

Sila-Pharmaka, 35. Mitt. [1]

Sila-Substitution des Akarizids Fenbutatinoxid und einiger seiner Derivate: Synthese und Eigenschaften von Hexakis[(dimethylphenylsilyl)methyl]distannoxyan und Tris[(dimethylphenylsilyl)methyl](1,2,4-triazol-1-yl)stannan

Sila-Pharmaca, 35th Communication [1]

Sila-Substitution of the Acaricide Fenbutatinoxide and Some of its Derivatives:
Synthesis and Properties of Hexakis[(dimethylphenylsilyl)methyl]distannoxyane and
Tris[(dimethylphenylsilyl)methyl](1,2,4-triazol-1-yl)stannane

Reinhold Tacke^{a,*}, Matthias Link^a, Hartmut Joppien^b und Ludger Ernst^c

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

^b Schering AG, Pflanzenschutzforschung Biologie, Postfach 650311, D-1000 Berlin 65

^c Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF),
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **41b**, 1123–1128 (1986); eingegangen am 2. Mai 1986

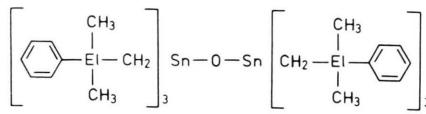
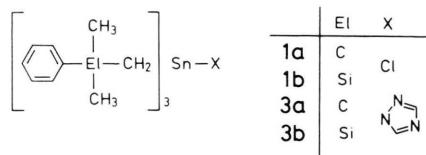
Sila-Substitution, Fenbutatinoxide, Hexasila-Fenbutatinoxide, Acaricides, Syntheses

Starting from SnCl_4 , hexasila-fenbutatinoxide (**2b**) [a silicon analogue of the acaricide fenbutatinoxide (**2a**)] and its derivatives **1b** and **3b** were prepared ($\text{SnCl}_4 \rightarrow \mathbf{1b} \rightarrow \mathbf{2b} \rightarrow \mathbf{3b}$). The distannoxyanes **2a** and **2b** were found to react very easily with H_2O to give the corresponding stannols **4a** and **4b**, respectively. In solution (C_6D_6 or CDCl_3) the equilibria $\mathbf{2a}/\mathbf{2b} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \mathbf{4a}/\mathbf{4b}$ were observed (^1H NMR). With regard to the system **2a/4a**/ H_2O , this observation is at variance with an earlier report in which the sterically bulky neophyl substituents [$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$] are said to prevent the condensation of **4a** to give **2a**. – **1b**–**3b** were found to be potent acaricides showing activities similar to those of their carbon analogues **1a**–**3a** (test organisms: adult females of *Tetranychus urticae* Koch).

1. Einleitung

Hexaneophyldistannoxyan (**2a**; Fenbutatinoxid; Vendex®, Torque®) ist ein stark wirksames, kommerziell genutztes Akarizid [2–6]. Die hiervon abzuleitenden Derivate Chlortrineophylstannan (**1a**) [2] und Trineophyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannan (**3a**) [7] sind ebenfalls akarizid wirksam, wobei **3a** erheblich aktiver als **2a** sein soll [7]. Bereits kleine strukturelle Variationen am Fenbutatinoxid – wie z. B. der Austausch jeweils einer Methyl-Gruppe aller sechs Neophyl-Reste durch ein Wasserstoffatom oder die Einführung jeweils einer Methyl-Gruppe in die *para*-Position aller sechs Phenyl-Substituenten – führen zu einer beträchtlichen Verminderung der akariziden Potenz [2, 3]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie haben wir uns deshalb für die biologischen Effekte einer Sila-Substitution der

Neophyl-Reste in **1a**–**3a** interessiert und das Hexasila-Fenbutatinoxid **2b** sowie die von **1a** und **3a** abzuleitenden Trisila-Analoga **1b** und **3b** synthetisiert und vergleichend mit den jeweiligen Kohlenstoff-Verbindungen auf ihre akarizide Wirkung geprüft. – Mit dieser Studie dehnen wir unsere Untersuchungen über sila-substituierte Pharmaka auf Pflanzenschutzpräparate aus.



2a : El = C , **2b** : El = Si

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Tacke.

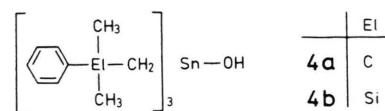
2. Synthesen

Die Synthese von **1b**–**3b** erfolgte in Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Darstellung der jeweiligen Kohlenstoff-Analoga **1a** [8], **2a** [8] bzw. **3a** [7]: Ausgehend von Tetrachlorstannan wurde durch Umsetzung mit [(Dimethylphenylsilyl)methyl]-magnesiumchlorid zunächst das Tris[(dimethylphenylsilyl)methyl]stannan **1b** dargestellt (Ausb. 76%), welches durch Behandlung mit Natronlauge in das Distannoxyan **2b** (Ausb. 99%) übergeführt wurde. Dessen Umsetzung mit 1,2,4-Triazol lieferte dann mit 74-proz. Ausbeute das entsprechende (1,2,4-Triazol-1-yl)stannan **3b**.

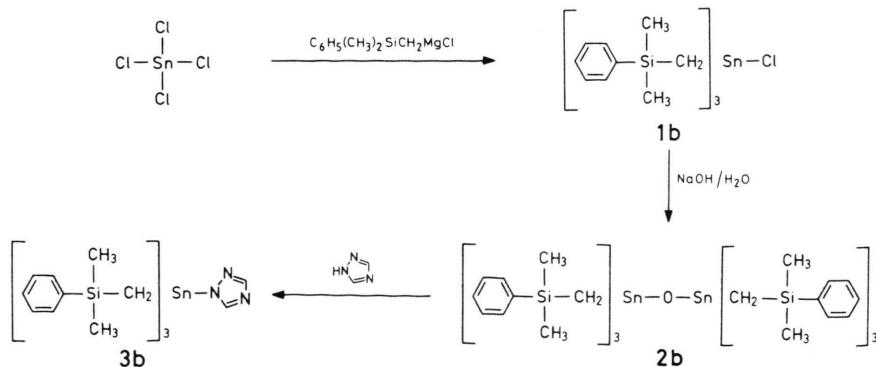
1b und **3b** sind wie ihre Kohlenstoff-Analoga **1a** und **3a** kristalline Feststoffe; **2b** fiel dagegen als ein viskoses Öl an, das im Gegensatz zu der gut kristallisierenden Kohlenstoff-Verbindung **2a** bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen [9] an Einkristallen von **1a**, **1b** und **3a** (als Hemihydrat) haben gezeigt, daß in diesen Verbindungen jeweils tetrakoordiniertes Zinn vorliegt: Die große Raumerfüllung des Neophyl-Restes bzw. des [(Dimethylphenylsilyl)methyl]-Substituenten verhindert offensichtlich eine Koordinationsaufweitung am Zinn, wie sie bei anderen Chlortriorganylstannanen, Triorganyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannanen und Hexaorganyldistannoxyanen mit kleineren Organyl-Resten gefunden wurde (vgl. hierzu z. B. Lit. [4, 10]).

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß das nach der alkalischen Hydrolyse von **1b** isolierte Produkt vor der abschließenden Trocknung mit Al₂O₃ (vgl. hierzu den exp. Teil) ein Gemisch zweier Zinn-Verbindungen darstellt, deren Konzentrationsverhältnis vom Wassergehalt der un-

tersuchten Lösungen (Solventien: CDCl₃ bzw. C₆D₆) abhängt. Wir interpretieren diesen Sachverhalt im Sinne eines chemischen Gleichgewichtes, an dem das Distannoxyan **2b**, Wasser und das von **2b** abzuleitende Stannol **4b** beteiligt sind (2 **4b** ⇌ **2b** + H₂O). Danach liegt in wasserhaltigen Lösungen praktisch nur das Stannol **4b** vor, während nach Ausschluß von Wasser (z. B. durch Trocknen einer Lösung in *n*-Hexan über Al₂O₃; vgl. hierzu den exp. Teil) das Distannoxyan **2b** gefunden wird (vgl. hierzu Tab. I).



Ein analoges Gleichgewicht wird in Lit. [2, 11] auch für die entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen **2a** und **4a** formuliert (2 **4a** ⇌ **2a** + H₂O) und konnte durch eigene ¹H-NMR-Untersuchungen bestätigt werden: An Lösungen authentischer Kristalle von **2a** in CDCl₃ bzw. C₆D₆ ließ sich zeigen, daß die Sn–O–Sn-Einheit dieser Moleköl gegenüber Wasser sehr reaktiv ist. Läßt man eine zunächst wasserfreie Lösung von **2a** längere Zeit bei Raumtemperatur an der Luft stehen, so beobachtet man nach einiger Zeit neben den Resonanzsignalen für das Distannoxyan **2a** zusätzlich einen zweiten Satz von Signalen (vgl. hierzu Tab. I) für die CCH₃- und SnCH₂C-Gruppierung, welche wir dem Stannol **4a** zuschreiben. Versetzt man wasserfreie Lösungen von **2a** direkt mit Wasser, so beobachtet man eine rasche Bildung von **4a**; bereits nach 5–10 min konnte das Distannoxyan **2a** in wassergesättigter CDCl₃- bzw. C₆D₆-Lösung nur noch in Spuren nachgewiesen werden.



Tab. I. ^1H -NMR-Daten^a von **2a**, **2b**, **4a** und **4b**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\text{SnCH}_2\text{El}^{\text{b,c}}$	ElCH_3^{b}	$\text{ElC}_6\text{H}_5^{\text{b}}$
2a	CDCl_3	1,04, s, 12H	1,27, s, 36H	7,1–7,3, m, 30H
2a	C_6D_6	1,23, s, 12H	1,40, s, 36H	7,1–7,3, m, 30H
4a	CDCl_3	1,02, s, 6H	1,23, s, 18H	7,1–7,3, m, 15H
4a	C_6D_6	1,02, s, 6H	1,27, s, 18H	7,1–7,3, m, 15H
2b	CDCl_3	0,07, s, 12H	0,26, s, 36H	7,2–7,5, m, 30H
2b	C_6D_6	0,28, s, 12H	0,38, s, 36H	7,1–7,6, m, 30H
4b	CDCl_3	0,05, s, 6H	0,27, s, 18H	7,2–7,5, m, 15H
4b	C_6D_6	0,00, s, 6H	0,32, s, 18H	7,1–7,6, m, 15H

^a Die ^1H -NMR-Daten von **2a** und **2b** wurden an wasserfreien Lösungen der Verbindungen gemessen; die nach Zusatz von Wasser (D_2O) zusätzlich auftauchenden Signale wurden **4a** bzw. **4b** zugeordnet. – Als interner Standard diente TMS;

^b El = C (**2a**, **4a**), El = Si (**2b**, **4b**); ^c die Kopplungskonstanten $^2J_{119\text{Sn},\text{H}}$ bzw. $^2J_{117\text{Sn},\text{H}}$ (oder – mit ca.-Angabe – der Mittelwert, wenn keine separaten Linien für die Satelliten beobachtet wurden) betragen in CDCl_3 ca. 52 (**2a**), 77,7/74,7 (**2b**), ca. 49 (**4a**) bzw. 76,7/73,5 Hz (**4b**) und in C_6D_6 ca. 52 (**2a**), 77,7/74,4 (**2b**), ca. 50 (**4a**) bzw. 75,8/72,4 Hz (**4b**).

Das Hexasila-Analogon **2b** verhält sich prinzipiell analog, die Bildungsrate (^1H -NMR-Kontrolle) von **4b** ist jedoch kleiner als die von **4a**.

In diesem Zusammenhang sei auf eine kontroverse Diskussion in der Literatur hingewiesen: Abweichend von den in Lit. [2, 8, 11] beschriebenen und den von uns erhobenen Befunden soll die alkalische Hydrolyse von **1a** gemäß Lit. [12] nur zu dem Stanol **4a** führen, welches sehr stabil und nicht zu dem Distannoxyan **2a** kondensieren soll; dabei fällt auf, daß für das in Lit. [8] genannte **2a** und für das in Lit. [12] formulierte **4a** sehr ähnliche Schmelzpunkte angegeben werden. Obwohl in der späteren Patentliteratur [2] erneut auf die Existenz von **2a** hingewiesen wird und obwohl das Fenbutatinoxid in den einschlägigen Handbüchern über Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel als Distannoxyan **2a** formuliert wird, sind die in Lit. [12] gemachten Aussagen in die neuere referierende Literatur [4, 13] wieder mit aufgenommen worden: Die große Raumerfüllung des Neophyl-Restes soll die Kondensation von **4a** zu **2a** verhindern [4]. Wir sind der Meinung, daß das insgesamt vorliegende experimentelle Material (Lit. [2, 8, 11] sowie diese Arbeit) obige Aussage klar widerlegt. Besondere Beweiskraft kommt hierbei den in Lit. [11] beschriebenen ^{119}Sn -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu: Das Vorhanden- bzw. Nichtvorhandensein einer Sn,Sn-Kopplung [$^2J_{119\text{Sn},117\text{Sn}}$] läßt eine klare Unterscheidung zwischen **2a** und **4a** zu. Einen weiteren Beweis dafür, daß Fenbutatinoxid als Distannoxyan vorliegt, lieferte die Röntgenstrukturanalyse [9] der aus *n*-Hexan/THF re-kristallisierten Substanz. Zwar konnte beim jetzigen Stand der Untersuchungen die Bindungsgeometrie

der organischen Gruppen am Zinn wegen komplizierter Fehlordnungsprobleme noch nicht eindeutig festgelegt werden, der zweifelsfrei definierte Sn···Sn-Abstand von 365 pm beweist aber die Existenz als Distannoxyan. – Vor diesem Hintergrund kann auch die Struktur von Hexasila-Fenbutatinoxid **2b** als gesichert gelten.

3. Biologische Untersuchungen

Die C/Si-Analoga **1a/1b**, **2a/2b** und **3a/3b** wurden nach der bekannten Blattstücktest-Methode (vgl. hierzu den exp. Teil) vergleichend auf ihre akarizide Wirkung untersucht, wobei adulte Milbenweibchen (*Tetranychus urticae* Koch) als Testorganismen dienten. Die Versuchsdaten für die jeweiligen Analoga wurden einer Probitanalyse [14, 15, 16] unterworfen. Die Dosis-Wirkungs-Kurven von **1a** und **1b** sowie von **2a** und **2b** erwiesen sich jeweils als parallel; nach der Parallelanpassung ergaben sich die in Tab. II

Tab. II. LC₅₀- und LC₉₀-Werte^a von **1a/1b**, **2a/2b** und **3a/3b**.

Verbindung	LC ₅₀ -Wert	LC ₉₀ -Wert
1a	13,2 (9,8–17,6)	81,1 (50,3–184,4)
1b	16,7 (12,5–23,0)	103,5 (60,8–274,5)
2a	20,5 (15,8–26,9)	84,7 (54,8–197,3)
2b	17,7 (13,7–22,9)	73,1 (48,8–152,8)
3a	7,0	57,8
3b	11,4 (9,5–14,0)	31,1 (24,7–44,2)

^a Die LC₅₀- und LC₉₀-Werte entsprechen den Dosierungen der reinen Wirkstoffe in mg pro 100 ml Spritzbrühe, die bei einer Spritzbehandlung von 4 mg Spritzbrühe pro cm^2 zu einer Mortalität der Milben von 50 bzw. 90% führen (vgl. hierzu den exp. Teil). In Klammern sind die 95%-Vertrauensbereiche angegeben.

aufgeführten LC₅₀- und LC₉₀-Werte. Aus der statistischen Analyse folgt, daß **1a** und **1b** sowie **2a** und **2b** jeweils wirkungsgleich sind: Die Unterschiede zwischen den entsprechenden LC₅₀- bzw. LC₉₀-Werten sind statistisch nicht signifikant. Im Vergleich der C/Si-Analoga **3a** und **3b** ließ sich für **3a** in der Probitanalyse eine Geradenanpassung statistisch nicht sichern.

Der LC₅₀- und LC₉₀-Wert von **3a** wurde graphisch bestimmt, während für **3b** eine Individualanpassung durchgeführt werden konnte (Tab. II). Da nach den Versuchsergebnissen die beiden Geraden nicht parallel verliefen und sich für **3b** ein steilerer Geradenanstieg als für **3a** ergab, war der LC₅₀-Wert für **3a** kleiner als der für **3b**, während auf dem LC₉₀-Wirkniveau **3b** die etwas stärker wirksame Substanz war. Eine Erklärung für das gegenüber den Paaren **1a/1b** und **2a/2b** abweichende Verhalten von **3a/3b** kann nicht gegeben werden.

Obwohl die Qualität der erhaltenen biologischen Daten – in die natürlich auch chemische Veränderungen (Hydrolyse) der Substanzen mit eingehen – nicht ganz befriedigend ist, erscheinen bei vorsichtiger Interpretation doch die folgenden Schlussfolgerungen als zulässig: Alle Prüfsubstanzen zeigten in dem gewählten Testmodell eine stark ausgeprägte akarizide Wirkung, wobei sich die jeweiligen C/Si-Analoga als praktisch wirkungsgleich erwiesen; d. h. die Sila-Substitution der Neophyl-Reste von **1a–3a** führt zu keiner statistisch signifikanten Veränderung der akariziden Potenz. Auch aus orientierenden Untersuchungen [17] mit Eiern von *Tetranychus urticae* nach der Blattstücktest-Methode (Blattstücke von *Phaseolus vulgaris*) ließen sich keine gravierenden Wirkungsunterschiede zwischen den jeweiligen C/Si-Analoga erkennen. Zu dem gleichen Ergebnis führten orientierende Gewächshaustests [17] mit ganzen, von *Tetranychus urticae* befallenen Pflanzen von *Phaseolus vulgaris* im Primärblattstadium (Modell zur Erfassung aller Entwicklungsstadien der Milbe). Keine der Testsubstanzen wirkte in dem gewählten Dosisbereich phytotoxisch auf die Buschbohne.

4. Diskussion

Obwohl die Silicium-Verbindungen **1b–3b** in den hier gewählten Testmodellen keinen Vorteil bezüglich ihrer akariziden Wirkung im Vergleich mit ihren jeweiligen Kohlenstoff-Analoga **1a–3a** erkennen lassen, sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen

doch ein weiteres Beispiel dafür, daß siliciumorganische Verbindungen prinzipiell eine starke Wirkung gegen tierische Schädlinge besitzen können und damit als potentielle Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel Interesse verdienen. In diesem Zusammenhang sei auf das kürzlich entwickelte siliciumorganische Fungizid DPX-H6573 [Bis(4-fluorophenyl)methyl(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)silan] hingewiesen [18], das aufgrund seiner bemerkenswerten biologischen Eigenschaften gute Chancen hat, als Pflanzenschutzpräparat kommerziell genutzt zu werden [19].

5. Experimenteller Teil

a) Synthesen

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop (Fa. Reichert). – ¹H-NMR-Spektren (400 und 300 MHz): Geräte WM-400 bzw. AM-300 (Fa. Bruker). – Massenspektren (70 eV; angegeben sind jeweils das Fragment höchster Masse sowie das Fragment mit der größten relativen Intensität; es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Isotopenmustern gefunden; die angegebenen *m/z*-Werte beziehen sich auf den jeweils intensitätsstärksten Peak der entsprechenden Fragmente): CH-7-Gerät (Fa. Varian). – Mit Ausnahme der Darstellung von **2b** wurden alle Reaktionen in wasserfreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt.

(Chlormethyl)dimethylphenylsilan [20]. **1a** [8], **2a** [8] und **3a** [7] wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt; **3a** wurde als kristallines Hemihydrat **3a** · 1/2H₂O isoliert (vgl. hierzu Lit. [9]).

Chlortris[(dimethylphenylsilyl)methyl]stannan (**1b**)

7,3 g (0,3 mol) Magnesiumspäne wurden unter Stickstoffatmosphäre einige min auf ca. 100 °C erhitzt. Zu den noch warmen Magnesiumspänen tropfte man innerhalb von 1 h unter Rühren eine Lösung von 55,4 g (0,3 mol) (Chlormethyl)dimethylphenylsilan in 100 ml Ether, rührte 1 h unter Rückfluß und versetzte mit 150 ml Ether. Die so erhaltene Grignard-Lösung wurde dann unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 6 h zu einer Lösung von 26,0 g (0,1 mol) Tetrachlorstannan in 250 ml Toluol getropft, das Reaktionsgemisch 15 h bei R.T. und 3 h unter Rückfluß gerührt und nach Erkalten unter Rühren portionsweise zu einer Mischung aus 150 g Ammoniumchlorid und 500 g Eis gegeben. Man rührte, bis das Eis geschmolzen war, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit Ether, trennte die organische Phase des Filtrates ab, extrahierte die

wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether, vereinigte alle organischen Extrakte und trocknete über CaCl_2 . Das Lösungsmittel wurde unter verminderterem Druck verdampft, der Rückstand in Petrolether aufgenommen und bei ca. -25°C zur Kristallisation gebracht. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petrolether (Kühlungskristallisation) erhielt man 45,7 g (76%) farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. $48\text{--}49^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0,18$ (s, 6H, $J_{^{119}\text{Sn},\text{H}}/J_{^{117}\text{Sn},\text{H}} = 76,8/73,5$ Hz; SnCH_2Si), 0,29 (s, 18H; SiCH_3), 7,3–7,5 (m, 15H; SiC_6H_5). – MS: $m/z = 587$ (2%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 453 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{ClSi}_3\text{Sn}$ (602,0)

Ber. C 53,87 H 6,53 Si 14,00,
Gef. C 54,0 H 6,6 Si 14,0.

Hexakis(dimethylphenylsilyl)methyl/distannoxyan (**2b**)

Eine Lösung von 12,0 g (19,9 mmol) **1b** in 100 ml Ether wurde mit 10 ml 10-proz. Natronlauge versetzt und 30 min intensiv geschüttelt (Rotationsschüttelmaschine). Nach Abtrennung der wässrigen Phase unterwarf man die etherische Lösung nochmals der gleichen Operation, wusch dann die etherische Phase mit destilliertem Wasser neutral, trocknete über wasserfreiem Na_2SO_4 , verdampfte das Lösungsmittel unter verminderterem Druck, nahm den zähflüssigen Rückstand in *n*-Hexan auf, trocknete sorgfältig über Al_2O_3 (Al_2O_3 90 aktiv, neutral; Merck Art. 1077), filtrierte (N_2 -Schutzgasatmosphäre) und befreite i. Vak. vom Lösungsmittel. Als Rückstand wurden 11,3 g (99%) eines farblosen Öles erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. I.

$\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{OSi}_6\text{Sn}_2$ (1149,1)

Ber. C 56,44 H 6,84 Si 14,66,
Gef. C 55,9 H 6,8 Si 14,7.

Tris(dimethylphenylsilyl)methyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannan (**3b**)

Eine Lösung von 11,3 g (9,83 mmol) **2b** und 1,36 g (19,7 mmol) 1,2,4-Triazol in 200 ml Toluol wurde mit ca. 20 g wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt und dann 3 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende schmierige Feststoff mit 50 ml Petrolether verröhrt. Man filtrierte erneut und extrahierte den Filtrationsrückstand mit heißem Petrolether. Aus dem erkalteten, eingeengten Extrakt kristallisierten 9,2 g (74%) nadelförmige, weiße

Kristalle vom Schmp. $116\text{--}118^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0,17$ (s, 18H; SiCH_3), 0,28 (s, 6H, $J_{^{119}\text{Sn},\text{H}}/J_{^{117}\text{Sn},\text{H}} = 80,6/77,1$ Hz; SnCH_2Si), 7,3–7,4 (m, 15H; SiC_6H_5), 7,8 (breites s, 2H; NCHN); 30 min nach Versetzen der NMR-Meßlösung mit D_2O (Stehenlassen bei R.T.) wurden – neben ca. 20% **3b** – bereits ca. 80% des Hydrolyseproduktes **4b** nachgewiesen. – MS: $m/z = 620$ (27%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 471 (100%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Sn}$ (634,6)

Ber.	C 54,89	H 6,51	N 6,62	Si 13,28,
Gef.	C 55,3	H 6,6	N 6,6	Si 13,7.

b) Biologische Untersuchungen

Die C/Si-Analoga **1a/1b**, **2a/2b** und **3a/3b** (**3a** als Hemihydrat) wurden – eingesetzt als in Wasser dispergierbare Spritzpulver auf Kaolin-Basis mit einem Wirkstoffgehalt von 20% – nach der bekannten Blattstücktest-Methode vergleichend auf ihre akarizide Wirkung geprüft. Dazu wurden aus Primärblättern von Buschbohnen (*Phaseolus vulgaris* „Saxa“) runde Blattstückchen (Durchmesser 20 mm) ausgestanzt und diese mit untergelegten Rundfiltern (Durchmesser 22,5 mm) auf Kunststoffschwämmchen (zylindrisch, Höhe 20 mm, Durchmesser 25 mm) mit der Blattunterseite nach oben aufgelegt. Pro Versuchsglied wurden in zwei mit Leitungswasser gefüllte Petrischalenhälften (Glas, Durchmesser 13 cm) je vier Kunststoffschwämmchen eingesetzt und so für die viertägige Versuchsdauer feuchtgehalten. Auf jedes Blattstück wurden mit einem feinen Tuschepinsel 10 adulte Milbenweibchen (*Tetranychus urticae* Koch) aufgesetzt, so daß 80 Milben pro Versuchsglied (für die niedrigste Wirkstoffdosis nur 40) zur Prüfung kamen. Nach dem Aufsetzen der Milben wurde jede Versuchsreihe mit einer Flachstrahl-Laufdüse mit einer Dosierung von 4 mg Spritzbrühe pro cm^2 spritzbehandelt. Die Wirkstoff-Einwaagen betrugen 40, 16, 6,4, 2,5, 1,0 und 0,4 mg pro 100 ml Spritzbrühe. – Nach viertägiger Versuchsdauer erfolgte unter Benutzung einer binokularen Lupe die Auszählung auf tote und lebende Milben. Hieraus wurden die Mortalitätsraten in Prozent ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. II in Form der entsprechenden LC_{50} - bzw. LC_{90} -Werte dargestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] 34. Mitt.: R. Tacke, A. Bentlage-Felten, H. Linoh und S. Magda, *Z. Naturforsch.* **41b**, 649 (1986).
- [2] Shell Internationale Research Maatschappij N. V. (Erf. C. A. Horne), D.O.S. 2115666 (21. 10. 1971); C. A. **76**, 69178a (1972).
- [3] M. H. Gitlitz, *Adv. Chem. Ser.* **157**, 167 (1976).
- [4] A. G. Davies und P. J. Smith in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Herausg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 2, S. 519–627, Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Frankfurt 1982.
- [5] B. Sugavanam und F. E. Smith, *Zinn und seine Verwendung* **126**, 4 (1980).
- [6] C. J. Evans, *Zinn und seine Verwendung* **110**, 6 (1976).
- [7] Bayer AG (Erf. K.-H. Büchel und I. Hammann), D.O.S. 2514670 (14. 10. 1976); C. A. **86**, 72883p (1977).
- [8] H. Zimmer, O. A. Homberg und M. Jayawant, *J. Org. Chem.* **31**, 3857 (1966).
- [9] D. Schomburg, R. Tacke, M. Link und H. Linoh, in *Vorbereitung*.
- [10] J. A. Zubieta und J. J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.* **24**, 251 (1978).
- [11] T. P. Lockhart, *J. Organomet. Chem.* **287**, 179 (1985).
- [12] W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* **5**, 87 (1966).
- [13] Gmelin *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Zinn-organische Verbindungen, Teil 5, 8. Aufl., S. 152, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978.
- [14] D. J. Finney, *Probit Analysis*, 3. Aufl., Kap. 8, Cambridge University Press, 1971.
- [15] D. J. Finney, *Statistical Analysis in Biological Assay*, 2. Aufl., Kap. 19, Griffin, London 1964.
- [16] M. J. R. Healy, *Biometrics* **6**, 424 (1950).
- [17] H. Joppien, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] T. M. Fort und W. K. Moberg, *Proc. – Br. Crop. Prot. Conf. – Pests Dis.* **1984**, (2) 413.
- [19] *Chem. Eng. News* **63** (38), 43 (1985).
- [20] R. Carleer und M. J. O. Anteunis, *Org. Magn. Reson.* **13**, 253 (1980).