

Inhaltsverzeichnis

A. Allgemeiner Teil

| | |
|--|----|
| I. Die natürlichen Pyrethrine | 1 |
| II. Verbesserung der insektiziden Wirksamkeit von Pyrethrinen durch Synergisten | 3 |
| III. Grundprinzipien der insektiziden Wirksamkeit von Pyrethroiden . . . | 6 |
| 1. Wirkungsweise der Pyrethroid-Insektizide | 6 |
| 2. Insektizide Wirkung und strukturelle Variationsfähigkeit von Pyrethroiden. | 7 |
| IV. Andere biologische Effekte von Pyrethroiden | 9 |
| V. Metabolismus und ökologisches Verhalten von Pyrethroiden | 10 |
| VI. Zur Geschichte der Pyrethroide bis 1978 | 10 |
| VII. Ökonomisch oder wissenschaftlich bedeutende synthetische Pyrethroid-Insektizide | 17 |

B. Chemischer Teil

| | |
|---|----|
| I. Synthese von Pyrethroid-Säurekomponenten | 23 |
| 1. Synthese der Chrysanthemumsäure | 23 |
| 1.1. Schlüsselreaktion: Carben-Addition an Olefine | 24 |
| 1.2. Schlüsselreaktion: Carbanion-Addition an aktivierte Olefine zur Einführung der C-Atome 2 oder 3. | 26 |
| 1.3. Schlüsselreaktion: Claisen-Umlagerung zur Herstellung des Grundgerüsts für eine cyclisierende 1,3-Eliminierung | 29 |
| 1.4. Schlüsselreaktion: Darstellung des Dreiringes durch Verengung größerer Ringe. | 32 |
| 1.5. Schlüsselreaktion: Chrysanthemumsäure durch Di- π -Methan-Umlagerung und andere Umlagerungen | 33 |
| 1.6. Optisch aktive Chrysanthemumsäuren. | 34 |
| 1.6.1. Racematspaltungen und Isomerisierungen der Chrysanthemumsäuren | 34 |
| 1.6.2. Asymmetrische Synthese der Chrysanthemumsäure | 35 |
| 1.6.3. Synthese optisch aktiver Chrysanthemumsäuren aus optisch aktiven Vorstufen | 36 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| 2. | Synthese der photostabilen 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure (Permethrinsäure) | 38 |
| 2.1. | Einführung des C-Atoms 1 | 39 |
| 2.1.1. | Umsetzung von 1,1-Dichlor-4-methylpentadien-1,3 mit Carbenen | 39 |
| 2.1.1.1. | Herstellung des 1,1-Dichlor-4-methylpentadiens-1,3 | 40 |
| 2.1.2. | Einführung des C-Atoms 1 durch Carbanion-Addition auf aktivierte Doppelbindungen | 42 |
| 2.1.3. | Einführung des C-Atoms 1 durch Addition von C-Radikalen auf Olefine | 43 |
| 2.2. | Synthesen der Permethrinsäure durch cyclisierende 1,3-Dehydrohalogenierung | 43 |
| 2.2.1. | Herstellung von 2,2-Dimethylpentensäure-Derivaten als Basis für 1,3-Cycloeliminierfähige Vorstufen. | 44 |
| 2.2.2. | Herstellung von ω -polychlor-substituierten 2,2-Dimethylhexensäure-Derivaten und substituierten 2,2-Dimethyl-butyrolaktonen | 47 |
| 2.3. | Synthese des Dreiringes durch Ringverengung | 50 |
| 2.4. | Permethrinsäure aus Caronaldehyd als Vorstufe | 52 |
| 2.5. | Isomere und Isomerisierungen der Permethrinsäure | 54 |
| 2.5.1. | Isomerentrennungen | 54 |
| 2.5.2. | Asymmetrische Synthese der Permethrinsäure | 54 |
| 2.5.3. | Synthesen optisch aktiver Permethrinsäuren aus optisch aktiven Vorstufen | 55 |
| 2.5.4. | Isomerisierungen von stereoisomeren Permethrinsäuren | 57 |
| 3. | Synthesen anderer wichtiger Pyrethroid-Säuren | 57 |
| 3.1. | 2,2-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäurevariante | 57 |
| 3.1.1. | Horner-Wittig-Reaktionen mit Caronaldehyd | 57 |
| 3.1.2. | Aufbau des Dreiringes aus Nucleophilen und aktivierten Olefinen | 59 |
| 3.1.3. | Claisen-Umlagerung zum Aufbau des Grundgerüsts für die cyclisierende 1,3-Eliminierung | 60 |
| 3.1.4. | Carben-Addition an Olefine | 62 |
| 3.1.5. | Ringverengung von α -Halogen-cyclobutanonen | 64 |
| 3.1.6. | Pyrethroidsäuren als Vorstufen für andere Pyrethroidsäuren | 66 |
| 3.2. | 1-Aryl-2,2-disubstituierte Cyclopropan-carbonsäuren. | 67 |
| 4. | Synthesen von α -Phenyl-isovaleriansäuren | 68 |
| II. | Synthese von wichtigen Pyrethroid-Alkoholkomponenten | 70 |
| 1. | Synthese des m-Phenoxybenzylalkohols | 70 |
| 1.1. | Herstellung von m-substituierten Diphenylethern | 70 |
| 1.2. | Halogenierung von m-Phenoxytoluol | 71 |

| | | |
|----------------------------------|---|-----|
| 1.3. | Oxidative Funktionalisierung des m-Phenoxytoluols | 73 |
| 1.4. | α -Cyan-m-Phenoxybenzylalkohol | 74 |
| 2. | Synthesen anderer bedeutender Pyrethroidalkohole | 76 |
| 2.1. | 3-Hydroxymethyl-5-benzylfuran | 76 |
| 2.2. | Cyclopentenolone | 77 |
| 2.3. | Weitere substituierte Benzyl- und Allylalkohole. | 82 |
| III. | Herstellung der insektiziden Pyrethroid-Ester-Endstufe | 84 |
| 1. | Esterbildungsmethoden aus Säure- und Alkoholkomponenten | 85 |
| 2. | Bildung von Esterkomponenten erst während des letzten Reak- tionsschrittes zum Wirkstoff | 87 |
| 3. | Gewinnung der optisch aktiven Pyrethroidester. | 88 |
| C. Faktensammlung | | |
| I. | Zusammenstellung von Patentanmeldungen synthetischer Pyrethroid- Wirkstoffe | 91 |
| II. | Zusammenstellung biologischer Daten von synthetischen Pyrethroid- Insektiziden | 173 |
| Literatur | | 199 |
| Sachverzeichnis | | 211 |