

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

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-butyril-laktonen	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 Reaktionsschrittes 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