

Zur Struktur von verbrückten Photoisomeren der Cyclodieninsektizide

Structure of Bridged Photoisomers of Cyclodiene Insecticides

J. Schmitzer*, K. Hustert, H. Parlar und F. Korte

Lehrstuhl für Ökologische Chemie der Technischen Universität München,
D-8050 Freising-Weihenstephan, und
Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München,
D-8050 Freising-Attaching

Z. Naturforsch. **35b**, 502–506 (1980); eingegangen am 10. Dezember 1979

Cyclodiene Insecticides, Photoisomerization, ^1H NMR Spectra

Asymmetrically substituted chlorinated tetrahydro-4,7-methano-1H-indanes can be bridged photochemically into two types of isomerization products. These photoisomers can be distinguished on the basis of different geminal coupling constants in their ^1H NMR spectra. The structural assignment is not always certain, given only one photoisomer; it is unambiguous when both isomers are available.

Das Kohlenstoffgerüst des Tetrahydro-4,7-methano-1H-indans ist in einer Reihe insektizid wirksamer Substanzen wie Chlordan, Heptachlor und Nonachlor enthalten, die zu den wichtigsten Cyclodieninsektiziden gezählt werden [1, 2]. Trotz ihres teilweise niedrigen Dampfdruckes können Vertreter dieser Substanzklasse nach der Applikation in die Atmosphäre gelangen und dort unter dem Einfluß von UV-Strahlung chemische Veränderungen erfahren. Eine häufig beobachtete Reaktion ist die intramolekulare Wasserstofftransfer-Reaktion, die an verschiedenen Beispielen unter atmosphärischen Bedingungen nachgewiesen werden konnte [3, 4]. Dieser Prozeß, der sich formal als (1,3) σ -sigmatrope Wasserstoffverschiebung darstellen läßt, wird als ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktion bezeichnet, da er sich mechanistisch von einem Synchronprozeß unterscheidet. Im Gegensatz zu symmetrischen Tetrahydromethanoindanen, die photoinduziert nur zu einem Isomerisierungsprodukt reagieren, besteht bei den asymmetrischen Tetrahydromethanoindanen die Möglichkeit zu zwei Photoisomeren A und B (Abb. 1). Die Unterscheidung dieser beiden Strukturalternativen, die bei der Struktur/Aktivität-Korrelation dieser Substanzklasse von Bedeutung ist, kann anhand der limitierten Information aus den spektroskopischen Daten nicht direkt erfolgen [3, 5, 6].

Aus diesem Grunde wurde der Versuch unternommen, eine einfache Methode zu entwickeln, die mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie eine Zu-

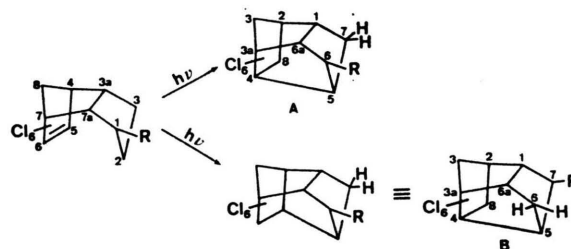


Abb. 1. 2,5- und 2,6-Verbrückung eines Tetrahydro-4,7-methano-1H-indans.

ordnung der Photoisomeren zum Strukturtyp A bzw. B ermöglichen sollte. Dazu gingen wir von der Überlegung aus, daß durch Drehung (C_2 -Achse) des Molekülmodells A die Positionen der Kohlenstoffatome 3 und 6, sowie 8 und 7 (bzw. 1 und 4, 2 und 5, 3a und 6a) innerhalb des Kohlenstoffgrundgerüsts zur Deckung gebracht werden können. Aufgrund dieser Symmetrieoperation läßt sich ableiten, daß bei gleicher chemischer Umgebung die geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H}3\text{H}'3}$ und $^2J_{\text{H}6\text{H}'6}$ gleiche Werte besitzen, die sich aber in ihrer Größe von den ebenfalls gleichen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H}8\text{H}'8}$ und $^2J_{\text{H}7\text{H}'7}$ unterscheiden. Somit sollte eine Bestimmung der Strukturalternativen A und B über die geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H}3\text{H}'3}$ bzw. $^2J_{\text{H}8\text{H}'8}$ möglich sein. Dazu war es jedoch notwendig, Modellsubstanzen herzustellen, die an den Positionen 3 und 8 Methylengruppen besitzen. Die Ermittlung der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H}6\text{H}'6}$ und $^2J_{\text{H}7\text{H}'7}$ durch gezielte 2,5- bzw. 2,6-Verbrückung von Tetrahydromethanoindanen (Abb. 1) ist nicht allgemein durchführbar. Es konnten jedoch einige verbrückte chlorierte Tetrahydromethanoindane

* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Schmitzer.
0340-5087/80/0400-0502/\$ 01.00/0

vom Strukturtyp A und B synthetisiert werden (Abb. 5 und 6).

Für die Bestimmung der $^2J_{\text{H3H3'}}$ -Werte (Tab. I) wurden die Verbindungen 5–8 hergestellt (Abb. 2). Durch Diels-Alder-Reaktion von 2,3,4,5-Tetrachlorcyclopentadien [7] und Bicyclo-[2.2.1]-heptadien-2,5 wurde 3 erhalten [8], das bei acetonsensibilisierter Bestrahlung in Verbindung 4 überging [9]. Anschließend wurde 4 mit Chrom-VI-oxid/Eisessig [10, 11] zur Dicarbonsäure 5 oxidiert [9], die mit

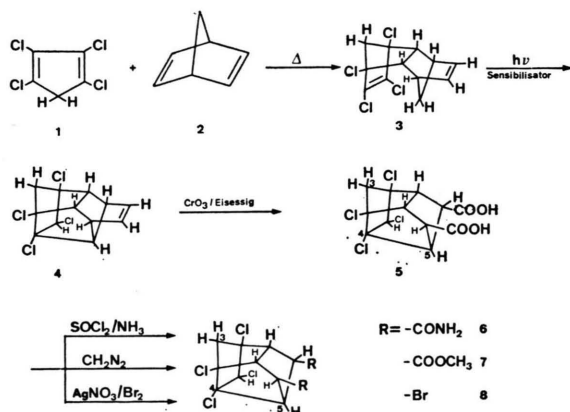


Abb. 2. Syntheseweg der Verbindungen 5, 6, 7 und 8.

Tab. I. Geminale Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H3H3'}}$ der Verbindungen 5, 6, 7 und 8.

Verbindung	R	$^2J_{\text{H3H3'}}$ [Hz]
5	COOH	—10,7
6	CONH ₂	—10,7
7	COOCH ₃	—10,3
8	Br	—11,0
Mittelwert		—10,7

Thionylchlorid/Ammoniak bzw. Diazomethan zu 6 bzw. 7 umgesetzt [12, 13] und durch Hunsdiecker-Reaktion in 8 überführt [14] wurde. Die MS- und ^1H -NMR-Daten sowie die Nomenklatur der synthetisierten Verbindungen sind in den Tabn. V, VI und VII aufgeführt.

Die geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H8H8'}}$ (Tab. II) konnten aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 12–15 entnommen werden. Zur Darstellung des 2,5-verbrückten Isomeren diente als Ausgangssubstanz 9, die durch Bestrahlung über die dechlorierte Zwischenstufe 10 zu 11 umgesetzt [15] wurde. Analog zu den Reaktionen, die von 4 zu den Verbindungen 5–8 führten, konnten aus 11 die Substanzen 12–15 erhalten werden (Abb. 3).

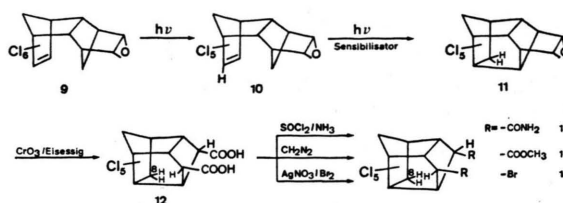


Abb. 3. Syntheseweg der Verbindungen 12, 13, 14 und 15.

Tab. II. Geminale Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H8H8'}}$ der Verbindungen 12, 13, 14 und 15.

Verbindung	R	$^2J_{\text{H8H8'}}$ [Hz]
12	COOH	—13,7
13	CONH ₂	—13,3
14	COOCH ₃	—13,3
15	Br	—13,7
Mittelwert		—13,5

Um den Substituenteneinfluß auf die geminale Kopplungskonstante $^2J_{\text{H8H8'}}$ zu ermitteln, wurde in den Verbindungen 12–15 das Chloratom an C₄ durch Wasserstoff ersetzt. Ausgehend von Verbindung 9 wurde durch Bestrahlung die zweifach dechlorierte Zwischenstufe 16 zu 17 isomerisiert [15]. Aus Verbindung 17 konnten die Substanzen 18–21 hergestellt werden (Abb. 4), deren $^2J_{\text{H8H8'}}$ -Werte in Tab. III zusammengefaßt sind.

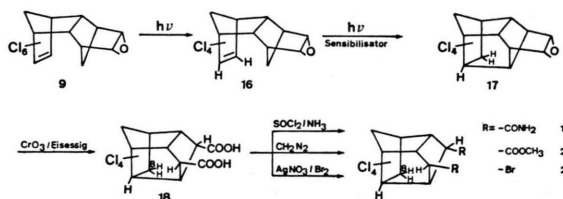


Abb. 4. Syntheseweg der Verbindungen 18, 19, 20 und 21.

Tab. III. Geminale Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H8-H8'}}$ der Verbindungen 18, 19, 20 und 21.

Verbindung	R	$^2J_{\text{H8-H8'}}$ [Hz]
18	COOH	—12,3
19	CONH ₂	—12,5
20	COOCH ₃	—12,8
21	Br	—13,0
Mittelwert		—12,6

Bei einigen Isomerisierungsprodukten chlorierter Tetrahydromethanoindane wird eine geminale

Kopplungskonstante $^2J_{\text{H6H6}'}$ um $-12,0$ Hz gefunden, so daß die Zuordnung mittels der gewonnenen $^2J_{\text{H3H3}'}$ -Werte nicht sicher möglich ist. In diesen Fällen besteht die Notwendigkeit, beide Stereoisomeren herzustellen, um eine eindeutige Zuordnung treffen zu können.

Ausgehend von Verbindung 22 wurde über das cyclische Keton 24 durch Reduktion die Hydroxyverbindung 25 erhalten [16]. Die anschließend durchgeführte Chlorierung mit Phosphorpentachlorid ergab Verbindung 26 (Abb. 5).

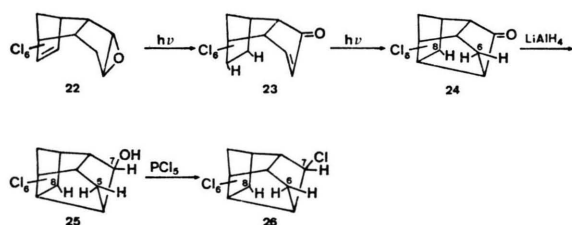


Abb. 5. Syntheseweg der Verbindungen 24, 25 und 26.

Zur Synthese der stereoisomeren Verbindungen 30–32 diente als Ausgangssubstanz 27. In drei Stufen konnte das verbrückte Keton 30 erhalten werden, das dann zur Hydroxyverbindung 31 reduziert und zu Verbindung 32 umgesetzt wurde [16] (Abb. 6).

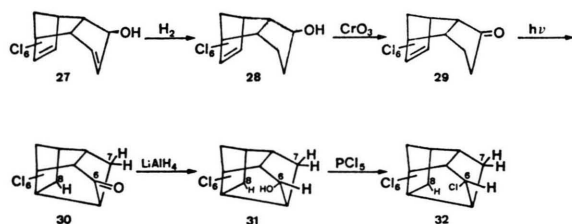


Abb. 6. Syntheseweg der Verbindungen 30, 31 und 32.

Tab. IV. Vergleich der geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H6H6}'}$ und $^2J_{\text{H7H7}'}$.

Verbindung	$^2J_{\text{H6H6}'}$ [Hz]	$^2J_{\text{H7H7}'}$ [Hz]
24	$-13,0$	
30		$-15,0$
25	$-12,5$	
31		$-14,0$
26	$-12,0$	
32		$-14,0^*$

* Die Kopplungskonstante ist nicht exakt bestimmbar, da ein kompliziertes Multiplett vorliegt.

Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Daten der Tab. I und II zeigen, daß die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H3H3}'}$ mit einem Mittelwert von $-10,7$ Hz durchschnittlich $2,8$ Hz über denen von $^2J_{\text{H8H8}'}$ mit $ca. -13,5$ Hz liegen. Bei gleicher chemischer Umgebung bleiben die Werte der geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H3H3}'}$ und $^2J_{\text{H8H8}'}$ erwartungsgemäß konstant. Der Austausch eines Chloratoms gegen Wasserstoff in β -Stellung zu den geminalen Protonen an C₈ bei den Verbindungen 12–15 führt zu einer positiven Änderung von $^2J_{\text{H8H8}'}$ der Substanzen 18–21. Die Veränderung des induktiven Effekts durch den β -Substituenten bewirkt eine Zunahme von $^2J_{\text{H8H8}'}$ um $0,9$ Hz auf $ca. -12,6$ Hz (Tab. III). Aus diesen Ergebnissen folgt, daß bei gleicher chemischer Umgebung $^2J_{\text{H7H7}'}$ in A stets größer als $^2J_{\text{H6H6}'}$ in B ist, womit eine prinzipielle Möglichkeit der Zuordnung der Photoisomeren A und B zur Verfügung steht. Da aber der Einfluß der Ringspannung, des Bindungswinkels zwischen den koppelnden Kernen sowie Substituenteneffekte (Elektronegativität der

Tab. V. MS-Daten der Octahydro-1.5:2.4-dimethanol-pentalene.

Verbindung	m/e (rel. Int. %) (Cl = 35)		
5	341 (3) 233 (74)	305 (11) 225 (22)	261(100) 197 (87)
6	339 (44) 233 (25)	304(100) 197 (30)	268 (9)
7	350 (34) 255 (55)	326 (15) 231 (35)	291(100) 196 (29)
8	426 (7) 283 (45)	390 (13) 231 (74)	311 (31) 196(100)
12	375 (13) 267 (48)	339 (15) 231 (35)	295(100) 197 (46)
13	373 (17) 231 (8)	338(100) 196 (17)	267 (7)
14	420 (5) 325 (60)	385 (77) 289 (30)	360(100) 265 (32)
15	460 345 (17)	425(100) 317 (42)	381 (17) 309 (8)
18	323 (6) 261(100)	305 (15) 233 (21)	296 (6) 225 (7)
19	339(100) 233 (51)	303 (54)	268 (16)
20	351(100) 255 (9)	319 (37) 231 (12)	291 (33) 196 (7)
21	426 (4) 311 (27)	391 (14) 231 (70)	347 (84) 196(100)

Tab. VI. ^1H -NMR-Daten der Octahydro-1.5:2.4-dimethano-1 H-pentalene.

Verbindung	Lösungsmittel	^1H -NMR δ [ppm]		
5	Aceton- D_6	1 H (5,17 d)	1 H (3,58 m)	4 H (3,42–3,10 m)
		1 H (2,35 d)	1 H (2,70–2,50 q)	
6	Aceton- D_6	1 H (5,18 d)	1 H (3,55 m)	4 H (3,50–3,10 m)
		1 H (3,0 d)	1 H (2,6 q, in Pyridin)	
7	CDCl_3	1 H (4,57 d)	3 H (3,62 s)	3 H (3,61 s)
		5 H (3,45–3,15 m)	1 H (3,03 d)	1 H (2,37 q)
12	Aceton- D_6	1 H (3,3 m)	4 H (3,48–3,13 m)	2 H (3,17–2,78 q)
13	Aceton- D_6	5 H (3,6–3,0 m)	2 H (3,3 –2,77 m)	
14	CDCl_3	1 H (3,5 m)	4 H (3,45–3,72 m)	2 H (3,08–2,55 q)
18	Pyridin	5 H (3,7–3,4 m)	1 H (2,6 ss)	1 H (2,65 sq)
		1 H (2,2 d)		
19	Pyridin	5 H (3,60–2,85 m)	1 H (2,53 ss)	1 H (2,61 sq)
		1 H (2,17 d)		
20	CDCl_3	5 H (3,5–3,0 m)	1 H (2,55 ss)	1 H (2,78 sq)
		1 H (1,92 d)	6 H (3,62 s)	

Substituenten in α - bzw. β -Stellung, benachbarte π -Bindungen) auf geminale Kopplungskonstanten nur schwer kalkulierbar sind, ist eine sichere Zuordnung auf der oben beschriebenen Grundlage offensichtlich nur begrenzt möglich.

Aus Tab. IV können die experimentell gefundenen Werte für $^2J_{\text{H}_6\text{H}_6'}$ (ca. –12,5 Hz) bzw. $^2J_{\text{H}_7\text{H}_7'}$ (ca. –14,5 Hz) der gezielt verbrückten chlorierten Tetrahydromethanoindane 24–26 bzw. 30–32 entnommen werden. Auch diese geminalen Kopplungskonstanten liegen im Bereich von –11 bis –15 Hz, der bei vier- bis sechsgliedrigen Kohlenstoffringen beobachtet wird*. Die ermittelten Werte für $^2J_{\text{H}_6\text{H}_6'}$ bzw. $^2J_{\text{H}_7\text{H}_7'}$ sind, verglichen mit denen von $^2J_{\text{H}_3\text{H}_3'}$ bzw. $^2J_{\text{H}_8\text{H}_8'}$, aufgrund der veränderten chemischen Umgebung bis zu 2 Hz nach niedrigen Frequenzen verschoben. Da die vergleichbaren Werte der geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H}_3\text{H}_3'}$ ($^2J_{\text{H}_6\text{H}_6'}$) bzw. $^2J_{\text{H}_8\text{H}_8'}$ ($^2J_{\text{H}_7\text{H}_7'}$) sich über die Bereiche –10,3 bis –13,0 Hz bzw. –12,3 bis –15 Hz erstrecken, ist die eindeutige Zuordnung eines verbrückten asymmetrischen Tetrahydro-4.7-methano-1 H-indans nur dann möglich, wenn beide Isomerisierungsprodukte vorliegen.

* Die Differenz von ca. 2 Hz zwischen $^2J_{\text{H}_6\text{H}_6'}$ und $^2J_{\text{H}_7\text{H}_7'}$ kann erklärt werden durch die unterschiedlichen Komplementärwinkel $\text{C}^{6a}\text{--C}^6\text{H}_2\text{--C}^5$ bzw. $\text{C}^1\text{--C}^7\text{H}_2\text{--C}^5$ der verbrückten Tetrahydromethanoindane. Je kleiner (größer) der $\text{X--CH}_2\text{--Y}$ -Winkel ist, desto größer (kleiner) ist der s-Charakter in den C-H-Bindungen und desto positiver (negativer) werden die geminalen Kopplungskonstanten.

Experimenteller Teil

Aus 2.3.4.5-Tetrachlorcyclopentadien [7] (1) und Bicyclo-[2.2.1]-heptadien-2.5 (2) wurde in einer nach Mel'nikow [8] modifizierten Diels-Alder-Reaktion 3 erhalten. Durch sensibilisierte Bestrahlung von 3 in Aceton ($\lambda > 290$ nm, Hg-Hochdrucklampe HPK 125, Konzentration 0,08 mol, Bestrahlungsdauer 5 h) konnte 4 dargestellt werden.

4 wurde mit Chrom-VI-oxid/Eisessig [10, 11] zur Dicarbonsäure 5 oxidiert. Die Verbindungen 6–8 wurden aus 5 durch Umsetzen mit Thionylchlorid/Ammoniak [12], Diazomethan [13] bzw. Silbernitrat/Brom [9, 14] (Hunsdiecker-Reaktion) erhalten.

Die Darstellung von 10 und 11 bzw. 16 und 17 ist bei Nagl [15] beschrieben. Die Verbindungen 12–15 bzw. 18–21 wurden in der oben angegebenen Weise hergestellt. Die Synthesen von 22–32 erfolgten nach Hustert [16].

Zur Dünnschichtchromatographie von 4 wurden Kieselgelfertigplatten verwendet (Merck, Schichtdicke 0,25 mm), als Laufmittel diente Petrolether. Nach dem Entwickeln wurde mit 1-proz. Diphenylaminlösung besprüht und die gebildete Substanz mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) sichtbar gemacht. Die präparative Trennung erfolgte säulenchromatographisch mit Kieselgel 60 (Merck, 0,2–0,06 mm) und Petrolether als Laufmittel.

Für gaschromatographische Untersuchungen wurde ein Fractovap 2450 von Carlo Erba verwendet (FID-Detektor: 250°; Einspritzblock 230°; Trägergas: N_2 , 30 ml/min; Glassäule 180 cm, $\varnothing$ 0,3 cm; Säulenmaterial: 3% OV 1 auf Chromosorb W-AW-DMCS; Temperatur: 200 °C). Die Massenspektren (70 eV) wurden mit einer GC-MS-Kombination LKB 9000 S aufgenommen. Für die ^1H -NMR-Spektren (Me_4Si) wurde ein 90 MHz Spektrometer R 32 von Perkin-Elmer verwendet.

Tab. VII. Nomenklatur.

3	1.2.3.4-Tetrachlor-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-1.4-endo,exo-5.8-dimethano-naphthalin	17	1.1.2.7a-Tetrachlor-5.6-epoxy-2.3.3a.3b.4.5.6.6a.7.7a-decahydro-2.4.7-metheno-1H-cyclopenta [a]-pentalen
4	2.3.3a.7a-Tetrachlor-2.3.3a.4.6a.7.7a-octahydro-2.4.7-methano-1H-cyclopenta [a]-pentalen	18	2.3.3.3a-Tetrachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säure
5	2.3a.4.8-Tetrachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säure	19	2.3.3.3a-Tetrachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säurediamid
6	2.3a.4.8-Tetrachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säurediamid	20	2.3.3.3a-Tetrachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säuredimethylester
7	2.3a.4.8-Tetrachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säuredimethylester	21	2.3.3.3a-Tetrachlor-6.7-dibrom-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen
8	2.3a.4.8-Tetrachlor-6.7-dibrom-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen	22	4.5.6.7.8.8-Hexachlor-2.3.3a.4.7.7a-hexahydro-4.7-methano-2.3-epoxy-inden
9	1.2.3.4.10.10-Hexachlor-6.7-epoxy-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-1.4-endo,exo-5.8-dimethano-naphthalin	23	4.5.6.7.8.8-Hexachlor-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-4.7-methano-1H-inden-1-on
10	1.3.4.10.10-Pentachlor-6.7-epoxy-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-1.4-endo,exo-5.8-dimethano-naphthalin	24	2.3.3.3a.4.8-Hexachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-7-on
11	1.1.2.3a.7a-Pentachlor-5.6-epoxy-2.3.3a.3b.4.5.6.6a.7.7a-decahydro-2.4.7-methano-1H-cyclopenta [a]-pentalen	25	2.3.3.3a.4.8-Hexachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-7-ol
12	2.3.3.3a.4-Pentachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säure	26	2.3.3.3a.4.7.8-Heptachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen
13	2.3.3.3a.4-Pentachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säurediamid	27	4.5.6.7.8.8-Hexachlor-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-1H-inden-1-ol
14	2.3.3.3a.4-Pentachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6.7-dicarbon-säuredimethylester	28	4.5.6.7.8.8-Hexachlor-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-1H-indan-1-ol
15	2.3.3.3a.4-Pentachlor-6.7-dibrom-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen	29	4.5.6.7.8.8-Hexachlor-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-1H-indan-1-on
16	1.4.10.10-Tetrachlor-6.7-epoxy-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-1.4-endo,exo-5.8-dimethano-naphthalin	30	2.3.3.3a.4.8-Hexachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6-on
		31	2.3.3.3a.4.8-Hexachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen-6-ol
		32	2.3.3.3a.4.6.8-Heptachlor-1.2.3.3a.4.5.6.6a-octahydro-1.5:2.4-dimethano-1H-pentalen

- [1] C. Vogelbach, *Angew. Chem.* **63**, 378 (1951).
 [2] Velsicol Chemical Corp., Technical Bulletin, Standard for Technical Chlordane 1971.
 [3] J. R. Knox, S. Khalifa, G. W. Ivie und J. E. Casida, *Tetrahedron* **29**, 3869 (1973).
 [4] S. Gäb, H. Parlar und F. Korte, *Tetrahedron* **30**, 1145 (1974).
 [5] W. R. Benson, P. Lombardo, I. J. Egri, R. D. Ross (Jr.), R. P. Barron, D. W. Mastbrook und E. A. Hansen, *J. Agr. Food Chem.* **19**, 857 (1969).
 [6] G. W. Ivie, J. R. Knox, S. Khalifa, I. Yamamoto und J. E. Casida, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **7**, 376 (1972).
 [7] E. T. Mc Bee, R. K. Meyers und C. F. Baranauckas, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 86 (1955).
 [8] N. N. Mel'nikow und S. D. Volodkovich, *J. General Chem. USSR* **28**, 3317 (1958).
 [9] J. Schmitzer, Dissertation, München 1976.
 [10] W. F. Sager, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4970 (1956).
 [11] H. H. Zeiss und F. R. Zwanzig, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1733 (1957).
 [12] R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, *The Systematic Identification of Organic Compounds* 1966.
 [13] J. Cason, M. J. Kalm und R. F. Porter, *Org. Synth.* **36**, 16 (1956).
 [14] D. E. Applequist und N. D. Werner, *J. Org. Chem.* **28**, 48 (1963).
 [15] H. G. Nagl, W. Klein und F. Korte, *Tetrahedron* **26**, 5319 (1970).
 [16] K. Hustert, J. Schmitzer, H. Parlar und F. Korte, *Z. Naturforsch.* **34b**, 525 (1979).