



(12) Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 790 A1

4(51) A 01 N 43/60
A 01 N 43/90

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 305 746 8	(22)	08.08.87	(24)	14.12.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

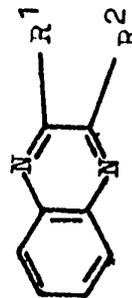
- (71) VEB Fahlberg-List Magdeburg, Chemische und Pharmazeutische Fabriken, Alt Saibke 80-83, Magdeburg, 3013, DD
- (72) Sarodnick, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kempter, Gerhard, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Müller, Hans J., Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Borgmann, Elke, Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Kühne, Sabine, Dipl.-Chem.; Winter, Sieglinde, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schroth, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Akarizide Mittel

(55) akarizide Mittel, pflanzenschädigende Milben, Kulturpflanzenbestände, Vermeidung von Resistenzbildung, wirksame substituierte Chanoxaline

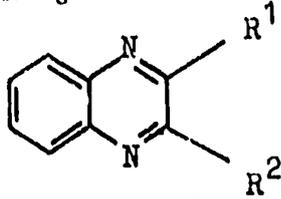
(57) Die Erfindung betrifft neue akarizide Mittel zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben in Kulturpflanzenbeständen unter Berücksichtigung der Vermeidung von Resistenzbildung, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wirksame Komponente mindestens ein substituiertes Chinoxalin der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² ggf. subst. Aryl oder Hetaryl bedeuten. Formel (I)

(H)



Patentanspruch:

Akarizide Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Wirkstoff mindestens ein substituiertes Chinoxalin der allgemeinen Formel I, in welcher R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² ggf. subst. Aryl oder Hetaryl bedeuten, neben den üblichen Trägerstoffen, Lösungsmitteln und/oder Formulierungshilfsmitteln enthalten.



(I)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue akarizide Mittel zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben in Kulturpflanzenbeständen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wirksame Komponente mindestens ein Chinoxalinderivat enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Pflanzenschädigende Milben sind weltweit verbreitet und von großer ökonomischer Bedeutung als Direktschädling im Gemüsebau unter Glas und Plaste sowie im Freiland, im Obst- und Hopfenbau, in Zierpflanzen, in Baumwolle, Tee und in anderen wichtigen Kulturen. Für die Bekämpfung dieser Milben sind eine Reihe von wirksamen chemischen Verbindungen bekannt, die mehr oder weniger ökonomische und/oder technische Mängel aufweisen. So stellen sich u. a. bei wiederholter Verwendung der gleichen Wirkstoffe Resistenzerscheinungen ein, was ihre Substitution durch Akarizide mit anderer chemischer Struktur (Rotation der Mittel) erforderlich macht. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der ständigen Entwicklung neuer effektiver akarizider Mittel mit dem Trend zu Spezialakariziden für bestimmte Pflanzenkulturen.

Substituierte Chinoxaline wurden bisher in zahlreichen Fällen als biologisch wirksam beschrieben. So wirken entsprechend einer Literaturübersicht (Pharmazie 36 [1981] 368) Chinoxalinderivate antibakteriell, virizid, antihelminthisch, antiprotozoisch, antimycetisch, ergotrop, analgetisch, antiphlogistisch, spasmolytisch, antihypertonisch und/oder hypnotisch. Weiterhin wurden Chinoxaline mit fungizider (J. Agr. Food Chem. 19 [1971] 298), insektizider (JP P 149015-80, JP P 46851-81) und herbizider (z. B. C. A. 97 [1982] 19-163024 c, 96 [1982] 21-181307 f) Wirksamkeit beschrieben. In der Reihe der aryl- bzw. hetarylsubstituierten Chinoxaline sind Vertreter mit herbizider Aktivität bekannt geworden, (z. B. Phenylchinoxaline (C. A. 87 [1977] P 195546 j; 91 [1979] 193335 y) und Furyl- bzw. Thienyl-chinoxalin (C. A. 88 [1978] P 165490 q); einige Phenyl- und Furyl-chinoxaline (Pharmazie 36 [1981] 368; Chim. farm. Z. 2 (1968) 14; Hidroliz. Proizvod. 1978, 17) sowie Furyl-, Thienyl- bzw. Pyridyl-chinoxalin-1,4-dioxide (Swiss Appl. 2729/70) zeigen antibakterielle bzw. antimikrobielle Wirkungen; verschiedene Hetarylchinoxaline wirken algizid (WP: A01N/300461-6).

Über die akarizide Wirksamkeit von Chinoxalinen ist bisher nichts bekannt geworden.

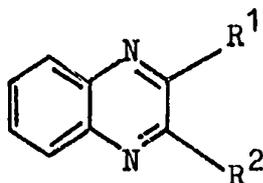
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung neuer effektiver Mittel zur Bekämpfung pflanzenschädigender Milben, die den bisher angewendeten Akariziden in ihrer Wirkung auf Pflanzenschädlinge ebenbürtig oder überlegen sind, Kulturpflanzen und natürliche Feinde der Milben nicht schädigen und auf diese Weise den Schädlingsbefall unter der ökonomischen Schadensschwelle halten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue akarizide Mittel auf der Basis neuer chemischer Wirkstoffe zu entwickeln, um die gegenwärtig besonders dringlich notwendige Rotation akarizider Mittel zur Vermeidung von Resistenzerscheinungen zu beschleunigen und somit durch eine vorteilhafte Bekämpfung der Schädlinge Ertragseinbußen im Kulturpflanzenbau zu vermeiden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß substituierte Chinoxaline der allgemeinen Formel I,



(I)

in der R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² ggf. subst. Aryl oder Hetaryl bedeuten, als akarizide Wirkstoffe Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich analog zu bekannten Syntheseverfahren herstellen: / Gazz. chim. ital. 89 [1959] 1598; Bull. Soc. chim. France 1961, 933; Z. Chem. 22 (1982) 300; Pharmazie 38 (1983) 829, 40 (1985) 384; Ber. dtsch. Chem. 594 (1955) 185. Sie sind beispielhaft in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Verbindungen der Formel I können als solche oder in Kombination mit einem geeigneten Zusatz als akarizide Mittel verwendet werden. Geeignete Zusätze sind beispielsweise Lösungs-, Verdünnungs-, Emulgier-, Verdickungs- und Haftmittel sowie weitere Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel.

Die Mittel, welche die Wirkstoffe der Formel I enthalten, können in verschiedenster Form appliziert werden, beispielsweise als Emulsionen, Suspensionen, Stäubepulver, Dispersionen, Nebelmittel oder Mikrogranulate. Die Applikationsart richtet sich ausschließlich nach dem Verwendungszweck. Die Herstellung der für die verschiedenen Anwendungsformen geeigneten Wirkstoff-Formulierungen kann nach den in der Formulierungstechnik üblichen Misch- und Mahlverfahren erfolgen.

In der Praxis können die Verbindungen der Formel I je nach der Art der durchzuführenden Behandlung, dem Zeitpunkt und dem Entwicklungsstadium der Schädlingspopulation in Konzentrationen von 100 bis 1 000 ppm, besonders im Konzentrationsbereich von 200 bis 500 ppm angewendet werden.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1:

Ovizidwirkung gegenüber *Tetranychus urticae* Koch.

Blattscheiben von *Phaseolus vulgaris* wurden mit Sommeriern von *Tetranychus urticae* belegt und mit einer wäßrigen Suspension bzw. Emulsion verschiedener Konzentrationen des zu testenden Wirkstoffes besprüht. Nach vollzähligem Larvenschlupf in der unbehandelten Kontrolle wurde die Anzahl der geschlüpften Larven in den behandelten Prüfgliedern festgestellt.

Die als prozentuale Mortalitätsraten errechneten Resultate sind den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

Beispiel 2:

Adultizidwirkung gegenüber Weibchen von *Tetranychus urticae* Koch.

Je 1 Blatt von *Phaseolus vulgaris* wurde mit 25 Weibchen von *Tetranychus urticae* besetzt.

Je 2 Blätter pro Prüfglied wurden mit wäßrigen Suspensionen verschiedener Konzentration des zu prüfenden Wirkstoffes besprüht. Nach 48 Std. wurde die Anzahl der getöteten Weibchen ermittelt. Die als prozentuale Mortalitätsrate errechneten Resultate sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 3:

Herstellung eines Spritzpulvers für die Zubereitung von Suspensionen.

Folgende Komponenten werden vermischt und anschließend fein vermahlen:

— Erfindungsgemäßer Wirkstoff	20 Ma.-%
— Inertstoff	45 Ma.-%
— Mahlhilfsmittel	25 Ma.-%
— Mischung aus nichtionogenen u. anionenaktiven Tensiden	10 Ma.-%

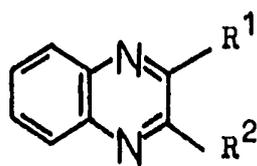
Beispiel 4:

Bestimmung der Pflanzenverträglichkeit

Als Testpflanzen dienten Tomate (1), Sellerie (2) und Ackerbohne (3). Sie wurden tropfnaß mit wäßrigen Suspensionen der formulierten Wirkstoffe gespritzt. Nach 3 bis 14 Tagen erfolgte die visuelle Einschätzung des Schädigungsgrades der Pflanzen nach folgendem Boniturschema.

Boniturnote	Schädigung der Pflanzen in %
0	0
1	bis 25
2	26 bis 75
3	>75

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	R ¹	R ²	F _D (°C)
1	H		78
2	H		133
3	H		132
4	CH ₃		101- 102
5	CH ₃		103
6	CH ₃		74- 77
7	H		154- 155
8	H		119- 120
9	H		116- 118
10	H		114- 115
11	H		118- 120
12	H		174- 175
13	CH ₃		142- 143,5
14	CH ₃		181- 182
15	H		153- 154
16	H		153- 156
17	H		118- 119

Tabelle 2Akarizide Wirkung gegenüber *Tetranychus urticae* Koch

Wirkstoff Lfd. Nr. Tab. 1 1 000 ppm AS	Mortalitätsrate (%)	
	ovizid	adultizid
2	96,8	0
3	99,4	9,3
4	99,1	2,2
5	100,0	10,6
8	100,0	28,3
11	76,8	10,6
1	77,9	4,1

Tabelle 3Akarizide Wirkung gegenüber Eiern von *Tetranychus urticae* Koch nach Applikation verschiedener AS-Konzentrationen

Wirkstoff Lfd. Nr. Tab. 1	Mortalitätsrate ovizid (%) bei der Konzentration (ppm)				
	1 000	800	400	200	100
2	96,8	99,4	98,4	93,3	80,0
3	99,4	94,2	95,8	98,7	78,5
4	99,1	93,6	62,1	63,9	20,7
5	100,0	99,4	99,4	80,4	44,4

Tabelle 4

Bestimmung der Phytotoxizität bei 2000 ppm AS

Wirkstoff Lfd. Nr. Tab. 1	Testpflanze		
	1	2	3
	Boniturnote		
2	0	0	2
3	0	0	1
4	0	0	1
5	0	0	1