

Derivate der 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäure

Helmut Spreitzer, Petra Müller [1] und Gerhard Buchbauer

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

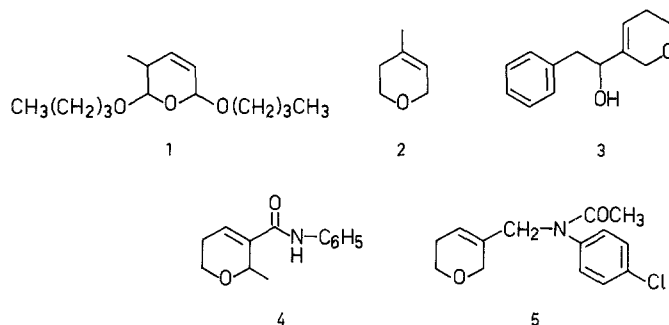
Derivatives of 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carboxylic Acid

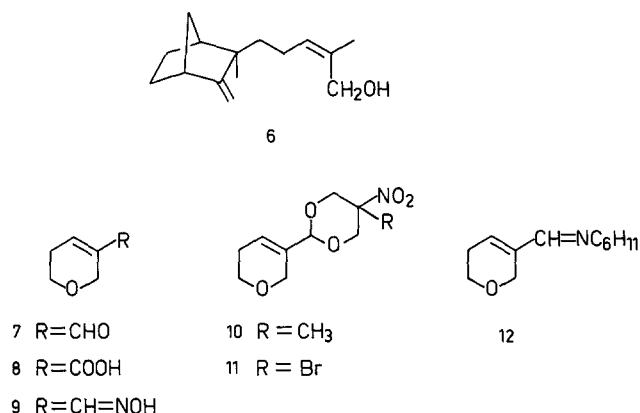
Summary. Some derivatives of 5,6-dihydro-2H-pyran-3-carboxaldehyde (**7**) and of its oxidation product 5,6-dihydro-2H-pyran-3-carboxylic acid (**8**) have been prepared. The aldehyde derivatives as well as the amides and esters of **8** have been tested in an insecticidal/fungicidal/acaricidal screening programme. The methylester **35** shows a distinct knock down effect against the fruit fly *Drosophila melanogaster*.

Keywords. Bicyclic ester; α -Cyano-ester; 5,6-Dihydro-2H-pyranes, derivatives of; Fungicidal activity; Insecticidal activity; 5-Nitro-1,3-dioxane, derivatives of; Pyranes.

Einleitung

Obwohl einige Verbindungen mit 5,6-Dihydro-2H-pyranstruktur interessante biologische Wirkungen zeigen (**1** ist z. B. für seine viruzide Wirkung [2], **2** für seine bacteriziden Fähigkeiten [3] und **3** für seine choleretischen Eigenschaften [4] bekannt; **4** zeichnet sich durch seine fungizide Wirkung aus [5] und **5** wird als Herbizid verwendet [6]) so findet man dennoch – verglichen mit z. B. 2,3- oder 3,4-Dihydropyranen – überraschend wenig Literatur über diese Substanzklasse. Wir stießen im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Synthese von zum β -Santalol (**6**) analogen Verbindungen [7, 8] auf den als Zwischenprodukt für die Darstellung der „Z“-konfigurierten Seitenkette in **6** geeigneten [9] 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbaldehyd (**7**) [10]. Da sich **7** einerseits sehr leicht in seine Säure **8** oxidieren läßt [11] und andererseits die Möglichkeit offenstand, neue Verbindungen auf ihre insektizide, herbizide und fungizide Wirkung testen zu lassen [12–14],





erschien es lohnend, sich mit dieser so einfach zugänglichen Substanzklasse näher zu befassen und eine Reihe von Derivaten von **7** und **8** herzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung von potentiellen Dihydropyranwirkstoffen diene der Aldehyd **7**, der nach einem alten Patent [10] aus Acrolein und 12 *N* HCl mit guten Ausbeuten erhältlich ist, sofern man am Ende der Reaktion mit einer genau berechneten Menge Natriumcarbonat neutralisiert. Aus **7** wurden so das Oxim **9**, das aus einer Studie über künstliche Süßstoffe schon bekannt [15] und als leicht erhältliche „Einstiegssubstanz“ für Amin- und Harnstoffderivate (siehe [13]) interessant war, weiters die beiden Nitrodioxane **10** und **11** und schließlich die Schiffsche Base **12** hergestellt. Auch in diesen zuletzt genannten 3 Verbindungen wurden auf diese Weise vielseitig variierbare N-funktionelle Gruppen in das Dihydropyranmolekül eingeführt. Außerdem ist die sterisch abgeschirmte Nitrogruppe, wie z. B. in **10**, häufig in Wirkstoffen gegen tierische Schädlinge anzutreffen [16, 17].

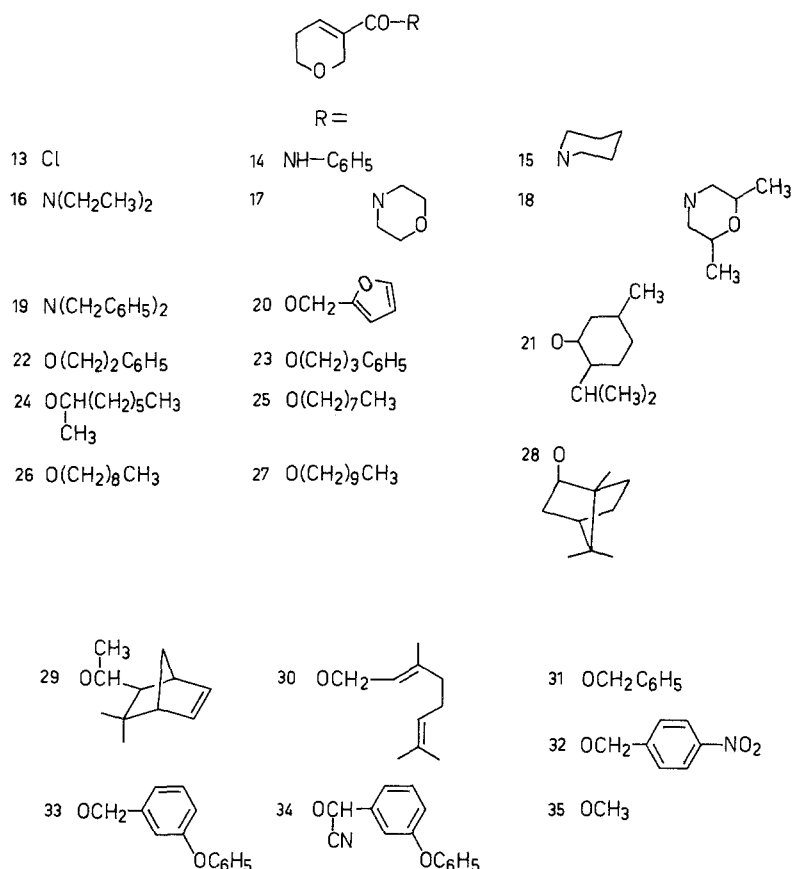
Die wichtigste spektroskopische Methode zur Erkennung des 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-Grundkörpers war das ¹H-NMR-Spektrum.

Bei 2.35–2.7 ppm findet sich ein Multipllett der zwei Protonen an C-5, bei 3.7–3.9 ppm jenes der beiden Wasserstoffe an C-6, bei 4.2–4.5 ppm treten die zwei Protonen an C-2 in Resonanz und das ebenfalls zu einem Multipllett aufgespaltene Signal des olefinischen C-4-Protons erkennt man bei 7.1 ppm. Im Massenspektrum sind die Bruchstücke *m/z* 53 (C₄H₅-Fragment des geöffneten Dihydropyranringes) und *m/z* 111 (Dihydropyranring mit Carbonylgruppe an C-3, bei **7** also *M*⁺-1), sowie der unveränderte Dihydropyrangrundkörper zumeist als Basispeak bei *m/z* 83 zu erkennen. Diese Signale und Peaks sind für alle in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen für den heterocyclischen Molekülteil charakteristisch. Die ¹³C-NMR-Daten einiger 5,6-Dihydro-2*H*-pyrane sind in Lit. [18] angeführt.

Aus dem α,β-ungesättigten Aldehyd **7** wurde mittels Ag₂O die entsprechende Säure **8** und daraus mittels SOCl₂ das Säurechlorid **13** in beiden Fällen mit guten Ausbeuten erhalten. **13** diene nun als Startsubstanz für die Darstellung einer Reihe von 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3-carbonsäure-amiden und -estern. Die analytischen Daten der durch Umsetzung von sec. Aminen mit **13** in Toluol bei 0 °C erhaltenen Amide **14**–**19** sind in Tabelle 1 angeführt (siehe exp. Teil), jene der durch Alkoholyse von **13** nach der Einhornmethode erhaltenen Ester **20**–**32** in Tabelle 2.

Es ist bekannt, daß unter den Juvenoiden (Verbindungen mit Juvenilhormonwirkung gegenüber Insekten [19]) Aromaten mit in *p*-Position befindlichen terpenoiden Ethergruppen häufig vertreten sind [20, 21]. Als Variante dazu (der Aldehyd **7** z. B. kann in wenigen Schritten in eine terpenoide Verbindung umgewandelt werden [9]) wurden nicht nur die Terpenester **28**–**30**, sondern auch der Furfurylester **20** und die beiden Benzylester **31** und **32** in die Untersuchung mit aufgenommen. Auch hatten wir schon früher die Erfahrung gemacht, daß sich die Einführung eines aromatischen Restes für eine fungizide Wirkung als günstig erwies [12], eine Beobachtung, die sich mit Befunden [22] betreffs insektizider Wirkung durchaus vergleichen läßt.

Die Darstellung der Phenoxyester **33** und **34** erfolgte analog den Angaben einer Patentschrift [23]. Vor allem die insektizide Langzeitwirkung im Freilandversuch gegenüber Fliegen, Moskitos und Küchenschaben bei gleichzeitiger geringer Toxizität gegenüber Warmblütlern von Verbindungen mit einer α -Cyano-*m*-phenoxybenzylstruktur, wie auch z. B. in **34**, soll in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben. Der Methylester **35** schließlich wurde durch Umsetzung von **8** mit Diazomethan erhalten.



Von den biologisch geprüften Substanzen zeigte der Aldehyd **7** eine geringe fungizide Wirkung in der relativ hohen Konzentration von 0.1% gegen den den Getreidemehltau verursachenden Pilz *Erysiphe graminis subsp. hordei*. Ebenfalls in der Kontaktwirkungsprüfung — allerdings in der bereits niedrigeren Konzentration

von 0.02% — zeigt sich **7** auch wirksam gegen den den Weinstock befallenden Pilz *Plasmopora viticola*. Während der Methylester **35** im herbiziden und fungiziden Test wirkungslos bleibt, ist seine starke Knockdown- und selektiv insektizide Wirkung gegen die Frucht- bzw. Taufliege *Drosophila melanogaster* hervorzuheben. Bereits kurze Zeit nach Kontakt mit diesem Ester starben die im insektiziden Screening getesteten Tiere dieser auch für den Menschen gefährlichen Fliegenart (Fruchtfiegen gelten u. a. auch als Verbreiter von Typhus [24]). Die Hydrolysebeständigkeit der α -Cyano-*m*-phenoxybenzylester, wie z. B. **34**, gegenüber Witterungseinflüssen vor allem in Freilandversuchen wurde schon an anderer Stelle erwähnt [14, 23]. Die restlichen in Tabellen 1 und 2 angeführten Substanzen erwiesen sich — soweit getestet — dagegen im fungiziden/akariziden und insektiziden Grundscreening als unwirksam.

Dank

Herrn Dipl.-Ing. G. Saischek (früher Chemie Linz AG) danken wir für die Ermöglichung des biologischen Screenings.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Siehe Lit. [25]. Die spektroskopischen Daten (IR, ^1H -NMR und MS) der neuen Verbindungen (Tabellen 1 und 2) beweisen deren Struktur.

5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbaldehyd (**7**)

Nach Lit. [10] wurden eingesetzt und verarbeitet (die Verwendung eines mechanischen Rührers verhindert das Absetzen eines gummiartigen Nebenproduktes und trägt somit zur Ausbeuteverbesserung bei): 168 g (3 mol) Acrolein, 840 ml Wasser, 143 ml 12 N HCl und 100 ml Toluol. Neutralisation mit 94 g Na_2CO_3 (statt mit $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$ [10]). Ausb.: 40 g (89%) **7**; farbloses Öl; Sdp.₇₆₀ 77–79 °C (Lit. [10]: 49.2 °C); n_D^{20} 1.4989 (Lit. [10]: 1.4955). $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (112.12).

Oxim **9**: Weiße Kristalle aus Toluol. Schmp. 70 °C (Lit. [15]: 70 °C). $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$ (127.14).

5-Methyl-5-nitro-2-(5',6'-dihydro-2'H-pyranyl)-1,3-dioxan (**10**)

5 g (44.6 mmol) **7** werden mit 8.68 g (64.3 mmol) 2-Methyl-2-nitro-1,3-propandiol, ca. 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 150 ml CH_2Cl_2 am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Danach kühlt man ab, wäscht sorgfältig mit verdünnter Lauge und Wasser, trocknet mit Kaliumcarbonat und verdampft das Lösungsmittel. Ausb.: 4.55 g (44.6%) weiße Kristalle (aus Ether); Schmp. 97–98 °C. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_5$ (222.23).

IR (KBr): 3020, 1655, 1560, 1350 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.3 (s, 3 H, CH_3), 1.9–2.2 (m, 2 H, C-5'– CH_2), 3.56–3.86 (m, 4 H, C-6– CH_2 und C-6'– CH_2), 4.15 (m, 2 H, C-2'– CH_2), 4.75 (m, 1 H, C-2–H), 4.83–4.96 (m, 2 H, C-4– CH_2), 5.98 (m, 1 H, =CH). MS (m/z ; r. I.): 229 (M^+ , 3), 183 (4), 146 (36), 111 (46), 83 (73), 81 (21), 71 (33), 69 (100), 55 (75).

5-Brom-5-nitro-2-(5',6'-dihydro-2'H-pyranyl)-1,3-dioxan (**11**)

5 g (44.6 mmol) **7** werden mit 12.86 g (64.3 mmol) 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und ca. 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt und wie vorhin aufgearbeitet. Ausb.: 5.28 g (40.3%) weiße, federförmige Kristalle (aus Ligroin); Schmp.: 81–83 °C. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrNO}_5$ (294.13).

IR (KBr): 3 020, 1 655, 1 550, 1 345 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.9–2.2 (m, 2 H, C-5'– CH_2), 3.68 (m, 2 H, C-6'– CH_2), 3.9–4.2 (m, 4 H, C-2'– CH_2 und C-6– CH_2), 4.68–5.0 (m, 2 H, C-4– CH_2), 5.13 (s, 1 H, C-2–H), 5.9–6.1 (m, 1 H, =CH). MS (m/z ; r. I.): 294 (M^+ , 1), 211 (18), 111 (25), 101 (70), 85 (25), 83 (100), 81 (20), 66 (23), 55 (65).

5,6-Dihydro-2H-pyran-3-cyclohexylalldimin (12)

6 g (63.6 mmol) **7** und 4.6 g (53.6 mmol) Cyclohexylamin werden am Wasserabscheider mit Benzol erhitzt bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Man dampft das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Ausb.: 7.68 g (74.2%); farbloses Öl; Sdp.₄: 106–107 °C; n_D^{20} 1.5211. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$ (193.27).

IR (CCl_4): 3 020, 1 650, 1 635 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.65–1.35 (m, 10 H, Cyclohexyl-H), 1.6–1.95 (m, 2 H, C-5– CH_2), 2.42 (m, 1 H, =N–CH), 3.26 (m, 2 H, C-6– CH_2), 3.85 (m, 2 H, C-2– CH_2), 5.83 (m, 1 H, =CH), 6.76 (s, 1 H, –CH=NCH). MS (m/z ; r. I.): 193 (M^+ , 75), 150 (100), 111 (28), 98 (38), 94 (27), 83 (23), 67 (50), 57 (94), 43 (15).

5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäure (8)

Zu einer aus 25 g (147 mmol) Silbernitrat in 250 ml Wasser und 10 g (250 mmol) NaOH in 200 ml 96%igem Ethanol hergestellten Silberoxidsuspension werden mittels eines Tropftrichters 10 g (89.3 mmol) **7** zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird filtriert, das Lösungsmittel zur Hälfte abgedampft, angesäuert und ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Ausb.: 7.28 g (63.7%) weiße, glänzende Blättchen; Schmp.: 75–76 °C (Lit. [10]: Sdp.₂ 83 °C; Lit. [11]: Schmp.: 72–74 °C). $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (128.12).

IR (CCl_4): 3 450, 3 020, 1 700, 1 655 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.26–2.56 (m, 2 H, C-5– CH_2), 3.8 (m, 2 H, C-6– CH_2), 4.3 (m, 2 H, C-2– CH_2), 7.2 (m, 1 H, =CH), 8.4 (breites s, 1 H, COOH). MS (m/z ; r. I.): 128 (M^+ , 95); 111 (3); 83 (100); 82 (47); 81 (18); 72 (5); 68 (27); 55 (34).

5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäurechlorid (13)

5 g (39 mmol) **8** und 31.5 ml (162 mmol) SOCl_2 werden 4 h bei 100 °C in 35 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß erhitzt, dann überschüssiges SOCl_2 und Benzol abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es entsteht ein farbloses bis gelbliches Öl, aus dem nach kurzem Stehen **13** in Form von weißlichen Kristallen ausfällt. Ausb.: 5 g (87.8%); Sdp.₁₄ 107 °C (Lit. [11]: Sdp.₁₅ 115–117 °C); Schmp. 41–43 °C. $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_2$ (146.57).

Tabelle 1. Daten zu den synthetisierten Amiden **14–19**

Amid. Nr.	Ausb. in %	Summenformel	Mol.-Gew.	M^+ /r. I.	Öle: Sdp./Torr bzw. Schmp. bei Kristallen in °C
14	40	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	203.24	203/14	Weißer Nadeln, 116–118 (Lit. [11]: 118–119)
15	61	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	195.24	195/18	Farbloses Öl, 115–120/8
16	64	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	183.25	183/0.4	Farbloses Öl, 117–120/8
17	30	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	197.23	197/3	Weißer Kristalle, 94–97
18	35	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	225.29	225/13	Weißer Kristalle, 78–82
19	24	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	307.38	307/14	Farbloses Öl, 137–140/8

Tabelle 2. Daten zu den synthetisierten Estern **20–33**

Ester Nr.	Ausb. in %	Summenformel	Mol.-Gew.	M^+ /r. I.	Öle: Sdp./Torr bzw. Schmp. bei Kristallen in °C
20	93	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.19	208/18	Gelbliches Öl, 132–135/8
21	78	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	266.37	251/0.1 (M^+ -15)	Farbloses Öl, 140–142/8
22	44	C ₁₄ H ₁₆ O ₃	232.27	232/0.1	Farbloses Öl, 143–150/8
23	62	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	246.29	246/2	Farbloses Öl, 148–153/8
24	65	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	240.33	240/1	Farbloses Öl, 145–150/8
25	80	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	240.33	240/7	Farbloses Öl, 136/8
26	54	C ₁₅ H ₂₆ O ₃	254.37	254/7	Farbloses Öl, 115–117/8
27	67	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	268.39	268/5	Farbloses Öl, 144–150/8
28	60	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	264.47	264/18	Farbloses Öl, 134–138/8
29	59	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276.36	210/4 (M^+ -66)	Farbloses Öl, 150–153/0.3
30	32	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	264.47	264/0.2	Viskoses Öl, 130–132/0.5
31	40	C ₁₃ H ₁₄ O ₃	218.24	218/2	Gelbliches Öl, 160–165/0.3
32	44	C ₁₃ H ₁₃ NO ₅	263.24	263/0.3	Glänzende Blättchen, 94–95
33	77 ^a	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310.33	310/23	Farbloses Öl, 215–220/0.3

^a Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß

IR (CCl₄): 3 020, 1 750, 1 655 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.29–2.6 (m, 2 H, C-5–CH₂), 3.8 (m, 2 H, C-6–CH₂), 4.4 (m, 2 H, C-2–CH₂), 7.4 (m, 1 H, =CH). MS (m/z ; r. I.): 146 (M^+ , 0.3), 111 (46), 83 (33), 81 (36), 53 (100), 35 (7).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäureamide **14–19***

5 g (34.24 mmol) **13** werden mit ca. 50 ml absol. Toluol unter Eiskühlung gerührt und dann tropfenweise eine äquimolare Menge des sekundären Amins zugefügt. Es empfiehlt sich, hier zur besseren Durchmischung des Reaktionsgemisches einen mechanischen Rührer zu verwenden. Man rührt eine weitere h, filtriert vom entstandenen Niederschlag ab, wäscht die flüssige Phase mit verd. HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Reaktionsprodukt im Kugelrohr destilliert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäureester **20–33***

3 g (20.5 mmol) **13** werden mit 25 ml absol. Pyridin unter Eiskühlung gerührt, langsam mit einer äquimolaren Menge des Alkohols versetzt, 1 h gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das überschüssige Pyridin kann während der Ausschüttelungsschritte durch mehrmalige Extraktion mit einer gesättigten Kupfersulfatlösung entfernt werden.

5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäure-(α -cyano-3'-phenoxy)-benzylester (34)

Einsatz: 5 g (22.2 mmol) α -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol in 30 ml absol. Pyridin werden langsam mit 3.24 g (22.2 mmol) **13** versetzt, 2 h unter Rückfluß erhitzt und wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben aufgearbeitet. Ausb. nach Kugelrohrdestillation: 3.49 g (47%) **34** als zähflüssiges Öl; Sdp._{0.3} 225–230 °C; $n_D^{20} = 1.5762$. C₂₀H₁₇NO₄ (335.35).

IR (NaCl, liquid film): 3 025, 2 260, 1 650, 1 580, 1 510, 770 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.2 - 2.5$ (m, 2 H, C-5–CH₂), 3.8 (m, 2 H, C-6–CH₂), 4.5 (m, 2 H, C-2–CH₂), 6.45 (s, 1 H, –CH–CN), 6.8–7.65 (m, 9 arom. H und =CH). MS (m/z ; r. I.): 335 (M^+ , 0.2), 198 (73), 181 (19), 169 (47), 141 (47), 128 (11), 83 (19), 77 (64), 51 (100).

5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carbonsäuremethylester (35)

Aus 128 mg (1 mmol) **8** wird durch Verestern mit Diazomethan in üblicher Weise **35** als farbloses Öl erhalten. Ausb.: 105 mg (74%); Sdp.₁₀ (Kugelrohr): 85–90 °C (Lit. [11]: Sdp.₁₀ 90 °C). C₇H₁₀O₃ (142.15).

IR (NaCl, liquid film): 3 020, 1 720, 1 655 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.33$ (m, 2 H, C-5–CH₂), 3.80 (s + m, 5 H, OCH₃ und C-6–CH₂), 4.33 (m, 2 H, C-2–CH₂), 7.15 (m, 1 H, =CH). MS (m/z ; r. I.): 142 (M^+ , 56), 127 (24), 112 (20), 111 (40), 110 (17), 97 (6), 83 (100), 82 (39), 81 (50), 69 (5), 59 (18), 55 (44), 53 (80).

Literatur

- [1] Müller P. (1986) Diplomarbeit. Universität Wien
- [2] Pershin G. N., Bogdanova N. S., Makin S. M., Likhoshesterov V. M. (1965) Farmakol. i Toksikol. **28**: 66; (1965) C.A. **62**: 15284d
- [3] Khazipov R. K., Khlestkin R. N., Rakhmankulov D., Syркиn A. M., Kantor E. A., Ploshkina N. V., Romanov N. A. (1980) USSR 739218; (1980) C.A. **93**: 152898g
- [4] Koss F. W. (1964) Arzneim.-Forsch. **14**: 690
- [5] Albrecht K., Frensch H., Haertel K. (1974) Dtsch. Offenlegungsschrift 2301922; (1975) C.A. **82**: 39543x
- [6] Tam T. M., Baker D. R. (1985) US-Patent 4544398; (1986) C.A. **104**: 47181r
- [7] Spreitzer H., Rößlhuber I., Kienzl H., Dörrer E., Buchbauer G. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 195
- [8] Buchbauer G., Dominici S., Rohner H. Ch., Karner F. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 511
- [9] Sato K., Miyamoto O., Inoue S., Honda K. (1981) Chem. Letters: 1183
- [10] Geyer B. P., Mortimer R. H. (1950) US-Patent 2514156; (1950) C.A. **44**: 8377i
- [11] Hawkins P. A., Bennet N. (1945) Brit. Patent 570974; (1946) C.A. **40**: 7238⁵
- [12] Buchbauer G., Robien W., Sova A., Senger J., Amesberger B., Gerstmayr G. (1990) Arch. Pharm. **323**: 127
- [13] Buchbauer G., Spreitzer H., Püringer Ch. (1990) Arch. Pharm. **323**: 367
- [14] Buchbauer G., Spreitzer H., Kneidinger M. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 549
- [15] Unterhalt B., Ghori M. (1980) Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **170**: 34
- [16] Saischek G.: Privatmitteilung
- [17] Payne L. K., Weiden M. H. J. (1968) Brit. Patent 1121110; (1968) C.A. **69**: 106001r
- [18] Eliel E. L., Manoharan M., Pietrusiewicz K. M., Hargrave K. D. (1983) Org. Magnet. Res. **21**: 94
- [19] Sirrenberg W. (1977) In: Büchel K. H. (Hrsg.) Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung. Thieme, Stuttgart, S. 89 ff.
- [20] Slama K. (1971) Ann. Rev. Biochem. **40**: 1079
- [21] Borowiecki L., Welniak M. (1988) Pol. J. Chem. **62**: 235; und weitere dortselbst zitierte Literatur

- [22] Streinz L., Romanuk M., Sehnal F., Sorm F. (1976) Tschechosl. Patent 162458; (1976) C.A. **85**: 192354t
- [23] Nakagawa S. T. (1984) Dtsche. Offenlegungsschrift 3345453; (1984) C.A. **101**: 230038b
- [24] Graf J. (1971) Tierbestimmungsbuch. Lehman, München, S. 370
- [25] Buchbauer G., Spreitzer H., Zechmeister-Machhart F., Pleßl M. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 299

Eingegangen 6. Juni 1990. Angenommen 25. Juni 1990