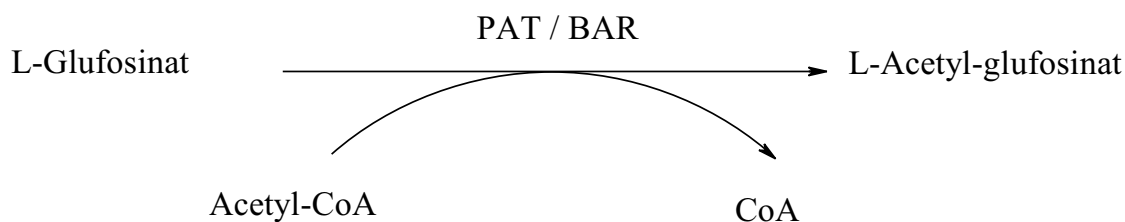


nosäuren sind identisch) und können jeweils Glufosinat mit dem gleichen Mechanismus (Abb. 2.3) detoxifizieren [30, 31].

Die genetische Manipulation wird durch Klonierung des PAT- oder BAR-kodierenden Gens in anderen Organismen herbeigeführt [30, 32, 33]. Auf diese Weise veränderte Kulturpflanzen produzieren mit ihrem neuen Gen fortan das PAT-Enzym. In den sog. transgenen Pflanzen kommt es dadurch zu einer sehr selektiven enzymatischen Acetylierung der Amino-Gruppe von Glufosinat (Abb. 2.3) [34]. Dadurch kommt es in der Pflanze zu keiner Inhibierung der Glutaminsynthetase mehr, womit die Pflanze gegen Glufosinat tolerant ist [35].

Glufosinat wird so zu einem selektiven Herbizid, mit einem wesentlich erweiterten Einsatzgebiet. Die Kombination von resistenten Pflanzen und Glufosinat wird unter dem Markennamen „LibertyLink“ angeboten. Derzeit sind transgene Mais-, Raps- und Sojasorten in den USA und Kanada auf dem Markt, die Markteinführung in Europa steht kurz bevor. Auch die Herstellung anderer transgener Pflanzen wurde in den letzten Jahren untersucht [36].

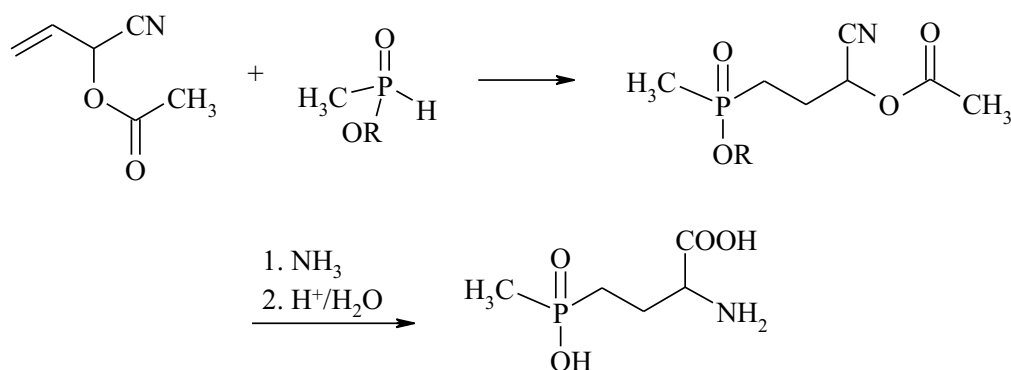


**Abbildung 2.3: Enzymatische Acetylierung von Glufosinat durch PAT bzw. BAR**

### 2.1.3 Herstellung/Synthese

Aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung von Glufosinat als kommerzielles Herbizid wurden viele unterschiedliche Synthesemethoden entwickelt. Eine Übersicht ist bei HOERLEIN [27] sowie MAIER und LEA [37] zu finden und wurde 1999 von FIELDS [38] vervollständigt. Technisch wird Glufosinat heute wahrscheinlich aus Acroleincyanhydrinacetat (ACA) hergestellt [39]. Hierbei gelangt man durch Addition eines Methylphosphinsäureesters, anschließender Umsetzung mit Ammoniak und Hydrolyse des Esters zum Glufosinat (Abb. 2.4) [27].

Die Entwicklung von effizienteren atomökonomischen Synthesemethoden für Glufosinat wird von BELLER und ECKERT beschrieben. Mittels Amidocarbonylierung von



**Abbildung 2.4: Synthese von Glufosinat ausgehend von Acroleincyanhydrinacetat**

entsprechenden Olefinen [40], Aldehyden oder Acetalen der Methylphosphate konnte Glufosinat mit hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Bisher erlangten diese Methoden allerdings keine Bedeutung in der Produktion [41].

Auch im Hinblick auf die herbizide Unwirksamkeit von D-Glufosinat wurden zahlreiche Methoden zur enantioselektiven Darstellung von L-Glufosinat entwickelt [42–48]. Neben diesen vollsynthetischen Ansätzen wurden auch einige enzymatische Methoden beschrieben, die mit Hilfe von Transaminasen [49,50], Hydrolasen [51], Dehydrogenasen, Acylasen und Proteasen zur Gewinnung von L-Glufosinat benutzt wurden [38,52,53]. Allen enantioselektiven Darstellungsmethoden gemeinsam sind im Vergleich zu den racemischen Synthesemethoden die höheren Kosten, die bisher eine industrielle Anwendung verhinderten.

### 2.1.4 Verwandte Herbizide

Neben Glufosinat werden Sulfonylharnstoffe, Bialaphos, Methioninsulfoximin und Glyphosat zur Gruppe der aminosäureantagonistischen Herbizide gezählt. Der Wirkmechanismus von Sulfonylharnstoffen beruht dabei auf der Hemmung der Biosynthese von Valin und Isoleucin. Das häufig in Japan verwendete Tripeptid Bialaphos wird erst in der Pflanze aktiviert. Durch Spaltung des Peptids wird Glufosinat freigesetzt, was dann zur Blockierung der Glutaminsynthetase führt [54]. Da Bialaphos natürlichen Ursprungs ist und leicht durch Bodenorganismen abgebaut werden kann, wird es als umweltfreundlich angesehen [55]. Das dem Glufosinat strukturanaloge Methioninsulfoximin ist ebenfalls ein Glutaminsynthetase-Hemmer. Glyphosat dagegen greift in die Biosynthese aromatischer Aminosäuren ein [21, 56].

Eine besondere Bedeutung kommt dem Glyphosat wegen seiner großen Verbreitung zu. Seit der Markteinführung unter dem Handelsnamen „Roundup“ im Jahre 1974 avan-