DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 246 915 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) A 01 N 31/14
A 01 N 29/04
A 01 N 31/04
A 01 N 29/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

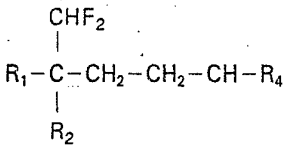
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 286 987 0	(22)	12.02.86	(44)	24.06.87
(31)	P3505370.4	(32)	14.02.85	(33)	DE

(71) siehe (73)
(72) Franke, Helga, Dr.; Franke, Heinrich, Dr.; Krüger, Hans-Rudolf, Dr.; Joppien, Hartmut, Dr., Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West)
(73) Schering AG, 1000 Berlin (West) 65, Müllerstraße 170/178, WB

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel mit aromatischen Alkanderivaten

(57) Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an neuen aromatischen Alkanderivaten. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen, mit denen Schadinsekten und Milben besser bekämpft werden können als mit bekannten Verbindungen. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen Schädlingsbekämpfungsmitteln aromatische Alkanderivate der allgemeinen Formel



(I)

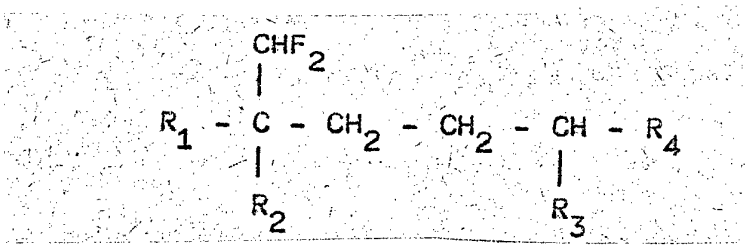
ngewandt, in der beispielsweise bedeuten: R_1 Aryl, durch C_1-C_4-Alkyl, Halogen-C_1-C_4-alkyl, Phenyl-C_1-C_4-alkyl, $_2-C_4$-Alkenyl, Halogen-C_2-C_4-alkenyl, Phenyl-C_2-C_4-alkenyl, C_2-C_4-Alkinyl, Halogen-C_2-C_4-alkinyl, henyl-C_2-C_4-alkinyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen-C_1-C_4-alkoxy, Phenyl-C_1-C_4-alkoxy, C_2-C_4-Alkenyloxy, lalogen-C_2-C_4-alkenyloxy, Phenyl-C_2-C_4-alkenyloxy, C_2-C_4-Alkinyloxy, Halogen-C_2-C_4-alkinyloxy, henyl-C_2-C_4-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Halogen, Cyan, Nitro, Aryloxy, lalogenaryloxy, C_1-C_4-Alkyl-aryloxy, oder Nitroaryloxy substituiertes Aryl, R_2 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl, R_3 Vasserstoff, Cyano oder Ethinyl, R_4 Phenyl, Pyridyl oder durch C_1-C_6-Alkyl, Halogen-C_1-C_6-alkyl, Phenyl-C_1-C_6-alkyl, urch O-, N- oder S-Atome unterbrochenes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_4-Alkenyl, Halogen-C_2-C_4-alkenyl, Phenyl-C_2-C_4-alkenyl, $_1-C_4$-Alkoxy, Halogen-C_1-C_4-alkoxy, Phenyl-C_1-C_4-alkoxy, C_2-C_4-Alkenyloxy, Halogen-C_2-C_4-alkenyloxy, henyl-C_2-C_4-alkenyloxy, C_2-C_4-Alkinyloxy, Halogen-C_2-C_4-alkinyloxy, Phenyl-C_2-C_4-alkinyloxy, Aryloxy, lalogenaryloxy, C_1-C_4-Alkylaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C_1-C_4-Alkylarylamino, Aryl-N-C_1-C_4-alkylamino, ryl-N-C_1-C_4-acyl-amino, Aroyl, Halogenaroyl, C_1-C_4-Alkylaroyl, Aryl, Halogenaryl, C_1-C_4-Alkylaryl oder durch Halogen in- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Pyridyl.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an aromatischen Alkanderivaten der allgemeinen Formel



(I),

in der

R_1 Aryl, durch C_1–C_4-Alkyl, Halogen-C_1–C_4-alkyl, Phenyl-C_1–C_4-alkyl, C_2–C_4-Alkenyl, Halogen-C_2–C_4-alkenyl, Phenyl-C_2–C_4-alkenyl, C_2–C_4-Alkinyl, Halogen-C_2–C_4-alkinyl, Phenyl-C_2–C_4-alkinyl, C_1–C_4-Alkoxy, Halogen-C_1–C_4-alkoxy, Phenyl-C_1–C_4-alkoxy, C_2–C_4-Alkenyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkenyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkenyloxy, C_2–C_4-Alkinyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkinyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Halogen, Cyan, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, C_1–C_4-Alkyl-aryloxy oder Nitroaryloxy substituiertes Aryl,

R_2 Wasserstoff oder C_1–C_4-alkyl,

R_3 Wasserstoff, Cyano oder Ethinyl,

R_4 Phenyl, Pyridyl oder durch C_1–C_6-Alkyl, Halogen-C_1–C_6-alkyl, Phenyl-C_1–C_6-alkyl, durch O-, N- oder S-Atome unterbrochenes C_1–C_6-Alkyl, C_2–C_4-Alkenyl, Halogen-C_2–C_4-alkenyl, Phenyl-C_2–C_4-alkenyl, C_1–C_4-Alkoxy, Halogen-C_1–C_4-alkoxy, Phenyl-C_1–C_4-alkoxy, C_2–C_4-Alkenyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkenyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkenyloxy, C_2–C_4-Alkinyloxy, Halogen–C_2–C_4-alkinyloxy, Phenyl–C_2–C_4-alkinyloxy, Aryloxy, Halogenaryloxy, C_1–C_4-Alkylaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C_1–C_4-Alkylarylamino, Aryl-N-C_1–C_4-alkyl-amino, Aryl-N-C_1–C_4-acyl-amino, Aroyl, Halogenaroyl, C_1–C_4-Alkylaroyl, Aryl, Halogenaryl, C_1–C_4-Alkylaryl oder durch Halogen ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Pyridyl

darstellen, in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.

2. Mittel gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie einen Gehalt an aromatischen Alkanderivaten der Formel I aufweisen, in der

R_1 Chlorphenyl, Bromphenyl, Fluorphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Difluormethoxyphenyl Fluorethoxyphenyl oder Trifluorethoxyphenyl

R_2 Methyl,

R_3 Wasserstoff und

R_4 Phenoxyphenyl, Fluorphenoxyphenyl oder Phenoxypyridyl

darstellen.

3. Mittel gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie einen Gehalt an 2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan aufweisen.

4. Verwendung von Verbindungen gemäß Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Insekten und Milben, eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an neuen aromatischen Alkanderivaten, Schädlingsbekämpfungsmittel enthaltend diese Verbindungen sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

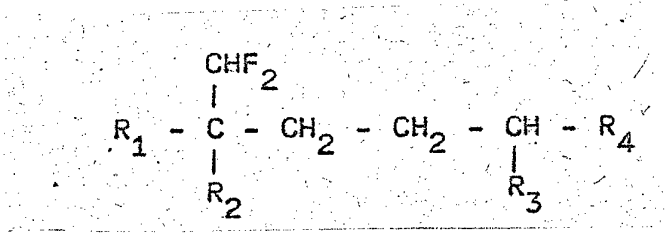
Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung sind bereits bekannt (DE-PS 1493646; DE-PS 1076662; CH-PS 226180).

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstellung von neuen Verbindungen, die Schadinsekten und Milben wesentlich besser bekämpfen als die für diesen Zweck bekannten Verbindungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.
Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



(I),

in der

R_1 Aryl, durch C_1–C_4-Alkyl, Halogen-C_1–C_4-alkyl, Phenyl-C_1–C_4-alkyl, C_2–C_4-Alkenyl, Halogen-C_2–C_4-alkenyl, Phenyl-C_2–C_4-alkenyl, C_2–C_4-Alkinyl, Halogen-C_2–C_4-alkinyl, Phenyl-C_2–C_4-alkinyl, C_1–C_4-Alkoxy, Halogen-C_1–C_4-alkoxy, Phenyl-C_1–C_4-alkoxy, C_2–C_4-Alkenyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkenyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkenyloxy, C_2–C_4-Alkinyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkinyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Halogen, Cyan, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, C_1–C_4-Alkyl-aryloxy oder Nitroaryloxy substituiertes Aryl,

R_2 Wasserstoff oder C_1–C_4-Alkyl,

R_3 Wasserstoff, Cyano oder Ethinyl,

R_4 Phenyl, Pyridyl oder durch C_1–C_6-Alkyl, Halogen-C_1–C_6-alkyl, Phenyl-C_1–C_6-alkyl, durch O-, N- oder S-Atome unterbrochenes C_1–C_6-Alkyl, C_2–Alkyl, C_2–C_4-Alkenyl, Halogen-C_2–C_4-alkenyl, Phenyl-C_2–C_4-alkenyl, C_1–C_4-Alkoxy, Halogen-C_1–C_4-alkoxy, Phenyl-C_1–C_4-alkoxy, C_2–C_4-Alkenyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkenyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkenyloxy, C_2–C_4-Alkinyloxy, Halogen-C_2–C_4-alkinyloxy, Phenyl-C_2–C_4-alkinyloxy, Aryloxy, Halogenaryloxy, C_1–C_4-Alkylaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C_1–C_4-Alkylarylamino, Aryl-N-C_1–C_4-alkyl-amino, Aryl-N-C_1–C_4-acyl-amino, Aroyl, Halogenaroyl, C_1–C_4-Alkylaroyl, Aryl, Halogenaryl, C_1–C_4-Alkylaryl oder durch Halogen ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Pyridyl bedeuten, bekannte wichtige Schadinsekten und Milben überraschenderweise wirksamer bekämpfen als bekannte Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung.

Der in der allgemeinen Formel I als R_1 bezeichnete Arylrest umfaßt auch die Reste 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Benzofuran-5-yl, Benzothiophen-5-yl, Benzofuran-6-yl, Benzothiophen-6-yl, Benzoxazol-5-yl, Benzoxazol-6-yl, Indan-5-yl, Indan-6-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, 1,3-Benzodioxan-6-yl, 1,3-Benzodioxan-7-yl und 1,3-Benzodioxol-5-yl.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich insbesondere diejenigen aus, bei denen in der allgemeinen Formel I

R_1 Chlorphenyl, Bromphenyl, Fluorphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Difluormethoxyphenyl, Fluorethoxyphenyl, Trifluorethoxyphenyl,

R_2 Methyl,

R_3 Wasserstoff und

R_4 Phenoxyphenyl, Fluorphenoxyphenyl oder Phenoxypyridyl darstellen.

Als hervorragend wirksam erwies sich insbesondere die erfindungsgemäße Verbindung 2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen treten als optische Isomere auf. Die einzelnen Isomeren und ihre Mischungen gehören auch zum Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann in Konzentrationen von 0,0005 bis 5,0%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1%, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen insektiziden Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutzmittel oder Schädlingsbekämpfungsmittel wie zum Beispiel Akarizide oder Fungizide je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Eine Förderung der Wirkungsintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, weiterhin Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Mineralölfraktionen.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel Tonsil, Silikagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zum Beispiel zu nennen: Calciumligninsulfonat, Polyethylen-alkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil der bzw. des Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 5 bis 95 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 95 bis 5 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 3000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können die Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.
Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A) 20 Gew.-% Wirkstoff
35 Gew.-% Bentonit
8 Gew.-% Calciumsalz der Ligninsulfonsäure
2 Gew.-% Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins
35 Gew.-% Kieselsäure

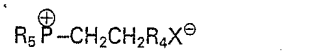
B) 45 Gew.-% Wirkstoff
5 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat
15 Gew.-% Cetylpolyglykolether mit 8 Mol Ethylenoxid
2 Gew.-% Spindelöl
10 Gew.-% Polyethylenglycol
23 Teile Wasser

C) 20 Gew.-% Wirkstoff
75 Gew.-% Isophoron
5 Gew.-% Kombinationsemulgator aus Calciumphenylsulfonat und Fettalkoholpolyglycolether

D) 80 Gew.-% Wirkstoff
15 Gew.-% Kaolin
5 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure

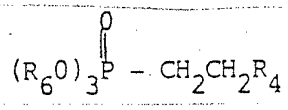
Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen lassen sich herstellen, indem man

a) Verbindungen der allgemeinen Formel



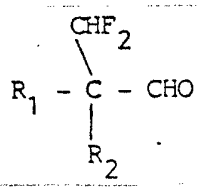
II

oder



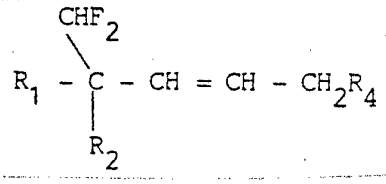
V

zunächst mit einer Base und darauf mit Verbindungen der allgemeinen Formel



III

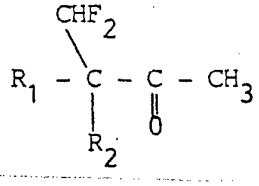
unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel



IV

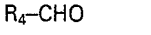
und diese zu den gewünschten Verfahrensprodukten reduziert oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel



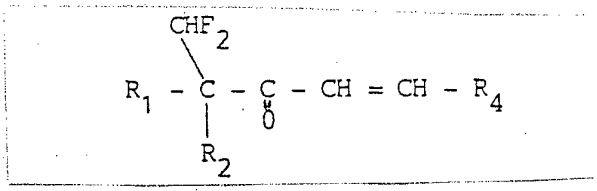
VI

mit Aldehyden der allgemeinen Formel



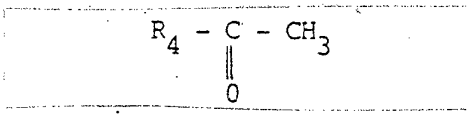
VII

zu α, β-ungesättigten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel



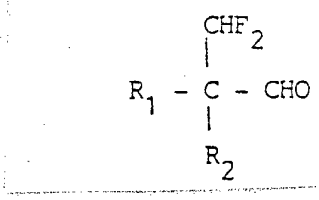
VIII

kondensiert und dann zu den gewünschten Verfahrensprodukten reduziert oder
c) Verbindungen der allgemeinen Formel



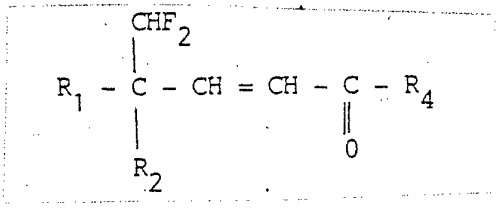
IX

mit Aldehyden der allgemeinen Formel



III

zu α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel



X

kondensiert und diese zu den gewünschten Verfahrensprodukten reduziert, worin R_1, R_2, R_3 und R_4 die oben genannte Bedeutung haben, R_5 eine Alkyl- oder Phenyl-Gruppe, R_6 eine Alkylgruppe und X ein Halogenatom darstellen.
Die Reaktionsvariante a) wird bei Temperaturen zwischen −78°C und 140°C, in der Regel bei Normaldruck und vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, so wie es im allgemeinen in Wittig-Reaktionen Verwendung findet, durchgeführt. Als inerte Lösungsmittel eignen sich unter anderem aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Hexan, Benzol, oder Toluol, und Ether, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran. Geeignet sind ferner Amide, wie Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, außerdem können Alkohole oder auch Dimethylsulfoxid verwendet werden.
Als für die Reaktionsvariante a) geeignete Basen können Metallalkoholate, wie zum Beispiel Natriumethanolat, Metallhydride, wie zum Beispiel Natriumhydrid, Metallamide, wie zum Beispiel Natriumamid und Organometallverbindungen, wie zum Beispiel Phenyllithium oder Butyllithium, eingesetzt werden.
Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen der Rest R_1 eine Alkoxy- oder Halogenalkoxyphenylgruppe usw. ist, können auch durch Umsetzen eines Hydroxyphenylderivats, das durch Hydrolyse eines anderen Alkoxyphenylderivats hergestellt werden kann, mit der entsprechenden halogenierten Verbindung erhalten werden.
Die als Ausgangsstoffe für die Reaktionsvariante a) zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel II oder V können leicht durch Umsetzung von $R_4CH_2CH_2X$, worin X für ein Halogenatom steht, mit $(R_5)_3P$ oder $(R_6O)_3P$ erhalten werden.
Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aldehyde der allgemeinen Formel III lassen sich zum Beispiel durch Reduktion der entsprechenden Nitrile darstellen. Die Reduktion erfolgt nach an sich bekannten Methoden mit Alkylaluminiumhydriden, wie zum Beispiel Diisobutylaluminiumhydrid. Die erforderlichen Nitrile lassen sich durch Alkylieren eines entsprechenden Arylacetonitrils mit $CHClF_2$ herstellen.
Die Verbindungen mit R_3 = Cyano werden zum Beispiel aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt, bei denen R_3 Wasserstoff darstellt, welche mit N-Bromsuccinimid bromiert werden und man das Brom anschließend gegen Cyanid austauscht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.
Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

BEISPIEL 1
2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan
2,0 g (4,69 mmol) 4-(4-Ethoxyphenyl)-5,5-difluor-1-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-4-methyl-2-penten werden in 30 ml Ethanol mit Wasserstoff unter Zusatz von 0,2 g Raney-Ni bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Nach Chromatographie mit Hexan/Toluol an Kieselgel verbleiben 1,8 g des gewünschten Produkts. Das sind 89,6 % der Theorie.

Brechungsindex n_D^{20}:1,5481
Analyse: Berechnet C 72,88 % H 6,35 % F 13,30 %
Gefunden C 72,93 % H 6,31 % F 13,31 %

Die erforderlichen Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte lassen sich wie folgt herstellen:

4-(4-Ethoxyphenyl)-5,5-difluor-1-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-4-methyl-2-penten

Zu 6,38 g (11,4 mmol) (2-(4-Fluor-3-phenoxyphenl)-ethyl)-triphenyl-phosphoniumbromid in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur unter N_2-Atmosphäre innerhalb von 5 Minuten 7,15 ml einer 1,6molaren Butyllithium-Lösung in n-Hexan zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird eine Lösung aus 2,58 g (11,3 mmol) 2-Difluormethyl-2-(4-ethoxyphenyl)-propionaldehyd in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Es wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt auf Eiswasser, extrahiert mit Ether, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Nach Chromatographie mit Hexan/Toluol an Kieselgel verbleiben 2,07 g 4-(4-Ethoxyphenyl)-5,5-difluor-1-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-4-methyl-2-penten, das sind 43 % der Theorie.
Brechungsindex: n_D^{20}:1,5549

2-Difluormethyl-2-(4-ethoxyphenyl)-propionaldehyd

Zu 7,5 g (33,3 mmol) 2-Difluormethyl-2-(4-ethoxyphenyl)-propionitril in 75 ml Toluol werden unter Eiskühlung und N_2-Atmosphäre 30,5 ml einer 1,2molaren Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Toluol getropft. Anschließend wird 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man hydrolysiert die Reaktionsmischung mit 10%iger Schwefelsäure, extrahiert mit Essigester, trocknet mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.
Es verbleiben 6,47 g des gewünschten Produktes als hellgelbes Öl, das sind 93,4 % der Theorie
DC: Hexan/Ether 1:1 RF: 0,57

BEISPIEL 1A

2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan

1,5 g (3,75 mmol) 1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpentan, 10 ml Dimethylformamid, 700 mg (4,5 mmol) Ethyljodid und 725 mg (5,25 mmol) K_2CO_3 werden mit einer katalytischen Menge Natriumjodid 8 Stunden auf 80 °C erwärmt.
Anschließend wurde in Wasser gegeben, mit Essigester extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Nach Chromatographie mit Hexan/Toluol an Kieselgel verbleiben 1,4 g des gewünschten Produktes, das sind 87,4 % der Theorie. Die physikalischen Daten sind mit denen des nach Beispiel 1 dargestellten Produktes identisch.
Das erforderliche Ausgangsprodukt läßt sich wie folgt herstellen.

1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpentan

27,22 g (65,68 mmol) 1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-2-methylpentan werden mit 75,92 g (657 mmol) Pyridinhydrochlorid 7 Stunden auf 180 °C erhitzt. Anschließend wird in Wasser aufgenommen, mit Essigester extrahiert und die organische Phase neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt.
Nach Chromatographie mit Toluol/Essigester an Kieselgel verbleiben 24,5 g des gewünschten Produktes, das sind 93,1 % der Theorie.
Brechungsindex n_D^{20}:1,5571
In analoger Weise werden die weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt.

Beispiel Nr.	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
2	2-(4-Chlorphenyl)-1,1-difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5689
3	1,1-Difluor-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5625
4	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-2-(4-methylphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5498
5	1,1-Difluor-2-methyl-2-(2-naphthyl)-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5899
6	2-(4-Butoxyphenyl)-1,1-difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5474
7	1,1-Difluor-2-methyl-2-(4-n-propoxyphenyl)-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5526
8	1,1-Difluor-2-(4-isopropoxyphenyl)-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5517
9	1,1-Difluor-2-methyl-2-(4-methylsulfonyl-oxyphenyl)-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5573
10	1,1-Difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-2-(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5230
11	1,1-Difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-2-[4-(2,2,2-trifluorethoxy)-phenyl]-pentan	n_D^{20} 1,5282

Beispiel Nr.	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
12	2-(4-Difluormethoxyphenyl)-1,1-difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5391
13	1,1-Difluor-2-[4-(2-fluorethoxy)-phenyl]--2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5541
14	2-(4-Allyloxyphenyl)-1,1-difluor-2--methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5612
15	1,1-Difluor-2-methyl-5-(3-phenoxy-phenyl)-2-(4-propargyloxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5643
16	2-(4-tert.-Butylphenyl)-1,1-difluor--2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5502
17	2-(4-Chlorphenyl)-1,1-difluor-5--(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-pentan	
18	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxy-phenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-pentan	n_D^{20} 1,5530
19	2-(4-Butoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan	n_D^{20} 1,5414
20	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)--2-methyl-2-(4-n-propoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5453
21	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)--2-(4-isopropoxyphenyl)-2-methylpentan	n_D^{20} 1,5442
22	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-2-(4-methylsulfonylphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5501
23	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-2-(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5172
24	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxy-phenyl)-2-methyl-2-[4-(2,2,2-trifluor-ethoxy)-phenyl]-pentan	n_D^{20} 1,5240
25	2-(4-Difluormethoxyphenyl)-1,1-difluor--5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-pentan	n_D^{20} 1,5323
26	1,1-Difluor-2-[4-(2-fluorethoxy)-phenyl]--5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-pentan	n_D^{20} 1,5469
27	2-(4-Allyloxyphenyl)-1,1-difluor-5--(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-pentan	n_D^{20} 1,5540
28	1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)--2-methyl-2-(4-propargyloxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5565
29	2-(4-tert.-Butylphenyl)-1,1-difluor-5--(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan	
30	2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-2-methyl--5-(6-phenoxy-2-pyridyl)-pentan	
31	2-(4-Chlorphenyl)-1,1-difluor-2-methyl-5-(6-phenoxy-2-pyridyl)-pentan	
32	2-(4-Bromphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan	
33	1,1-Difluor-2-(4-fluorphenyl)-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan	n_D^{20} 1,5638
34	2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	n_D^{20} 1,5570
35	2-[4-(2,2-Dichlorvinyloxy)-phenyl]-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxy-phenyl)-2-methylpentan	n_D^{20} 1,5638

Die Verbindungen sind farb- und geruchlose Öle, die in praktisch allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser dagegen sehr schwer löslich sind.
Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen, die in Form ihrer Zubereitungen erfolgte.

BEISPIEL 36
Abtötende Wirkung auf Larven (L3) des Mexikanischen Bohnenkäfers (Epilachna varivestis)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden als wäßrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1 % eingesetzt. In diese Wirkstoffzubereitung wurden Buschbohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris) im Primärblattstadium getaucht. Pro Versuchsglied wurden zwei Pflanzenstengel mit insgesamt 4 Primärblättern in mit Wasser gefüllte Glasvasen eingestellt und in Glaszylindern eingekäfigt. Danach wurden je 5 Larven des Mexikanischen Bohnenkäfers (Epilachna varivestis) im 3. Larvenstadium in die Glaszylinder eingezählt und für 3 Tage darin gehalten.
Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die Sterblichkeit der Larven nach drei Tagen.
Es zeigte sich, daß die Verbindungen gemäß den Beispielen 1–16, 18–28 und 33–35 bei der verwendeten Wirkstoffkonzentration eine 100%ige Mortalität bewirkten.

BEISPIEL 37
Abtötende Wirkung auf Junglarven der Kohlschabe (Plutella xylostella)
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die Vergleichssubstanzen wurden als wäßrige Emulsion mit der Wirkstoffkonzentration 0,0025 % eingesetzt.
Mit diesen Wirkstoffzubereitungen wurden Blumenkohlblättchen in Polystyrol-Petrischalen dosiert (4 mg Spritzbrühe/cm^2) gespritzt. Nach dem Antrocknen der Spritzbeläge wurden in jede Petrischale 10 Jungraupen der Kohlschabe (Plutella xylostella) eingezählt und für 2 Tage in den geschlossenen Petrischalen dem behandelten Futter exponiert.
Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die Sterblichkeit der Raupen in % nach 2 Tagen. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung in %
2-(4-Chlorphenyl)-1,1-difluor-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	0,0025	100
2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan	0,0025	100
1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-2-(4-n-propoxyphenyl)-pentan	0,0025	60
1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl-2-(4-isopropoxyphenyl)-2-methylpentan	0,0025	85
VERGLEICHSMITTEL (gemäß DE-PS 149 36 46) 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamat	0,0025	20
VERGLEICHSMITTEL (gemäß DE-PS 107 66 62) 0,0-Dimethyl-S-methylcarbamoylmethyl-phosphorodioat	0,0025	0
VERGLEICHSMITTEL (gemäß CH-PS 226 180) 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-methoxyphenyl)-ethan	0,0025	0

BEISPIEL 38
Abtötende Wirkung auf Larven (L2) des Ägyptischen Baumwollwurms (Spodoptera littoralis)
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die Vergleichssubstanzen wurden als wäßrige Emulsionen mit der Wirkungskonzentration 0,016 % eingesetzt. Mit diesen Wirkstoffzubereitungen wurden je ein Fiederblattpaar der Puffbohne (Vicia faba) sowie 10 Larven (L2) des Ägyptischen Baumwollwurms (Spodoptera littoralis) pro Versuchsglied mit 4 mg Spritzbrühe/cm^2 in Polystyrol-Petrischalen dosiert gespritzt. Die geschlossenen Petrischalen wurden dann im Labor unter Langtagbedingungen für 2 Tage aufgestellt.
Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die Mortalität der Larven in % nach 2 Tagen.
Die nachstehende Tabelle faßt die Ergebnisse zusammen.

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkung in %
1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-2-(4-methylphenyl)-pentan	0,016	100
1,1-Difluor-2-(4-isopropoxyphenyl)-2-methyl-5-(3-phenoxyphenyl)-pentan	0,016	100
2-(4-Ethoxyphenyl)-1,1-difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methylpentan	0,016	100
1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-methyl-2-(4-n-propoxyphenyl)-pentan	0,016	90
1,1-Difluor-5-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-2-(4-isopropoxyphenyl)-2-methylpentan	0,016	100
VERGLEICHSMITTEL (gemäß DE-PS 149 36 46) 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamat	0,016	0
VERGLEICHSMITTEL (gemäß DE-PS 107 66 62) 0,0-Dimethyl-S-methylcarbamoylmethyl-phosphorodithioat	0,016	0
VERGLEICHSMITTEL (gemäß CH-PS 226 180) 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-methoxyphenyl)-ethan	0,016	0

BEISPIEL 39
Abtötende Wirkung auf bewegliche Stadien und Eier der Grünen Bohnenspinnmilbe (Tetranychus urticae)

Eine Auswahl der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden als wäßrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1 % eingesetzt. Mit diesen Wirkstoffzubereitungen wurden getopfte und künstlich mit Spinnmilben (Tetranychus urticae) besetzte Buschbohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris) im Primärblattstadium tropfnaß gespritzt und für 7 Tage im Labor aufgestellt. Danach wurde die Mortalität der beweglichen Stadien einerseits und der Eier andererseits mit Hilfe einer vergrößernden Lupe in % geschätzt.
Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Verbindung gemäß Beispiel	Wirkstoffkonz. in %	Wirkung in % auf bewegliche Stadien/Eier von Tetranychus urticae	
2	0,1	100	20
1	0,1	100	20
7	0,1	100	0
8	0,1	100	0
10	0,1	100	50
11	0,1	100	20
12	0,1	100	0
19	0,1	100	0
20	0,1	100	100
27	0,1	100	80
28	0,1	100	0
22	0,1	100	0
26	0,1	100	50
24	0,1	100	100
25	0,1	100	70
23	0,1	100	100
33	0,1	100	100

BEISPIEL 40

Insektizide bzw. akarizide Wirkung gegen Boophilus microplus (1), Lucilia sericata (2), Musca domestica (3) und Blattella germanica (4)

(1) Filterpapier (9 cm ∅) wird mit 1 ml eines aliquoten Teiles einer Lösung der Testsubstanz in Aceton bei verschiedenen Konzentrationen getränkt. Nach Trocknung werden die Filterpapiere zu Umschlägen gefaltet, in welche Zecken-Larven (Boophilus microplus) eingebracht und für 48 Stunden bei 25 °C und 80 % Raumfeuchte gehalten werden. Anschließend wird die prozentuale Mortalität der Larven festgestellt und mit den Kontrollversuchen verglichen.
Die Kontrollversuche ergaben eine Mortalität von < 5 %, währenddessen die Verbindungen gemäß den Beispielen 1, 3, 6–8, 10–12, 14, 18–23, 25, 27, 28 und 34 eine 90%ige Mortalität bei einer Konzentration von 100 ppm oder weniger ergaben.

(2) 1 ml eines aliquoten Teiles einer Lösung der Testsubstanz in Aceton bei verschiedenen Konzentrationen wird auf Baumwoll-Dentalrollen (1 cm × 2 cm) aufgebracht, die sich in Glasröhrchen (2 cm ∅ und 5 cm Länge) befinden. Nach Trocknung wird das so behandelte Material mit 1 ml einer Nährlösung getränkt, die von Junglarven der Schafschmeißfliege (Lucilia sericata) durchsetzt ist. Dann werden die Glasröhrchen mit einem Baumwollstopfen verschlossen und für 24 Stunden bei 25 °C gehalten.

Die Auswertung der Versuche ergab, daß bei den Kontrollversuchen die Mortalität < 5 % war, währenddessen die Verbindungen gemäß den Beispielen 1, 3–5, 10, 14–16, 18–25, 27, 28 und 34 eine LC_{90} bei 100 ppm oder weniger aufwiesen.

(3) Aliquote Teile einer Lösung der Testsubstanz in Aceton in verschiedenen Kozentrationen werden auf Filterpapier (9 cm ∅) in Petrischalen (9 cm ∅) mit Uhrglasabdeckung aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels werden die so behandelten Oberflächen zusammen mit den Kontrollversuchen, die mit Aceton allein behandelt wurden, ausgewachsenen Hausfliegen (Musca domestica) exponiert und für 24 Stunden bei 22 °C gehalten. Die prozentuale Mortalität wird anschließend durch Auszählen bestimmt.
Bei den Kontrollversuchen war die Mortalität < 5 %, währenddessen die Verbindungen gemäß den Beispielen 1, 16, 20, 21, 23, 25 und 34 eine LD_{90} bei 100 mg/m² oder weniger aufwiesen.

(4) Aliquote Teile einer Lösung der Testsubstanz in Aceton in verschiedenen Konzentrationen werden auf Glasplatten (10 × 10 cm) aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels werden die so behandelten Oberflächen zusammen mit Kontrollversuchen, die mit Aceton allein behandelt wurden, mit Junglarven (L 2) der Deutschen Schabe (Blattella germanica) exponiert, indem sie durch mit Poly-Tetrafluorethylen bedampfte Glasringe (6 cm ∅) auf der behandelten Oberfläche für 24 Stunden bei 22 °C gehalten werden. Die prozentuale Mortalität der Insekten wird anschließend durch Auszählen bestimmt.
Bei den Kontrollversuchen war die Mortalität < 5 %, währenddessen die Verbindungen gemäß den Beispielen 1, 6, 7, 10, 11, 12, 14, 16, 19, 20–25, 27, 28 und 34 eine LD_{90} bei 100 mg/m² oder weniger zeigten.