

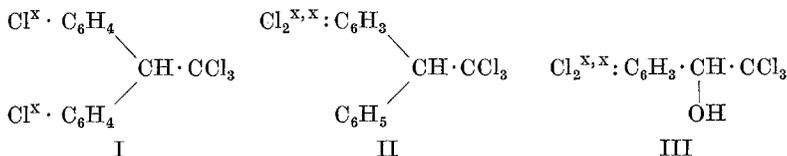
## Über einige $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[dichlor-phenyl]-äthanole.

Von  
R. Riemschneider<sup>1</sup>.

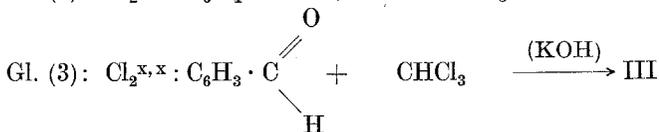
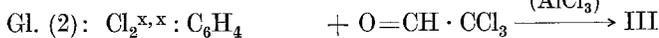
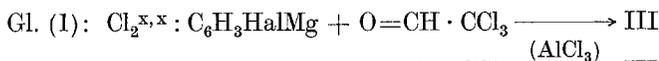
Aus dem Chemischen Institut der Universität, Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 7. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Um die Voraussetzungen für die Synthese der bisher unbekanntenen, mit den  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[ $x$ -chlor-phenyl]-äthanen [DDT-Wirkstoffen (I)] isomeren  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[ $x,x$ -dichlor-phenyl]-äthane (II) zu schaffen, wurde die Herstellung einiger  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -



[ $x,x$ -dichlor-phenyl]-äthanole (III) versucht<sup>2</sup>. Von den vier Reaktionen [Gl. (1) bis (4)], die für die Synthese von III-Isomeren vor allem in Betracht zu ziehen sind, wurden in vorliegender Arbeit die in Gl. (1) und (2) angegebenen herangezogen.



<sup>1</sup> Anschrift des Verfassers: Berlin-Nikolassee, Hohenzollernplatz 1.

<sup>2</sup> II-Isomere konnte Verfasser durch Umsetzung von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl-äthanol mit den isomeren Dichlor-benzolen bei Anwendung von konz. Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Aluminiumchlorid oder Zinn-tetra-

Die Anwendung der Umsetzung nach Gl. (3) erschien dem Verfasser nicht vorteilhaft, wenn auch die Reaktion von 3,4-Dichlor-benzaldehyd und Chloroform [gemäß Gl. (3)] Gegenstand einer Patentanmeldung<sup>3</sup> ist. Im Rahmen eigener Untersuchungen über ähnliche Kondensationen, z. B. die Umsetzung von 2-, 3- oder 4-Chlor-benzaldehyd und Chloroform, hatte sich ergeben, daß derartige Reaktionen nur in sehr schlechter Ausbeute zu den erwarteten Karbinolen führen. Die Herstellung von III-Isomeren mittels *Baeyer*-Kondensation [Gl. (4)] scheidet völlig aus, da vier der von uns herangezogenen Di- und Trichlor-benzole in Gegenwart von konzentrierter oder  $\text{SO}_3$ -haltiger Schwefelsäure überhaupt nicht mit Chloral kondensieren. Aber auch die Anwendbarkeit der *Grignardschen* sowie der Aluminiumchloridreaktion [Gl. (1) und (2)] erschien nicht von vornherein völlig gesichert: Die *Grignardsche* Reaktion ist zur Synthese von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -aryl-äthanol-Derivaten nur selten herangezogen worden; von den halogensubstituierten  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl-äthanolen sind nur einige Monohalogensubstitutionsprodukte, z. B. das  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-äthanol<sup>4</sup>, unter Verwendung dieser Methode synthetisiert worden, so daß Erfahrungen über die Umsetzung von  $\text{Cl}_2^{\text{x,x}}:\text{C}_6\text{H}_3\text{HalMg}$ -Verbindungen mit Chloral zur Synthese von III-Isomeren erst gesammelt werden mußten. Z. B. galt es, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die Bildung von Diphenylkörpern verhindert und Komplikationen durch Reagieren mehrerer Halogenatome der verwendeten gemischthalogenierten Benzole vermieden werden. Obwohl die Aluminiumchlorid- [Gl. (2)] gegenüber der *Grignardschen* Reaktion hinsichtlich Ausgangsmaterial wesentliche Vorteile zu bieten schien (Verwendung von Dichlor-benzolen statt Dichlor-brom- bzw. -jod-benzolen), wurde die *Grignardsche* Methode [Gl. (1)] zuerst herangezogen, da nur mit Hilfe dieser Reaktion die Synthese *definierter* III-Isomere möglich erschien; bei Anwendung der Aluminiumchloridmethode hingegen waren Substanzgemische zu erwarten, bei deren Identifizierung man kaum ohne weitere Syntheseversuche würde auskommen können.

#### Versuchsergebnisse.

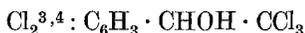
Vorversuche über die Reaktionsfähigkeit der Dichlor-brom- und Dichlor-jod-benzole gegenüber Magnesium ergaben, daß besonders die letzteren glatt mit Magnesium unter Bildung entsprechender *Grignard-*

chlorid als Kondensationsmittel *nicht* erhalten. Versuche mit Bortrifluorid und anderen Kondensationsmitteln sind zur Zeit im Gange. — Bortrifluorid hat Verfasser mit Erfolg zur Herstellung des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxyphenyl]-äthans (aus Anisol und Chloral) und einiger anderer DDT-Körper verwenden können (unveröffentlicht).

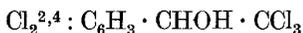
<sup>3</sup> Ciba-A. G., Schweiz. P. 258755 (Ref.: Chem. Zbl. 1950 I, 335/36).

<sup>4</sup> H. L. Haller und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 67, 1591 (1945).

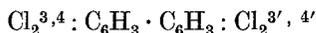
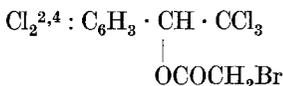
Verbindungen reagieren. Die zur Darstellung von 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlor-jod-benzol in der Literatur vorliegenden Angaben waren zum Teil unzureichend, so daß Modifizierungen und Verbesserungen notwendig waren. Einzelheiten darüber im Versuchsteil. Bei der Umsetzung der aus den genannten Dichlor-jod-benzolen und Magnesium in Äther hergestellten *Grignard*-Verbindungen mit Chloral zeigte sich, daß die Anwendung konzentrierter Lösungen, Arbeiten bei 0° und sofort anschließendes Anarbeiten die Ausbeute an Karbinol günstig beeinflussen (meist 30 bis 40%). Die schlechte Ausbeute (< 25%) bei der Darstellung des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3,4-dichlor-phenyl]-äthanol (IV) erklärt sich daraus, daß in diesem Falle beträchtliche Mengen der Organomagnesiumverbindung mit „überschüssigem 3,4-Dichlor-jod-benzol“ unter Bildung von 3,3',4,4'-Tetrachlor-diphenyl (V) reagiert haben. Daß bei der Darstellung des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[2,4- bzw. 2,5-dichlor-phenyl]-äthanol (VI und VII) die Bildung größerer Mengen eines Tetrachlordiphenylkörpers



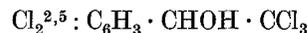
IV



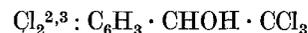
VI



V



VII



VIII

nicht beobachtet worden ist, dürfte auf den Einfluß des o-ständigen Chloratoms der zu ihrer Herstellung verwendeten Dichlor-jod-benzole zurückzuführen sein. IV, VI und VII wurden als Acetylderivate charakterisiert.

Tabelle 1. Fixpunkte der synthetisierten Karbinole und Derivate.

	Schmelzpunkt (Schmp.) Siedepunkt (Sdp.) °C
IV .....	Sdp. <sub>1,8</sub> : 153—155
VI .....	Sdp. <sub>0,7</sub> : 135—137
VII .....	Sdp. <sub>1,8</sub> : 144—147
IV-Acetat .....	Schmp.: 85—86
VI-Acetat .....	Schmp.: 83—84
VII-Acetat .....	Schmp.: 92
VI-Bromacetat ...	Schmp.: 98

Da die beschriebenen III-Isomeren mit Hilfe der *Grignard*schen Reaktion wegen der umständlichen Gewinnung der Dichlor-jod-benzole und der Nebenreaktionen nur in verhältnismäßig kleinen Mengen hergestellt werden können, wurde auch das hinsichtlich Ausgangsmaterial günstigere Aluminiumchloridverfahren [Gl. (2)] zur Darstellung von III-Verbindungen

herangezogen, zumal jetzt die Identifizierung der dabei zu erwartenden Reaktionsprodukte durch Vergleich mit den bereits synthetisierten III-Isomeren möglich war. Es interessierte besonders

die Reaktion von o-Dichlor-benzol mit Chloral, da das bei dieser Umsetzung vor allem zu erwartende IV im Gegensatz zu VI und VII im Petrischalen-Filmtest<sup>5</sup> auf *Drosophila melanogaster*, *Calandra granaria* und andere Testtiere insektizide Wirksamkeit zeigt und da IV bisher in besonders schlechter Ausbeute erhalten worden war; das isomere  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[2,3-dichlor-phenyl]-äthanol (VIII) wird, wenn überhaupt, nur in geringerer Menge entstehen. Die Tatsache, daß nur IV insektizide Wirksamkeit zeigt, steht in Übereinstimmung zu den an tetrasubstituierten  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -diaryl-äthanen gemachten Befunden: Z. B. hat Verfasser 1947 zeigen können, daß die aus o-Chlor- bzw. o-Fluortoluol und Chloral synthetisierten substituierten  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -diaryl-äthane größere insektizide Wirksamkeit besitzen als die entsprechenden m- und p-Halogenoluol-Chloral-Kondensationsprodukte<sup>6</sup>.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von o-Dichlorbenzol und Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde in beträchtlicher Menge eine Fraktion erhalten, die beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Acetat vom Schmp. 85° lieferte. Durch Elementaranalyse, Bestimmung der Acetylgruppe und des Schmelzpunktes mit dem oben beschriebenen IV-Acetat wurde die Identität dieser Fraktion mit IV sichergestellt.

### Experimenteller Teil<sup>7</sup>.

#### 1. Herstellung von 2,4-Dichlor-jodbenzol (XII).

Acetanilid (IX) —a→ 2,4-Dichlor-acetanilid (X) —b→ 2,4-Dichlor-anilin (XI) —c→ 2,4-Dichlor-jodbenzol (XII).

a und b. In eine Lösung von 100 g IX in 600 ccm 80%iger Essigsäure (XIII) wird unter Kühlung bei einer Temp. von 0° bis 10° langsam Chlor eingeleitet. Wenn nach 45 Min. zirka 30 g Chlor aufgenommen worden sind, wird der Chlorstrom verstärkt, wobei Rühren die vollständige Absorption erleichtert. Die Temp. steigt auf 30 bis 40°. Das Reaktionsprodukt wird, wenn nach weiteren 45 Min. im ganzen 105 g Chlor aufgenommen worden sind, einige Stdn. in ein Eisbad gestellt, wobei es zu einem Brei erstarrt. Das abgesaugte, mit wenig eiskalter 40%iger XIII nachgewaschene X wird mit der aus der Mutterlauge (nach Abdampfen der halben Menge XIII im Vak. von 15 mm und Abkühlen) ausgeschiedenen 2. Fraktion X vereinigt und mit einem geringen Überschuß 30%iger Natronlauge versetzt. Durch Wasserdampf-

<sup>5</sup> Beschreibung der Methodik: R. Riemschneider und R. Rohrmann, Anz. Schädlingskunde **23**, 148 (1950); vgl. auch Pharmaz. **3**, 508 (1948).

<sup>6</sup> R. Riemschneider, 2. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1947, Tab. 5, lfd. Nr. 105 bis 107 sowie Tab. 9, lfd. Nr. 128 bis 133; ferner 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, S. 693, lfd. Nr. 6a bis 8a (Ref.: Chem. Zbl. 1947 I, 1404 und 1950 I, 1652). Vgl. auch Dtsch. Ges.-Wes. **2**, 57 (1947).

<sup>7</sup> Verfasser dankt Herrn D. Rosahl für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

destillation<sup>8</sup> im alkalischen Milieu wird aus diesem Gemisch mit einer Ausbeute von 70% d. Th. XI vom Schmp. 60 bis 63° isoliert.

Diese Herstellungsvorschrift stellt eine Verbesserung der Angaben von *Beilstein-Kurbatow*<sup>9</sup>, *Reed-Orton*<sup>10</sup> und *Willgerodt-Böllert*<sup>11</sup> dar: Die Chlorierungsdauer wurde auf 1,5 Stdn. reduziert. Durch Abdestillieren von XIII nur bis auf die Hälfte blieben die Verunreinigungen in der Mutterlauge weitgehend gelöst, so daß ein Umkristallisieren von X nicht notwendig war. Im Gegensatz zur sauren Verseifung geht die alkalische in *einem* Arbeitsgang mit der Reinigung von XI und führt zu besseren Ausbeuten.

Bei der sauren Verseifung von X mit konz. HCl muß die Verseifungsdauer bekannt sein, da wir feststellen konnten, daß bei zu langem Kochen die Ausbeute durch Verharzung sinkt: 5 Min. reichten z. B. aus, um 125 g X in 500 ccm siedender konz. HCl zu lösen. Allerdings war das auf diesem Wege erhaltene XI sehr unrein und mußte aus Alkohol umkristallisiert werden.

c. Die Diazotierung von XI wurde im wesentlichen nach *Willgerodt-Böllert*<sup>11</sup> durchgeführt. An Stelle der für die Umsetzung von 50 g XI erforderlichen 53 g KJ haben wir 32,5 ccm 67%ige HJ verwendet. Die Ausbeute an XII vom Sdp.<sub>0,5</sub>: 85 bis 87° betrug 80% d. Th.

## 2. Herstellung von 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) und 2,5-Dichlor-jodbenzol (XV).

3-Chlor-anilin (XVI) —*a*→ 3-Chlor-acetanilid (XVII) —*b*→ 3,4-Dichlor-acetanilid (XVIII) + 2,5-Dichlor-acetanilid (XIX) —*c*→ 3,4-Dichlor-anilin (XX) + 2,5-Dichlor-anilin (XXI) —*d*→ 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) bzw. 2,5-Dichlor-jodbenzol (XV).

*a*, *b* und *c*. Zu 127,5 g eisgekühltem XVI werden portionsweise 105 g Acetanhydrid (XXII) gegeben, bis keine Temperaturerhöhung mehr zu beobachten ist<sup>12</sup>. Ohne erst XVII zu isolieren, werden nach Zugabe von 500 ccm 80%iger XIII unter Eiskühlung 71 g Chlor eingeleitet. Das nach zirka 1 Std. ausgefallene Gemisch von XVIII und XIX wird abgesaugt und mit wenig eisgekühlter 40%iger XIII gewaschen. Die Mutterlauge wird im Vak. bis zur Hälfte eingedampft, abgekühlt, die ausgefallene 2. Fraktion mit der ersten vereinigt und in konz. alkalischem Milieu der Wasserdampfdestillation unterworfen. Übergangene XX und XXI werden gewogen und mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisiert. Bei der anschließenden 2. Wasserdampfdestillation im neutralen Medium geht nur das durch Hydrolyse des XXI-Sulfats entstehende XXI vom Schmp. 48 bis 50° über<sup>13</sup>, während das hydrolysenbeständige XX-Sulfat zurückbleibt. Nachdem alles XXI übergetrieben ist, wird der Rückstand mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht und XX überdestilliert. XX wurde durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 50 bis 60°) und Methanol (4 : 1) gereinigt. Die Ausbeute an XX vom Schmp. 71° betrug 48%, an XXI vom Schmp. 48 bis 50° 14% d. Th. (bezogen auf XVI).

<sup>8</sup> Die Wasserdampfdestillation verläuft sehr schnell: 70 g XI in 3 Stdn.

<sup>9</sup> Liebigs Ann. Chem. **182**, 95, 104 (1876).

<sup>10</sup> J. chem. Soc. London **91**, 1533 (1907).

<sup>11</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2641 (1910).

<sup>12</sup> Eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte und gewaschene Probe (XVII) zeigte den Schmp. 72,5°.

<sup>13</sup> Aus den in siedendem Petroläther gelösten mittleren (ölig bleibenden) Fraktionen der Wasserdampfdestillation fällt XXI nach einigem Stehen in Eis aus.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchern<sup>9-11, 14</sup> führten wir die Acetylierung von XVI in 20 Min. durch (nicht in mehreren Tagen). Durch veränderte Aufarbeitung konnte die Ausbeute an XXI auf das Dreifache gesteigert werden. Zum Umkristallisieren von XX bewährte sich ein Petroläther-Methanol-Gemisch besser als Ligroin.

d. Die Umwandlung von XX und XXI in XIV und XV wurde wie unter 1 c durchgeführt. Das erhaltene XV schmolz bei 20°, das bisher nur einmal beschriebene<sup>15</sup> XIV bei 31,5°; XIV siedete bei 16 mm zwischen 133 und 134°.

### 3. Herstellung von $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[dichlor-phenyl]-äthanolen (III).

Zu 60 g Magnesium und einigen Kriställchen Jod wird ein Viertel der Lösungen von 75 g 2,4-bzw. 2,5-Dichlor-jodbenzol in 100 ccm Äther [beim 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) 75 g in 200 ccm Äther] gegeben. Ohne umzuschütteln wird die Reaktion durch Handwärme in Gang gebracht. Der Rest der Dichlor-jodbenzol-Lösung wird langsam zugetropft, so daß die Reaktion stetig abläuft. Zum Schluß wird schwach auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Magnesium sich weitgehend aufgelöst hat (im Falle XIV darf höchstens 10 Min. nachgewärmt werden). Zu dieser so hergestellten Grignardschen Lösung wird nach Abkühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0° vorsichtig eine Lösung von 42 g Chloral in 50 ccm Äther getropft. Jeder Tropfen verursacht ein lebhaftes Aufsieden. Die Lösung färbt sich nach und nach unter Ausscheidung eines Niederschlages. — Das Reaktionsprodukt wird sofort auf Eis gegossen, mit verd. HCl und zur Entfernung von Jod mit Natriumsulfit versetzt. Nach gründlichem Waschen wird die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers im Vak. der Ölpumpe fraktioniert. Der Vorlauf enthält vorwiegend Dichlor-benzole und Dichlor-jodbenzole, die tiefer<sup>16</sup> als III sieden und leicht abgetrennt werden können (vgl. Tabelle 1). Die Ausbeuten lagen zwischen 20 und 40%.

Beim Fraktionieren des Reaktionsgemisches, das bei der Herstellung von IV erhalten wird, sinkt die Temp., wenn die Hauptmenge des Karbinols (Ausbeute unter 25%) übergegangen ist. Beim stärkeren Erhitzen destilliert das in „Nebenreaktion“ entstandene V zusammen mit wenig IV über. V vom Schmp. 172° erstarrt im Kühler. Ausbeute an V 60%.

Die III-Isomeren IV, VI und VII sind zähflüssige, in reinem Zustand farblose Öle, die, wie fast alle Vertreter dieser Stoffklasse, kaum oder gar nicht kristallisieren. Beim Erwärmen im Vak. über 160° tritt teilweise Zersetzung ein. Mit Wasserdampf sind die III-Isomeren sehr wenig flüchtig.

$C_8H_5OCl_3$ . Ber. C 32,6, H 1,70, Cl 60,2.

IV. Gef. C 32,8, H 1,66, Cl 59,9.

VI. Gef. C 33,4, H 1,81, Cl 59,8.

VII. Gef. C 32,9, H 1,70, Cl 59,9.

<sup>14</sup> Liebigs Ann. Chem. 196, 216 (1879).

<sup>15</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 1082—1092 (1930): Schmp. 30,5°; Sdp.<sub>15 mm</sub>: 117°.

<sup>16</sup> 2,4-Dichlor-jodbenzol, Sdp.<sub>0,8 mm</sub>: 85 bis 87°; 2,5-Dichlor-jodbenzol, Sdp.<sub>1,6 mm</sub>: 99 bis 103°; 3,4-Dichlor-jodbenzol, Sdp.<sub>1,7 mm</sub>: 101°.

4. Herstellung der  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[dichlor-phenyl]-äthylacetate (III-Acetate).

1 g III-Isomeres wird mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g XXII 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das sich nach dem Abkühlen beim Eingießen in 100 ccm Wasser abscheidende Öl erstarrte und wurde durch Ausäthern abgetrennt. Die Schmp. der aus Äthylalkohol oder aus Methylalkohol umkristallisierten III-Acetate enthält Tabelle 1. Sie wurden durch Elementaranalyse und Acetylbestimmung identifiziert.

$C_{10}H_7O_2Cl_5$ . Ber. C 35,7, H 2,10.

IV-Acetate. Gef. C 35,7, H 2,15.

VI-Acetate. Gef. C 35,3, H 2,20.

VII-Acetate. Gef. C 35,5, H 2,25.

5. Herstellung des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3,4-dichlor-phenyl]-äthyl-bromacetats (XXIV).

1 g VI wird mit 5 g Bromacetyl bromid 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie unter 4 beschrieben. XXIV schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 98°.

$C_{10}H_6O_2Cl_5Br$ . Ber. C 28,9, H 1,44.

VIII. Gef. C 29,2, H 1,51.

6. Umsetzung von *o*-Dichlor-benzol (XXIII) und Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid<sup>17</sup>.

Zu einer Mischung von 50 g XXIII und 20 g Chloral werden unter Rühren portionsweise 8 g wasserfreies  $AlCl_3$  hinzugesetzt, wobei sich die Mischung nach und nach tiefbraun färbt. Nach 12stündigem Rühren wird auf Eis gegossen, mit angesäuertem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation im Vak. wurde XXIII zum Teil zurückgewonnen (Sdp. 86° bei 18 mm). — Die bei 1,8 mm zwischen 153 und 155° übergehende, vorwiegend aus IV bestehende Fraktion konnte ins IV-Acetate vom Schmp. 85 bis 86° übergeführt werden. Die Ausbeute an IV liegt bei 30% d. Th.

**Zusammenfassung.**

Unter Verwendung der Grignardschen Reaktion wurden aus 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlor-jodbenzol und Chloral die entsprechenden  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[dichlor-phenyl]-äthanole synthetisiert und als Acetate charakterisiert. Das  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3,4-dichlor-phenyl]-äthanol (IV) läßt sich schneller und in besserer Ausbeute aus dem Produkt der Umsetzung von *o*-Dichlorbenzol mit Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid isolieren. IV besitzt insektizide Wirksamkeit (*Testtiere: Drosophila melanogaster, Blatta orientalis, Phyllodromia germanica, Calandra granaria, Acanthoscelides obtectus, Musca domestica*).

<sup>17</sup> Eine ausführliche und verbesserte Arbeitsvorschrift wird in einer späteren Mitteilung gegeben.