(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 626 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 47/10
C 07 C 271/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 341 072 5	(22)	29.05.90	(44)	10.10.91

(71) siehe (73)
(72) Schulze, Wilfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Borgmann, Elke, Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Müller, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Klepel, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Spengler, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
(73) VEB Fahlberg-List Magdeburg, Chemische und Pharmazeutische Fabriken, Alt Salbke 60–63, O - 3013 Magdeburg, DE

(54) Insektizide Mittel

(55) insektizide Mittel; Biscarbamate; Kombinationen; Synergismus; Raupen- bzw. Larvenstadien; Obst- und Gemüsebau; Forst

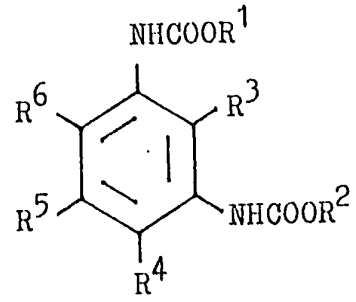
(57) Die Erfindung betrifft insektizide Mittel, die zur selektiven Bekämpfung von Schadinsekten im Raupen- bzw. Larvenstadium an Nutzpflanzen im Obst- und Gemüsebau sowie im Forst geeignet sind. Die zwei oder mehrere Biscarbamate enthaltenden Kombinationen besitzen gegenüber Einzelkomponenten eine gesteigerte Insektizidwirkung (Synergismus). Hierdurch wird, ohne die insektizide Wirkung zu mindern, eine Verringerung des Wirkstoffaufwandes sowie eine höhere Sicherheit hinsichtlich der Kulturpflanzenverträglichkeit und insgesamt eine bessere Ökonomie der Anwendung bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel erreicht.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patentanspruch:

Insektizide Mittel zur selektiven Bekämpfung von Schadinsekten an Nutzpflanzen, **dadurch gekennzeichnet,** daß diese Mittel neben üblichen Trägerstoffen, Löse- und/oder Verdünnungsmitteln und Formulierungshilfsmitteln zwei oder mehrere insektizid wirkende Biscarbamate der allgemeinen Formel I



I

in der R^1 und R^2, die gleich oder verschieden sein können, für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Arylalkyl, Arylalkenyl, Alkylenimino, $-CH(O\text{-Alkyl})-CCl_3$ stehen, und R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl, Dialkylamino, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylmethyl bedeuten, in Kombination enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue insektizide Mittel zur selektiven Bekämpfung von Schadinsekten an Nutzpflanzen, die Wirkstoffkombinationen aus insektizidwirkenden Biscarbamaten enthalten.

Charakteristik der bekannten Lösungen

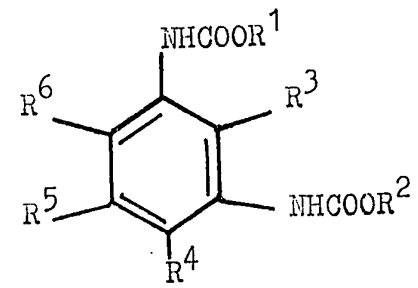
Es ist bekannt, daß vom 1,3-Phenylendiamin und seinen kernsubstituierten Derivaten sich ableitende Biscarbamate eine selektive insektizide Wirksamkeit aufweisen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, in ihrer Wirksamkeit verbesserte Mittel für die selektive Bekämpfung von Insekten bereitzustellen, die eine optimale Wirkung gegenüber den zu bekämpfenden Schadinsekten aufweisen, den Wirkstoffaufwand verringern und gleichzeitig die Ökonomie der Anwendung verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß Mittel, die neben den üblichen Trägerstoffen, Löse- und Verdünnungsmitteln und Formulierungshilfsmitteln zwei oder mehrere insektizidwirkende Biscarbamate der allgemeinen Formel I



I

in der R^1 und R^2, die gleich oder verschieden sein können, für Alkyl, Alkenyl, Alinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Arylalkyl, Arylalkenyl, Alkylenimino, $-CH(O\text{-Alkyl})-CCl_3$ stehen und R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl, Dialkylamino, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylmethyl bedeuten, in Kombination enthalten, welche eine gegenüber den Einzelkomponenten gesteigerte Insektizidwirkung aufweisen, vorteilhaft zur selektiven Bekämpfung von Schadinsekten an Nutzpflanzen geeignet sind. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können, ohne daß der erfindungsgemäße synergistische Effekt verlorengeht, in einem Gewichtsverhältnis von 0,1:9 bis 9:0,1 miteinander kombiniert werden.

Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen der allgemeinen Formel I sollte man eine auf dem gleichen Wirkungsmechanismus beruhende Wirksamkeit vermuten und ein additives Verhalten der Wirksamkeiten bei der Kombination der Verbindungen erwarten. Ein Auftreten von synergistischen Effekten bei der Kombination der Verbindungen der allgemeinen Formel I war daher nicht naheliegend. Die Tatsache, daß die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffkombinationen eine über die summarische Wirkung der Einzelkomponenten hinausgehende, gesteigerte Wirkung aufweisen, war somit überraschend und nach dem Stand der Technik nicht vorhersehbar.
Gegenüber den angeführten Lösungen aus dem Stand der Technik weisen die erfindungsgemäßen Mittel Vorteile auf; denn durch das Zusammenwirken zweier oder mehrerer der erfindungsgemäß zu verwendenden Biscarbamate wird, ohne die insektizide Wirkung zu mindern, eine wesentliche Senkung der Aufwandmengen an Einzelwirkstoffen und hierdurch auch eine erhöhte Sicherheit hinsichtlich der Kulturpflanzenverträglichkeit erreicht. Vorteilhaft ist aufgrund der synergistischen Effekte auch der geringere ökonomische Gesamtaufwand für die Behandlung der von Schadinsekten befallenen Kulturpflanzen mit den erfindungsgemäßen Mitteln.
Die in den erfindungsgemäßen Mitteln vorliegenden Biscarbamatkombinationen bieten nicht nur ökonomische Vorteile durch geringeren Wirkstoffeinsatz bei ihrer Anwendung, sondern es ergeben sich in einigen Fällen auch ökonomisch vorteilhafte chemisch-technische Lösungen zu deren Herstellung.
Beispielsweise entstehen bei der Herstellung der Ausgangsprodukte für Biscarbamatsynthesen oftmals Isomerengemische, aus denen für die Synthese eines bestimmten erfindungsgemäß zu verwendenden Biscarbamats das geeignete Isomer durch aufwendige physikalisch- oder chemisch-technische Operationen abgetrennt werden muß. Lassen sich jedoch aus derartigen „nativen" Isomerengemischen bestehende Ausgangsprodukte unmittelbar zur Herstellung erfindungsgemäß verwendbarer Biscarbamatkombinationen einsetzen, so wirkt sich dies ökonomisch vorteilhaft auf die aufzuwendenden Herstellungskosten und letztlich auch auf eine preisgünstige Bereitstellung der erfindungsgemäßen Mittel aus.
Beispielsweise sind solche erfindungsgemäß verwendbaren Biscarbamatkombinationen auf Toluen, Chlorbenzen oder auch 1,3-Dichlorbenzen basierenden Synthesewegen herstellbar.
Man erhält hierbei erfindungsgemäß zu verwendende Biscarbamatgemische, die sich ausgehend vom Toluen aus 60–80% 4-Methyl- und 20–40% 2-Methyl-N,N'-bis(isopropoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin, ausgehend vom Chlorbenzen aus 82,5 bis 92% 4-Chlor- und 8–17,5% 2-Chlor-N,N'-bis(isopropoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin und im Falle des 1,3-Dichlorbenzens aus 85% 4,6-Dichlor- und 15% 2,4-Dichlor-N,N'-bis(isopropoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin zusammensetzen. Diese Biscarbamatgemische sind ohne weiteres als erfindungsgemäß verwendbare Wirkstoffkombinationen zur Herstellung von insektiziden Mitteln einsetzbar. Die in den erfindungsgemäßen insektiziden Mitteln enthaltenen Biscarbamatkombinationen besitzen eine hervorragende selektive insektizide Wirksamkeit, indem sie vor allem die Häutungsvorgänge während der Morphogenese der Insekten hemmen, was den Tod der unentwickelten, nicht lebensfähigen Stadien der Insekten zur Folge hat. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Biscarbamatkombinationen sind wegen dieser spezifischen Wirksamkeit daher besonders zur erfolgreichen Bekämpfung von Schadinsekten im Raupen- bzw. Larvenstadium geeignet, ohne hierbei Nutzinsekten zu schädigen. Sie lassen sich vor allem gegen beißende (einschließlich minierende) Larvenstadien (mit kauenden Mundwerkzeugen) der Hymenopteren (z.B. Symphyta), Lepidopteren (z.B. Tortricoidea, Geometridae, Pieridae, Noctuidae, Notodontidae, Yponomentidae), Coleopteren (z.B. Chrysomelidae, Elateridae, Scarabaeidae, Curculionidae, blattfressende Coccinilidae) und Dipteren (z.B. Frit-, Brach-, Kohl- und Spargelfliege) im Obst- und Gemüsebau sowie im Forst verwenden.
Die Anwendung der erfindungsgemäßen insektiziden Mittel erfolgt zweckmäßigerweise in den für Insektenbekämpfungsmitteln üblichen Zubereitungs- bzw. Applikationsformen, wie z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Spritzkonzentraten oder Stäuben, die unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen bzw. Verdünnungsmitteln, zumeist unter Zugabe oberflächenaktiver Stoffe und anderer Formulierungshilfsmittel, bereitet und zur Anwendung mit Wasser verdünnt bzw. als Stäubemittel eingesetzt werden können.
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken, wobei

A = 4-Methyl-N,N'-bis(i-propoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin
B = 2-Methyl-N,N'-bis(i-propoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin
C = Gemisch aus 80% A und 20% B
D = Gemisch aus 60% A und 40% B
E = 4-Chlor-N,N'-bis(i-propoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin
F = 2-Chlor-N,N'-bis(i-propoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin
G = Gemisch aus 80% E und 20% F
H = 4,6-Dichlor-N,N'-bis(i-propoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin
I = 2,4-Dichlor-N,N'-bis(i-propoxycarbonyl)-1,3-phenylendiamin
J = Gemisch aus 85% H und 15% I

bedeuten.
Aus den Beispielen geht hervor, daß die Biscarbamatkombinationen enthaltenden erfindungsgemäßen Mittel bessere insektizide Wirkungen aufweisen, die durch synergistische Effekte hervorgerufen werden. Weiterhin sollen die Beispiele die Wirkstoffeinsparung durch den Einsatz von Biscarbamatkombinationen sowie die Anwendungsbreite der erfindungsgemäßen Mittel veranschaulichen.

Beispiel 1
Wirkungsvergleich der erfindungsgemäßen Kombinationen mit den Einzelwirkstoffen an Epilachna-varivestis-Larven.
Das Blattwerk getopfter Buschbohnenpflanzen (4 Töpfe mit jeweils 6–7 Pflanzen/Topf) wurde in eine wäßrige Suspension verschiedener Konzentrationen der erfindungsgemäßen Kombinationen bzw. der zu testenden Einzelwirkstoffe getaucht. Nach Antrocknen des Wirkstoffbelages wurden 10 Epilachna-Larven im L_2-Stadium auf die behandelten Pflanzen gesetzt. Nach etwa 7 Tagen, wenn in der unbehandelten Kontrolle alle aufgesetzten Larven das L_4-Stadium erreicht hatten, erfolgte die Endbonitur durch Auszählen der getöteten bzw. in ihrer Larvalentwicklung gehemmten Tiere.
Die insektizide Wirkung wurde nach ABBOTT:

$$\text{Wirkungsgrad (\%)} = \frac{C - T}{C} \times 100$$

verrechnet.
C: Anzahl überlebender Tiere in der unbehandelten Kontrolle
T: Anzahl überlebender Tiere im Prüfglied

Tabelle 1

Verbindung	Mischungsverhältnis	Wirkungsgrad (%)	Anwendungskonzentration (ppm)
A	–	100	250
B	–	100	500
C	80:20 (A:B)	100	100
E	–	100	250
F	–	100	500
G	80:20 (E:F)	80–100	100
H	–	75	1000
I	–	80	1000
J	85:15 (H:I)	80	500

Aus der Tabelle geht hervor, daß ein den erfindungsgemäßen Biscarbamatkombinationen äquivalenter insektizider Wirkungsgrad nur durch ein Mehrfaches der Aufwandmengen an Einzelwirkstoffen erreichbar ist.

Beispiel 2
Ermittlung des Synergismus
Die Ermittlung der Wirkungsgrade der Einzelwirkstoffe und ihrer Kombinationen erfolgte analog Beispiel 1.
Der Synergismus der erfindungsgemäßen Biscarbamatkombinationen ist nach der Formel von COLBY (Weeds 15 [1967] 1, 20–22) ermittelt worden.

$$E_1 = \frac{X_1 \times Y_1}{100}$$

X_1: Restbefall Einzelkomponente X
Y_1: Restbefall Einzelkomponente Y
Die E_1-Werte wurden mit dem nach der Behandlung mit den erfindungsgemäßen Kombinationen (E_R) ermitteltem Restbefall verglichen und hinsichtlich ihrer koergistischen Wirkung bewertet, wobei

$E_1 - E_R =$ + synergistische,
– antagonistische und
0 additive Wirkung bedeuten.

Die errechneten Werte für die erfindungsgemäßen Biscarbamatkombinationen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2
Nachweis der synergistischen Wirkung der erfindungsgemäßen Kombinationen an Epilachna varivestis

Verbindung	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Wirkungsgrad (%)	Restbefall (%)	$E_1 - E_R$ = Synergismus
A	40	20	80	
B	10	0	100	
C	50	60	40	80 – 40 = +40
A	80	60	40	
B	20	0	100	
C	100	100	0	40 – 0 = +40
A	60	40	60	
B	40	10	90	
D	100	60	40	54 – 40 = +14
E	80	50	50	
F	20	0	100	
G	100	80	20	50 – 20 = +30
H	850	0	100	
I	150	20	80	
J	1000	90	10	80 – 10 = +70

Beispiel 3
Wirkung der erfindungsgemäßen Kombinationen gegen Schädlinge an Obstgehölzen
Die Prüfung der insektiziden Wirkung im Freiland erfolgte mit der Biscarbamatkombination C an Raupen im L_2-Stadium von Operophthera brumata (Kleiner Frostspanner) bei verschiedenen Anwendungskonzentrationen.
Je nach Befall und Kronenvolumen der Bäume wurden 1 bis 3 Bäume pro Prüfglied mit wäßrigen Suspensionen der zu testenden Wirkstoffkombinationen gleichmäßig bespritzt (Spritzbrüheaufwandmenge 1500 l/ha). Voraussetzung für die Behandlung war das Vorhandensein von mindestens 50 Raupen pro Prüfglied. Die Wirksamkeit wurde zu verschiedenen Boniturterminen durch Auszählen vorhandener lebender Raupen an mindestens 5 markierten, einen Meter langen Zweigen bzw. Astgabeln pro Prüfglied ermittelt und nach HENDERSON und TILTON

$$\text{Wirkungsgrad (\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{T_a \times C_b}{T_b \times C_a}\right)$$

verrechnet (Tabelle 3).
In der vorstehenden Formel bedeuten:
T_b = Zahl der Raupen vor der Behandlung
T_a = Zahl der Raupen nach der Behandlung
C_b = Zahl der Raupen in der unbehandelten Kontrolle vor der Behandlung
C_a = Zahl der Raupen in der unbehandelten Kontrolle nach der Behandlung

Tabelle 3
Insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Kombination C gegenüber Operophthera brumata an Obstgehölzen

Obstkultur	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Wirkungsgrad (%) nach Tagen 7 d	14 d
Süßkirsche	1500	26	83
	2270	43	92
Apfel	1500	86	91
	2270	90	95
Birne	1000	94	96

Beispiel 4
Wirkung der erfindungsgemäßen Kombinationen gegen Schädlinge im Gemüsebau
Die Prüfung der insektiziden Wirkung im Freilandgemüsebau erfolgte mit der Biscarbamatkombination C an Raupen im L_2-Stadium von Pieris brassicae. Die Behandlung von durchschnittlich 25 m^2 Prüfgliedgröße mit wäßrigen Suspensionen wurde vorgenommen, wenn mindestens 50 Larven pro Prüfglied zur Auszählung an den für die Auswertung markierten Kohlpflanzen vorhanden waren.
Zur Erhöhung der Benetzungsfähigkeit wurde der Spritzbrühe als Netzmittel 0,1 % eines Alkylphenolpolyglycolethers (z.B. Netzmittel Wolfen E) zugesetzt.
Die Spritzbrüheaufwandmenge betrug in Abhängigkeit von der Bestandeshöhe der Kohlpflanzen 600 l/ha (bis 40 cm Bestandeshöhe), 800 l/ha (größer 40 cm bis 70 cm Bestandeshöhe) und 1000 l/ha (größer 70 cm Bestandeshöhe).
Die Auswertung erfolgte durch Ermittlung der Anzahl lebender Raupen an 10 markierten Pflanzen je Prüfglied zu verschiedenen Terminen.
Die Verrechnung nach HENDERSON und TILTON wurde entsprechend Beispiel 3 vorgenommen.
Die errechneten Wirkungsgrade sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
Insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Kombination C gegen Pieris brassicae an Gemüse

Gemüsekultur	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Wirkungsgrad (%) nach Tagen 7 d	10 d	14 d
Rosenkohl	1000	70	88	58
Markstammkohl	1000	38	63	81
Grünkohl	2270	100	100	100

Beispiel 5
Wirkung der erfindungsgemäßen Kombinationen gegen Forstschädlinge
Die Prüfung der insektiziden Wirkung erfolgte mit der Biscarbamatkombination C an Larven der Kleinen Fichtenblattwespe (Pristiphora abietana Christ). Von den mit Larven der Fichtenblattwespe befallenen Fichtentrieben wurden 25–30 cm lange Zweige geschnitten. In mit Erde-Sand-Gemisch gefüllte Blumentöpfe (11 cm Durchmesser) wurde pro Topf ein geschnittener Zweig gesteckt. Jeweils 12 dieser so vorbereiteten Töpfe sind zur Feuchthaltung des Substrats in eine mit Wasser gefüllte, flache Schale gestellt worden und bildeten ein Prüfglied. Die Prüfglieder 2 und 4 wurden mit einer wäßrigen Suspension verschiedener Konzentrationen der erfindungsgemäßen Kombination besprüht, und die Prüfglieder 1 und 3 dienten als unbehandelte Kontrolle. Die Ermittlung des Wirkungsgrades erfolgte nach HANDERSON und TILTON durch Auszählen der lebenden Larven.
Die vier Tage nach der Behandlung ermittelte insektizide Wirkung ist der Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5

Prüf-glied	Wirkstoff-konzentration (ppm)	Anzahl lebender Larven vor der Behandlung	Anzahl lebender Larven 4 Tage nach Behandlung	Wirkungsgrad %
1	unbehandelt	37	22	–
2	900	61	17	53
3	unbehandelt	102	98	–
4	1500	73	0	100