

# 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 Grundgerüstes für eine cyclisierende 1,3-Eliminierung . . . . .	29
1.4.	Schlüsselreaktion: Darstellung des Dreiringes durch Verengung größerer Ringe . . . . .	32
1.5.	Schlüsselreaktion: Chrysanthemumsäure durch Di- $\pi$ -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)-cyclopropancarbonsäure (Permethylrinsäure) . . . . .	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 Permethylrinsäure 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 $\omega$ -polychlor-substituierten 2,2-Dimethylhexensäure-Derivaten und substituierten 2,2-Dimethyl-butyrolaktonen . . . . .	47
2.3.	Synthese des Dreiringes durch Ringverengung . . . . .	50
2.4.	Permethylrinsäure aus Caronaldehyd als Vorstufe . . . . .	52
2.5.	Isomere und Isomerisierungen der Permethylrinsäure . . . . .	54
2.5.1.	Isomerentrennungen . . . . .	54
2.5.2.	Asymmetrische Synthese der Permethylrinsäure . . . . .	54
2.5.3.	Synthesen optisch aktiver Permethylrinsäuren aus optisch aktiven Vorstufen . . . . .	55
2.5.4.	Isomerisierungen von stereoisomeren Permethylrinsäuren . . . . .	57
3.	Synthesen anderer wichtiger Pyrethroid-Säuren . . . . .	57
3.1.	2,2-Dimethyl-cyclopropancarbonsäurevariante . . . . .	57
3.1.1.	Horner-Wittig-Reaktionen mit Caronaldehyd . . . . .	57
3.1.2.	Aufbau des Dreiringes aus Nucleophilen und aktivierte Olefinen . . . . .	59
3.1.3.	Claisen-Umlagerung zum Aufbau des Grundgerüstes für die cyclisierende 1,3-Eliminierung . . . . .	60
3.1.4.	Carben-Addition an Olefine . . . . .	62
3.1.5.	Ringverengung von $\alpha$ -Halogen-cyclobutanonen . . . . .	64
3.1.6.	Pyrethroidsäuren als Vorstufen für andere Pyrethroidsäuren . . . . .	66
3.2.	1-Aryl-2,2-disubstituierte Cyclopropancarbonsäuren. . . . .	67
4.	Synthesen von $\alpha$ -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

## Inhaltsverzeichnis

1.3.	Oxidative Funktionalisierung des m-Phenoxytoluols . . . . .	73
1.4.	$\alpha$ -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 Reaktionsschrittes zum Wirkstoff . . . . .	87
3.	Gewinnung der optisch aktiven Pyrethroidester. . . . .	88
<b>C. Faktensammlung</b>		
I.	Zusammenstellung von Patentanmeldungen synthetischer Pyrethroid-Wirkstoffe . . . . .	91
II.	Zusammenstellung biologischer Daten von synthetischen Pyrethroid-Insektiziden . . . . .	173
<b>Literatur</b> . . . . .		
199		
<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .		
211		