

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **78100424.7**

⑤① Int. Cl.²: **A 01 N 9/02, A 01 N 9/20,**
C 07 D 317/68

⑳ Anmeldetag: **18.07.78**

③① Priorität: **28.07.77 DE 2734108**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

④④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

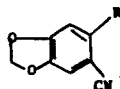
⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

⑦② Erfinder: **Mues, Volker, Dr.**
Maréestrasse 61
D-5800 Wuppertal 1. (DE)

⑦③ Erfinder: **Behrenz, Wolfgang, Dr.**
Unterguendemich 14
D-5063 Overath. (DE)

⑥④ Insektizide und akarizide Mittel, deren Verwendung und Verfahren zu deren Herstellung.

⑥⑤ Insektizide und akarizide synergistische Wirkstoffkombinationen aus Benzodioxol-Derivaten der Formel



in welcher

R für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder Aralkyl steht und

- A) Carbamaten und/oder
- B) Carbonsäureestern, einschliesslich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder
- C) Phosphorsäureester und/oder
- D) Halogenalkanen.

EP 0 000 537 A1

BAYER AKTIENGESellschaft
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Rt-kl
Typ III

Insektizide und akarizide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue insektizide und akarizide synergistische Wirkstoffkombinationen aus teilweise bekannten Benzodioxolen und anderen bekannten Pestiziden, insbesondere Insektiziden, Wirkstoffen.

5 Weiterhin ist es bereits bekannt, daß die folgenden Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgruppen Pestizide, insbesondere Insektizide und akarizide, Eigenschaften aufweisen:

10 A) Carbamate, wie z.B. das 2-iso-Propoxy-phenyl-N-methyl-carbamate, 3,4,5-Trimethyl-phenyl-N-methyl-carbamate, 1-Naphthyl-N-methyl-carbamate, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methylcarbamate, 2-[1,3-Dioxolan(2)yl-phenyl]-N-methyl-carbamate und 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol(4)yl-N-methyl-carbamate,

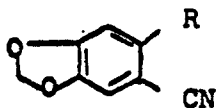
15 B) Carbonsäureester, wie z.B. 2,3,4,5-Tetrahydrophthalimido-methyl-chrysanthemate und (5-Benzyl-furyl(3))-methyl-2,2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl)-cyclopropancarboxylat,

C) Phosphorsäureester, wie z.B. O,O-Dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-phosphorsäureester, und

D) Halogenalkane, wie z.B. 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-methoxyphenyl)-äthan und 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan.

Weiterhin sind synergistische Mischungen von Carbamaten, z.B. 2-iso-Propoxy-phenyl-N-methylcarbamate oder von Phosphorsäureestern, z. B. O,O-Diäthyl-O-[2-isopropyl-4-methyl-pyrimidinyl(6)]-thionophosphorsäureester oder von natürlichen oder synthetischen Pyrethroiden mit Piperonyläthern, wie z. B. α -[2-(2-Butoxy-äthoxy)-äthoxy]-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluol, bekannt (vgl. Bull. Org. Health Org. 1966, 35, Seiten 691-708; Schrader, G.: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester 1963, S. 158; Perkov, W.: Die Insektizide, 1966, Seiten 516-524). Doch ist die Wirksamkeit dieser synergistischen Wirkstoffkombinationen nicht befriedigend. Eine gewisse praktische Bedeutung hat bisher nur das α -[2-(2-Butoxy-äthoxy)-äthoxy]-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluol erlangt.

Es wurde nun gefunden, daß neue Wirkstoffkombinationen aus Benzodioxol-Derivaten der Formel (I)



(I)

in welcher

R für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder Aralkyl steht,
und

- A) Carbamaten und/oder
- 5 B) Carbonsäureestern, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder
- C) Phosphorsäureestern und/oder
- D) Halogenalkanen

10 eine besonders hohe insektizide und akarizide Wirkung aufweisen.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zeigt sich bevorzugt bei den

A) Carbamaten der allgemeinen Formel (II)



15 in welcher

R¹ für Aryl, Heterocyclus oder einen Oximrest steht,
R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

- R^3 für Alkyl, Alkylcarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der gegebenenfalls auch durch Hydroxy oder Methylthio substituiert sein kann, oder den Rest -S-Z steht, wobei
- 5 Z für einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere CCl_3 und CF_3 sowie für gegebenenfalls bevorzugt durch Nitril, Halogen, insbesondere Chlor, Methyl, Trihalogenmethyl, Trifluormethylmercapto oder Nitro substituierten Arylrest, insbesondere Phenyl, oder für
- 10 Methoxycarbonyl oder für den Rest $W-SO_2-\overset{\overset{R^2}{|}}{N}$ steht, wobei
- W für Alkyl, Halogenalkyl oder Alkylamino, Dialkylamino oder einen gegebenenfalls bevorzugt durch Halogen, Trihalogenmethyl, Nitril, Methyl oder Nitro substituierten
- 15 Arylrest steht.

Besonders bevorzugt sind Carbamate in denen

- R^1 für Phenyl oder Naphtyl steht, die gegebenenfalls substituiert sind durch Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylmercapto oder Alkylthioalkylen mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino, Dialkenylamino mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen je Alkyl-bzw. Alkenylteil, Halogen, insbesondere Chlor, Dioxolanyl oder den Rest
- 20 $-N=CH-N(C_{1-4}\text{-Alkyl})_2$ steht.

Weiterhin sind besonders bevorzugt Carbamate, in denen

- 25 R^1 für 2,3-Dihydrobenzofuranyl, Benzodioxol, Benzothienyl, Pyrimidinyl oder Pyrazolyl steht, die gegebenenfalls durch

- 5 -

C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl, oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil substituiert sind.

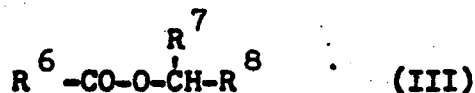
Weiterhin sind besonders bevorzugt Carbazate, in denen R¹ für einen Oximrest der allgemeinen Formel (II a)



steht, in welcher

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxycarbonyl, Carbonylamid, Alkylmercaptoalkyl, mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen, Nitril, Aryl, insbesondere Phenyl, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest oder für Alkyl, das durch einen heterocyclischen Rest substituiert ist oder gemeinsam einen gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl substituierten Dioxolanyl oder Dithiolanylrest stehen;

B) Carbonsäureestern der allgemeinen Formel (III)



in welcher

R⁶ für Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl steht, die gegebenenfalls substituiert sein können und

R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Nitril steht und

R⁸ für Aryl oder einen Heterocyclus steht, oder gemeinsam mit R⁷ einen gegebenenfalls substituierten Cyclopentenonring bildet.

5

Besonders bevorzugt sind Carbonsäureester, in denen R⁶ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl substituiert ist, Cyclopropyl, das gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl oder Halogenalkenyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder für Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen substituiert ist, steht. Bevorzugt sind Carbonsäureester, in denen R⁷ für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Halogenatomen, Nitril oder Äthynyl steht.

10

15

Weiter sind besonders bevorzugt Carbonsäureester, in denen R⁶ für Phenyl steht, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, gegebenenfalls halogen- oder methyl-substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Benzyl substituiert ist, ferner für Furanyl, Tetrahydrophthalimido, Benzodioxol, die gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Chlor, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 4-Kohlenstoffatomen oder Benzyl substituiert sind, steht, und ferner für Cyclopentanon steht, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, Furfuryl, C₁₋₅-Alkenyl substituiert ist.

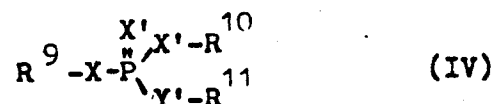
20

25

Weiter sind besonders bevorzugt die natürlich vorkommenden Pyrethroide;

7

C) Phosphorsäureester a allgemeinen Formel (IV)



in welcher

X' unabhängig voneinander für O oder S steht und

5 Y' für O, S, -NH- oder für eine direkte Bindung zwischen dem zentralen P-Atom und dem R¹¹ steht und

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen,

10 R¹¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Alkenyl, Dioxanyl, oder einen Oximrest oder für den gleichen Rest steht, an den es gebunden ist.

Besonders bevorzugt sind Phosphorsäureester, in denen

15 R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

20 R¹¹ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Nitril, gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl, Carbonylamid, Sulfonylalkyl, Sulfoxyalkyl, Carbonylalkyl, Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxycarbonyl, substituiert ist, für Alkenyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls

- 8 -

durch Halogen, gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl oder Alkoxycarbonyl substituiert ist, oder für den Oximrest der allgemeinen Formel (II a)



wobei R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung besitzen, insbesondere jedoch für Cyan oder Phenyl stehen,

R^{11}

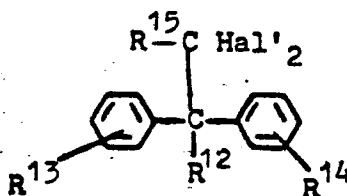
10

steht ferner für Dioxanyl, das durch denselben Rest substituiert ist, an den R^{11} gebunden ist, oder R^{11} steht für den gleichen Rest, an den er gebunden ist, oder R^{11} steht für Phenyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Nitro, Nitril, Halogen, Methylthio substituiert ist; R^{11} steht außerdem besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch C_{1-4} -Alkyl, Halogen substituierte Heteroaromaten, wie Pyridin, Chinolin, Chinoxalin, Pyrimidin, Diazinon, Benzo-1,2,4-triazin;

15

D) Halogenalkane der Formel (V)

20



(V)

- 9 -

in welcher

Hal¹ für Chlor oder BromR¹² für Wasserstoff oder Hydroxyl,R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und für Halogen,
Alkyl oder Alkoxy undR¹⁵ für Wasserstoff oder Halogen stehen.

Besonders bevorzugt sind Halogenalkane, in denen

R¹² Wasserstoff oder Hydroxyl bedeutet,R¹³ und R¹⁴ für gleiches Halogen, Alkyl bzw. Alkoxy mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkyl- bzw.
Alkoxyrest stehen undR¹⁵ Halogen bedeutet,

Überraschenderweise ist die insektizide und/oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als die Wirkung der Einzelkomponenten bzw. die Summe der Wirkungen der Einzelkomponenten. Sie ist ferner wesentlich höher als die Wirkung der bereits bekannten Wirkstoffkombination aus 2-iso-Propoxy- α -phenyl-N-methyl-carbamat und Piperonylbutoxyd. Außerdem zeigen die erfindungsgemäß verwendbaren Benzodioxol-Derivate ausgezeichnete synergistische Wirksamkeit nicht nur bei einer Wirkstoffklasse, sondern bei Wirkstoffen aus den verschiedensten chemischen Stoffgruppen.

Somit stellen die erfindungsgemäßen Benzodioxol-Derivate enthaltenden synergistischen Mischungen eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Die für die erfindungsgemäße Kombination zu verwendenden Synergisten sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Vorzugsweise stehen in der Formel (I) jedoch:

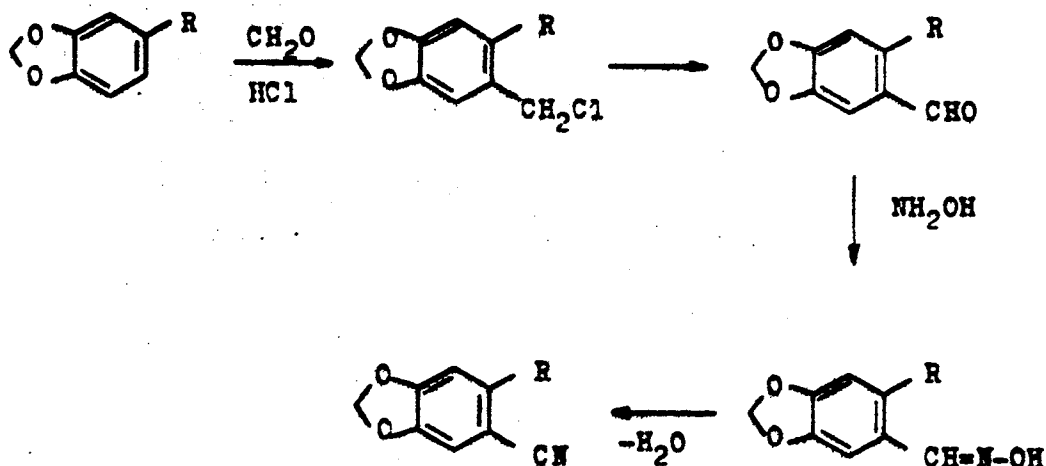
- 5 R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkinyll mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, 10 insbesondere mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für Phenyl oder Benzyl.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren Benzodioxol-Derivate der Formel (I) seien im einzelnen genannt:

- 15 6-Methyl-, 6-Äthyl-, 6-n-Propyl-, 6-iso-Propyl-, 6-n-Butyl-, 6-iso-Butyl-, 6-sec.-Butyl-, 6-tert.-Butyl-, 6-n-Pentyl-, 6-iso-Pentyl-, 6-tert.-Pentyl-, 6-Vinyl-, 6-Allyl-, 6-Propenyl-, 6-Methallyl-, 6-Crotonyl-, 6-Buten-1'-yl-, 6-Buten-3'-yl-, 6-Äthinyl-, 6-Propin-1'-yl-, 6-Propargyl-, 20 6-Phenyl-, 6-Benzyl-3.4-methylenedioxy-benzonitril.

Diese Verbindungen sind teilweise neu, können aber nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden (vgl.z.B. Pailer, Schleppek, Monatshefte für Chemie 96, 1554-1562; ebda. 98, 1603-1612).

- 25 Das folgende Formelschema illustriert den Reaktionsverlauf:



Für den Fall, daß R für n-Propyl steht, verläuft die Synthese über folgende Stufen:

- 5 Saffrol wird zum Dihydrosaffrol hydriert und der Chlormethylierung zum 6-Chlormethyl-dihydrosaffrol unterworfen; Reaktion mit Urotropin nach Sommelet führt zum 6-n-Propyl-piperonal. Dessen Aldoxim wird mit Acetanhydrid zum 3,4-Methylenedioxy-6-n-propyl-benzonitril dehydratisiert.
- 10 Die einzelnen Stufen der angegebenen Synthesewege sind bekannt oder erfolgen nach an sich bekannten Verfahrensweisen. Beispielsweise kann die Herstellung der jeweils als Zwischenprodukte dienenden 6-Chlormethylverbindungen nach den in
- 15 den US-Patentschriften 2 485 600 und 2 485 620 angegebenen Verfahren erfolgen.

Zu den als Mischkomponenten zu verwendenden Carbamaten (Gruppe A) der Formel (II) gehören:

2-Methylphenyl-, 2-Äthylphenyl-, 2-n-Propylphenyl-, 2-Methoxyphenyl-, 2-Äthoxyphenyl-, 2-iso-Propoxyphenyl-, 4-Methylphenyl-,
 4-Äthylphenyl-, 4-n-Propylphenyl-, 4-Methoxyphenyl-, 4-Äthoxyphenyl-, 4-n-Propoxyphenyl-, 3,4,5-Trimethylphenyl-, 1-Naphthyl-,
 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-, 2-[1,3-Dioxolan(2)ylphenyl]- bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol(4)yl-N-methylcarbamate und die entsprechenden -N-methyl-N-acetyl-, -N-methyl-N-trifluormethylthio-, -N-methyl-N-dichlormonofluormethylthio- bzw. -N-methyl-N-dimethylaminothiocarbamate.

Diese Verbindungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind bekannt (vergleiche z.B. US Patentschriften 3 009 855; 2 903 478 und 3 111 539).

Zu den weiterhin als Mischungskomponenten gegebenenfalls zu verwendenden Carbonsäureestern (Gruppe B) der Formel (III) gehören:

Essigsäure-[1-(3,4-dichlorphenyl)-2,2,2-trichloräthyl]-ester, 2,3,4,5-Tetrahydrophthalimidomethylchrysanthemat und (5-Benzylfuryl(3))-methyl-2,2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl)-cyclopropan-carboxylat. Die aufgezählten Verbindungen sind bekannt und größtenteils allgemein bekannte Handelsprodukte [vergleiche R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" Bd. 1; Seiten 87-118, Heidelberg (1970)].

Zu den weiterhin als Mischungskomponenten gegebenenfalls zu verwendenden Phosphorsäureestern der Formel (IV) gehören:

O,O-Dimethyl- bzw. O,O-Diäthyl-O-(2,2-dichlor- bzw. 2,2-dibromvinyl)-phosphorsäureester,
 O,O-Diäthyl-O-(4-nitro-phenyl)-thienophosphorsäureester,
 O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthio)-thionophosphorsäureester,
 O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitro)-thienophosphorsäureester,

- O-Äthyl-S-n-propyl-O-(2,4-dichlorphenyl)-thionophosphorsäureester,
 O-Äthyl-S-n-propyl-O-(4-methylthio-phenyl)-thionophosphorsäureester,
 5 O,O-Dimethyl-S-[4-oxo-1,2,3-benzotriazin(3)yl-methyl]-thionothiolphosphorsäureester,
 O-Methyl-O-[2-iso-propyl-6-methoxy-pyrimidin(4)yl]-thionomethanphosphonsäureester,
 O,O-Diäthyl-O-[2-iso-propyl-6-methyl-pyrimidin(4)yl]-thionophosphorsäureester,
 10 O,O-Diäthyl-O-[3-chlor-4-methyl-cumarin(7)yl]-thionophosphorsäureester,
 O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-äthan-phosphonsäureester
 O,O-Dimethyl-S-(methylcarbamoylmethyl)-thionophosphorsäureester;
 15 Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt und nach literaturbekannten Verfahren gut zugänglich (vergleiche zum Beispiel US-Patentschrift 2 956 073, Deutsche Auslegeschrift 1 167 324, Belgische Patentschrift 633 478).
- Zu den weiterhin als Mischungskomponenten gegebenenfalls zu verwendenden Halogenalkanen (Gruppe D) der Formel (V) gehören:
 20 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlor- bzw. 4-methoxyphenyl)-äthan,
 1,1,1-Trichlor-2-hydroxy-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan und
 1,1-Dichlor-2,2-bis-(4-äthylphenyl)-äthan.
 25 Diese Verbindungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind bekannt (vergleiche zum Beispiel US-Patentschriften 2 420 928, 2 464 600, 2 893 428 und 2 917 553).

Wie bereits erwähnt, zeigen die neuen Wirkstoffkombinationen der erfindungsgemäß verwendbaren Benzodioxol-Derivate der Formel (I) mit Carbamaten, Carbonsäureestern, Phosphorsäureestern und/oder Halogenalkanen eine hervorragende Wirkungssteigerung gegenüber den Einzelwirkstoffen bzw. gegenüber deren Summe.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffgruppen können dabei in relativ großen Bereichen schwanken. Im allgemeinen werden die Benzodioxolderivate mit den übrigen Wirkstoffen im Verhältnis 0,1:10 bis 10:0,1 eingesetzt. Besonders geeignet haben sich jedoch Mischungsverhältnisse von 0,5:1,0 bis 3,0:1,0 erwiesen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen bewirken nicht nur eine schnelle knock-down-Wirkung, sondern bewirken auch die nachhaltige Abtötung aller oder einzelner Entwicklungsstadien tierischer Schädlinge, insbesondere Insekten. Zu den Schädlingen gehören diejenigen, die in die Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Dazu gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Crylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

- Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.
 Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes* spp..
 Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp.,
 5 *Linognathus* spp.
 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinae*
 spp.
 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*,
Thrips tabaci.
 10 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp.,
Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
Rhodnius prolixus, *Triatoma* spp.
 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*,
Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
 15 *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,
Doralis pumi, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macro-*
siphum avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,
Empoasca spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Leca-*
nium corni, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*
 20 *lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp.,
Psylla spp..

 Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*,
Eupalus pinarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis*
blancardella, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*,
 25 *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,
Bucculatrix thurberiella, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp.,
Euxoa spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp.,
Laphygma exigua, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*,
Prodenia litura, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,
 30 *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta*
nubilalis, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*,
Cacoecia podana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*,
Clysis ambiguella, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*,
Rhizopertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides*
obtectus, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa*
deceunlineata, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp.,
5 *Paylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp.,
Oryzaephilus surinamensis, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp.,
Otiorrhynchus sulcatus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus*
assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,
Anthrenus spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes*
10 *aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium paylloides*,
Tribolium spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp.,
Melolontha melolontha, *Amphimallon solstitialis*,
Costelytra zealandica.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa*
15 spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,
Culex spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,
Calliphora erythrocephala, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp.,
Cuterebra spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys*
20 spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp.,
Bibio hortulanus, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya*
hyoscyami, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.
Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*,
Ceratophyllus spp..
25 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*,
Latreiectus mactans.
Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,
30 *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp.,
Chorioptes spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia*
pratensis, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..
Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überge-
führt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspen-
35 sionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver,
Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgut-
pulver, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,
Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für
Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Raucher-
40 patronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-
Formulierungen.
Le A 18 307

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in-

frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlormäthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxymäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxymäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummi-arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

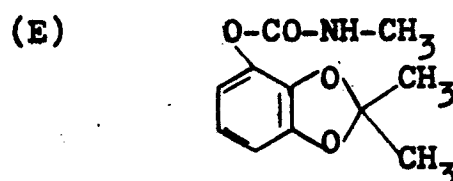
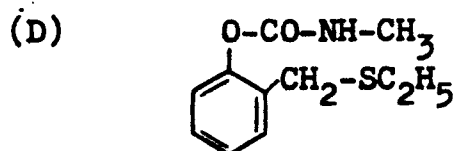
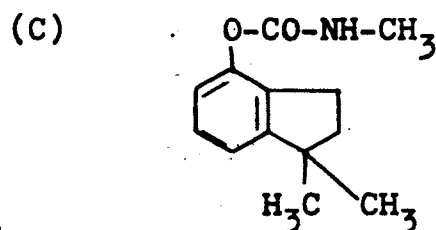
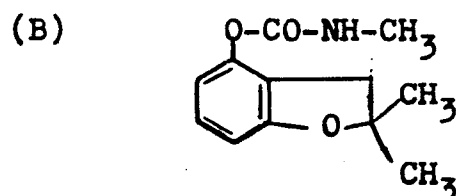
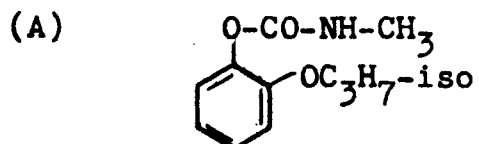
15 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

20 Der gesamte Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

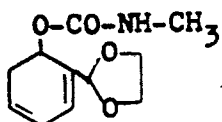
25 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die folgenden Beispiele zeigen die synergistischen Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendbaren Benzodioxol-Derivate bei folgenden bekannten Wirkstoffen:

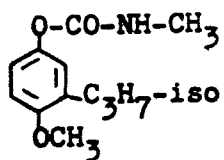


- 20 -

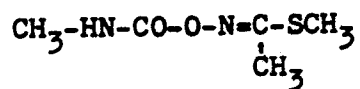
(F)



(G)



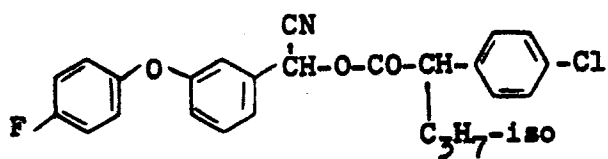
(H)



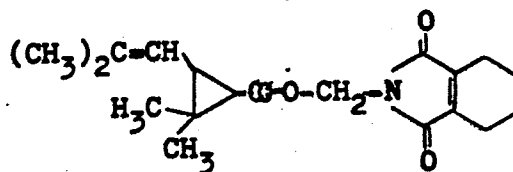
(I)

Pyrethrine als 25%iger Extrakt

(K)

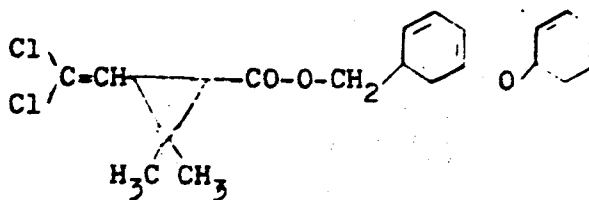


(L)

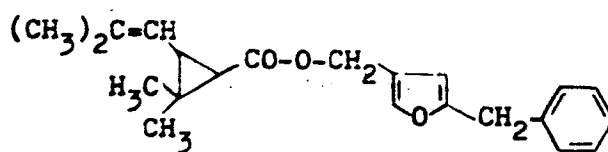


- 21 -

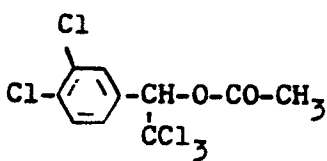
(M)



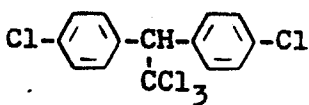
(N)



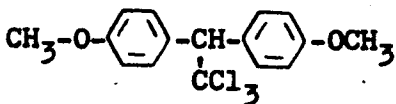
(O)

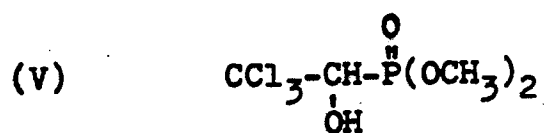
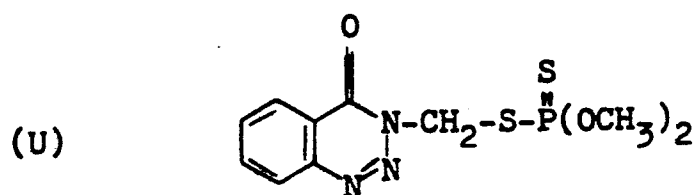
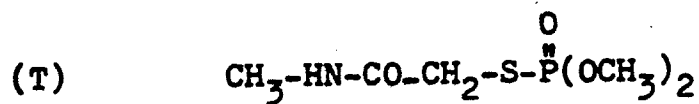
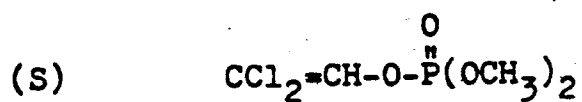
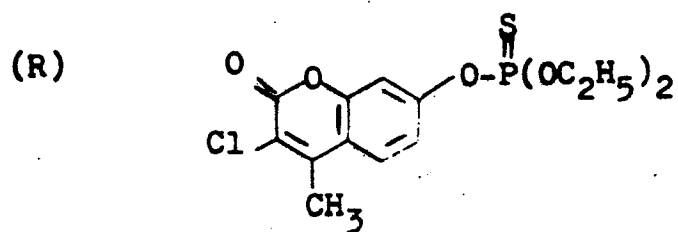


(P)



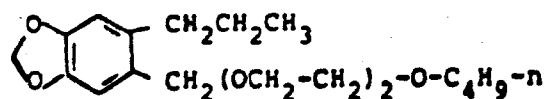
(Q)





- 23 -

Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich das bekannte ebenfalls als Synergist verwendete Piperonylbutoxid verwendet:



5 In den Tabellen der folgenden Beispiele wurden die bekannten Wirkstoffe sowie der bekannte Synergist mit den vorstehend angegebenen Großbuchstaben gekennzeichnet, während für die erfindungsgemäß verwendbaren Synergisten die bei den Herstellungsbeispielen angegebenen Ziffern verwendet werden.

Beispiel ALT₁₀₀ -Test

Testtiere: Phosphorsäureesterresistente *Musca domestica*
(Stamm Weymanns)

5 Lösungsmittel: Aceton

10 Von den Wirkstoffen, Synergisten und Gemischen aus Wirkstoffen und Synergisten werden Lösungen hergestellt und 2,5 ml davon in Petrischalen auf Filterpapierscheiben von 9,5 cm Durchmesser pipetiert. Das Filterpapier saugt die Lösungen auf. Die Petrischalen bleiben so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Anschließend gibt man 25 Testtiere in die Petrischalen und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

15 Der Zustand der Testtiere wird bis zu 6 Stunden laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, die für eine 100 %ige knock down-Wirkung erforderlich ist. Wird die LT₁₀₀ nach 6 Stunden nicht erreicht, wird der % Satz der knock down gegangenen Testtiere festgestellt.

Konzentrationen der Wirkstoffe, Synergisten und Gemische und ihre Wirkungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

TabelleLT 100-Test mit phosphorsäureester-resistenten Musca domestica

(Stamm Weymanns)

Wirkstoffe	bzw. Synergisten	Konzentrationen	LT 100 nach
Kennbuchstabe	() Beispiel Nr. in %		Minuten
A		1,0	360' = 0 %
B		1,0	360' = 60 %
C		1,0	360' = 0 %
D		1,0	360' = 20 %
E		1,0	360' = 0 %
F		1,0	360' = 0 %
G		1,0	360' = 15 %
H		0,04	360' = 0 %
I		0,04	360' = 60 %
K		0,04	240'
L		0,04	360' = 45 %
M		0,008	360' = 95 %
N		0,008	360' = 0 %
O		1,0	360' = 10 %
P		1,0	360' = 5 %
Q		1,0	360' = 20 %
R		1,0	360' = 0 %
S		0,008	360' = 90 %
T		0,04	360' = 25 %
U		1,0	360' = 65 %
V		1,0	360' = 45 %
	Piperonylbutoxid	1,0	360' = 0 %
(1)		1,0	360' = 70 %
(2)		1,0	360' = 0 %
(3)		1,0	360' = 60 %
(4)		1,0	360' = 60 %

Wirkstoffe Kennbuchstabe	bzw. Synergisten Beispiel Nr.	Konzentrationen in %	LT 100 nach Minuten
A +	Piperonylbutoxid	0,2 + 0,2	360' = 85 %
A +	1	0,008 + 0,008	240'
A +	2	0,008 + 0,008	180'
A +	3	0,008 + 0,008	150'
B +	Piperonylbutoxid	0,2 + 0,2	360' = 95 %
B +	1	0,008 + 0,008	180'
B +	2	0,008 + 0,008	210'
B +	3	0,04 + 0,04	90'
C +	Piperonylbutoxid	1,0 + 1,0	360' = 80 %
C +	1	0,2 + 0,2	360'
C +	2	0,04 + 0,04	360'
C +	3	0,04 + 0,04	360'
D +	Piperonylbutoxid	0,2 + 0,2	360' = 0 %
D +	1	0,04 + 0,04	360'
D +	2	0,04 + 0,04	360' = 85 %
D +	3	0,04 + 0,04	360'
E +	Piperonylbutoxid	0,2 + 0,2	360' = 75 %
E +	1	0,008 + 0,008	240'
E +	2	0,008 + 0,008	210'
E +	3	0,008 + 0,008	180'
F +	Piperonylbutoxid	1,0 + 1,0	360' = 90 %
F +	1	0,2 + 0,2	150'
F +	2	0,2 + 0,2	180'
F +	3	0,2 + 0,2	180'
G +	Piperonylbutoxid	1,0 + 1,0	360' = 90 %
G +	1	0,04 + 0,04	120'
G +	2	0,04 + 0,04	150'
H +	Piperonylbutoxid	1,0 + 1,0	90'
H +	1	1,0 + 1,0	60'
H +	2	1,0 + 1,0	60'
J +	Piperonylbutoxid	0,04 + 0,04	90'
J +	1	0,04 + 0,04	75'
J +	2	0,04 + 0,04	45'
K +	Piperonylbutoxid	1,0 + 1,0	60'
K +	1	1,0 + 1,0	30'
K +	2	0,2 + 0,2	60'
L +	Piperonylbutoxid	0,04 + 0,04	360'
L +	1	0,04 + 0,04	120'
L +	2	0,04 + 0,04	75'

Wirkstoffe bzw. Synergisten Kernbuchstabe Beispiel Nr.			Konzentrationen in %		LT 100 nach Minuten
M	+	1	0,008	+ 0,008	90'
M	+	2	0,008	+ 0,008	105'
N	+	Piperonylbutoxid	0,04	+ 0,04	90'
N	+	1	0,04	+ 0,04	45'
N	+	2	0,04	+ 0,04	45'
O	+	Piperonylbutoxid	0,04	+ 0,04	360' = 15 %
O	+	1	0,04	+ 0,04	360'
O	+	2	0,04	+ 0,04	360' = 70 %
P	+	Piperonylbutoxid	1,0	+ 1,0	360' = 20 %
P	+	1	0,2	+ 0,2	210'
Q	+	Piperonylbutoxid	1,0	+ 1,0	360' = 85 %
Q	+	1	1,0	+ 1,0	90'
Q	+	2	1,0	+ 1,0	210'
Q	+	3	1,0	+ 1,0	180'
R	+	Piperonylbutoxid	1,0	+ 1,0	360' = 5 %
R	+	1	1,0	+ 1,0	360' = 95 %
R	+	3	1,0	+ 1,0	360'
S	+	Piperonylbutoxid	0,2	+ 0,2	75'
S	+	1	0,2	+ 0,2	45'
S	+	2	0,2	+ 0,2	30'
S	+	3	0,2	+ 0,2	30'
T	+	Piperonylbutoxid	0,04	+ 0,04	360' = 60 %
T	+	1	0,04	+ 0,04	150'
T	+	2	0,04	+ 0,04	120'
T	+	3	0,04	+ 0,04	150'
U	+	Piperonylbutoxid	1,0	+ 1,0	210'
U	+	1	1,0	+ 1,0	60'
U	+	3	1,0	+ 1,0	75'
V	+	Piperonylbutoxid	1,0	+ 1,0	360' = 90 %
V	+	1	1,0	+ 1,0	240'
V	+	3	1,0	+ 1,0	240'

Herstellungsbeispiel

a) 6-Chlormethyl-dihydrosafrol

164,2g (1,0 Mol) Dihydrosafrol werden mit 150g 40%igem Formalin und 500g konzentrierter Salzsäure 36 Stunden bei 20-30°C gerührt. Anschließend verdünnt man die Reaktionsmischung mit Wasser, extrahiert diese mit Toluol und wäscht die organische Phase mit einer Natriumbicarbonatlösung. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wird eingeeengt und der Rückstand destilliert. Es werden 173,5g (82% der Theorie) an 6-Chlormethyl-dihydrosafrol mit dem Siedepunkt 124°C/ 3 mm Hg erhalten.

b) 6-n-Propyl-3,4-methylenedioxy-benzaldehyd

Zu einer Lösung aus 212,7g (1,0 Mol) 6-Chlormethyl-dihydrosafrol in 1000 ml Methylenchlorid gibt man 154g (1,1 Mol) Urotropin und erhitzt die Reaktionsmischung unter Rückfluß und unter Rühren 4 Stunden. Danach wird abgekühlt, der ausgefallene kristalline Rückstand abgesaugt und an der Luft getrocknet. Dieser wird dann unter Rückfluß in 1000ml 50%iger Essigsäure 4 Stunden gerührt, auf 60°C abgekühlt, mit konz. Salzsäure auf p_H 2 eingestellt und weitere 10 Minuten unter Rückfluß gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird neutral gewaschen, getrocknet, eingeeengt und schließlich der Rückstand destilliert. Es werden 137 g (71 % der Theorie) an 6-n-Propyl-3,4-methylenedioxy-benzaldehyd mit dem Siedepunkt von 115°C/ 0,01 mm Hg gewonnen.

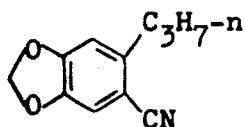
c) 6-n-Propyl-3,4-methylenedioxy-benzaldoxim

Zu einer Suspension von 37,1 g (0,533 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 500 ml Äthanol gibt man 21,3 g (0,533 Mol)

Le A 18 307

Natriumhydroxyd in 27 ml Wasser und fügt dann eine Lösung von 77,0 g (0,4 Mol) 6-n-Propyl-3,4-methylenedioxy-benzaldehyd in 150 ml Äthanol zu. Nach vierstündigem Rühren unter Rückfluß kühlt man die Reaktionsmischung ab, zieht das Lösungsmittel ab und behandelt den Rückstand mit Wasser. Man saugt ab und verreibt den Rückstand mit einem Gemisch aus Petroläther/ Äther (6:1), saugt wiederum ab und trocknet an der Luft. Man erhält 72 g (87 % der Theorie) an Kristallen mit dem Schmelzpunkt 83°C.

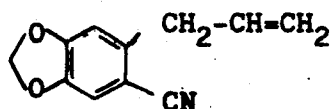
d) 6-n-Propyl-3,4-methylenedioxy-benzonitril



(4)

62,2 g (0,3 Mol) 6-n-Propyl-3,4-methylenedioxy-benzaldoxim werden mit 400 ml Acetanhydrid 3 Stunden unter Rückfluß gerührt, die Reaktionslösung abgekühlt und in Wasser gegossen. Nach 2stündigem Stehenlassen extrahiert man mit Toluol, wäscht die organische Phase erst mit Wasser, dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase eingeengt und destilliert. Man erhält 38 g (67 % der Theorie) mit dem Siedepunkt 116°C/3 mm Hg.

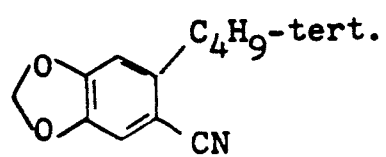
Analog können hergestellt werden:



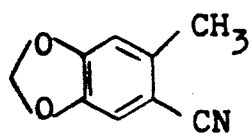
(1)

0000537

- 30 -



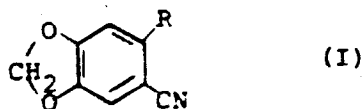
(2)



(3)

Patentansprüche

1. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus Benzodioxolderivaten der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl oder Aralkyl steht,

und

A) Carbamaten und/oder

10 B) Carbonsäureestern, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder

C) Phosphorsäureester und/oder

D) Halogenalkanen.

- 15 2. Insektizide und akarizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wirkstoffkombination das Gewichtsverhältnis von Benzodioxol-Derivaten zu Wirkstoffen zwischen 0,1:10 und 10:0,1 liegt.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 oder 2 auf Insekten und Spinnentiere und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5 4. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 oder 2 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.



Europäisches
Patentamt

0000537
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0424

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	NL - A - 71 12508 (CIBA-GEIGY) * Anspruch 1; Seite 4, Zeilen 35 und 36 *	1-5	A 01 N 9/02 A 01 N 9/20 C 07 D 317/68
A	FR - A - 1 441 954 (SHELL) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			A 01 N 9/02 A 01 N 9/20 C 07 D 317/68
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 07-11-1978		Prüfer DECORTE