhaloalkyl, C_{3-6} Alkylcarbonylalkoxy, C_{3-6} Alkoxycarbonylalkyl, C_{2-4} Alkylthioalkyl, C_{2-4} Alkylsulfonylalkyl, C_{3-6} Dialkylaminoalkyl, C_{3-6} Dialkylhydrazinoalkyl, C_{4-6} Dialkylaminodithiocarbamoylalkyl, ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, 3(5)-Isoazyl oder Benzyl, 2-Furyl, 1.3-Imidazol-1-yl, 1.2.4.-Triazol-1-yl, 1.2.3-Thiadiazyl-(4)-yl oder 2.5-Dioxopyrrolidin-1-yl steht, und

R^5  oder $-CH(R^6)-COOR^7$ bedeutet, wobei

Y für Kohlenstoff oder Stickstoff und

Z für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

R^6 für Wasserstoff, un/verzweigtes C_{1-3} Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht, und

R^7 für C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Haloalkyl oder C_{2-4} Alkoxyalkyl steht,

enthalten.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile Fenvalerat und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-phenylacetyl-alanin-methylester oder N-(3.4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-methylester oder 2-Chlor-N-(2.6-dimethylphenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid enthalten.

3. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile Permethrin und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester oder N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-alanin-methylester oder N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-phenylacetyl-alanin-methylester oder N-(3.4-Dichlorphenyl)-N-benzoyl-alanin-methylester enthalten.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile Dekamethrin und N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-alanin-methylester enthalten.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktive Bestandteile ein Carbonsäure-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-, Modifizierung- oder Konditionierungsmitteln der Schädlingsbekämpfung enthalten.

6. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Bekämpfung von tierischen Schaderregern in Feldbeständen landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, zum Schutz von Ernteprodukten, in Tierhaltungsanlagen sowie in Sanitäreinrichtungen verwendet werden.