



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 23 704 T2 2004.06.03**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 915 656 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 23 704.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP97/01925**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 919 379.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/040691**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.04.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **06.11.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.05.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.06.2004**

(51) Int Cl.7: **A01N 51/00**  
**A01N 47/40**

(30) Unionspriorität:

**108196 29.04.1996 CH**

(73) Patentinhaber:

**Syngenta Participations AG, Basel, CH**

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**SENN, Robert, CH-4058 Basel, CH; MAIENFISCH,  
Peter, CH-4118 Rodersdorf, CH; WYSS, Peter,  
CH-2748 Souboz, CH**

(54) Bezeichnung: **PESTIZIDZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

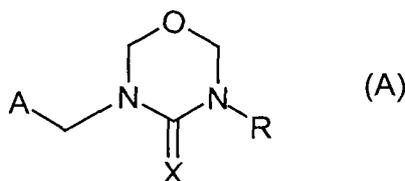
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die eine Pestizidwirkstoffkombination umfasst, ein Verfahren zum Bekämpfen von Schädlingen mit dieser Zusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, deren Verwendung und Pflanzenvermehrungsmaterial, das damit behandelt ist und die Verwendung einer Verbindung der nachstehenden Formel (A) zur Herstellung der Zusammensetzung.

[0002] In der Literatur werden bestimmte Gemische von Wirkstoffen zur Schädlingsbekämpfung vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften von diesen Gemischen bekannter Verbindungen sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht vollständig befriedigend und aus diesem Grund gibt es einen Bedarf für die Bereitstellung von weiteren Gemischen mit synergistischen Schädlingsbekämpfungseigenschaften, insbesondere zum Bekämpfen von Insekten und Vertretern der Gattung Acarina. Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch Bereitstellen der vorliegenden Zusammensetzung gelöst.

[0003] Die Erfindung betrifft folglich eine Zusammensetzung zum Bekämpfen von Insekten oder Vertretern der Gattung Acarina, die (1) eine Kombination von verschiedenen Mengen von (i) einer oder mehr als einer Verbindung der Formel



worin

A eine unsubstituierte oder in Abhängigkeit von der Möglichkeit der Substitution an dem Ringsystem ein- bis vierfach substituierte Pyridyl-, 1-Oxidopyridinio- oder Thiazolylgruppe darstellt, wobei die Substituenten von A aus der Gruppe, bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, Cyclopropyl, Halogencyclopropyl, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkenyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylthio, Allyloxy, Propargyloxy, Allylthio, Propargylthio, Halogenallyloxy, Halogenallythio, Cyano und Nitro, ausgewählt sind;

R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl darstellt und X N-NO<sub>2</sub> oder N-CN darstellt,

in freier Form oder in Salzform oder, falls geeignet, einem Tautomer davon in freier Form oder in Salzform und (ii) einer oder mehr als einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen

(I) Azamethiphos,  
 (III) Cypermethrin,  
 Cypermethrin high-cis,  
 (V) Diafenthion,  
 (VII) Dichlorvos,  
 (IX) Dicyclanil,  
 (XI) Fluazuron,  
 (XIII) Jodfenphos,  
 (XV) Lufenuron,  
 (XVII) Methidathion,  
 (XIX) Phosphamidon,  
 (XXI) Pymetrozine,  
 (XXIII) Methoprene,  
 (XXV) Chinalphos,  
 (XXVII) Thiocyclam und

(II) Chlorfenvinphos,  
 (IV) Cyromazine,  
 (VI) Diazinon,  
 (VIII) Dicrotophos,  
 (X) Fenoxycarb,  
 (XII) Isazofos,  
 (XIV) Kinoprene,  
 (XVI) Methacrifos,  
 (XVIII) Monocrotophos,  
 (XX) Profenofos,  
 (XXII) Bromopropylate,  
 (XXIV) Disulfoton,  
 (XXVI) Tau-fluvalinate,  
 (XXVIII) Thiometon

und (2) mindestens ein Hilfsmittel umfasst.

[0004] Die Verbindungen der Formel (A) werden in EP-A-580553 beschrieben.

(I) S-6-Chlor-2,3-dihydro-2-oxo-1,3-oxazol[4,5-b]-pyridin-3-ylmethyl-O,O-dimethyl-phosphorthioat (Azamethiphos) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 44 bekannt;

(II) 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl-diethyl-phosphat (Chlorfenvinphos) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 174 bekannt;

(III) (RS)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl-(1RS)-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-1,1-dimethylcyclo-propanocarboxylat (Cypermethrin, Cypermethrin high-cis) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British

Crop Protection Council, London, Seite 208 bekannt;

(IV) N-Cyclopropyl-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (Cyromazin) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 217 bekannt;

(V) 1-tert-Butyl-3-(2,6-diisopropyl-4-phenoxyphenyl)thioharnstoff (Diafenthiuron) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 294 bekannt;

(VI) O,O-Diethyl-O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl-phosphorthioat (Diazinon) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 243 bekannt;

(VII) 2,2-Dichlorvinyl-dimethyl-phosphat (Dichlorvos) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 259 bekannt; (VIII) (E)-2-Dimethylcarbamoyl-1-methylvinyl-dimethyl-phosphat (Dicrotophos) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 322 bekannt;

(IX) 5-Cyano-2-cyclopropylamin-4,6-diaminopyrimidin (Dicyclanil) ist aus EP-A-244360 bekannt;

(X) 2-(4-Phenoxyphenoxy)ethylcarbaminsäureethylester (Fenoxycarb) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 375 bekannt;

(XI) 1-[4-Chlor-3-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenyl]-3-(2,6-difluorbenzoyl)-harnstoff (Fluazuron) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 475 bekannt;

(XII) O-5-Chlor-1-isopropyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl-O,O-diethylphosphorthioat (Isazofos) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 502 bekannt;

(XIII) O-2,5-Dichlor-4-iodphenyl-O,O-dimethylphosphorthioat (Jodfenphos) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 1102 bekannt;

(XIV) Prop-2-ynyl-(±)-(E,E)-3,7,11-trimethyldodeca-2,4-dienoat (Kinoprene) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 1102 bekannt;

(XV) (R,S)-1-[2,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)phenyl]-3-(2,6-difluorbenzoyl)-harnstoff (Lufenuron) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 628 bekannt;

(XVI) (E)-3-(Dimethoxyphosphinthioxyloxy)-2-methylacrylsäuremethylester (Methacrifos) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 562 bekannt;

(XVII) S-2,3-Dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl-O,O-dimethylphosphordithioat (Methidathion) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 567 bekannt;

(XVIII) Dimethyl-(E)-1-methyl-2-(methylcarbamoyl)vinylphosphorsäuredimethylester (Monocrotophos) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 597 bekannt;

(XIX) 2-Chlor-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl-dimethylphosphat (Phosphamidon) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 679 bekannt;

(XX) O-4-Brom-2-chlorphenyl-O-ethyl-S-propyl-phosphorthioat (Profenofos) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 705 bekannt;

(XXI) 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin (Pymetrozine) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 868 bekannt;

(XXII) 4,4'-Dibrombenzilsäureisopropylester (Bromopropylate) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 99 bekannt;

(XXIII) (E,E)-(R,S)-11-Methoxy-3,7,11-trimethyldodeca-2,4-diensäureisopropylester (Methoprene) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 680 bekannt;

(XXIV) O,O-Diethyl-S-2-ethylthioethyl-phosphordithioat (Disulfoton) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 372 bekannt;

(XXV) O,O-Diethyl-O-chinoxalin-2-yl-phosphorthioat (Quinalphos) ist aus The Pesticide Manual, 10. Ausgabe (1994), The British Crop Protection Council, London, Seite 890 bekannt; und

(XXVI) (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-N-(2-chlor $\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyl)-D-valinat (Tauflualinate) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 428 bekannt;

(XXVII) N,N-Dimethyl-1,2,3-trithian-5-yl-amin (Thiocyclam) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 816 bekannt; und

(XXVIII) S-2-Ethylthioethyl-O,O-dimethyl-phosphordithioat (Thiometon) ist aus The Pesticide Manual, 9. Ausgabe (1991), The British Crop Protection Council, London, Seite 819 bekannt.

[0005] Die Verbindungen der Formel (A) können in einigen Fällen in Form von Tautomeren vorliegen. Wenn beispielsweise R Wasserstoff darstellt, können entsprechende Verbindungen der Formel (A), d.h. jene mit einer 3-H-4-Imino-perhydro-1,3,5-oxadiazin-Teilstruktur im Gleichgewicht mit den entsprechenden Tautomere,

die eine 4-Rmino-1,2,5,6-tetrahydro-1,3,5-oxadiazin-Teilstruktur enthalten, vorliegen. Verbindungen der vorstehenden und nachstehenden Formel (A) sind, falls zutreffend, folglich auch in der Bedeutung entsprechender Tautomeren zu verstehen, selbst wenn die letzteren nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

[0006] Verbindungen der Formel (A), die mindestens ein basisches Zentrum enthalten, können beispielsweise Säureadditionssalze bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, beispielsweise Perchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, eine Phosphorsäure oder eine Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkancarbonsäuren, die unsubstituiert oder beispielsweise mit Halogen substituiert sind, beispielsweise Essigsäure, wie die Carbonsäuren, die gesättigt oder ungesättigt sind, beispielsweise Oxal-, Malon-, Bernstein-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure oder wie Benzoesäure oder mit organischen Sulfonsäuren, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkan- oder Arylsulfonsäuren, die unsubstituiert oder substituiert sind, beispielsweise mit Halogen, beispielsweise Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Verbindungen der Formel (A) mit mindestens einer sauren Gruppe können weiterhin mit Basen Salze bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, beispielsweise Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethylpropylamin oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, beispielsweise Mono-, Di- oder Triethanolamin. Falls zutreffend, können außerdem entsprechende innere Salze gebildet werden. Agrochemisch vorteilhafte Salze sind im Zusammenhang mit der Erfindung bevorzugt. Im Ergebnis der engen Beziehung zwischen den Verbindungen der Formel (A) in der freien Form und in Form ihrer Salze sind die freien Verbindungen der Formel (A) und deren vorstehend und nachstehend genannte Salze, falls zutreffend, auch passend und sachdienlich in der Bedeutung entsprechender Salze und freier Verbindungen der Formel (A) aufzufassen. Das Gleiche gilt entsprechend für Tautomere der Verbindungen der Formel (A) und Salze davon. In jedem Fall ist die freie Form im Allgemeinen bevorzugt.

[0007] Zusammensetzungen, die die Verbindung der Formel (A) in freier Form umfassen, sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0008] Die vorstehend und nachstehend verwendeten allgemeinen Begriffe haben, sofern nicht anders ausgewiesen, die nachstehend angegebenen Bedeutungen.

[0009] Halogen – als eine Gruppe an sich oder als ein Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkoxy, Halogenacyclopropyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenallyloxy und Halogenallylthio – ist Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, ganz besonders Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

[0010] Sofern nicht anders ausgewiesen, enthalten Kohlenstoff enthaltenden Gruppen und Verbindungen in jedem Fall 1 bis zu und einschließlich 6, vorzugsweise 1 bis zu und einschließlich 3, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome.

[0011] Cycloalkyl ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclopropyl.

[0012] Alkyl – als eine Gruppe an sich und als ein Strukturelement der anderen Gruppen und Verbindungen, wie Phenylalkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio – ist in jedem Fall unter angemessener Berücksichtigung der Anzahl an Kohlenstoffatomen, die von Fall zu Fall in der jeweiligen Gruppe oder Verbindung enthalten sind, entweder geradkettig, d.h. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl, oder verzweigt, beispielsweise Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

[0013] Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl und Halogenalkinyl sind geradkettig oder verzweigt und enthalten in jedem Fall zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Die Doppel- oder Dreifachbindungen von diesen Substituenten sind vorzugsweise von dem übrigen Teil der Verbindung der Formel (A) durch mindestens ein gesättigtes Kohlenstoffatom getrennt. Beispiele sind Allyl, Methallyl, But-2-enyl, But-3-enyl, Propargyl, But-2-ynyl und But-3-ynyl.

[0014] Halogensubstituierte, Kohlenstoff enthaltende Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkoxy, Halogenacyclopropyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenallyloxy und Halogenallylthio, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein und im Fall der Mehrfachhalogenierung können die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein. Beispiele für Halogenalkyl – als eine Gruppe an sich und als ein Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie jene von Halogenalkylthio und Halogenalkoxy – sind Methyl, das mit Fluor, Chlor und/oder Brom ein- bis dreifach substituiert ist, wie CHF<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub>; Ethyl, das mit Fluor, Chlor und/oder Brom ein- bis fünffach substituiert ist, wie CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CFCl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CHBr<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CHClF, CF<sub>2</sub>CHBrF oder CCIFCHClF; Propyl oder Isopropyl, das mit Fluor, Chlor und/oder Brom ein- bis siebenfach substituiert ist, wie CH<sub>2</sub>CHBrCH<sub>2</sub>Br, CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; und Butyl oder eines von seinen Isomeren, das mit Fluor, Chlor und/oder Brom ein- bis neunfach substituiert ist, wie CF(CF<sub>3</sub>)CHFCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Beispiele für Halogenalkenyl sind 2,2-Difluorethen-1-yl, 2,2-Dichlorethen-1-yl, 2-Chlorprop-1-en-3-yl, 2,3-Dichlorprop-1-en-3-yl und 2,3-Dibromprop-1-en-3-yl. Beispiele für Halogenalkenyl sind 2-Chlorprop-1-in-3-yl, 2,3-Dichlorprop-1-in-3-yl und 2,3-Dibromprop-1-in-3-yl. Beispiele für Halogenacyclopro-

pyl sind 2-Chlorcyclopropyl, 2,2-Difluorcyclopropyl und 2-Chlor-2-fluor-cyclopropyl. Beispiele für Halogenallyloxy sind 2-Chlorprop-1-en-3-yloxy, 2,3-Dichlorprop-1-en-3-yloxy und 2,3-Dibromprop-1-en-3-yloxy. Beispiele für Halogenallylthion sind 2-Chlorprop-1-en-3-ylthio, 2,3-Dichlorprop-1-en-3-ylthio und 2,3-Dibromprop-1-en-3-ylthio.

[0015] In Phenylalkyl wird eine Alkylgruppe, die an den Rest der Verbindung der Formel (A) gebunden ist, mit einer Phenylgruppe substituiert, wobei die Alkylgruppe vorzugsweise geradkettig ist und die Phenylgruppe vorzugsweise an die Alkylgruppe in einer Position höher als der  $\alpha$ -Position, insbesondere der  $\Omega$ -Position, gebunden ist; Beispiele sind Benzyl, 2-Phenylethyl und 4-Phenylbutyl.

[0016] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (A) sind jene, worin:

(1) R Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_8$ -Alkynyl, insbesondere H oder  $CH_3$ , darstellt;

(2) A mit Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl, ein- oder zweifach, insbesondere mit Halogen, ganz besonders mit Chlor, substituiert ist;

(3) A eine Pyrid-3-yl-, 1-Oxid-3-pyridinio- oder Thiazol-5-yl-Gruppe darstellt, insbesondere ist A eine Pyrid-3-yl-, 2-Halogenpyrid-5-yl-, 2,3-Dihalogenpyrid-5-yl-, 2- $C_1$ - $C_3$ -Alkylpyrid-5-yl-, 1-Oxid-3-pyridinio-, 2-Halogen-1-oxid-5-pyridinio-, 2,3-Dihalogen-1-oxid-5-pyridinio- oder 2-Halogen-thiazol-5-yl-Gruppe.

A ist insbesondere eine Pyrid-3-yl-, 2-Halogenpyrid-5-yl-, 2-Halogen-1-oxid-5-pyridinio- oder 2-Halogen-thiazol-5-yl-Gruppe, vorzugsweise ist A eine 2-Chlorpyrid-5-yl-, 2-Methylpyrid-5-yl-, 1-Oxid-3-pyridinio-, 2-Chlor-1-oxid-5-pyridinio-, 2,3-Dichlor-1-oxid-5-pyridinio- oder 2-Chlorthiazol-5-yl-Gruppe, A ist insbesondere eine Pyrid-3-yl-, 2-Chlorpyrid-5-yl-, 2-Chlor-1-oxid-5-pyridinio- oder 2-Chlorthiazol-5-yl-Gruppe, ganz besonders ist A eine 2-Chlorpyrid-5-yl- oder vorzugsweise 2-Chlorthiazol-5-yl-Gruppe;

(4) X N- $NO_2$  darstellt;

(5) A eine 2-Chlorthiazol-5-yl- oder 2-Chlorpyrid-5-yl-Gruppe darstellt, R  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellt und X N- $NO_2$  darstellt.

[0017] Verbindungen der Formel (A), die im Zusammenhang mit der Erfindung als bevorzugt genannt werden, sind:

- |       |   |
|-------|---|
| (A.1) | 5-(2-Chlorpyrid-5-ylmethyl)-3-methyl-4-nitroiminoperhydro-1,3,5-oxadiazin;            |
| (A.2) | 5-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-3-ethyl-4-nitroiminoperhydro-1,3,5-oxadiazin;           |
| (A.3) | 3-Methyl-4-nitroimino-5-(1-oxido-3-pyridiniomethyl)-perhydro-1,3,5-oxadiazin;         |
| (A.4) | 5-(2-Chlor-1-oxido-5-pyridiniomethyl)-3-methyl-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin; |
| (A.5) | 5-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin;         |
| (A.6) | 3-Methyl-5-(2-methylpyrid-5-ylmethyl)-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin;          |
| (A.7) | 3-(2-Chlorpyrid-5-ylmethyl)-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin und                 |
| (A.8) | 3-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin.                  |

[0018] Eine Zusammensetzung, die zusätzlich zu der Verbindung der Formel (A) nur einen anderen Pestizidwirkstoff (I) bis (XXVIII) umfasst, ist auch bevorzugt. Eine Zusammensetzung, die die Verbindung 5-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin als Wirkkomponente (A) umfasst, ist gleichfalls bevorzugt. Zusammensetzungen, die zusätzlich zu einer Verbindung der Formel (A) Azamethifos, Cypermethrin oder Cypermethrin high-cis, Finoxycarb, Diufenolan, Profenofos oder Pymetrozin umfassen, sind außerdem bevorzugt.

[0019] Die Wirkstoffkombination gemäß der Erfindung umfasst vorzugsweise den Wirkstoff der Formel (A) und einen der Wirkstoffe (I) bis (XXVIII) in einem Mischverhältnis von 100 : 1 bis 1 : 6000, insbesondere 1 : 50 bis 50 : 1, insbesondere in einem Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1, insbesondere 10 : 1 und 1 : 10, ganz besonders zwischen 5 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt zwischen 2 : 1 und 1 : 2, und auch vorzugsweise zwischen 4 : 1 und 2 : 1, insbesondere in dem Verhältnis 1 : 1 oder 5 : 1 oder 5 : 2 oder 5 : 3 oder 5 : 4 oder 4 : 1 oder 4 : 2 oder 4 : 3 oder 3 : 1 oder 3 : 2 oder 2 : 1 oder 1 : 5 oder 2 : 5 oder 3 : 5 oder 4 : 5 oder 1 : 4 oder 2 : 4 oder 3 : 4 oder 1 : 3 oder 2 : 3 oder 1 : 2 oder 1 : 600 oder 1 : 300 oder 1 : 150 oder 1 : 35 oder 2 : 35 oder 4 : 35 oder 1 : 75 oder 2 : 75 oder 4 : 75 oder 1 : 6000 oder 1 : 3000 oder 1 : 1500 oder 1 : 350 oder 2 : 350 oder 4 : 350 oder 1 : 750 oder 2 : 750 oder 4 : 750. Diese Verhältnisse sind als in der Bedeutung von Gewichts-

verhältnissen einerseits zu verstehen, jedoch auch als Molverhältnisse andererseits.

[0020] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Kombination des Wirkstoffs der Formel (A) oder von einem von seinen Salzen mit einem oder mehreren Wirkstoffen (I) bis (XXVIII) nicht nur eine zusätzliche Erhöhung des Wirkungsspektrums der zu bekämpfenden Schädlinge veranlasst, was im Prinzip zu erwarten ist, sondern auch einen synergistischen Effekt erreicht, welcher die Wirkgrenze von beiden Zubereitungen unter zwei Aspekten ausdehnt:

[0021] Einerseits werden die Applikationsraten der Verbindung der Formel (A) und der einzelnen Verbindungen (I) bis (XXVIII) bei gleich guter Wirkung gesenkt. Andererseits hat das kombinierte Gemisch auch dort noch einen hohen Schädlingsbekämpfungswirkungsgrad, wo die einzelnen Substanzen im Bereich von niedrigeren Applikationsraten vollständig inaktiv wären. Dies ermöglicht einerseits eine starke Erweiterung des Spektrums der Schädlinge, die bekämpft werden können und andererseits eine Erhöhung der Applikationszuverlässigkeit.

[0022] Zusätzlich zu der tatsächlichen synergistischen Wirkung hinsichtlich pestizider Wirkung haben jedoch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen außerdem auch weitere überraschende Vorteile, welche im breiteren Sinne gleichfalls als synergistisch beschrieben werden können: Somit ist es beispielsweise möglich, Schädlinge zu bekämpfen, die mit den einzelnen Verbindungen (A) oder (I) bis (XXVIII) nicht bekämpft oder nicht ausreichend wirksam bekämpft werden können und die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben eine bessere Toleranz auf Pflanzen, d.h. verminderte Phytotoxizität als die jeweiligen Verbindungen (A) und (I) bis (XXVIII). Die Insekten können außerdem in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien bekämpft werden, was mit den einzelnen Verbindungen (A) und (I) bis (XXVIII) nicht immer der Fall ist, da diese Verbindungen beispielsweise nur als Adultizide oder nur als Larvizide gegen sehr spezielle Larvenstadien verwendet werden können. Zusätzlich zeigen Kombinationen der Verbindung (A) mit bestimmten Verbindungen (I) bis (XXVIII) während des Vermahlens, Vermischens, der Lagerung und auch des Versprühens bzw. Spritzens günstigere Eigenschaften.

[0023] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bereits bei niedrigen Konzentrationsraten auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung beachtlich präventiv und/oder kurativ, wobei sie von Warmblütertieren, Fischen und Pflanzen toleriert werden und ein sehr günstiges Biozidspektrum aufweisen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind gegen alle oder einzelne Stufen der Entwicklung von normalempfindlichen und auch resistenten Tierschädlingen, wie Insekten und Vertretern der Gattung Acarina wirksam. Die Insektizide und/oder acarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann hier direkt manifestiert werden, d.h. in einer Zerstörung der Schädlinge, welche sofort oder nur nach einiger Zeit auftritt, beispielsweise während der Metamorphose oder indirekt, beispielsweise in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, wobei gute Wirkung entsprechend einer Zerstörungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% ist.

[0024] Die Tierschädlinge schließen beispielsweise ein:

aus der Gattung Lepidoptera *Acleris* spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crocidolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliopsis* spp., *Hellula* spp., *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis*, *Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phthorimaea operculella*, *Pieris rapae*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* und *Yponomeuta* spp.;

aus der Gattung Coleoptera, beispielsweise *Agrion* spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Melolontha* spp., *Oryzaephilus* spp., *Otiorynchus* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae*, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. und *Trogoderma* spp.;

aus der Gattung Orthoptera, beispielsweise *Blatta* spp., *Blattella* spp., *Grylotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Periplaneta* spp. und *Schistocerca* spp.;

aus der Gattung Isoptera, beispielsweise *Reticulitermes* spp.;

aus der Gattung Psocoptera, beispielsweise *Liposcelis* spp.;

aus der Gattung Anoplura, beispielsweise *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp. und *Phylloxera* spp.;

aus der Gattung Mallophaga, beispielsweise *Damalinea* spp. und *Trichodectes* spp.;

aus der Gattung Thysanoptera, beispielsweise *Frankliniella* spp., *Hercinothrips* spp., *Taeniothrips* spp., *Thrips palmi*, *Thrips tabaci* und *Scirtothrips aurantii*;

aus der Gattung Heteroptera, beispielsweise *Cimex* spp., *Distantiella theobroma*, *Dysdercus* spp., *Euchistus* spp., *Eurygaster* spp., *Leptocoris* spp., *Nezara* spp., *Piesma* spp., *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Sco-*

tinophara spp. und Triatoma spp.;

aus der Gattung Homoptera, beispielsweise Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Bemisia tabaci, Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum, Empoasca spp., Eriosoma lanigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Macrosiphus spp., Myzus spp., Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Paratortia spp., Pemphigus spp., Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Trialeurodes vaporariorum, Trioza erythrae und Unaspis citri;

aus der Gattung Hymenoptera, beispielsweise Acromyrmex, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Solenopsis spp. und Vespa spp.;

aus der Gattung Diptera, beispielsweise Aedes spp., Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chryso Ceratophyllus spp. und Xenopsylla cheopis;

aus der Gattung Thysanura, beispielsweise Lepisma saccharina und

aus der Gattung Acarina, beispielsweise Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlehtendali, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Calipitimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini, Eriophyes spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus pratensis, Omithodoros spp., Panonychus spp., Phyllocoptura oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp. und Tetranychus spp.

[0025] Unter Verwendung der Wirkstoffgemische gemäß der Erfindung können insbesondere Schädlinge des erwähnten Typs auf Pflanzen, insbesondere Nutzpflanzen und Zierpflanzen, in der Landwirtschaft, im Gartenbau und in der Forstwirtschaft oder auf Teilen, wie Frucht, Blüten, Blattwerk, Stängel, Knollen oder Wurzeln, von solchen Pflanzen bekämpft, d. h. gestoppt oder zerstört werden; in einigen Fällen werden Pflanzenteile, die später wachsen, noch vor diesen Schädlingen geschützt.

[0026] Das erfindungsgemäße pestizide Gemisch kann vorteilhafterweise angewendet werden zur Schädlingsbekämpfung in Getreide, wie Mais oder Sorghum; in Obst, beispielsweise Kern- oder Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, beispielsweise Erdbeeren, Himbeeren und Blaubeeren; in Hülsenfrüchten, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; in Ölkulturen, wie Ölsaaten, Raps, Senf, Mohn, Olive, Sonnenblume, Kokosnuss, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; in Gurkengewächsen, wie Kürbis, Gurken oder Melonen; in Faserpflanzen, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; in Zitrusfrüchten, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; in Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Karotten, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; in Lorbeerpflanzen, wie Avocado, Zimt oder Kampfer; in Tabak, Nüssen, Kaffee, Auberginen, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananenpflanze, Naturkautschukgewächsen oder Zierpflanzen, insbesondere Mais, Sorghum, Kern- und Steinobst, Hülsenfrüchten, Flachsenkürbis, Baumwolle, Zitrusfrüchten, Gemüse, Auberginen, Weinreben, Hopfen oder Zierpflanzen, insbesondere Mais, Sorghum, Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Bohnen, Erbsen, Soja, Oliven, Sonnenblumen, Kokosnuss, Kakao, Erdnüsse, Gurken, Kürbis, Zitrusfrüchte, Kohlrarten, Tomaten, Kartoffeln, Weinreben oder Baumwolle, besonders bevorzugt bei Weinreben, Zitrusfrüchten, Äpfeln, Birnen, Tomaten und Baumwolle.

[0027] Andere Verwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische sind Schutz von gelagerten Produkten und Beständen und von Material und auf dem Hygienesektor insbesondere Schutz von Haustieren und Zuchtviehbestand gegen Schädlinge des vorstehend erwähnten Typs.

[0028] In Abhängigkeit von den zu lösenden Aufgaben und den angegebenen Umständen sind die erfindungsgemäßen Pestizide emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt verspritzbare oder verdünnbare Lösungen, verspritzbare Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, Spritzpulver, Stäube, Granulate oder Einkapselungen in polymere Substanzen, die die Verbindung der Formel (A) oder eines von ihren Salzen und einen von den anderen Wirkstoffen (I) bis (XXVIII) der Erfindung umfassen.

[0029] Die Wirkstoffe werden in diesen Zusammensetzungen in reiner Form angewendet, wobei die festen Wirkstoffe, beispielsweise in einer speziellen Teilchengröße oder vorzugsweise mit – mindestens – einem der Hilfsmittel, die üblicherweise auf dem Formulierungsfachgebiet angewendet werden, wie Extender, beispielsweise Lösungsmittel oder feste Träger oder solche wie oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) angewendet werden.

[0030] Lösungsmittel sind beispielsweise: nicht-hydrierte oder teilweise hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Fraktionen C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub> von Alkylbenzolen, wie Xylolgemische, alkylierte Naphthaline oder Tetrahydronaphthalin, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine oder Cyclohexan, Alkohole, wie Ethanol, Propanol oder Butanol, Glykole und Ether, und Ester davon, wie Propylenglykol, Dipropylenglykolether, Ethylenglykol oder Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Ketone, wie Cyclohexanon, Isophoron oder Diacetonalkohol, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolid-2-on, Dimethylsulfoxid oder N,N-Dimethylformamid, Wasser, nicht-epoxidierte oder epoxidierte Pflanzenöle, wie nicht-epoxidierte oder epoxidierte Rapsamen, Rizinus, Kokosnuss oder Sojaöl und Siliconöle.

[0031] Feste Träger für beispielsweise Stäube oder dispergierbare Pulver, die in der Regel verwendet werden, sind natürliche Gesteinsmehle, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse Adsorptionsmittelpolymere können zugegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften zu verbessern. Granuläre, adsorptive Granulatträger sind poröse Arten, wie Bimsstein, verstoßener Ziegel, Sepiolit oder Bentonit und nicht-adsorptive Trägermaterialien sind Calcit oder Sand. Eine große Anzahl von granulierten Materialien von anorganischer oder organischer Beschaffenheit, insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenreste, können weiterhin verwendet werden.

[0032] Oberflächenaktive Verbindungen sind in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des zu formulierenden Wirkstoffs nichtionische, kationische und/oder anionische Tenside oder Tensidgemische mit guten emulgierenden, lösenden und/oder benässenden Eigenschaften. Die nachstehend angeführten Tenside werden hier nur als Beispiele angesehen; wobei viele andere Tenside, die üblicherweise auf dem Formulierungsfachgebiet verwendbar sind und gemäß der Erfindung geeignet sind, in der relevanten Literatur beschrieben sind.

[0033] Nichtionische Tenside sind insbesondere Polyglykoetherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen, die 3 bis 30 Glykoethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome in dem (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome in dem Alkylrest der Alkylphenole enthalten. In Wasser lösliche Addukte, die 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoethergruppen enthalten, von Polyethylenoxid auf Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette sind weiterhin geeignet. Die erwähnten Verbindungen umfassen gewöhnlich 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten pro Propylenglykoleinheit. Beispiele sind Nonylphenolpolyethoxyethanole, Rizinusölpolyglykoether, Polypropylen/Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol. Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan, wie Polyoxyethylensorbitantrioleat, sind weiterhin möglich.

[0034] Kationische Tenside sind insbesondere quaternäre Ammoniumsalze, die als Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und als weitere Substituenten nicht-halogenierte und halogenierte Niederalkyl-, Benzyl-, oder Hydroxyniederalkylreste enthalten. Die Salze liegen vorzugsweise in Form von Halogeniden, Methylsulfaten und Ethylsulfaten vor. Beispiele sind Stearyltrimethylammoniumchlorid und Benzyl-di(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid.

[0035] Geeignete anionische Tenside sind sowohl in Wasser lösliche Seifen als auch in Wasser lösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen. Geeignete Seifen sind die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und substituierten und unsubstituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>), wie die Natrium- oder Kaliumsalze von Öl- oder Stearinsäure oder von natürlich vorkommenden Fettgemischen, die beispielsweise aus Kokosnussöl oder Tallöl erhalten werden können; und weiterhin auch die Fettsäuremethyltaurinsalze. Jedoch werden häufiger synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate. Die Fettsulfonate und -sulfate liegen in der Regel in Form von Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder substituierten oder unsubstituierten Ammoniumsalzen vor und enthalten im Allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, Alkyl schließt auch die Alkyleinheit von Acylresten ein; Beispiele sind das Natrium- oder Calciumsalz von Ligninsulfonsäure, von Dodecylsulfonsäureester oder von einem Fettalkoholsulfatgemisch, das aus natürlich vorkommenden Fettsäuren hergestellt wird. Diese schließen auch die Salze von Schwefelsäureestern und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxidaddukten ein. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise zwei Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8 bis 22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind beispielsweise die Natrium-, Calcium- oder Triethanolammoniumsalze von Dodecylbenzolsulfonsäure, von Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder von einem Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsprodukt. Entsprechende Phosphate, wie die Salze des Phosphorsäureesters von einem p-Nonylphenol-(4-14)-ethylenoxidaddukt oder Phosphorlipide sind außerdem auch geeignet.

[0036] Die Zusammensetzungen umfassen in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95% eines Gemisches des Wirkstoffes der Formel (A) mit einem oder mehreren Wirkstoffen (I) bis (XXVIII) und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9% von – mindestens – einem festen oder flüssigen Hilfsstoff, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Zusammensetzungen Tenside (% ist in jedem Fall Gewichtsprozent) sein können. Während als kommerzielle Waren eher konzentrierte Zusammensetzungen bevorzugt sind, wird der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zusammensetzungen verwenden, die wesentlich niedrigere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Zusammensetzungen haben insbesondere die nachstehende Zusammensetzung (%-Gewichtsprozent):

#### Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoffgemisch:	1 bis 90%, vorzugsweise 5 bis 20%
Tensid:	1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%
Lösungsmittel:	5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

## Stäube:

Wirkstoffgemisch:	0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
Fester Träger:	99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

## Suspensionskonzentrate:

Wirkstoffgemisch:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
Tensid:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

## Spritzpulver:

Wirkstoffgemisch:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
Tensid:	0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
Fester Träger:	5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

## Granulate:

Wirkstoffgemisch:	0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
Fester Träger:	99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

[0037] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch andere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, beispielsweise nicht-epoxidiertes oder epoxidiertes Pflanzenöl (beispielsweise epoxidiertes Kokosnussöl, Rapssamenöl oder Sojaöl), Entschäumer, beispielsweise Siliconöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Klebrigmacher, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zum Erreichen spezieller Effekte, z. B. Bakterizide, Fungizide, Nematizide, Molluskizide oder Herbizide, umfassen.

[0038] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden in einer bekannten Weise in Abwesenheit der Hilfsstoffe beispielsweise durch Vermahlen, Sieben und/oder Verpressen eines festen Wirkstoffes und Wirkstoffgemischs beispielsweise zu einer bestimmten Teilchengröße und in Gegenwart von mindestens einem Hilfsstoff beispielsweise durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem Hilfsstoff oder den Hilfsstoffen hergestellt. Die Erfindung betrifft deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen.

[0039] Gemische einer Verbindung der Formel (A) mit einer oder mehreren der Verbindungen (I) bis (XXVIII) werden vorzugsweise mit üblicherweise auf dem Formulierungsfachgebiet verwendeten Hilfsstoffen angewendet und werden daher beispielsweise zu emulgierbaren Konzentraten, direkt verspritzbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäuben und Granulaten und auch in bekannter Weise zu Einkapselungen in beispielsweise Polymersubstanzen verarbeitet. Die Applikationsverfahren, wie Spritzen, Zerstäuben, Verstäuben, Benetzen, Streuen und Begießen, werden entsprechend der Beschaffenheit der Zusammensetzung, gemäß den zu erreichenden Zielen und den gegebenen Umständen ausgewählt.

[0040] Die Erfindung betrifft weiterhin Applikationsverfahren der Zusammensetzungen, d. h. die Verfahren zur Schädlingsbekämpfung des erwähnten Typs, wie Spritzen, Zerstäuben, Verstäuben, Verteilen, Beizen, Streuen oder Begießen, gemäß den zu erreichenden Zielen und den gegebenen Umständen ausgewählt und die Verwendung der Zusammensetzungen zum Bekämpfen von Schädlingen des erwähnten Typs. Typische Konzentrationsraten liegen hier zwischen 0,1 und 1000 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Applikationsrate kann innerhalb breiter Grenzen variieren und hängt von der Beschaffenheit des Bodens, der Beschaffenheit der Applikation (Blattapplikation, Saatbeize, Applikation in die Samenfurche), Kulturpflanze, dem zu bekämpfenden Schädling, den besonderen vorherrschenden klimatischen Umständen und anderen Faktoren, die durch die Applikationsbeschaffenheit, Applikationszeit und Zielkultur bestimmt werden, ab. Die Applikationsraten pro Hektar sind im Allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

[0041] Ein bevorzugtes Applikationsverfahren auf dem Gebiet des Kulturpflanzenschutzes ist die Applikation auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wo die Applikationshäufigkeit und die Applikationsrate gemäß dem Befallsrisiko des einzelnen Schädlings ausgewählt werden können, jedoch kann der Wirkstoff auch in die Pflanzen über das Wurzelsystem (systemische Wirkung) durch Imprägnieren des Orts der Pflanzen mit einer flüssigen Zusammensetzung oder Einführung der Wirkstoffe in fester Form in den Ort der Pflanzen, beispielsweise in den Boden, z. B. in Form von Granulaten (Bodenapplikation), gelangen. Auf Reiskulturfeldern können solche Granulate auf dem gefluteten Reisfeld abgemessen werden.

[0042] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch geeignet für den Schutz von Pflanzenver-

mehrungsmaterial, beispielsweise Saatgut, wie Frucht, Knollen oder Korn oder Pflanzensetzlinge, gegen tierische Schädlinge. Das Vermehrungsmaterial kann bevor es ausgebracht wird mit der Zusammensetzung behandelt werden, beispielsweise kann das Saatgut vor dem Aussäen mit Beize versehen werden. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch zu den Saatkörnern (Coating) entweder durch Imprägnieren der Körner in einer flüssigen Zusammensetzung oder Beschichten derselben mit einer festen Zusammensetzung appliziert werden. Die Zusammensetzung kann auch auf den Ort appliziert werden, wo das Vermehrungsmaterial ausgebracht wird, während des Auswurfs, beispielsweise in die Saarfurche, während des Säens. Die Erfindung betrifft weiterhin diese Behandlungsverfahren für Pflanzenvermehrungsmaterial und auf diese Weise behandeltes Pflanzenvermehrungsmaterial.

[0043] Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Sie begrenzen die Erfindung nicht.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent, Wirkstoffverhältnisse = Gewichtsverhältnisse)

<u>Beispiel F1: Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch [Verbindung (A):			
Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1: 3]	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Rizinusölpolyethylenglykoether (36 Mol EO)	5%		
Tributylphenolpolyethylenglykoether (30 Mol EO)		12%	4%
Cyclohexanon		15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

[0044] EO ist der Ethoxylierungsgrad von Rizinusöl oder Tributylphenol.

[0045] Emulsionen jeder gewünschten Konzentration können aus solchen Konzentraten durch Verdünnung mit Wasser hergestellt werden.

<u>Beispiel F2: Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch [Verbindung (A):				
Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1: 10]	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether		20%		
Polyethylenglykol Molekulargewicht 400 -		70%		
N-Methyl-2-pyrrolidon	20%			
Epoxidiertes Kokosnussöl			1%	5%
Benzin (Siedegrenze 160-190°C)			94%	

[0046] Die Lösungen sind zur Verwendung in Form von winzigen Tropfen geeignet.

<u>Beispiel F3: Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch [Verbindung (A):				
Verbindung (I) bis (XXVIII) = 2:1]	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%		79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%		13%	7%
Attapulgit		90%		18%

[0047] Die Wirkstoffe werden miteinander in Methylenchlorid gelöst, die Lösung wird auf den Träger versprüht und das Lösungsmittel wird dann im Vakuum abgedampft.

<u>Beispiel F4: Stäube</u>	a)	b)
Wirkstoffgemisch [Verbindung (A) :		
Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1:1]	2%	5%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%
Talkum	97%	
Kaolin		90%

[0048] Inniges Vermischen der Träger mit den Wirkstoffen ergibt gebrauchsfertige Stäube.

<u>Beispiel F5: Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch [Verbindung (A) :			
Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1:75]	25%	50%	75%
Natriumligninsulfonat	5%	5%	
Natriumlaurylsulfat	3%		5%
Natriumdiisobutyl-naphthalinsulfonat		6%	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether (7-8 Mol EO)		2 %	
Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
Kaolin	62%	27%	

[0049] Die Wirkstoffe werden mit den Zusätzen vermischt und sorgfältig in einer geeigneten Mühle vermahlen. Spritzpulver, die mit Wasser verdünnt werden können, um Suspensionen jeder gewünschten Konzentration zu ergeben, werden erhalten.

#### Beispiel F6: Emulsionskonzentrat

Wirkstoffgemisch [Verbindung (A) : Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1 : 350]	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether (4-5 Mol EO)	3%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	3%
Rizinusölpolyglykolether (36 Mol EO)	4%
Cyclohexanon	30%
Xylolgemisch	50%

[0050] Emulsionen jeder gewünschten Konzentration können durch Verdünnung mit Wasser aus diesem Konzentrat hergestellt werden.

#### Beispiel F7: Stäube

	a)	b)
Wirkstoffgemisch (2:3)	5%	8%
Talkum	95%	
Kaolin		92%

[0051] Gebrauchsfertige Stäube werden durch Vermischen der Wirkstoffe mit dem Träger und Vermahlen des Gemisches mit einer geeigneten Mühle erhalten.

## Beispiel F8: Extrudierte Granulate

Wirkstoffgemisch [Verbindung (A)]:

Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1:4]	10%
Natriumligninsulfonat	2%
Carboxymethylcellulose	1%
Kaolin	87%

[0052] Die Wirkstoffe werden mit den Zusätzen vermischt und das Gemisch wird vermahlen und mit Wasser befeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und dann in einem Luftstrom getrocknet.

## Beispiel F9: Beschichtete Granulate

Wirkstoffgemisch [Verbindung (A)]:

Verbindung (I) bis (XXVIII) = 1:300]	3%
Polyethylenglykol (Molekulargewicht 200)	3%
Kaolin	94%

[0053] Die fein vermahlene Wirkstoffe werden gleichförmig auf das Kaolin aufgetragen, welches mit Polyethylenglykol in einem Mischer befeuchtet wird. Auf diese Weise werden staubfreie Granulate erhalten.

## Beispiel F10: Suspensionskonzentrat

Wirkstoffgemisch (2 : 350)	40%
Ethylenglykol	10%
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol EO)	6 %
Natriumligninsulfonat	10%
Carboxymethylcellulose	1%
37%-ige wässrige Formaldehydlösung Silikonöl in Form einer	0,2
75% wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32%

[0054] Die fein vermahlene Wirkstoffe werden mit den Zusätzen innig vermischt. Ein Suspensionskonzentrat, aus dem Suspensionen von beliebiger gewünschter Konzentration durch Verdünnung mit Wasser hergestellt werden können, wird somit erhalten.

[0055] Es ist häufig praktischer, den Wirkstoff der Formel (A) und einen der Mischpartner (I) bis (XXVIII) einzeln zu formulieren und dann dieselben in dem Applikator in dem gewünschten Mischverhältnis als eine „Tankmischung“ in dem Wasser nur kurz vor der Applikation zusammenzubringen.

Biologische Beispiele (% = Gewichtsprozent, sofern nicht anders ausgewiesen)

[0056] Ein synergistischer Effekt liegt immer vor, wenn die Wirkung EA der Kombination eines Wirkstoffs der Formel (A) mit einem der Wirkstoffe (I) bis (XXVIII) größer als die Summe der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe ist:

$$EA_1 > X + Y \quad (B)$$

[0057] Jedoch kann die für eine gegebene Kombination von zwei Pestiziden zu erwartende Pestizidwirkung EA auch wie nachstehend berechnet werden (vgl. COLBY, S. R., „Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations“, Weeds 15, Seiten 20–22, 1967):

$$EA_2 = X + Y(100 - X)/100 \quad (C)$$

[0058] In dieser Gleichung:

X = Prozent Mortalität bei der Behandlung mit der Verbindung der Formel (A) mit einer Applikationsrate von p kg pro Hektar, verglichen mit der unbehandelten Kontrolle (= 0%) .

Y = Prozent Mortalität bei Behandlung mit der Verbindung (I) bis (XXVIII) mit einer Applikationsrate von q kg pro Hektar, verglichen mit der unbehandelten Kontrolle.

EA = Erwartete Pestizidwirkung (Prozent Mortalität, verglichen mit der unbehandelten Kontrolle) nach Behandlung mit der Verbindung der Formel (A) und einer Verbindung (I) bis (XXVIII) bei einer Applikationsrate von p + q kg Wirkstoff pro Hektar.

[0059] Wenn die tatsächlich beobachtete Wirkung größer als der erwartete Wert EA ist, liegt Synergismus vor.

#### Beispiel B1: Wirkung gegen Bemisia tabaci

[0060] Zwergbohnenpflanzen werden in Gazekäfigen angeordnet und mit erwachsenen Bemisia tabaci besiedelt. Nach dem die Eiablage stattgefunden hat, werden alle Erwachsenen entfernt. 10 Tage später werden die Pflanzen mit Nymphen von ihnen mit einer wässrigen Suspensionsspritzbrühe, umfassend 50 ppm Wirkstoffgemisch, besprüht. Nach weiteren 14 Tagen wird der Prozentsatz an ausgeschlüpften Eiern im Vergleich mit unbehandelten Kontrollchargen bewertet.

[0061] Bei diesem Test haben die Kombinationen des Wirkstoffs der Formel (A) mit einem der Wirkstoffe (I) bis (XXVIII) einen synergistischen Effekt. Insbesondere hat eine Suspensionsspritzbrühe, die 40 ppm der Verbindung (A.1) und 10 ppm der Verbindung (II) umfasst, eine Wirkung von über 80%.

#### Beispiel B2: Wirkung gegen Spodoptera littoralis-Raupen

[0062] Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, die 360 ppm des Wirkstoffgemisches umfasst, besprüht. Nachdem die Sprühbeschichtung angetrocknet ist, werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von Spodoptera littoralis besiedelt und in einem Kunststoffbehälter angeordnet. Die Bewertung findet 3 Tage später statt. Der Prozentsatz Verminderung an der Population und der Prozentsatz Verminderung der Fraßschädigung (% Wirkung) werden aus dem Vergleich der Anzahl von toten Raupen und der Fraßschädigung auf behandelten Pflanzen mit jenen auf den unbehandelten Pflanzen bestimmt.

[0063] Bei diesem Test haben die Kombinationen eines Wirkstoffs der Formel (A) mit einem von den Wirkstoffen (I) bis (XXVIII) einen synergistischen Effekt. Insbesondere haben eine Suspensionsspritzbrühe, die 200 ppm Verbindung (A.2) und 160 ppm der Verbindung (II) umfasst, und eine Suspensionsspritzbrühe, die 180 ppm der Verbindung (A.3) und 180 ppm der Verbindung (XIV) umfasst, eine gute Wirkung.

#### Beispiel B3: Ovizide Wirkung auf Lobesia botrana

[0064] Lobesia botrana-Eier, abgelegt auf Filterpapier, werden für einen kurzen Zeitraum in eine wässrige Aceton-Testlösung, umfassend 400 ppm des zu testenden Wirkstoffgemisches, getaucht. Nachdem die Testlösung getrocknet ist, werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der Prozentsatz der geschlüpften Eier im Vergleich mit unbehandelten Kontrollchargen verglichen (% Verminderung der Schlüpfens).

[0065] Bei diesem Test haben Kombinationen des Wirkstoffes der Formel (A) mit einem der Wirkstoffe (I) bis (XXVIII) einen synergistischen Effekt. Insbesondere hat eine Suspensionsspritzbrühe, die 300 ppm der Verbindung (A.5) und 100 ppm der Verbindung (III) und eine Suspensionsspritzbrühe, die 200 ppm der Verbindung (A.5) und 200 ppm der Verbindung (XV) umfasst, eine Wirkung von über 80%.

#### Beispiel B4: Ovizide Wirkung auf Heliothis virescens

[0066] Heliothis virescens-Eier, abgelegt auf Filterpapier, werden für einen kurzen Zeitraum in eine wässrige Aceton-Testlösung, umfassend 400 ppm zu behandelndes Wirkstoffgemisch, getaucht. Nachdem die Testlösung getrocknet ist, werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der Prozentsatz an geschlüpften Eiern im Vergleich mit unbehandelten Kontrollchargen bewertet (% Verminderung beim Schlüpfen).

[0067] Bei diesem Test haben Kombinationen eines Wirkstoffs der Formel (A) mit einem der Wirkstoffe (I) bis (XXVIII) einen synergistischen Effekt. Insbesondere hat eine Suspensionsspritzbrühe, die 300 ppm der Verbindung (A.5) und 100 ppm der Verbindung (V) umfasst, eine Wirkung von über 80%.

#### Beispiel B5: Wirkung gegen Plutella xylostella-Raupen

[0068] Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, die 440 ppm des Wirkstoffes umfasst, besprüht. Nachdem die Sprühbeschichtung angetrocknet ist, werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von Plutella xylostella besiedelt und in einem Kunststoffbehälter angeordnet. Die Bewer-

tung findet 3 Tage später statt. Der Prozentsatz Verminderung an der Population und der Prozentsatz Verminderung an Fraßschädigung (% Wirkung) werden aus dem Vergleich der Anzahl von toten Raupen und der Fraßschädigung auf den behandelten Pflanzen mit jenen auf den unbehandelten Pflanzen bestimmt.

[0069] Bei diesem Test haben Kombinationen eines Wirkstoffs der Formel (A) mit einem der Wirkstoffe (I) bis (XXVIII) einen synergistischen Effekt. Insbesondere hat eine Suspensionsspritzbrühe, die 400 ppm Verbindung (A.5) und 40 ppm der Verbindung (VII) umfasst, und eine Suspensionsspritzbrühe, die 220 ppm der Verbindung (A.7) und 220 ppm der Verbindung (IV) umfasst, eine Wirkung von über 80%.

#### B6: Wirkung gegen Myzus persicae

[0070] Paprikapflanzen (*Capsicum annuum* L.), 6 Wochen alt, werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, die die einzelnen Verbindungen und Gemische gemäß der nachstehenden Tabelle umfasst, besprüht. Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bis zur Bestimmung der Wirkung angeordnet.

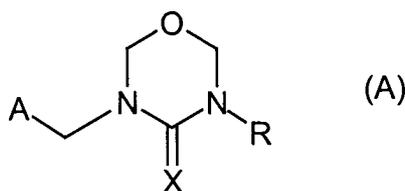
[0071] Die Wirkung gegen *Myzus persicae* wurde in Bioassay gemessen. 2–4 Stunden nach Applikation werden Blattkreise ausgestanzt mit der Oberseite nach unten auf Agarpetrischalen gelegt und einer *M. persicae*-Mischpopulation, bestehend aus 40–50 asynchronen Individuen, exponiert. Insgesamt 9 Blattkreise pro Konzentration werden verwendet. Die Petrischalen werden mit einem Baumwollfilter bedeckt, der mit einem Kunststoffdeckel verschlossen wird und in einer klimatisch gesteuerten Kammer für Pflanzen angeordnet. Einen Tag nach Befall werden die Blattkreise von Adulten, Häutungen und Nymphen befreit, sodass nur 25–40 Nymphengelege über Nacht pro Blattkreis verblieben. Vier Tage nach Befall wird die Mortalität durch Zählen von toten und lebenden Nymphen bestimmt. Die Tests werden 3-fach ausgeführt. Die in der Tabelle gezeigten Ergebnisse sind die Mittelwerte der Tests.

Tabelle: Synergistische Wirkung von Pestizidgemischen: *M. persicae*

Verbindung/ Gemisch	Konzentra- tion ppm	Wirkung %	EA <sub>1</sub> % be- rechnete Formel (B)	EA <sub>2</sub> % be- rechnete Formel (C)
A.5	0,1	5,9		
A.5	0,2	35,0		
Profenofos	35	12,3		
Cypermethrin high-cis	600	8,2		
Pymetrozin	0,3	38,4		
A.5/ Profenofos	0,1/35	31,4	18,2	17,5
A.5/ Cypermethrin high-cis	0,1/600	22,8	14,1	13,6
A.5/ Cypermethrin high-cis	0,2/600	65,6	43,2	40,3
A.5/ Pymetrozin	0,1/0,3	53,1	44,3	42,0

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung zum Bekämpfen von Insekten oder Vertretern der Gattung Acarina, die (1) eine Kombination von verschiedenen Mengen von (i) einer oder mehr als einer Verbindung der Formel



worin

A eine unsubstituierte oder in Abhängigkeit von der Möglichkeit der Substitution an dem Ringsystem ein- bis vierfach substituierte Pyridyl-, 1-Oxidopyridinio- oder Thiazolylgruppe darstellt, wobei die Substituenten von A aus der Gruppe, bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, Cyclopropyl, Halogencyclopropyl, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkinyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkenyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkinyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylthio, Allyloxy, Propargyloxy, Allylthio, Propargylthio, Halogenallyloxy, Halogenallylthio, Cyano und Nitro, ausgewählt sind; R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl darstellt und X N-NO<sub>2</sub> oder N-CN darstellt, in freier Form oder in Salzform oder, falls geeignet, einem Tautomer davon in freier Form oder in Salzform und (ii) einer oder mehr als einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen

(I) Azamethiphos,  
 (III) Cypermethrin,  
 Cypermethrin high-cis,  
 (V) Diafenthiuron,  
 (VII) Dichlorvos,  
 (IX) Dicyclanil,  
 (XI) Fluazuron,  
 (XIII) Jodfenphos,  
 (XV) Lufenuron,  
 (XVII) Methidathion,  
 (XIX) Phosphamidon,  
 (XXI) Pymetrozine,  
 (XXIII) Methoprene,  
 (XXV) Quinalphos,  
 (XXVII) Thiocyclam und

(II) Chlorfenvinphos,  
 (IV) Cyromazine,  
 (VI) Diazinon,  
 (VIII) Dicrotophos,  
 (X) Fenoxycarb,  
 (XII) Isazofos,  
 (XIV) Kinoprene,  
 (XVI) Methacrifos,  
 (XVIII) Monocrotophos,  
 (XX) Profenofos,  
 (XXII) Bromopropylate,  
 (XXIV) Disulfoton,  
 (XXVI) Tau-fluvalinate,.  
 (XXVIII) Thiometon

und (2) mindestens ein Hilfsmittel umfasst.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in der Verbindung der Formel (A) R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl darstellt.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 2, worin in der Verbindung der Formel (A) das cyclische Grundgerüst von A mit Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, ein- oder zweifach substituiert ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin in der Verbindung der Formel (A) X N-NO<sub>2</sub> darstellt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die als Verbindung der Formel (A) eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen

(A.1) 5-(2-Chlorpyrid-5-ylmethyl)-3-methyl-4-nitroiminoperhydro-1,3,5-oxadiazin;  
 (A.2) 5-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-3-ethyl-4-nitroiminoperhydro-1,3,5-oxadiazin;  
 (A.3) 3-Methyl-4-nitroimino-5-(1-oxido-3-pyridinimethyl)-perhydro-1,3,5-oxadiazin;  
 (A.4) 5-(2-Chlor-1-oxido-5-pyridinimethyl)-3-methyl-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin;  
 (A.5) 5-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-4-nitroiminoperhydro-1,3,5-oxadiazin;  
 (A.6) 3-Methyl-5-(2-methylpyrid-5-ylmethyl)-4-nitroiminoperhydro-1,3,5-oxadiazin;  
 (A.7) 3-(2-Chlorpyrid-5-ylmethyl)-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin und  
 (A.8) 3-(2-Chlorthiazol-5-ylmethyl)-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin, umfasst.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Verbindung der Formel (A) 5-(2-Chlorthiazol-5-yl-methyl)-3-methyl-4-nitroimino-perhydro-1,3,5-oxadiazin umfasst.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die nur eine der Verbindungen (I) bis (XXVIII) umfasst.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Azamethiphos umfasst.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Cypermethrin oder Cypermethrin high-cis umfasst.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Fenoxycarb umfasst.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Profenofos umfasst.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Pymetrozin umfasst.
13. Verfahren zum Bekämpfen von Schädlingen, das Applizieren einer Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, auf die Schädlinge oder deren Umgebung umfasst, wobei die Schädlinge Insekten oder Vertreter der Gattung Acarina sind.
14. Verfahren nach Anspruch 13 zum Schützen von Pflanzenvermehrungsgut vor dem Angriff von Schädlingen, das Behandeln des Pflanzenvermehrungsguts oder der Stelle, wo das Pflanzenvermehrungsgut ausgebracht wird, umfasst.
15. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, das inniges Vermischen der Wirkstoffe mit dem Hilfsmittel oder Hilfsmitteln umfasst.
16. Pflanzenvermehrungsgut, das durch das in Anspruch 14 definierte Verfahren behandelt wurde.
17. Verwendung einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definierten Zusammensetzung in einem wie in Anspruch 13 oder 14 definierten Verfahren.
18. Verwendung einer Verbindung der Formel (A) in freier Form oder in Salzform für die Herstellung einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definierten Zusammensetzung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen