

Intra- und interspezifische Kommunikation

-

Identifizierung und Synthese verhaltensmodifizierender
Signalstoffe aus Insekten und Pflanzen

DISSERTATION

Zur Erlangung des Naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Vorgelegt dem Department Chemie
der Universität Hamburg

von

Robert Twele
aus Hannover

Hamburg 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. Francke
2. Gutachter: Prof. Dr. P. Margaretha

Tag der Disputation: 24.07.2009

Meinen Eltern,
Tanja und Finn Luca

Die vorliegende Arbeit wurde vom Oktober 2004 bis Juni 2009 im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. mult. Wittko Francke danke ich für die Überlassung des äußerst interessanten Themas, die wertvollen Diskussionen und Anregungen sowie das stete Interesse an der Fertigstellung der Doktorarbeit.

Meinen Kooperationspartnern danke ich für die Bereitstellung der Naturextrakte, die Beantwortung vieler biologischer Fragen sowie für die Durchführung von Verhaltenstests.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Stephan Franke für seine professionelle, äußerst geduldige und unkomplizierte Unterstützung bei sämtlichen chromatographischen und massenspektrometrischen Fragestellungen.

Herrn Dr. Volker Sinnwell und seinem Team danke ich für die schnelle und zuverlässige Messung der NMR Spektren.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Jenny Haftmann, Dr. Jochen Titze, Armin Tröger, Julia Rennert und Tanja Twele bedanken.

Stephan H. von Reuß danke ich für die großartige Unterstützung bei NMR-spektroskopischen Problemstellungen.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die schöne Zeit innerhalb und außerhalb der Uni, die erholsamen Mittagspausen in der Mensa sowie die Nachbesprechungen in der „Wärmehalle“.

Mein großer Dank geht an meine Familie und ganz besonders an meine Frau Tanja Twele und meinem Sohn Finn Luca, die in dieser Zeit sowohl mental als auch physisch auf mich verzichten mussten. Meinen Eltern danke ich, dass sie mir das Studium und die Promotion ermöglicht haben und niemals an mir gezweifelt haben. Meinen Schwiegereltern danke ich, dass sie mir den Rücken freigehalten und stets ein offenes Ohr für mich hatten.

Abkürzungsverzeichnis

4-DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Å	Angström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
AFLP	amplified fragment-length polymorphism
ANOVA	analysis of variance
BAIB	[bis(acetoxy)iodo]benzene
br	breit
Bu	Butyl/ Butanoat
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
c	Konzentration
ca.	(lat.) ungefähr
COSY	correlation spectroscopy
CI	Chemische Ionisierung
cm	Zentimeter
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
df	degrees of freedom (Freiheitsgrade)
DFA	Diskriminanzfunktionsanalyse
DHP	3,4-Dihydro-(2H)-pyran
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DIPEA	Diisopropylethylamin, HÜNIG-Base
DMDS	Dimethyldisulfid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMNT	(E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien
<i>E</i>	entgegen
EAD	Elektroantennographischer Detektor
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
<i>et al.</i>	(lat.) und weitere
eV	Elektronenvolt
FFAP	Free Fatty Acid Phase
FID	Flammenionisationsdetektor
°	Grad
GC	Gaschromatographie
GC/EAD	Gaschromatograph mit Elektroantennographischem Detektor

GC/ HR-MS	Kopplung Gaschromatographie/ Hochaufgelöste Massenspektrometrie
GC/ MS	Kopplung Gaschromatographie/ Massenspektrometrie
GLVs	green leaf volatiles
h	(lat.) Stunde
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR	high resolution
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IS	interner Standard
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KO ^t Bu	Kalium <i>tert.</i> Butanolat
L	Liter
LC	Säulenchromatographie
m	Multipllett; Minute
M ⁺	Molekülion
M	Molar (c= 1 mol/ L)
mCPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
min.	Minuten
mm	Millimeter
m/z	Masse/ Ladungs- Verhältnis
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NN	Normalnull (amtliche deutsche Bezugsfläche für Höhen über dem
Meeres	spiegel
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
o. g.	oben genannt
PCA	Principal component analysis
PDC	Pyridiniumdichromat
pers.	persönliche
PE	Petrolether
PFK	Perfluorkerosen
Ph	Phenyl
PhLi	Phenyllithium
ppm	parts per million
<i>p</i> -TsOH	4-Toluolsulfonsäure
q	Quartett
quin.	Quintett

RDA	Retro-Diels-Alder
rel.	relativ
rt	Retentionszeit
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sext.	Sextett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyloxy
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	2-Tetrahydropyranyl
TIC	Totalionenstromchromatogramm
TMS	Tetramethylsilan
vergl.	vergleiche
Z	zusammen

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Themenstellung.....	5
3 Insekt-Pflanze Interaktionen	7
3.1 Sexualmimikry in verschiedenen Orchideengattungen	7
3.1.1 Sexualmimikry in der Gattung <i>Chiloglottis</i>	8
3.1.2 Sexualmimikry in der Gattung <i>Ophrys</i>	18
3.1.2.1 <i>O. iricolor</i> , <i>O. fusca</i> , <i>O. fusca</i> x <i>iricolor</i> - <i>Andrena morio</i>	19
3.1.2.2 <i>Ophrys normanii</i> , <i>Ophrys chestermanii</i> – <i>Bombus vestalis</i>	32
3.1.3 <i>Telipogon costaricensis</i>	53
3.1.4 <i>Geoblasta penicillata</i> – <i>Campsomeris bistrimacula</i>	59
3.2 Beutemimikry bei Wespen und Hornissen.....	69
3.2.1 <i>Dendrobium sinense</i> – <i>Vespa bicolor</i>	69
3.2.2 <i>Epipactis helleborine</i> – <i>Vespa germanica</i>	75
3.3 Parasitismus oder Symbiose?.....	83
3.3.1 <i>Epichloë festucae</i> – <i>Botanophila</i> – <i>Festuca rubra</i>	83
3.3.2 <i>Yucca filamentosa</i> – <i>Tegeticula yuccasella</i>	87
4 Insekt-Insekt Interaktionen	93
4.1 Stachellose Bienen (Hymenoptera: Apidae)	93
4.1.1 <i>Trigona spinipes</i>	95
4.1.2 <i>Trigona corvina</i>	101
4.1.3 <i>Scaptotrigona pectoralis</i>	109
4.1.4 <i>Scaptotrigona mexicana</i>	121
4.1.5 <i>Melipona beecheii</i>	127
4.1.5.1 Königinnenduftstoffe von <i>Melipona beecheii</i>	128
4.1.5.2 Untersuchungen zur Kastendetermination bei <i>Melipona beecheii</i>	133
4.2 Prachtbienen (Hymenoptera: Apidae)	135
4.2.1 <i>Euglossa viridissima</i>	137
4.3 Hummeln (Hymenoptera: Apidae).....	155
4.3.1 Fertilitätssignalstoffe bei <i>B. terrestris</i>	156
4.3.2 Sozialparasitismus in der Gattung <i>Bombus</i>	163
4.3.3 Wirtsnesterkennung bei Kuckuckshummeln	177
4.4 Knotenameisen (Hymenoptera: Formicidae).....	187
4.4.1 <i>Myrmecina graminicola</i>	187
5 Zusammenfassung.....	199
6 Summary.....	205
7 Experimenteller Teil.....	209
7.1 Allgemeines.....	209
7.2 Derivatisierungen	210
7.3 Synthesen	211
8 Sicherheitsdaten.....	287
9 Literatur	295

1 Einleitung

Das interdisziplinäre Aufgabenfeld der chemischen Ökologie erforscht die Rolle chemischer Signale in den intra- und interspezifischen Wechselbeziehungen von Organismen einer Biozönose und versucht die Funktion und Wirkung verhaltensmodifizierender Signalstoffe und deren Bedeutung innerhalb eines Ökosystems zu verstehen. Die beim Signalaustausch zwischen einem als Sender und einem anderen als Empfänger wirkenden Organismus beteiligten chemischen Signalstoffe werden allgemein als Semiochemikalien bezeichnet. Eine entsprechende Einteilung der Semiochemikalien nach NORDLUND (NORDLUND 1981) ist in Abb. 1 zu finden.

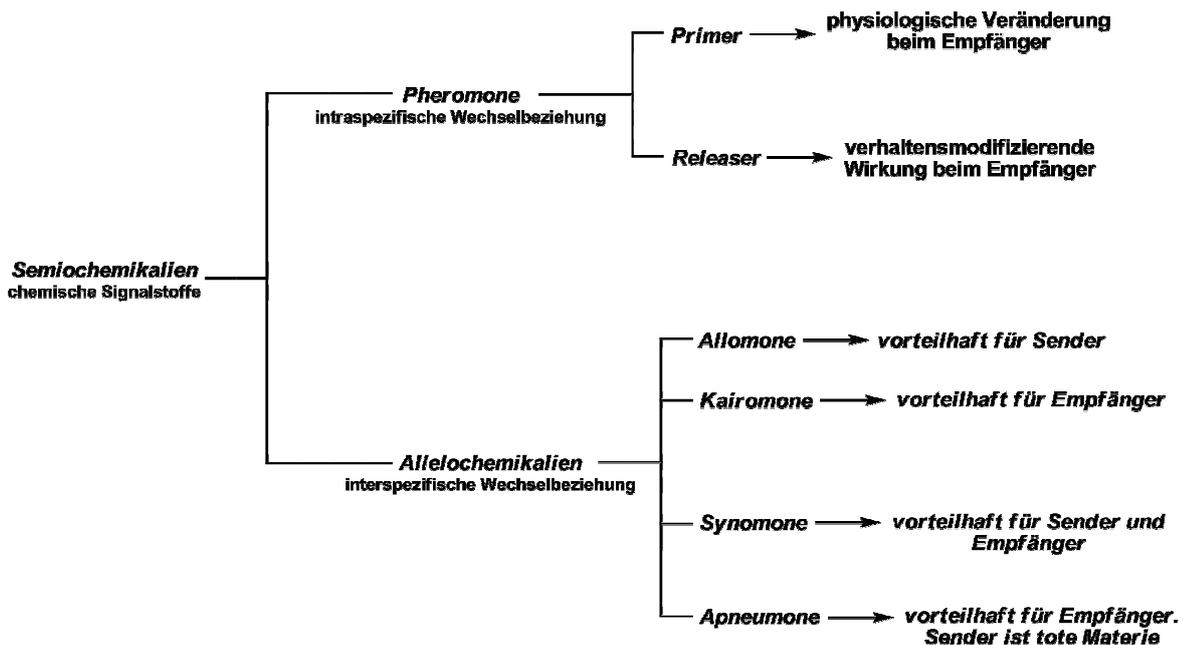


Abbildung 1: Klassifikation der Semiochemikalien nach NORDLUND

Semiochemikalien werden je nach Empfänger in zwei Kategorien unterteilt: Pheromone dienen der intraspezifischen Kommunikation, während Allelochemikalien der interspezifischen Kommunikation dienen. Bei den Pheromonen wird zwischen Primern und Releasern unterschieden. Primer lösen eine physiologische Veränderung beim Empfänger aus, während Releaser eine oftmals kurze, verhaltensmodifizierende Wirkung beim Empfänger bewirken. Zu den Releasern zählen beispielsweise Sexualpheromone, Spurenpheromone, Rekrutierungspheromone, Aggregationspheromone sowie Alarmpheromone.

Die interspezifisch agierenden Allelochemikalien werden je nach Wirkung in Allomone, Kairomone, Synomone und Apneumone unterteilt. Allomone sind vorteilhaft für den Sender, Kairomone dagegen sind für den Empfänger von Vorteil während Synomone für beide von Vorteil sind. Apneumone bieten ebenfalls dem Empfänger einen Vorteil, der Unterschied zu den Kairomonen besteht allerdings darin, dass Apneumone von toter Materie emittiert werden.

Zur Strukturaufklärung der verhaltensmodifizierenden Signalstoffe werden modernste Methoden der organischen Mikroanalytik eingesetzt. Eine Hauptschwierigkeit bei der Identifizierung chemischer Signalstoffe ist die Tatsache, dass die interessierenden, biologisch aktiven Verbindungen in sehr geringen Konzentrationen, oftmals im Nanogramm-Bereich, neben einem großen Überschuss an Körper bzw. Drüseninhaltsstoffen vorliegen. Dieser Problematik begegnet man mit leistungs-

fähigen chromatographischen Trennmethode (GC oder HPLC) gekoppelt mit einer hochempfindlichen Detektion (FID, MS bzw. MS/MS). In vielen Fällen empfiehlt es sich allerdings, den Naturstoffextrakt zu fraktionieren, um die biologisch aktiven Verbindungen anzureichern bzw. komplett zu isolieren. Hier bieten sich neben den klassischen Fraktionierungsoperationen wie Dünnschichtchromatographie (DC) und Säulenchromatographie (LC) insbesondere moderne Methoden wie Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) oder präparative Gaschromatographie an. Von entscheidender Bedeutung ist, dass man bei allen Trennoperationen in der Lage ist, die biologisch aktiven von den inaktiven Fraktionen zu unterscheiden. In der Pheromonchemie hat sich dabei insbesondere die gaschromatographische Trennung (GC) mit anschließender elektroantennographischer Detektion (EAD) als Methode etabliert (Abb. 2).

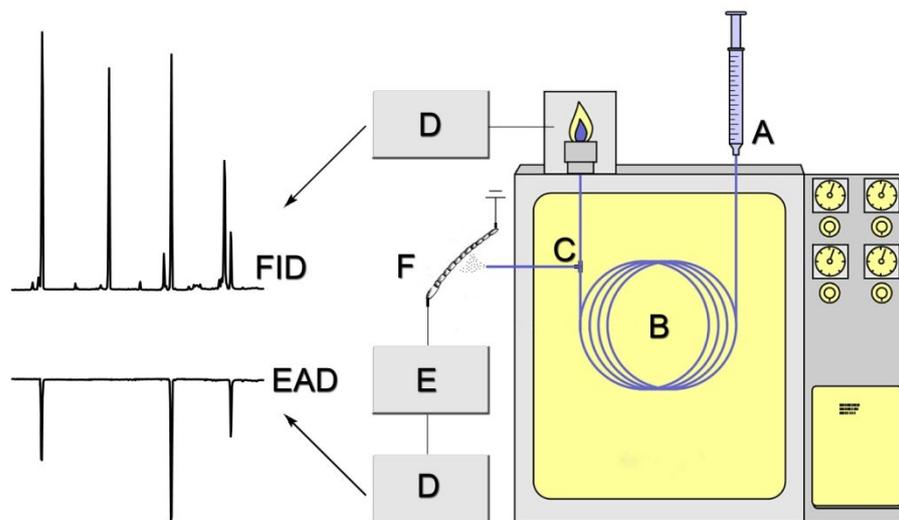


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines GC/EAD Systems. A: Probenaufgabe, B: Trennsäule, C: Gasstromsplitter, D: Datenverarbeitungssystem, E: Verstärker, F: Insektenantenne

Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe in den Gaschromatographen injiziert (A) und von der Trennsäule (B) aufgetrennt. Am sogenannten Splitter (C) wird der Gasstrom geteilt. Ein Teil des Gasstromes wird an einem herkömmlichen FID registriert und anschließend verarbeitet (D), während der andere Teil auf eine zwischen zwei mit Elektroden versehenen Glaskapillaren eingespannte Insektenantenne (F) geleitet wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, die olfaktorische Reaktion eines Insekts durch die Ableitung elektrischer Signale an seinen Antennen zu messen. Wenn eine elektrophysiologisch aktive Substanz eluiert, kann die Rezeptorpotentialänderung, die aus einer Überlagerung von Membrandepolarisationen zahlreicher Rezeptorzellen resultiert, gemessen werden. Die gemessenen Potentiale werden anschließend verstärkt (E) und von einem Datensystem verarbeitet (D). Die simultane Aufzeichnung beider Chromatogramme erlaubt anschließend die Zuordnung der EAD-aktiven Substanzen zu den entsprechenden Signalen im FID.

Anschließend erfolgt die Identifizierung der biologisch aktiven Verbindungen mit Hilfe verschiedenster Methoden. Im Idealfall kann, bei ausreichender Menge und Reinheit, die Strukturaufklärung mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie erfolgen. Im Falle eines Gemisches oder zu geringen Mengen sind gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie bzw. HPLC gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion die Methoden der Wahl. Mit Hilfe von Mikroderivatisierungsreaktionen, die im Nanogrammmaßstab durchgeführt werden können, können funktionelle Gruppen erkannt (z.B. Acetylierung, Methylierung, Trifluoracetylierung, Reduktion) oder aber auch das Kohlenstoffgerüst (z.B. Hydrierung, Ozonolyse) näher untersucht werden.

Die Lage von Doppelbindungen kann bei ungesättigten Verbindungen mittels DMDS-Derivatisierung (BUSER *et al.* 1983, VINCENTI *et al.* 1987, ATTYGALLE *et al.* 1993) und anschließender massenspektrometrischer Analyse ermittelt werden.

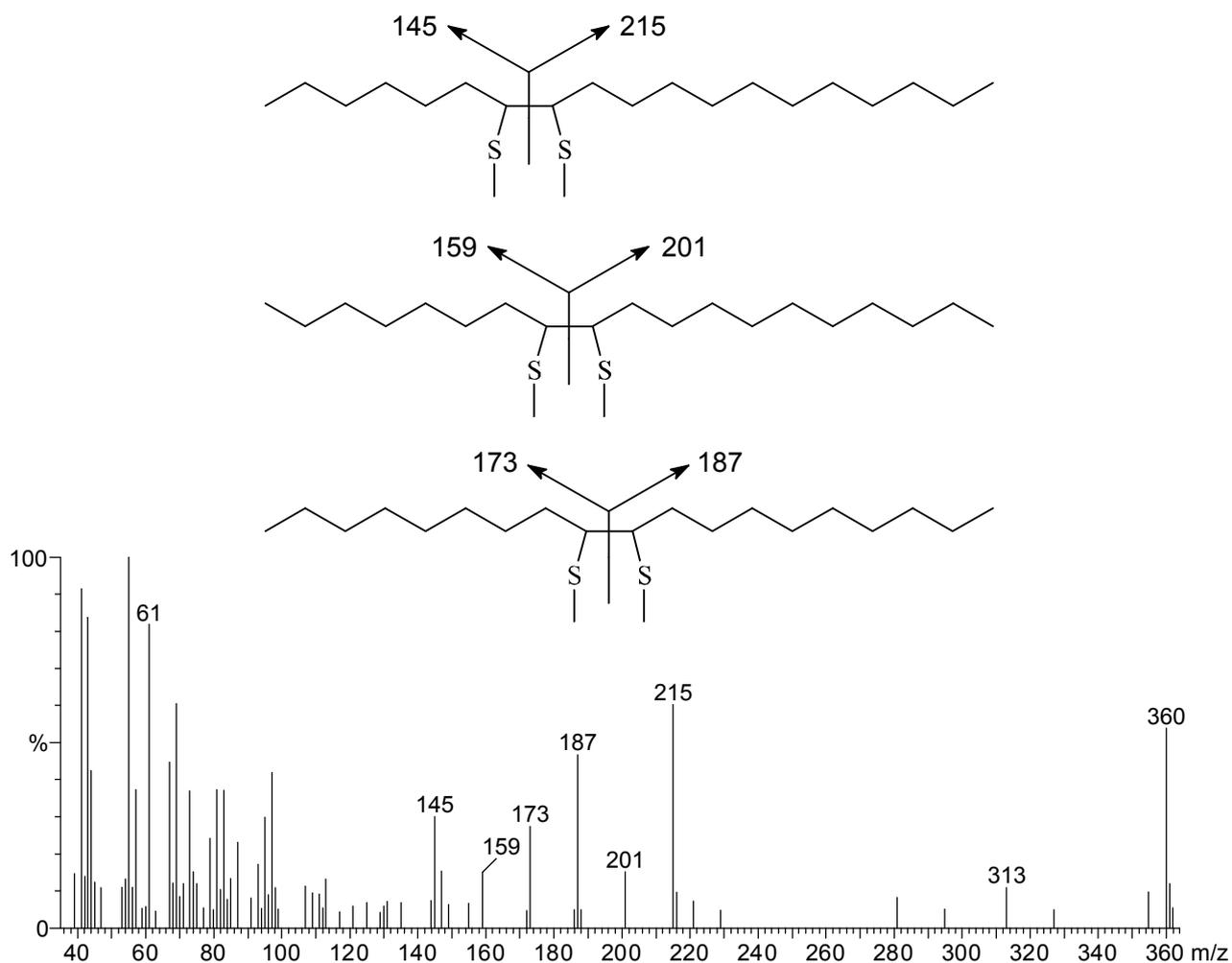


Abbildung 3: 70 eV EI-Massenspektrum der DMDS-Derivate von 7-, 8- und 9-Nonadecen

Die entstehenden 1,2-Bismethylthioderivate der ungesättigten Verbindungen lassen sich sogar dann noch identifizieren wenn sie, wie in Abb. 3 dargestellt, als Gemische von Positionsisomeren vorliegen. Die Bestimmung der Geometrie der Doppelbindung kann allerdings nicht durch die DMDS-Derivatisierung ermittelt werden. Für eine zweifelsfreie Strukturzuordnung zur (*Z*)- oder (*E*)-Reihe ist die Synthese der möglichen Diastereomere und der anschließende Vergleich der Retentionszeiten notwendig.

2 Themenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit werden leichtflüchtige Inhaltsstoffe von Insekten und Pflanzen verschiedener Gattungen im Hinblick auf intra- bzw. interspezifischen Kommunikationsmechanismen, aufgeteilt in zwei Themenkomplexe, untersucht.

Im ersten Themenkomplex werden die Interaktionen zwischen Blütenpflanzen und ihren Bestäubern in Bezug auf verschiedene Formen der Mimikry, insbesondere der Sexualmimikry, untersucht. Die Analyse der Sexualtäuschorchideen verschiedener Gattungen (*Ophrys*, *Telipogon* und *Geoblasta*) und Extrakte von zwei weiteren Täuschorchideen der Gattungen *Dendrobium* und *Epipactis*, sowie die Extrakte ihrer Bestäuber bilden den Schwerpunkt in diesem Bereich. Im Hinblick auf die australischen Sexualtäuschorchideen der Gattung *Chiloglottis* werden verschiedene Vertreter von biologisch aktiven 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dionen synthetisiert und massenspektrometrisch (HR-MS) analysiert, um aus den gewonnenen Daten ein allgemeines Fragmentierungsschema dieser neuen Naturstoffklasse zu entwickeln.

Des Weiteren werden die Mechanismen der Bestäuberanlockung in der Gattung *Yucca* erforscht. Darüber hinaus wird ein Bestäubungssystem bestehend aus einem Gras und einem Pilz, bei dem Fliegen als Überträger der Geschlechtszellen dienen, untersucht.

Gegenstand des zweiten Themenkomplexes ist die Analytik chemischer Interaktionen von Insekten. In diesem Kontext werden die Spurenpheromone von vier Arten Stachelloser Bienen aus zwei unterschiedlichen Gattungen (*Trigona* und *Scaptotrigona*) sowie einer Ameisenart (*Myrmecina graminicola*) analysiert.

Des Weiteren wird die soziale Organisation, insbesondere die Interaktionen zwischen Jungköniginnen und physogastrischen Königinnen, in den Nestern der Stachellosen Biene *Melipona beecheii* sowie der Mechanismus der Kastendetermination innerhalb dieser Gattung näher untersucht werden.

Männliche Prachtbienen (Apidae: Euglossini) sammeln mit speziellen morphologischen Vorrichtungen Duftstoffe in ihrer Umgebung und akkumulieren diese in speziellen Hinterbeintaschen (Parfümblumensyndrom). Zur genaueren Erforschung dieses Phänomens werden Hinterbeinextrakte analysiert und Referenz- sowie Modellverbindungen synthetisiert, die von den Kooperationspartnern für Biotests benötigt werden.

In der Gattung *Bombus* wird die Funktion von inter- und intraspezifischen Signalstoffen näher untersucht. Von *B. terrestris* werden Dufourdrüsenextrakte von Königinnen und Arbeiterinnen aus verschiedenen Sozialphasen analysiert. Ferner werden Drüsen- und Oberflächenextrakte von *B. terrestris* und seinem Sozialparasiten, *Bombus (Psithyrus) vestalis*, analysiert. Des Weiteren wird die Wirtsnestererkennung bei generalistischen und spezialisierten Kuckuckshummeln untersucht werden. Dazu werden Nesteingangsmarkierungen der Wirtsart *Bombus terrestris* gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Elektrophysiologisch aktive Verbindungen werden synthetisiert.

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

3.1 Sexualmimikry in verschiedenen Orchideengattungen



Abbildung 4: Blüten verschiedener Sexualtäuschorchideen: *Andrena flavipes* Männchen auf einer *Ophrys bilunulata* Blüte (links), *Cryptostylis subulata* Blüte (mitte), *Chiloalottis chlorantha* Blüte (rechts)

Die zu den einkeimblättrigen Pflanzen gehörenden Orchideen (Orchidaceae) stellen mit 1000 Gattungen und 15.000 bis 30.000 Arten die zweitgrößte Familie der Angiospermen dar. Orchideen sind weltweit verbreitet. Die größte Artenvielfalt findet man in den Tropen und Subtropen.

Die Orchideen unterscheiden sich durch folgende spezifische Merkmale von den anderen Verwandten der einkeimblättrigen Pflanzen:

- die Pollenkörner sind zu zwei Paketen, den so genannten Pollinien zusammengefasst. Mittels einer Klebescheibe werden sie dem Bestäuber angeheftet.
- das dritte Kronblatt (Petalum) ist von den anderen Petalen hinsichtlich Größe, Form und Farbe unterscheidbar und wird als Labellum (Lippe) bezeichnet.
- die Blüten sind in der Regel monosymmetrisch (zygomorph) aufgebaut.
- Orchideen besitzen im Allgemeinen nur ein fruchtbares Staubblatt das mit dem Stempel zu einem einzigen Blütenorgan, der sogenannten Säule, verwachsen ist.
- Im Vergleich zu anderen Pflanzenfamilien bilden Orchideen eine große Anzahl extrem kleiner Samen aus.

Die Bestäubung der Orchideen erfolgt hauptsächlich durch Insekten, die durch olfaktorische Signale von den Orchideen angelockt werden. Von einigen, hauptsächlich nicht-tropischen Orchideenarten werden die Bestäuber allerdings nicht durch Nektar oder Pollen belohnt, sondern unter Vortäuschung falscher Signale (Mimikry) angelockt. Eine bemerkenswerte Form der Mimikry stellt die Sexualtäuschung dar, die erstmalig von POUYANNE (1917) am System *Ophrys speculum* - *Campsocolia ciliata* beschrieben wurde. Bei der sogenannten Pseudokopulation ahmt die Blüte der jeweiligen Orchideenart die Weibchen bestimmter Insektenfamilien hinsichtlich Duft, Oberflächenbeschaffenheit und Aussehen nach und täuscht damit paarungsbereite Männchen (AYASSE 2006). Am bekanntesten und besten untersucht ist das Phänomen der Pseudokopulation bei den Ragwurzarten (*Ophrys*) Europas und des Mittelmeerraumes (KULLENBERG 1961, 1973, BORG-KARLSON 1990, PAULUS & GACK 1990). In Australien tritt das Phänomen bei Orchideen der Gattung *Cryptostylis* und *Chiloglottis* auf (COLEMAN 1938, DAFNI 1984). Das Bemerkenswerte an diesem Phänomen ist die

Tatsache dass sich diese hochspezifischen Bestäubungssysteme bei sehr unterschiedlichen Insekten- und Orchideengruppen in den verschiedenen Teilen der Welt unabhängig voneinander entwickelt haben.

3.1.1 Sexualmimikry in der Gattung *Chiloglottis*

Bei den Sexuالتäusorchideen der Gattung *Chiloglottis* (Orchidaceae: Diuridae) handelt es sich um koloniebildende Orchideen mit mehreren hundert Individuen. Pro Jahr blüht immer nur ein gewisser Anteil der Pflanzen innerhalb einer Kolonie. Die einzelne Orchidee besteht aus 2 Paaren unbehaarter, lanzenförmiger Blätter und sieht im Vergleich zu anderen Vertretern der Diuridae relativ unscheinbar aus. Der Blütenstand besteht aus einer Blüte mit 4 Pollinien. Zurzeit sind etwa 30 Arten bekannt, die hauptsächlich an der Ostküste Australiens aber auch in Tasmanien und Neuseeland anzutreffen sind (SCHIESTL 2004).

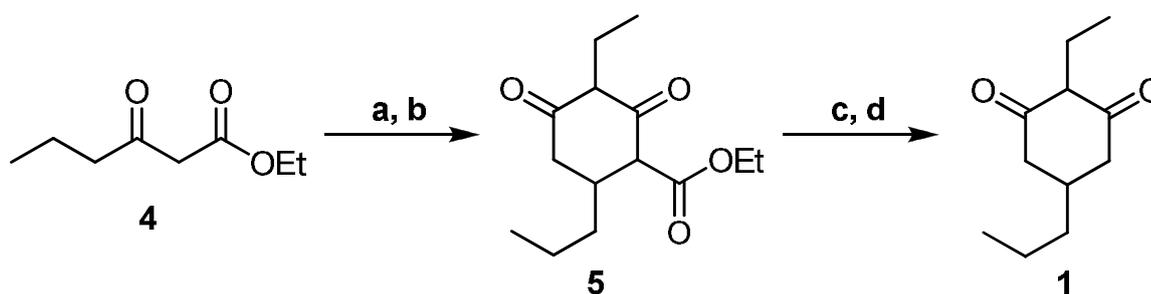
Bestäubt werden die Sexuالتäusorchideen von Männchen parasitärer Wespen der Gattung *Thyninae* (Hymenoptera: Tiphidae), die die Blüte für ein paarungsbereites Weibchen halten. Bei dem Versuch, mit dem Labellum zu kopulieren, werden dem Männchen die Pollinien angeheftet. Nach einer Weile klingt der Reiz ab und das Männchen fliegt wieder fort. Bei der Pseudokopulation mit einer weiteren Blüte werden die Pollinien übertragen, und die Bestäubung ist vollzogen.

Die Fortpflanzungsstrategie der *Thyninae* ist ein eindrucksvolles Beispiel für den Einsatz von Pheromonen: Zur Fortpflanzung klettern die flügellosen Weibchen auf Grashalme oder ähnliche Objekte und emittieren ein Sexualpheromon (calling) um Männchen, die in der Nähe patrouillieren, anzulocken. Das durch das Pheromon angelockte Männchen ergreift das paarungsbereite Weibchen und trägt es zu einer geeigneten Nahrungsquelle und später zu einem Eiablageort. Die Kopulation findet während des Fluges statt.

Die Wespenmännchen werden aber auch von der Orchidee angelockt, die das entsprechende Sexualpheromon der Weibchen imitieren. Bei Verhaltenstests am System *Chiloglottis trapeziformis* - *Neozeleboria cryptoides* konnte gezeigt werden, dass die Wespenmännchen nicht in der Lage sind, zwischen dem Orchideenduft und dem weiblichen Sexualpheromon zu unterscheiden (WONG & SCHIESTL 2002). Das an der Sexuالتäuschung beteiligte Pheromon konnte erstmalig bei *Chiloglottis trapeziformis* identifiziert werden. Bemerkenswerterweise besteht dieses Pheromon aus einer einzigen Komponente, 2-Ethyl-5-propylcyclohexan-1,3-dion (**1**), dem ersten Vertreter einer neuen Naturstoffklasse (SCHIESTL *et al.* 2003). Das synthetische Pheromon erwies sich im Verhaltenstest als genauso attraktiv für die Männchen von *Neozeleboria cryptoides* wie der Naturstoff (SCHIESTL 2004).

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden 2-Ethyl-5-propylcyclohexan-1,3-dion (**1**), 2-Butyl-5-methylcyclohexan-1,3-dion (**2**) und 2-Ethyl-5-pentylcyclohexan-1,3-dion (**3**) synthetisiert und diese, sowie weitere Vertreter dieser Stoffklasse die von den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt wurden, mittels HR GC/MS vermessen. Das Ziel dieser massenspektrometrischen Untersuchungen war die Erstellung eines allgemeinen Fragmentierungsschemas, das die zukünftige Identifizierung weiterer Vertreter dieser Naturstoffklasse vereinfachen sollte (FRANKE *et al.* 2009).

Zur Synthese der 2,5-disubstituierten Cyclohexan-1,3-dione wurden verschiedene Syntheserouten verwendet (Abb. 5-7).



a: KO^tBu, THF

b: Ethyl (2*E*)-hexenoat (6), THF

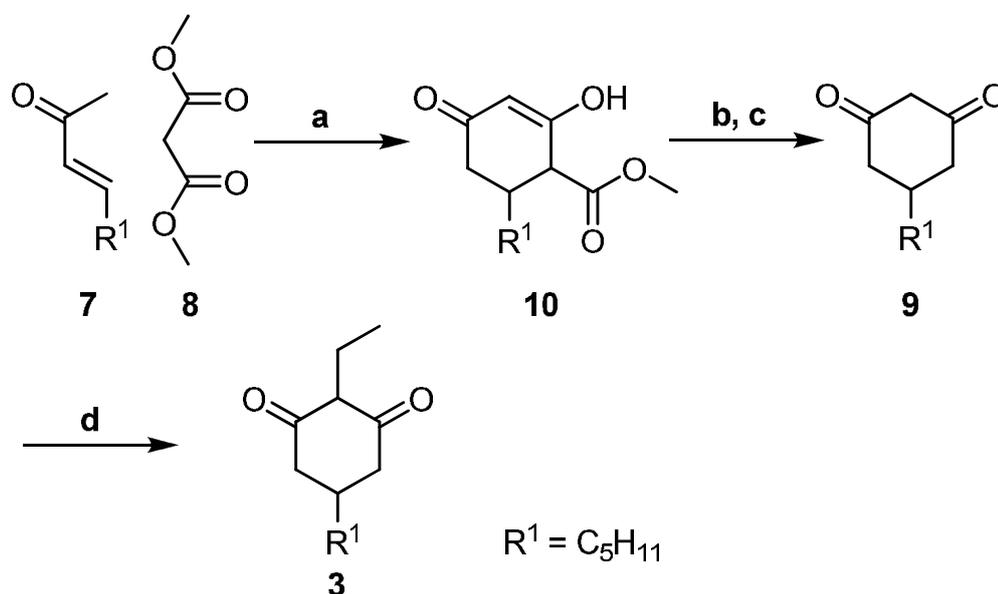
c: 20% NaOH

d: HCl

Abbildung 5: Darstellung von 2-Ethyl-5-propylcyclohexan-1,3-dion (1)

Zur Darstellung von 2-Ethyl-5-propylcyclohexan-1,3-dion (1) wurde Ethyl 3-oxohexanoat (4) mit Kalium *tert.* Butanolat in absolutem THF deprotoniert und anschließend mit Ethyl (2*E*)-hexenoat (6) umgesetzt. Das Zwischenprodukt 5 wurde verseift und anschließend zum Produkt 1 decarboxyliert.

Die Synthese von 2-Ethyl-5-pentylcyclohexan-1,3-dion (3) ging von (3*E*)-Nonen-2-on (7) aus, das mit Dimethyl malonat (8) und Natriummethanolat in Methanol umgesetzt wurde. Das Zwischenprodukt, 5-Pentylcyclohexan-1,3-dion (9), wurde mit Ethyliodid in Natronlauge zum Produkt 3 umgesetzt.



a: NaOMe, MeOH

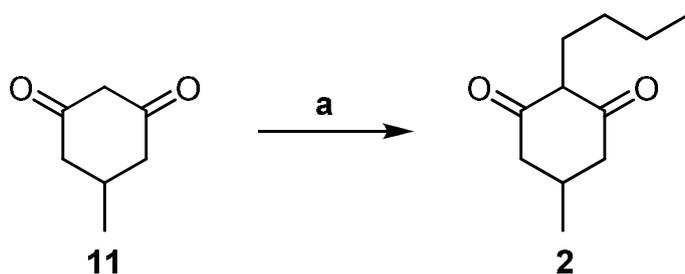
b: 20% NaOH

c: HCl

d: EtI, NaOH

Abbildung 6: Darstellung von 2-Ethyl-5-pentylcyclohexan-1,3-dion (3)

2-Butyl-5-methylcyclohexan-1,3-dion (**2**) konnte durch Alkylierung von kommerziell erworbenem 5-Methylcyclohexan-1,3-dion (**11**) erhalten werden.



a: *n*-BuI, NaOH

Abbildung 7: Darstellung von 2-Butyl-5-methylcyclohexan-1,3-dion (**2**)

Für die selektive C-Monoalkylierung der 5-Alkylcyclohexan-1,3-dione an Position 2 musste zunächst eine geeignete Methode entwickelt werden, da bei Behandlung mit Alkylierungsreagentien unter basischen Bedingungen Produktgemische entstehen können (Abb. 8).

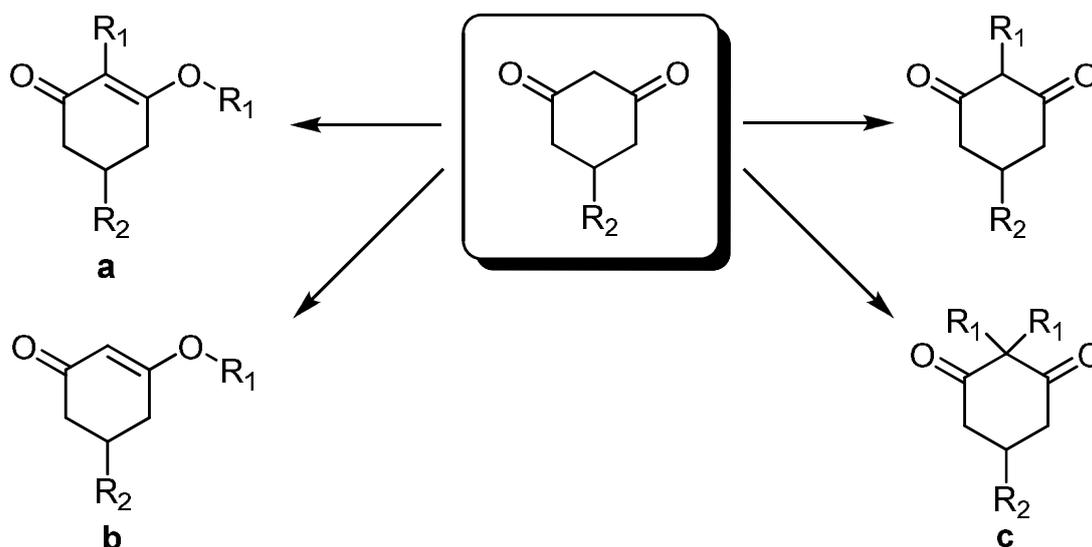


Abbildung 8: mögliche Alkylierungsprodukte von 5-Alkyl cyclohexan-1,3-dionen

In der Literatur beschriebene selektive Monoalkylierungen von aliphatischen 1,3-Diketonen an Position 2 führten bei den in dieser Arbeit verwendeten cyclischen 1,3-Diketonen stets zu den in Abb. 8 gezeigten Produktgemischen mit einem hohen Anteil an O-alkylierten Produkten. Die besten Resultate konnten mit frisch destillierten Alkyljodiden in wässriger Natronlauge erzielt werden (Tab. 1).

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 1: Prozentuale Anteile der Alkylierungsprodukte unter Verwendung verschiedener Basen und Lösungsmittel. Die verwendeten Buchstaben beziehen sich auf die Strukturen in Abb. 8

Base/ Lösungsmittel	Anteil [a]	Anteil [b]	Anteil [c]	Anteil [d]	Literatur
NaOMe/ MeOH	14 %	67 %	4 %	15 %	MEEK <i>et al.</i> 1953
NaOEt/ DMF	4 %	96 %	-	-	IBARRA 2002
a) NaOH/ H ₂ O ^{a)}	17 %	47 %	5 %	31 %	CLARK <i>et al.</i> 1973
b) NaOH/ H ₂ O ^{b)}	16 %	40 %	5 %	39 %	CLARK <i>et al.</i> 1973
DBU/ Benzol	12 %	58 %	8 %	22 %	ONO <i>et al.</i> 1979
0.4 eq. K ₂ CO ₃ / Benzol ^{c)}	17 %	51 %	4 %	28 %	Choudary & Baumstark 1989

^{a)} 1 eq. Alkylhalogenid; ^{b)} 2 eq. Alkylhalogenid; ^{c)} *n*-Bu₄NBr, 0.22 eq. Alkylhalogenid

Die nachfolgende Abbildung (Abb. 9) zeigt die Massenspektren der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Naturstoffe **1**, **2** und **3**, sowie die weiterer 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dione, die freundlicherweise von Prof. R. A. BARROW (Australien National University Canberra) zur Verfügung gestellt wurden.

Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung der Fragmentionen analysiert und aus diesen Daten ein allgemeines Fragmentierungsschema hergeleitet (Abb. 10, 11 und 14). Hierzu ist zu sagen, dass es sich bei der Zuordnung der Ionenstrukturen um Strukturvorschläge handelt, die aus der molekularen Zusammensetzung der Fragmentionen resultieren. Für eine weitere Absicherung dieser Strukturvorschläge müssten MS/MS-Experimente durchgeführt werden, um die Bildung von Tochterionen aus den entsprechenden Fragmentionen zu beweisen.

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

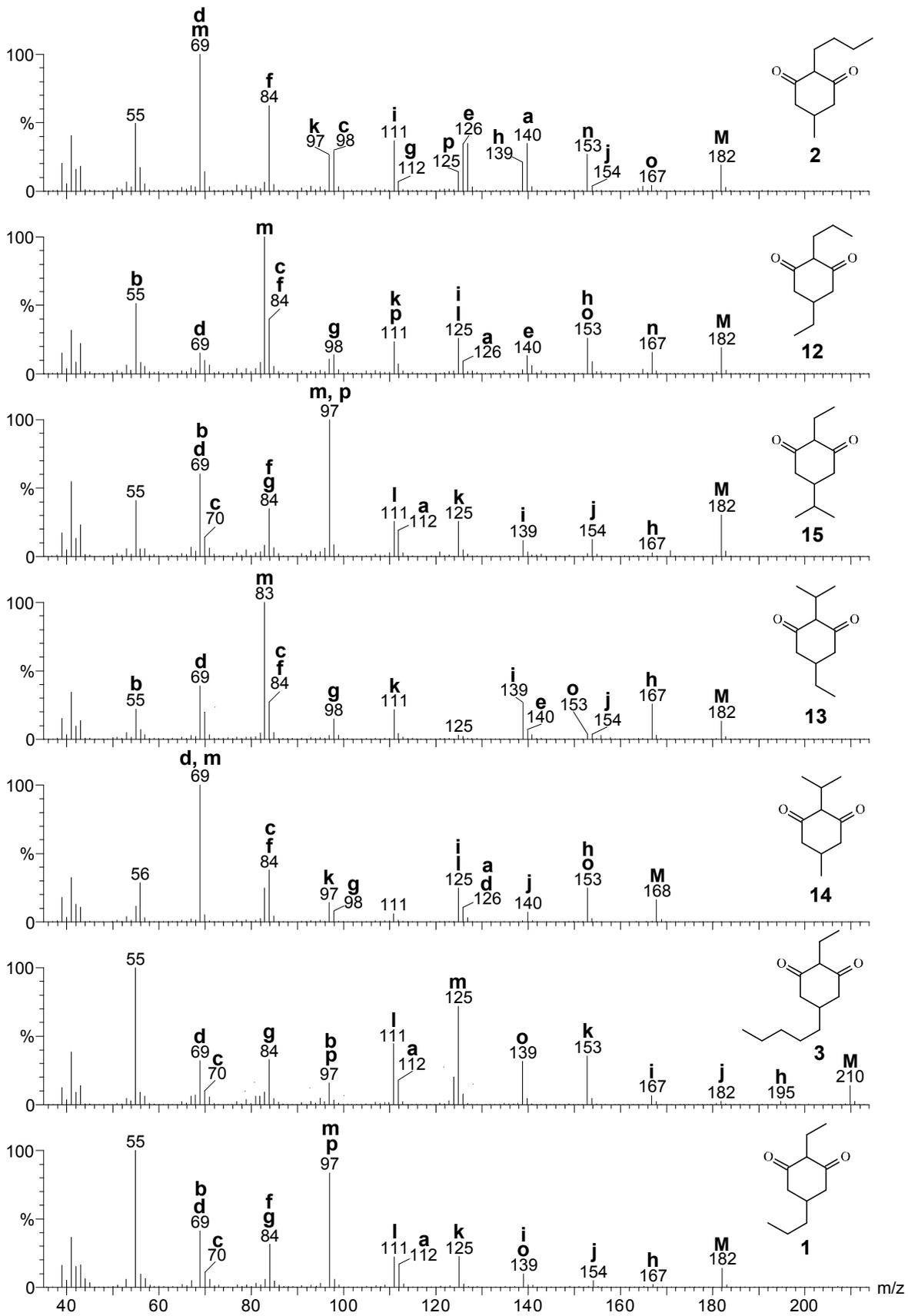


Abbildung 9: mittels HR-GC/MS vermessene 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dione. Die Buchstaben beziehen sich auf die Abbildungen 10, 11 und 14

Die Fragmentierung der 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dione kann in drei Hauptfragmentierungswege unterteilt werden. Der erste Weg beinhaltet Retrosplattungen sowie Wasserstoffumlagerungen:

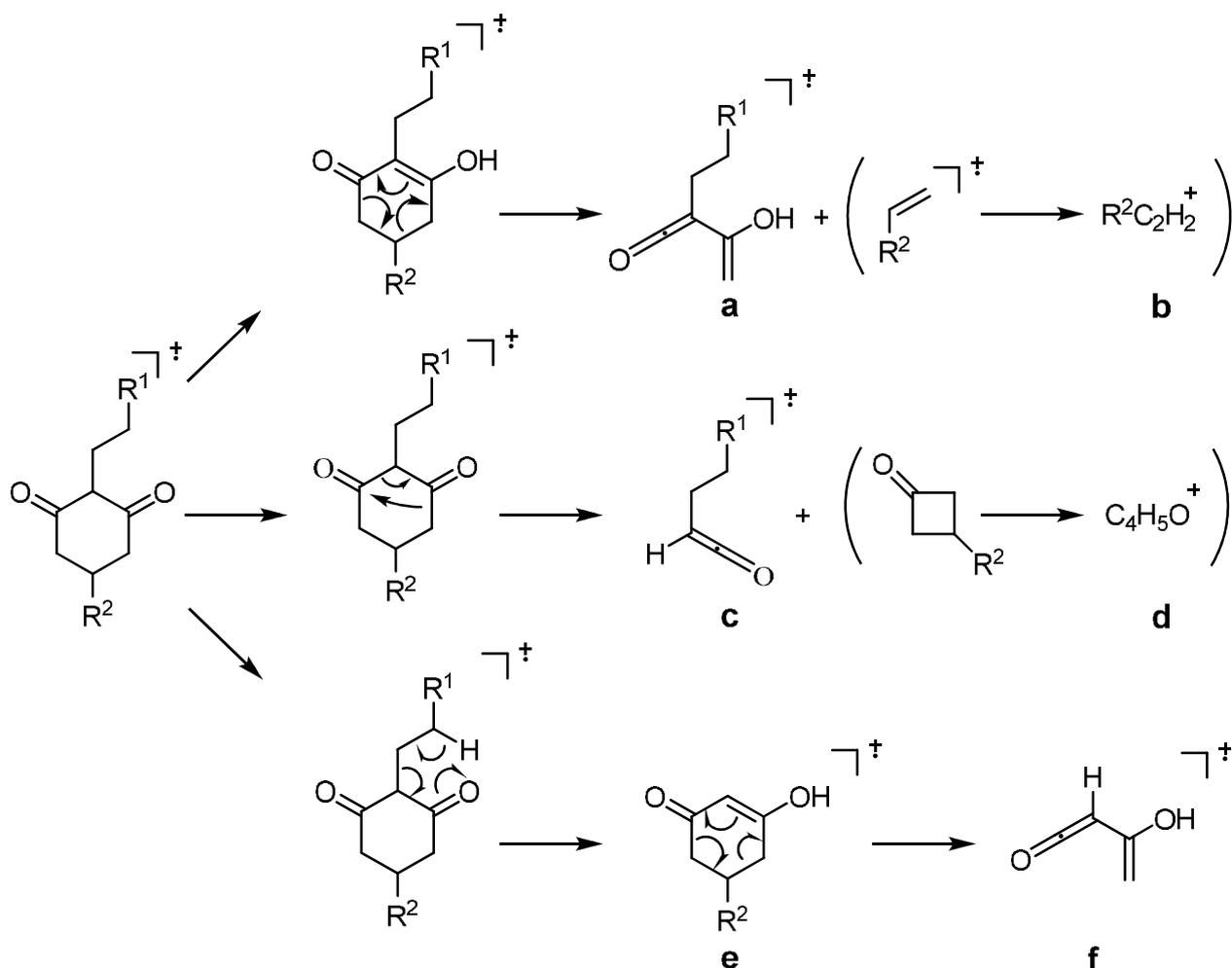


Abbildung 10: Fragmentierung von 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dionen: Retro-Splattung und Wasserstoffübertragungen

Ausgehend von der Enol-Form, führt eine Retro-Diels-Alder-Spaltung unter Ausbildung eines Ketens, das zwei Sauerstoffatome enthält, zum Radikalkation **a**. Das entsprechende Gegenion, welches den Rest R^2 enthält, kann sich durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikals stabilisieren und das Kation **b** bilden. Da sowohl die Ladung als auch das Radikal in **a** besser stabilisiert werden können, wird **a** gegenüber **b** bevorzugt gebildet. Ein weiteres Keten **c**, das durch α -Spaltung der Diketoform gebildet werden kann, enthält hingegen nur ein Sauerstoffatom. Das Gegenion, ein 3-Alkylcyclobutanon, das kein Signal liefert, kann den Rest R^2 als Radikal abspalten und das Kation **d** bilden. Bei den Strukturen **2** und **12** kann, aufgrund ausreichender Kettenlänge des Alkylsubstituenten in Position 2 eine McLafferty-Umlagerung stattfinden. Nach Eliminierung von R^1CHCH_2 entsteht ein 3-Hydroxy-5-alkylcyclohex-2-enon Radikalkation **e**, welches nach einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ein charakteristisches Fragmentation **f** (m/z 84; $C_4H_4O_2$) bildet.

Ein zweiter Fragmentierungsweg wird durch die Spaltung der C1/C2-Bindung initiiert:

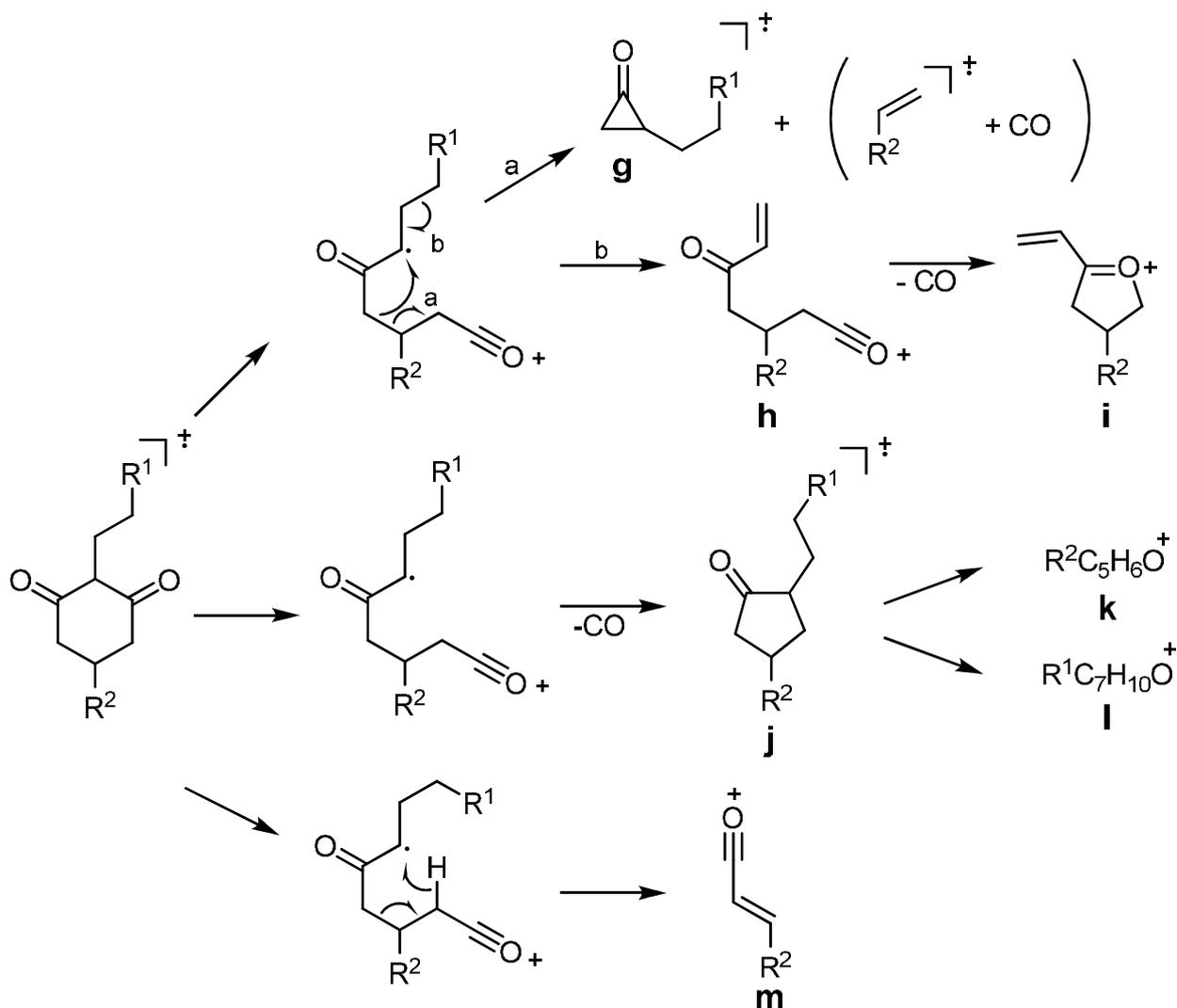


Abbildung 11: Fragmentierung von 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dionen: Bildung von Fragmentionen nach Spaltung der C1/C2-Bindung

Nach erfolgter Spaltung der C1/C2-Bindung entsteht ein distonisches Radikalkation, welches zum Radikalkation **g** (Weg a) oder zum Kation **h** (Weg b) weiterreagieren kann. Eine anschließende Eliminierung von CO aus dem Kation **h** führt zur Bildung eines 3-Alkyl-2-vinyltrihydrofuranium-Kations **i**.

Die Abspaltung des Alkylradikals R¹CH₂, aus dem anfänglich gebildeten Radikalkation führt zu dem postulierten Kation **h**, das zwei Sauerstoffatome enthält. Die Abspaltung eines identischen Alkylradikals, das den Rest R² enthält, würde allerdings ein Kation mit der gleichen atomaren Zusammensetzung ergeben. Welcher von beiden Wegen beschrieben wird, kann aufgrund der Zusammensetzung der Fragmentionen nicht eindeutig beantwortet werden. Für den postulierten Weg, der zum Kation **h** führt, spricht die Bildung eines resonanzstabilisierten Kations (Abb. 12). Die Abspaltung eines analogen Alkylradikals aus R² würde dagegen ein weniger stabiles Kation ergeben.

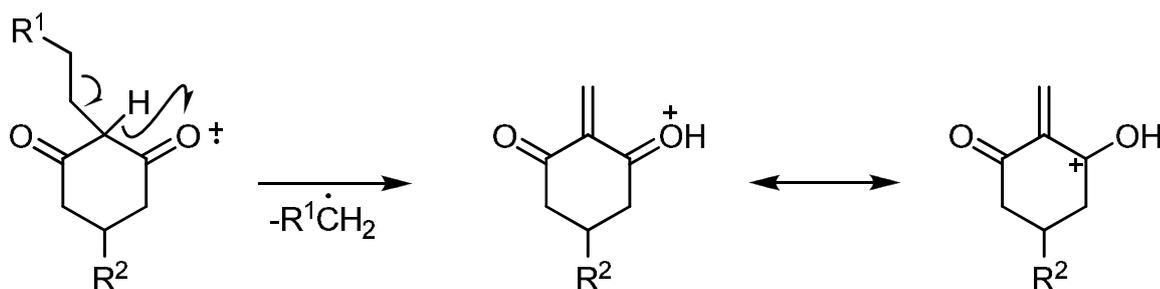


Abbildung 12: Bildung eines resonanzstabilisierten Kations nach Abspaltung von R^1CH_2

Da die Abspaltung tatsächlich nach dem in Abb. 11 gezeigten Weg b erfolgt, konnte an deuteriertem Chiloglotton d_5 -(**1**) gezeigt werden. Das Massenspektrum des deuterierten Chiloglotton d_5 -(**1**) zeigt ein Signal bei m/z 169 ($M-CD_3$), jedoch kein Signal bei m/z 172, das aus einer Alkylspaltung ($M-CH_3$) aus R^2 hervorgehen würde (IBARRA 2002).

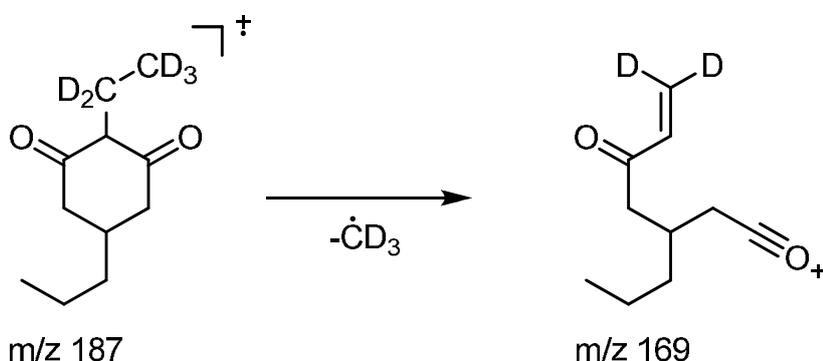


Abbildung 13: Abspaltung von $-CD_3$ aus deuteriertem Chiloglotton d_5 -(**1**)

Des Weiteren kann nach der anfänglichen α -Spaltung die Eliminierung von CO erfolgen. Unter Ringverkleinerung bildet sich ein 2,4-Dialkylcyclopentanon-Radikalkation **j**, das unter Abspaltung eines Alkylrestes zum Kation **k** bzw. **l** zerfallen kann.

Die Bildung eines α,β -ungesättigten Acylium-Ions **m** kann nach Spaltung der C1/C2-Bindung, anschließender Umlagerung eines Wasserstoffradikals (H-Shift) und Fragmentierung an der 4,5-Position erklärt werden. Bei diesem Fragmentation handelt es sich oftmals um den Basispeak der jeweiligen Verbindung (vergl. Tab. 2).

Ein dritter Fragmentierungsweg beinhaltet Bindungsspaltungen außerhalb der 1,3-Diketofunktion:

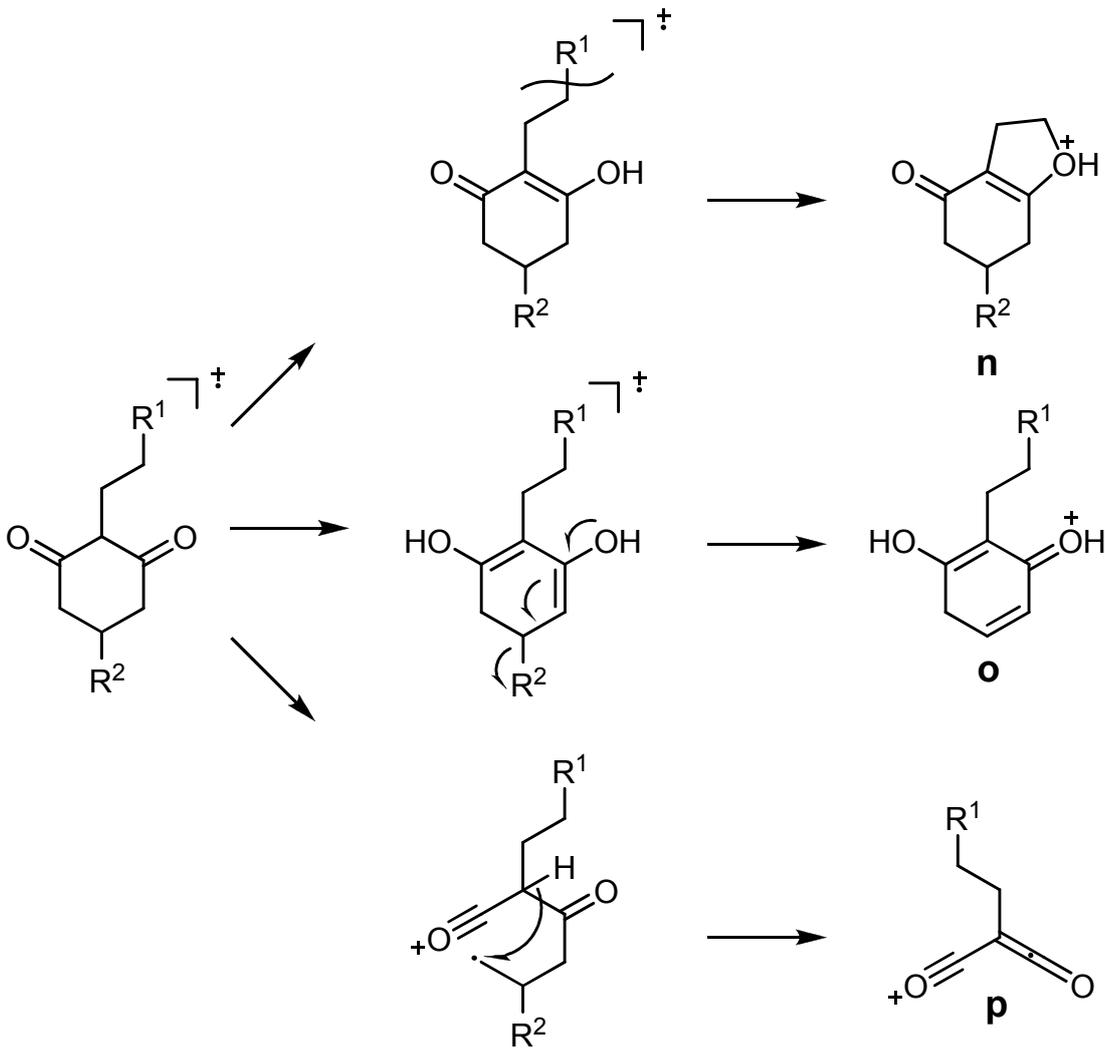


Abbildung 14: Fragmentierung von 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dionen: Fragmentierungen außerhalb der 1,3-Diketofunktion

Ausgehend von der Enol-Form, führt die Abspaltung der Alkylreste R¹ bzw. R² zu den in Abb. 14 dargestellten Kationen **n** bzw. **o**. Bei der Abspaltung von R¹ wird bei den Verbindungen **2** und **12** die Bildung eines Fünfringes beobachtet. Die Verbindung **2** könnte zusätzlich einen thermodynamisch stabileren Sechsering durch Abspaltung eines Methylradikals bilden. Dieses Ion unterscheidet sich in seiner molekularen Zusammensetzung jedoch nicht von Ion **o**, so dass dieser Zusammensetzung keine eindeutige Struktur zugeordnet werden kann.

Die Bildung des Ions **p** kann durch zweifache α -Spaltung und H-Shift aus Position 2 erklärt werden.

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 2: Intensitäten der Fragmentionen. Die Bezeichnung der Fragmente bezieht sich auf die Abbildungen 10, 11 und 14

Fragment	Struktur						
	(1)	(3)	(2)	(13)	(14)	(12)	(15)
M	182 (14)	210 (14)	182 (19)	182 (13)	168 (16)	182 (19)	182 (30)
a	112 (17)	112 (14) ²	140 (36)	126 (2)*	126 (11)	126 (9)	112 (12) ¹³
b	69 (12)	97 (8)	-	55 (17) ⁹	-	55 (24) ¹¹	69 (28)
c	70 (11)	70 (7) ³	98 (11) ⁶	84 (11)	84 (13)	84 (13)	70 (9) ¹⁴
d	69 (33)	69 (12) ⁴	69 (100)	69 (30) ¹⁰	69 (100)	69 (15)	69 (32)
e	-	-	126 (36)	140 (6)*	126 (11)	140 (13)	-
f	84 (6)	-	84 (57) ⁷	84 (16)	84 (26)	84 (26)	84 (9)
g	84 (24)	84 (33)	112 (7)	98 (15)	98 (8)	98 (8) ¹²	84 (26)
h	167 (2)	195 (2)	139 (22)	167 (26)	153 (25)	153 (26)	167 (3)
i	139 (6)	167 (7)	111 (37)	139 (27)	125 (26)	125 (26)	139 (12)
j	154 (5)	182 (3)	154 (3)*	154 (4)	140 (7)	-	154 (13)
k	125 (22)	153 (35)	97 (18) ⁸	111 (24)	97 (14)	111 (10)	125 (25)
l	111 (13) ¹	111 (40) ⁵	-	-	125 (26)	125 (26)	111 (25)
m	97 (80)	125 (72)	69 (100)	83 (100)	69 (100)	83 (100)	97 (92)
n	-	-	153 (26)	-	-	167 (16)	-
o	139 (4)	139 (31)	167 (4)	153 (4)	153 (25)	153 (26)	-
p	97 (4)	97 (9)	125 (14)	-	-	111 (13)	97 (8)

* = keine Hochauflösungsdaten vorhanden

- = Fragment nicht vorhanden

¹ +13 % C₆H₇O₂, ² +4 % C₇H₁₂O, ³ +3 % C₅H₁₀, ⁴ +24 % C₄H₅O, ⁵ +5 % C₆H₇O₂, ⁶ +20 % C₅H₆O₂,
⁷ +9 % C₅H₈O, ⁸ +9 % C₅H₅O₂, ⁹ +5 % C₃H₃O, ¹⁰ +9 % C₅H₉, ¹¹ +27 % C₃H₃O, ¹² +6 % C₅H₆O₂,
¹³ +7 % C₇H₁₂O, ¹⁴ +5 % C₅H₁₀

Tabelle 3: Atomare Zusammensetzungen der Fragmentionen. Die Bezeichnung der Fragmente bezieht sich auf die Abbildungen 10, 11 und 14

Fragment	Struktur						
	(1)	(3)	(2)	(13)	(14)	(12)	(15)
M	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C ₁₁ H ₁₈ O ₂
a	C ₆ H ₈ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ , 82%	C ₈ H ₁₂ O ₂	*	C ₇ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₀ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ , 61%
b	C ₅ H ₉ , 30%	C ₇ H ₁₃ , 46%	-	C ₄ H ₇ , 77%	-	C ₄ H ₇ , 46%	C ₅ H ₉ , 43%
c	C ₄ H ₆ O	C ₄ H ₆ O, 70%	C ₆ H ₁₀ O, 36%	C ₅ H ₈ O, 39%	C ₅ H ₈ O, 33%	C ₅ H ₈ O, 29%	C ₄ H ₆ O, 60%
d	C ₄ H ₅ O, 70%	C ₅ H ₉ , 30%	C ₄ H ₅ O	C ₄ H ₅ O, 76%	C ₄ H ₅ O	C ₄ H ₅ O	C ₄ H ₅ O, 57%
e	-	-	C ₇ H ₁₀ O ₂	*	C ₇ H ₁₀ O ₂	C ₈ H ₁₂ O ₂	*
f	C ₄ H ₄ O ₂ , 20%	-	C ₄ H ₄ O ₂ , 86%	C ₄ H ₄ O ₂ , 61%	C ₄ H ₄ O ₂ , 67%	C ₄ H ₄ O ₂ , 71%	C ₄ H ₄ O ₂ , 23%
g	C ₅ H ₈ O, 80%	C ₅ H ₈ O	C ₇ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₀ O, 58%	C ₅ H ₈ O, 77%
h	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	C ₁₂ H ₁₉ O ₂	C ₈ H ₁₁ O ₂	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	C ₉ H ₁₃ O ₂	C ₉ H ₁₃ O ₂	C ₁₀ H ₁₅ O ₂
i	C ₉ H ₁₅ O, 63%	C ₁₁ H ₁₉ O	C ₇ H ₁₁ O	C ₉ H ₁₅ O	C ₈ H ₁₃ O	C ₈ H ₁₃ O	C ₉ H ₁₅ O

Fragment	Struktur						
	(1)	(3)	(2)	(13)	(14)	(12)	(15)
j	C ₁₀ H ₁₈ O	C ₁₂ H ₂₂ O	*	C ₁₀ H ₁₈ O	C ₉ H ₁₆ O	*	C ₁₀ H ₁₈ O
k	C ₈ H ₁₃ O	C ₁₀ H ₁₇ O	C ₆ H ₉ O, 67%	C ₇ H ₁₁ O	C ₆ H ₉ O	C ₇ H ₁₁ O, 42%	C ₈ H ₁₃ O
l	C ₇ H ₁₁ O, 49%	C ₇ H ₁₁ O, 87%	-	*	C ₈ H ₁₃ O	C ₈ H ₁₃ O	C ₇ H ₁₁ O
m	C ₆ H ₉ O, 94%	C ₈ H ₁₃ O	C ₄ H ₅ O	C ₅ H ₇ O	C ₄ H ₅ O	C ₅ H ₇ O	C ₆ H ₉ O, 92%
n	-	-	C ₉ H ₁₃ O ₂	-	-	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	-
o	C ₈ H ₁₁ O ₂ , 37%	C ₈ H ₁₁ O ₂	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	C ₉ H ₁₃ O ₂	C ₉ H ₁₃ O ₂	C ₉ H ₁₃ O ₂	-
p	C ₅ H ₅ O ₂ , 6%	C ₅ H ₅ O ₂ , 54%	C ₇ H ₉ O ₂	-	-	C ₆ H ₇ O ₂ , 58%	C ₅ H ₅ O ₂ , 8%

* = keine Hochauflösungsdaten vorhanden

- = Fragment nicht vorhanden

3.1.2 Sexualmimikry in der Gattung *Ophrys*

Die Ragwurze (*Ophrys*) gehören zu einer hauptsächlich mediterran verbreiteten Orchideengattung mit derzeit etwa 140 bis ca. 200 beschriebenen Arten (BAUMANN & KÜNKELE 1988, DELFORGE 1994). Aufgrund genetischer Ähnlichkeiten kann es zu Kreuzbestäubungen kommen, deren Ergebnis Hybriden sind. Handelt es sich bei diesen Hybriden um fortpflanzungsfähige Individuen, können sich diese unter Umständen ausbreiten und eine ökologische Nische besetzen. Einige Autoren geben solchen Pflanzen dann den Rang einer Art und werten dies als Beleg dafür, dass sich die Familie der Orchideen und insbesondere die Gattung *Ophrys* derzeit noch in voller Evolution befinden (BAUMANN & KÜNKELE 1982, DELFORGE 1994).

Bestäubt werden diese Sexualtäuschorchideen im Allgemeinen von Männchen verschiedener Hymenopterenfamilien (Dolchwespen (Scoliidae), Grabwespen (Sphecidae), Langhornbienen (Euceridae) oder Sandbienen (Andrenidae)), die von den Orchideen mittels eines Konsortiums von Reizen (optische, taktile und olfaktorische Reize) angelockt werden (KULLENBERG 1961, 1973, PAULUS & GACK 1990, AYASSE 2006). Die optischen Reize spielen bei der primären Anlockung eine große Rolle, während die taktilen Reize insbesondere für die Nahorientierung des Hymenopterenmännchens auf der Blüte von Bedeutung sind (BORG-KARLSON 1990). Eine entscheidende Rolle bei der Auslösung des Kopulationsverhaltens spielt dabei die von der Orchidee betriebene Duftstoffmimikry des weiblichen Sexualpheromons. In Verhaltenstests konnte gezeigt werden, dass eine synthetische Zusammenstellung der EAD-aktiven Inhaltsstoffe von *O. sphegodes* bei *A. nigroaenea* Männchen Kopulationsverhalten auslöst (SCHIELT *et al.* 1999).

Bei den Dolch-, Grabwespen und Langhornbienen richten sich die auf der Blütenlippe gelandeten Männchen in der Regel mit dem Kopf zur Säule hin aus (Kopfpollination), während Sandbienen sich im Allgemeinen mit dem Abdomen zur Blütenmitte auf die Lippe setzen (Abdomenpollination). Die entsprechenden Hymenopterenmännchen fungieren somit als hochspezifische Pollenüberträger und stellen prägame Isolationsmechanismen für die jeweiligen *Ophrys*-Arten dar.

3.1.2.1 *O. iricolor*, *O. fusca*, *O. fusca* x *iricolor* - *Andrena morio*



Abbildung 15: *O. fusca* Blüte (links), *A. morio* auf einer Blüte (mitte), *O. iricolor* Blüte (rechts)

Bei *Ophrys iricolor* und *Ophrys fusca* handelt es sich um zwei auf Sardinien sympatrisch vorkommende Arten von Sexualtäuschorchideen, die dem *Ophrys fusca-lutea* Formenkreis zugeordnet sind. Beide Arten sind im mediterranen Raum häufig vertreten. Sie erreichen Wuchshöhen von 10 bis 40 cm und weisen einen Blütenstand von einer bis fünf (*O. iricolor*) bzw. zwei bis vierzehn Blüten (*O. fusca*) auf. Bestäubt werden beide Arten von solitär lebenden Sandbienen. *O. fusca* wird von *Andrena nigroaenea*, *O. iricolor* dagegen von *Andrena morio* bestäubt (STÖCKL *et al.* 2007, PAULUS & GACK 1981). Die Blütezeit von *O. iricolor* (Februar bis April) überschneidet sich teilweise mit der Blütezeit von *O. fusca*, was die Entstehung von Hybriden begünstigt.

Im Rahmen dieses Teilprojekts wurden die leichtflüchtigen Inhaltsstoffe von *O. iricolor*, *O. fusca* sowie einem Hybriden beider Orchideenarten, *O. fusca* x *O. iricolor* gaschromatographisch/massenspektrometrisch untersucht und mit den Inhaltsstoffen attraktiver *A. morio* Weibchen verglichen. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit JOHANNES STÖCKL (AG AYASSE Universität Ulm) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen dargestellt.

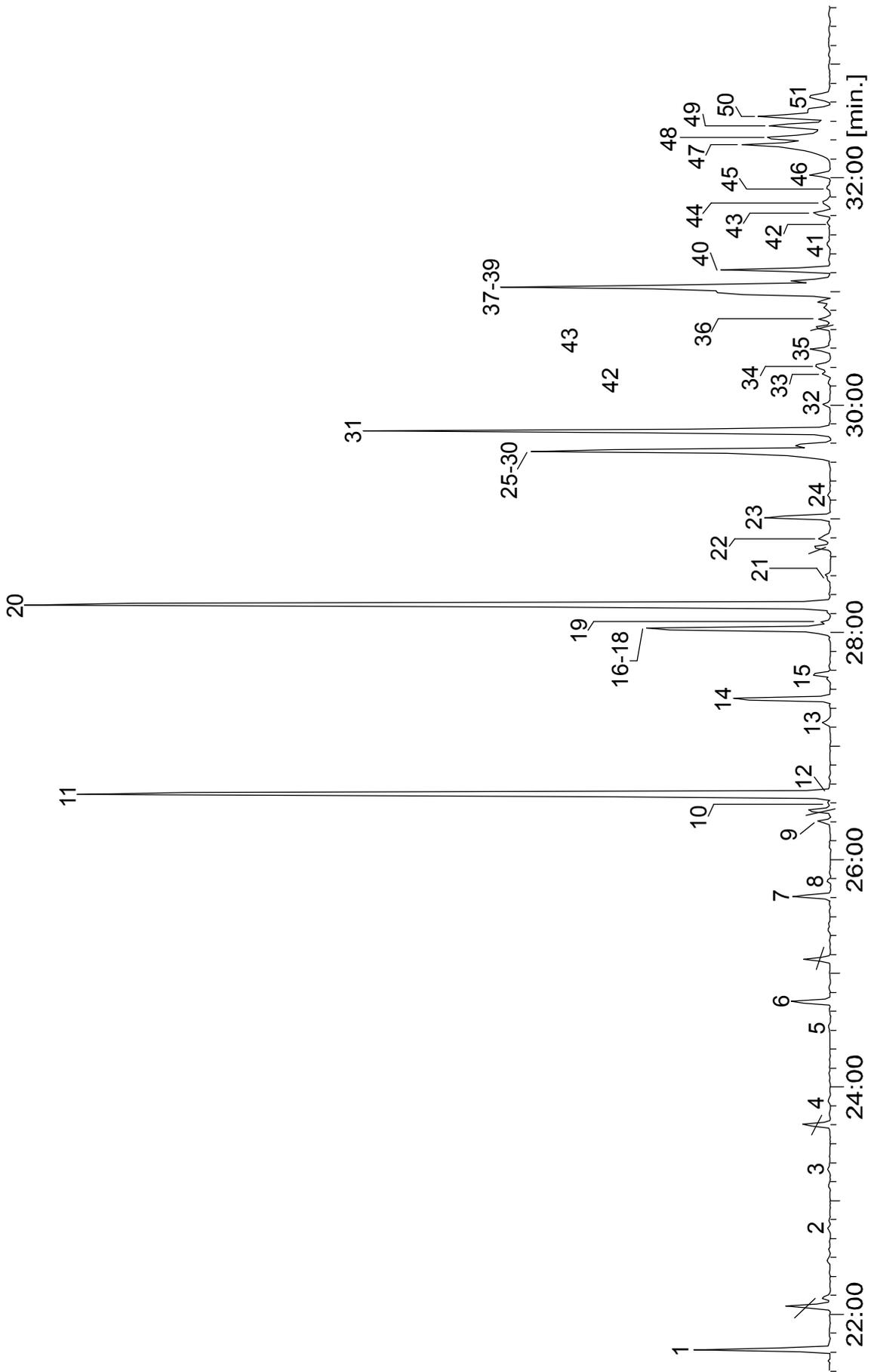


Abbildung 16: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Oberflächenextraktes von attraktiven *A. morio* Weibchen (30 m VF1-ms; 50-5-10-300)

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 4: Identifizierte Verbindungen aus einem Oberflächenextrakt von attraktiven *A. morio* Weibchen. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 16. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; IS = interner Standard]

1	<i>n</i> -Octadecan (IS)	27	(12Z)-Heptacosen
2	unbekannt, verzweigtes Alkan	28	(11Z)-Heptacosen
3	Hexadecansäure	29	(9Z)-Heptacosen
4	Isopropyl hexadecanoat	30	(7Z)-Heptacosen
5	Heneicosen *	31	<i>n</i> -Heptacosan
6	<i>n</i> -Heneicosan	32	13-Methylheptacosan
7	<i>n</i> -Docosan	33	Octacosen *
8	Eicosanal	34	<i>n</i> -Octacosan
9	(9Z)-Tricosen	35	Squalen
10	(7Z)-Tricosen	36	Nonacosadien *
11	<i>n</i> -Tricosan	37	(11Z)-Nonacosen
12	unbekannt, verzweigtes Alkan	38	(9Z)-Nonacosen
13	Butyl octadecanoat	39	(7Z)-Nonacosen
14	<i>n</i> -Tetracosan	40	<i>n</i> -Nonacosan
15	Docosanal	41	11-Methylnonacosan
16	Pentacosadien *	42	triacontadien *
17	(11Z)-Pentacosen *	43	triaconten *
18	(9Z)-Pentacosen	44	triaconten *
19	(7Z)-Pentacosen	45	<i>n</i> -triacontan
20	<i>n</i> -Pentacosan	46	unbekannt
21	11-Methylpentacosan	47	hentriacontadien *
22	Hexacosen *	48	hentriaconten *
23	<i>n</i> -Hexacosan	49	hentriaconten *
24	Tetracosanal	50	hentriaconten *
25	Heptacosadien *	51	<i>n</i> -hentriacontan
26	(13Z)-Heptacosen		

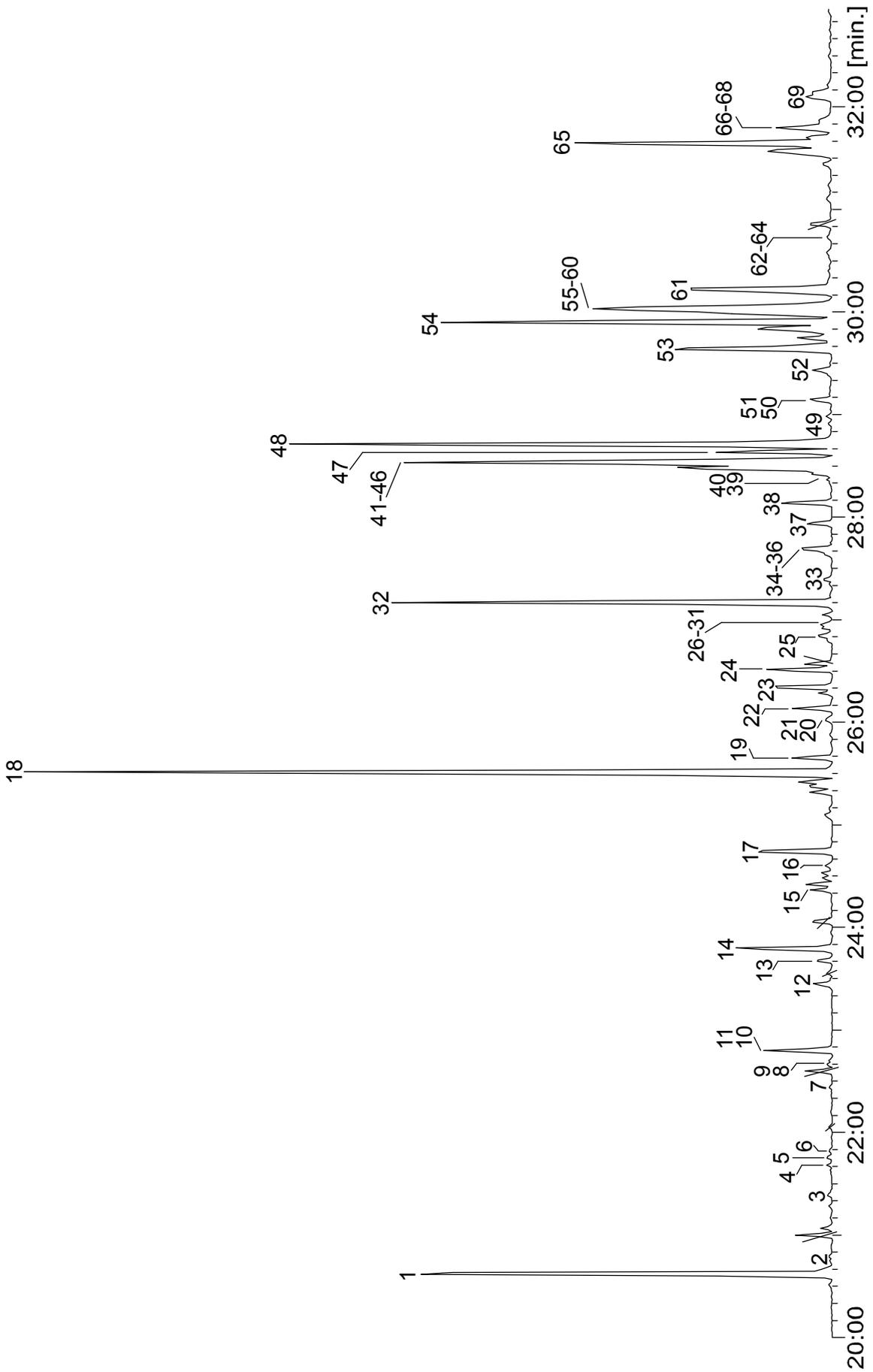


Abbildung 17: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *O. fusca* Blütenextraktes (30 m VF1-ms; 60-5-10-300)

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 5: Identifizierte Verbindungen aus einem *O. fusca* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 17. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; IS = interner Standard]

1	<i>n</i> -Octadecan (IS)	36	Octyl hexadecanoat
2	Isopropyl tetradecanoat	37	<i>n</i> -Hexacosan
3	1-Hexadecanol	38	Tetracosanal
4	<i>n</i> -Nonadecan	39	Heptacosadien *
5	Heptadecanal	40	Nonyl hexadecanoat
6	Methyl hexadecanoat	41	(13Z)-Heptacosen
7	Ethyl hexadecanoat	42	(12Z)-Heptacosen
8	Hexadecyl acetat	43	(11Z)-Heptacosen
9	<i>n</i> -Eicosan	44	10-Heptacosen
10	Octadecanal	45	(9Z)-Heptacosen
11	Isopropyl hexadecanoat	46	8-Heptacosen
12	1-Octadecanol	47	1-Tetracosanol
13	<i>n</i> -Heneicosan	48	<i>n</i> -Heptacosan
14	Nonadecanal	49	Pentacosanal
15	Butyl hexadecanoat	50	Decyl hexadecanoat
16	<i>n</i> -Docosan	51	Octyl octadecanoat
17	Eicosanal	52	<i>n</i> -Octacosan
18	<i>n</i> -Tricosan	53	Squalen
19	Heneicosanal	54	Nonacosadien *
20	Dodecyl decanoat	55	(13Z)-Nonacosen
21	Octyl tetradecanoat	56	12-Nonacosen
22	Butyl octadecanoat	57	(11Z)-Nonacosen
23	<i>n</i> -Tetracosan	58	10-Nonacosen
24	Docosanal	59	(9Z)-Nonacosen
25	Nonyl tetradecanoat	60	8-Nonacosen
26	13-Pentacosen	61	<i>n</i> -Nonacosan
27	(11Z)-Pentacosen	62	Tetradecyl tetradecanoat
28	10-Pentacosen	63	Dodecyl hexadecanoat
29	(9Z)-Pentacosen	64	Decyl octadecanoat
30	8-Pentacosen	65	Hentriacontadien *
31	(7Z)-Pentacosen	66	13-Hentriaconten
32	<i>n</i> -Pentacosan	67	12-Hentriaconten
33	Tricosanal	68	(9Z)-Hentriaconten
34	Decyl tetradecanoat	69	<i>n</i> -Hentriacontan
35	2-Nonyl hexadecanoat		

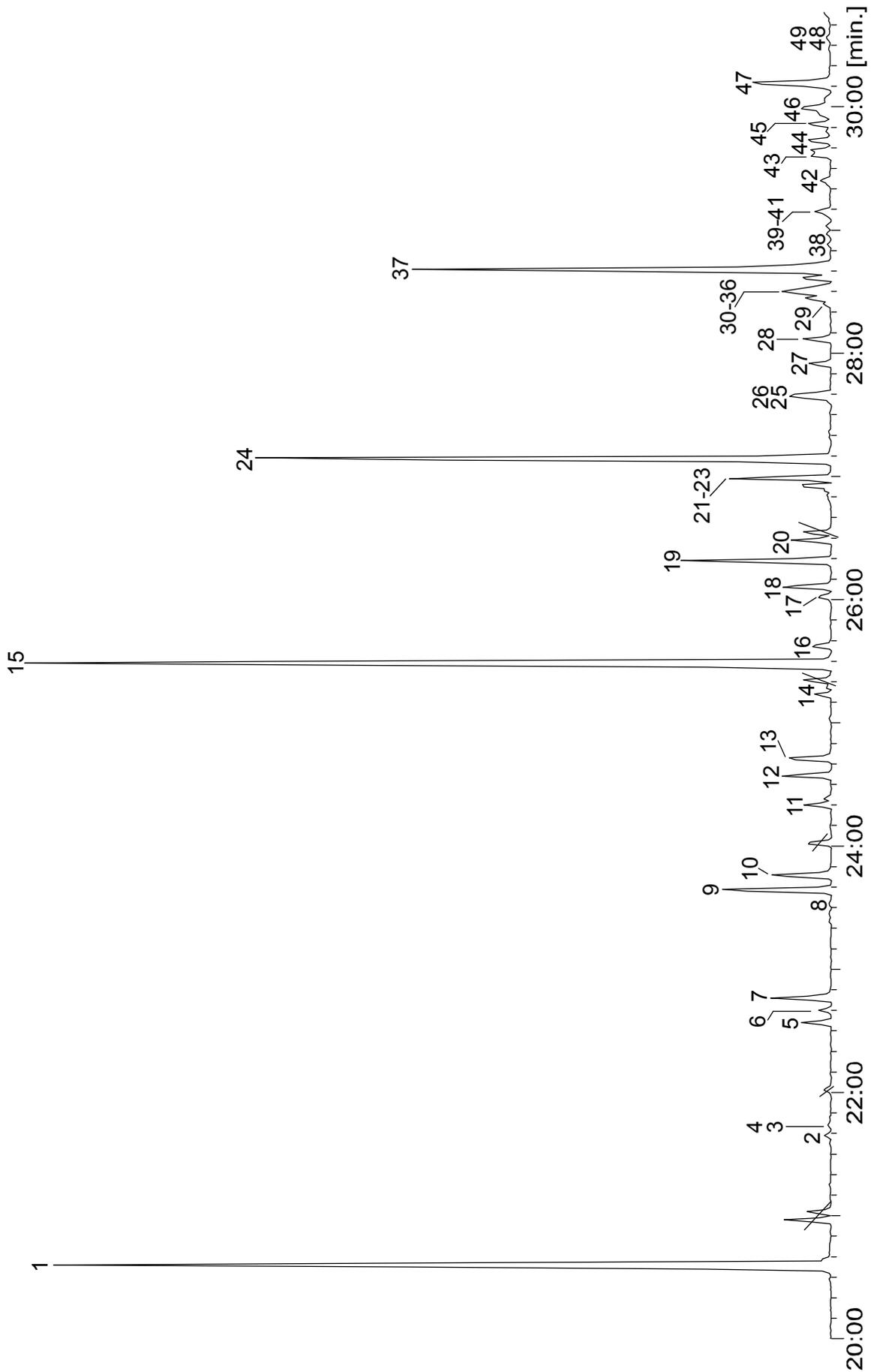


Abbildung 18: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *O. iricolor* Blütenextraktes (30 m VF1-ms; 60-5-10-300)

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 6: Identifizierte Verbindungen aus einem *O. iricolor* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 18. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; IS = interner Standard]

1	<i>n</i> -Octadecan (IS)	26	Octyl hexadecanoat
2	<i>n</i> -Nonadecan	27	<i>n</i> -Hexacosan
3	Heptadecanal	28	Tetracosanal
4	Methyl hexadecanoat	29	Nonyl hexadecanoat
5	Ethyl hexadecanoat	30	13-Heptacosen
6	<i>n</i> -Eicosan	31	12-Heptacosen
7	Octadecanal	32	11-Heptacosen
8	Methyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienoat	33	10-Heptacosen
9	<i>n</i> -Heneicosan	34	9-Heptacosen
10	Nonadecanal	35	8-Heptacosen
11	Butyl hexadecanoat	36	7-Heptacosen
12	<i>n</i> -Docosan	37	<i>n</i> -Heptacosan
13	Eicosanal	38	Pentacosanal
14	9-Tricosen	39	Decyl hexadecanoat
15	<i>n</i> -Tricosan	40	2-Nonyl octadecanoat
16	Heneicosanal	41	Octyl octadecanoat
17	2-Nonyl tetradecanoat	42	<i>n</i> -Octacosan
18	Butyl octadecanoat	43	Squalen
19	<i>n</i> -Tetracosan	44	Hexacosanal
20	Docosanal	45	Nonacosadien *
21	11-Pentacosen	46	Nonacosen *
22	9-Pentacosen	47	<i>n</i> -Nonacosan
23	7-Pentacosen	48	2-Nonyl eicosanoat
24	<i>n</i> -Pentacosan	49	Octyl eicosanoat
25	2-Nonyl hexadecanoat		

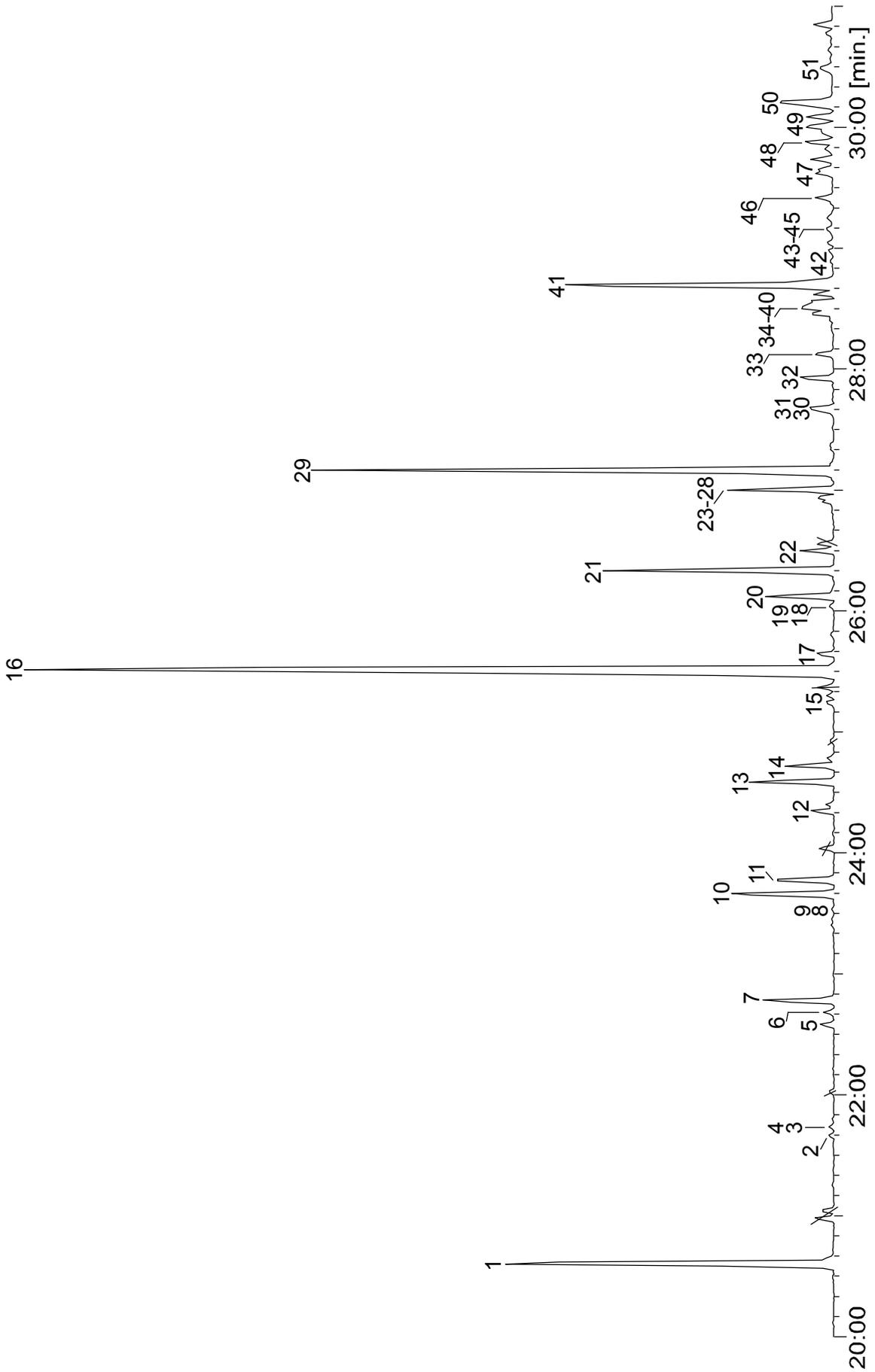


Abbildung 19: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *O. fusca* X *O. iricolor* Blütenextraktes (30 m VF1-ms; 60-5-10-300)

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 7: Identifizierte Verbindungen aus einem *O. fusca* X *O. iricolor* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 19. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; IS = interner Standard]

1	<i>n</i> -Octadecan (IS)	27	8-Pentacosen
2	<i>n</i> -Nonadecan	28	7-Pentacosen
3	Heptadecanal	29	<i>n</i> -Pentacosan
4	Methyl hexadecanoat	30	2-Nonyl hexadecanoat
5	Ethyl hexadecanoat	31	Octyl hexadecanoat
6	<i>n</i> -Eicosan	32	<i>n</i> -Hexacosan
7	Octadecanal	33	Tetracosanal
8	1-Octadecanol	34	13-Heptacosen
9	Methyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienoat	35	12-Heptacosen
10	<i>n</i> -Heneicosan	36	11-Heptacosen
11	Nonadecanal	37	10-Heptacosen
12	Butyl hexadecanoat	38	9-Heptacosen
13	<i>n</i> -Docosan	39	8-Heptacosen
14	Eicosanal	40	1-Tetracosanol
15	Tricosen *	41	<i>n</i> -Heptacosan
16	<i>n</i> -Tricosan	42	Pentacosanal
17	Heneicosanal	43	Decyl hexadecanoat
18	2-Nonyl tetradecanoat	44	2-Nonyl octadecanoat
19	Octyl tetradecanoat	45	Octyl octadecanoat
20	Butyl octadecanoat	46	<i>n</i> -Octacosan
21	<i>n</i> -Tetracosan	47	Squalen
22	Docosanal	48	Nonacosadien *
23	13-Pentacosen	49	Nonacosen *
24	11-Pentacosen	50	<i>n</i> -Nonacosan
25	10-Pentacosen	51	2-Nonyl eicosanoat
26	9-Pentacosen		

Tabelle 8: Vergleich der Inhaltsstoffe von *A. morio*, *O. fusca*, *O. iricolor* und *O. fusca* x *O. iricolor*. [* Doppelbindungsposition unbekannt; IS = interner Standard; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	<i>A. morio</i>	<i>O. fusca</i>	<i>O. iricolor</i>	<i>O. fusca</i> x <i>O. iricolor</i>
Kohlenwasserstoffe				
Alkane				
<i>n</i> -Heptadecan			X	
<i>n</i> -Octadecan (IS)	XX	XXX	XXXX	XXX
<i>n</i> -Nonadecan		X	X	X
<i>n</i> -Eicosan EAD		X	X	X
<i>n</i> -Heneicosan EAD	XX	X	XX	XX
<i>n</i> -Docosan EAD	XX	X	XX	XX
<i>n</i> -Tricosan EAD	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX
<i>n</i> -Tetracosan EAD	XX	XX	XXX	XXX
<i>n</i> -Pentacosan EAD	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX
11-Methylpentacosan	X			
<i>n</i> -Hexacosan	XX	X	X	XX
<i>n</i> -Heptacosan EAD	XXXX	XXXX	XXXX	XXX
13-Methylheptacosan	X			
<i>n</i> -Octacosan	X	XX	X	X
<i>n</i> -Nonacosan	XX	XXX	XX	XX

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	A. <i>morio</i>	O. <i>fusca</i>	O. <i>iricolor</i>	O. <i>fusca</i> x O. <i>iricolor</i>
11-Methylnonacosan	X			
<i>n</i> -Triacontan	X			
<i>n</i> -Hentriacontan	X	X		
Alkene				
Heneicosen *	X			
Tricosen *				X
(9Z)-Tricosen EAD	X		X	
(7Z)-Tricosen EAD	X			
13-Pentacosen		X		X
(11Z)-Pentacosen EAD	XXX	X	X	X
10-Pentacosen		X		X
(9Z)-Pentacosen EAD	XXX	X	XX	X
8-Pentacosen		X		X
(7Z)-Pentacosen EAD	XXX	X	XX	XX
Hexacosen *	X			
13-Heptacosen EAD	XXX	XXX	X	X
12-Heptacosen EAD	XXX	XXX	X	X
11-Heptacosen EAD	XXX	XXX	X	X
10-Heptacosen		XXX	X	X
(9Z)-Heptacosen EAD	XXX	XXXX	XX	X
8-Heptacosen		XXX	X	X
(7Z)-Heptacosen EAD	XXX		X	
Octacosen *	X			
Nonacosen *			X	X
13-Nonacosen		XXX		
12-Nonacosen		XXX		
(11Z)-Nonacosen EAD	XXX	XXX		
10-Nonacosen		XXX		
(9Z)-Nonacosen EAD	XXX	XXX		
8-Nonacosen		XXX		
7-Nonacosen	XXX			
Triaconten *	X			
Hentriaconten *	XX			
13-Hentriaconten		XX		
12-Hentriaconten		XX		
9-Hentriaconten		XX		
Alkadiene				
Pentacosadien *	XXX			
Heptacosadien *	XXX	XX		X
Nonacosadien * EAD	XXX	XXX	X	X
Triacontadien *	X			
Hentriacontadien *	XX	XXX		
Alkohole				
1-Hexadecanol		X		
1-Octadecanol		X		X
1-Tetracosanol		XX		X
Carbonylverbindungen				
Aldehyde				
Nonanal EAD		XX	XX	

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>A. morio</i>	<i>O. fusca</i>	<i>O. iricolor</i>	<i>O. fusca x O. iricolor</i>
Decanal EAD		XX	X	X
Undecanal EAD		XX	XX	X
Dodecanal EAD		XX	X	X
Tridecanal EAD		XX	XX	XX
Hexadecanal EAD	X	XX	XX	XX
Heptadecanal		X	X	X
Octadecanal EAD	X	XX	XX	XX
Nonadecanal EAD	X	XX	XX	XX
Eicosanal EAD	X	XX	XX	XX
Heneicosanal EAD	X	XX	X	X
Docosanal EAD	X	XX	XX	XX
Tricosanal		X		
Tetracosanal EAD	X	XX	XX	X
Pentacosanal		X	X	X
Hexacosanal			X	
Carbonsäuren				
Hexadecansäure	X			
Carbonsäureester				
Dodecyl acetat			X	X
Isopropyl tetradecanoat		X		
Methyl hexadecanoat		X	X	X
Ethyl hexadecanoat		X	X	X
Hexadecyl acetat		X		
Isopropyl hexadecanoat	X	X		
Methyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrenoat			X	X
Butyl hexadecanoat		X	X	X
Butyl octadecanoat	X	XX	XX	XX
Dodecyl decanoat		X		
Octyl tetradecanoat		X		X
2-Nonyl tetradecanoat			X	X
Nonyl tetradecanoat		X		
Decyl tetradecanoat		XX		
Octyl hexadecanoat EAD		XX	XX	XX
2-Nonyl hexadecanoat EAD		XX	XX	XX
Nonyl hexadecanoat		XX	X	
Decyl hexadecanoat		XX	X	X
Octyl octadecanoat		XX	X	X
2-Nonyl octadecanoat			X	X
Tetradecyl tetradecanoat		X		
Dodecyl hexadecanoat		X		
Decyl octadecanoat		X		
Octyl eicosanoat			X	
2-Nonyl eicosanoat			X	X
Isoprenoide				
Squalen	X	XXX	X	X

In den verschiedenen Extrakten konnten insgesamt 97 Verbindungen identifiziert werden, darunter 51 Kohlenwasserstoffe, 3 Alkohole, 16 Aldehyde, 25 Ester sowie Squalen und Hexadecansäure.

Die Kohlenwasserstoffe dominieren in den drei Lippenextrakten und dem Oberflächenextrakt von attraktiven *A. morio* Weibchen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe (C_{17} bis C_{31}) stellen mit ihren ungeradzahigen Vertretern *n*-Tricosan, *n*-Pentacosan und *n*-Heptacosan die Hauptkomponenten aller vier untersuchten Extrakte dar. Mittels DMDS-Derivatisierung konnte in den verschiedenen Extrakten eine Vielzahl an Positionsisomeren der Alkene identifiziert werden. Die Extrakte unterscheiden sich dabei deutlich sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Zusammensetzung der Alkene. Langkettige Alkohole konnten ausschließlich in den Lippenextrakten von *O. fusca* und ihrem Hybriden *O. fusca* x *O. iricolor* nachgewiesen werden. Eine große Vielfalt an Aldehyden (C_9 bis C_{26}) und Carbonsäureestern ist in dem Duftstoffbukett der drei Lippenextrakte enthalten. Dagegen enthält der Oberflächenextrakt von attraktiven *A. morio* Weibchen ausschließlich längerkettige Aldehyde (C_{16} bis C_{24}), zwei Carbonsäureester und Hexadecansäure.

GC/EAD Analysen der Lippenextrakte von *O. iricolor* unter Benutzung männlicher *A. morio* Antennen ergaben 38 Peaks, denen 33 Verbindungen zugeordnet werden konnten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um *n*-Alkane (C_{20} bis C_{27}), ungeradzahige Alkene (C_{23} bis C_{29}), Aldehyde (C_9 bis C_{29}) sowie zwei Wachsester.

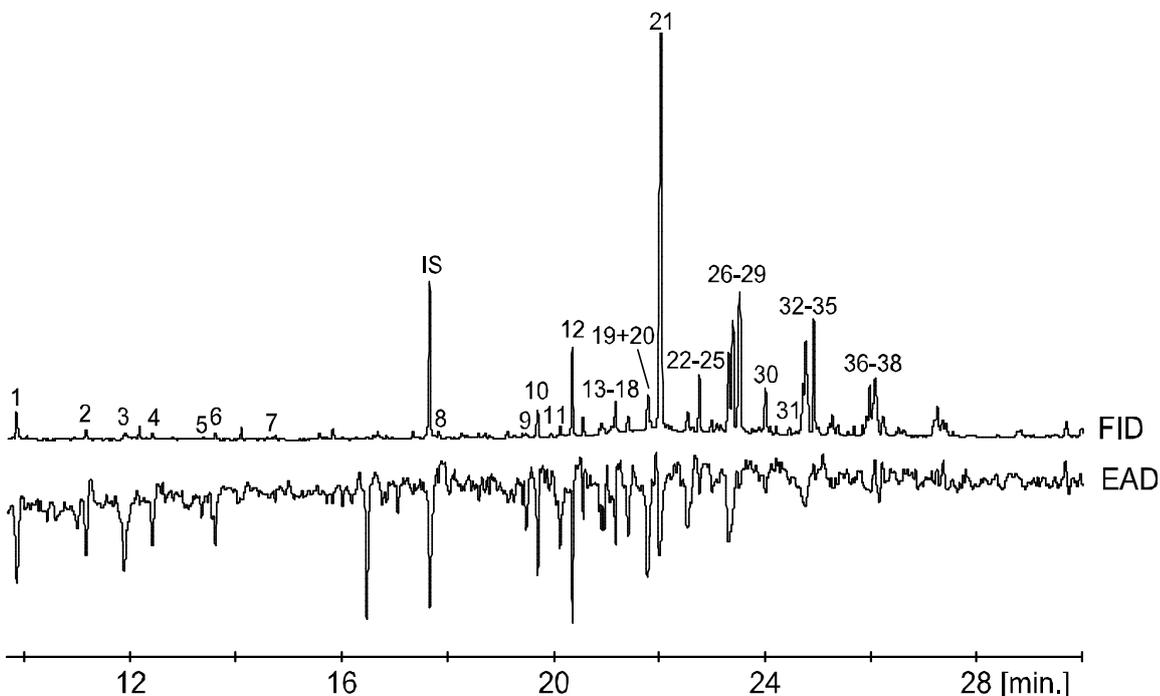


Abbildung 20: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) eines *O. iricolor* Lippenextraktes und eines Elektroantennogramms (EAD) unter Benutzung einer *A. morio* Männchenantenne. Es konnten insgesamt 38 EAD-Signale registriert werden, denen 33 Verbindungen zugeordnet werden konnten (Tab. 9)

Tabelle 9: Zuordnung der EAD aktiven Verbindungen aus *Ophrys* Lippenextrakten und *A. morio* Oberflächenextrakten. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 20. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; ** = keine Trennung unter den angegebenen GC-Bedingungen möglich]

EAD 1	Nonanal	EAD 20	(7Z)-Tricosen
EAD 2	Decanal	EAD 21	<i>n</i> -Tricosan
EAD 3	unbekannt	EAD 22	Heneicosanal
EAD 4	Undecanal	EAD 23	unbekannt
EAD 5	unbekannt	EAD 24	<i>n</i> -Tetracosan
EAD 6	Dodecanal	EAD 25	Docosanal
EAD 7	Tridecanal	EAD 26	(11Z)-Pentacosen
EAD 8	Hexadecanal	EAD 27	(9Z)-Pentacosen
EAD 9	<i>n</i> -Eicosan	EAD 28	(7Z)-Pentacosen
EAD 10	Octadecanal	EAD 29	<i>n</i> -Pentacosan
EAD 11	unbekannt	EAD 30	2-Nonyl hexadecanoat/ Octyl hexadecanoat **
EAD 12	<i>n</i> -Heneicosan	EAD 31	Tetracosanal
EAD 13	Nonadecanal	EAD 32	13-, 12-, 11-Heptacosen *
EAD 14	unbekannt	EAD 33	(9Z)-Heptacosen
EAD 15	unbekannt	EAD 34	(7Z)-Heptacosen
EAD 16	<i>n</i> -Docosan	EAD 35	<i>n</i> -Heptacosan
EAD 17	unbekannt	EAD 36	Nonacosadien *
EAD 18	Eicosanal	EAD 37	(11Z)-Nonacosen
EAD 19	(9Z)-Tricosen	EAD 38	(9Z)-Nonacosen

Von den oben genannten 33 Verbindungen, die bei *A. morio* Männchen eine elektroantennographische Reaktion auslösten, konnten 27 in jeweils annähernd gleichen Konzentrationen im Duftstoffbukett der attraktiven *A. morio* Weibchen nachgewiesen werden. Im Hinblick auf andere, dem *Ophrys fusca-lutea* Formenkreis angehörende *Ophrys*-Arten, die gleichfalls von Sandbienen bestäubt werden, erscheint es als wahrscheinlich, dass es sich bei den identifizierten EAD-aktiven Kohlenwasserstoffen um das Sexualpheromon von *A. morio* handelt. Eine Vielzahl der in *A. morio* identifizierten EAD-aktiven Verbindungen sind bei *A. nigroaenea* und *A. flavipes* ebenfalls EAD-aktiv und erwiesen sich in Verhaltenstests als kopulationsauslösend bei den jeweiligen *Andrena*-Männchen (SCHIELSTL *et al.* 1999, STÖKL *et al.* 2005, SCHIELSTL & AYASSE 2002). Ein Vergleich des Kohlenwasserstoffprofils von *O. iricolor* und *O. fusca* macht deutlich, dass beide Orchideen ein unterschiedliches Duftstoffbukett zur Bestäuberanlockung benutzen (Tab. 10).

Tabelle 10: Vergleich des Kohlenwasserstoffprofils von *O. iricolor* und *O. fusca*. Es sind nur die Verbindungen aufgeführt, die bei dem jeweiligen Bestäuber, *A. morio* bzw. *A. nigroaenea*, elektroantennographische Reaktion auslösen. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXX Hauptkomponente, XXX Nebenkomponente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Verbindung	<i>A. morio</i>	<i>A. nigroaenea</i>
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Eicosan	X	-
<i>n</i> -Heneicosan	XX	X
<i>n</i> -Docosan	XX	X
<i>n</i> -Tricosan	XXXX	XXXX
<i>n</i> -Tetracosan	XXX	XX
<i>n</i> -Pentacosan	XXXX	XXXX
<i>n</i> -Hexacosan	-	X
<i>n</i> -Heptacosan	XXXX	XXXX

Verbindung	<i>A. morio</i>	<i>A. nigroaenea</i>
Alkene		
(9Z)-Tricosen	X	-
(11Z)-Pentacosen	X	-
(9Z)-Pentacosen	XX	X
(7Z)-Pentacosen	XX	-
(13Z)-Heptacosen	X	-
(12Z)-Heptacosen	X	XXX
(11Z)-Heptacosen	X	XXX
(9Z)-Heptacosen	XX	XXXX
(7Z)-Heptacosen	X	-
(12Z)-Nonacosen	-	XXX
(11Z)-Nonacosen	-	XXX
(9Z)-Nonacosen	-	XXX
Alkadiene		
Nonacosadien *	X	-

Während sich beide *Ophrys* Arten in Bezug auf die Zusammensetzung *n*-Alkane nur wenig unterscheiden, zeigen sich bei den Alkenen signifikante Unterschiede, die sowohl qualitativer als auch quantitativer Natur sind. Dieser Unterschied unterstreicht nochmals die Tatsache, dass das Duftstoffbukett der Alkene für die selektive Bestäuberanlockung verantwortlich ist. Das dennoch Hybride von *O. fusca* und *O. iricolor* existieren ist vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass zur Bestäuberanlockung weitere Signale notwendig sind.

3.1.2.2 *Ophrys normanii*, *Ophrys chestermanii* – *Bombus vestalis*



Abbildung 21: *O. normanii* (links) und *O. chestermanii* (rechts)

Sympatrisch vorkommende Sexualtäusorchideen der Gattung *Ophrys* (Orchidaceae) sind ideale Modellorganismen, an denen sich verschiedene Artbildungsprozesse untersuchen lassen. Die Artbildung kann dabei durch Radiation oder durch Hybridisierung erfolgen.

Die Bestäubung bei *Ophrys* ist hochspezifisch. So lockt jede *Ophrys*-Art selektiv die Männchen einer Bestäuberart an und sichert sich somit ihren Bestäubungserfolg. Durch diese Selektivität wird die reproduktive Isolation sympatrischer Arten gewährleistet. Sympatrische *Ophrys*-Arten die den gleichen Bestäuber haben isolieren sich beispielsweise durch die örtlich unterschiedliche Platzierung der Pollinien auf dem bestäubenden Insekt.

Durch Variation des Duftstoffbuketts innerhalb einer Mutante können andere Bestäuber angelockt werden, was zu Hybridisierung und letztendlich zur Artbildung führen kann. Die Anlockung eines neuen Bestäubers gewährleistet dann die reproduktive Isolation der neu entstehenden Art.

Bei *Ophrys chestermanii* und *Ophrys normanii* handelt es sich um zwei sympatrische Arten von Sexualtäusorchideen der Gattung *Ophrys*, die endemisch auf Sardinien vorkommen. Die Blütezeiten von *O. chestermanii* und *O. normanii* überschneiden sich. Beide Arten werden von *Bombus*

(*Psithyrus*) *vestalis* Männchen bestäubt. Obwohl die Pollinien bei beiden Arten dem Männchen an den Kopf geheftet werden, kommt es offensichtlich nicht zu Kreuzbestäubungen.

Der Ursprung dieser beiden Arten sowie die genaue taxonomische Einordnung von *O. normanii* ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. PAULUS & GACK (1995) vermuteten, dass es sich bei *O. normanii* um eine hybridogene Spezies der Elternarten *O. chestermanii* und *O. tenthredinifera* handelt.

Im Rahmen dieses Teilprojekts wurden Blütenextrakte von *O. chestermanii* und *O. normanii* gaschromatographisch/massenspektrometrisch untersucht und mit verschiedenen Extrakten von virginellen *Bombus* (*Psithyrus*) *vestalis* Weibchen verglichen. Hierbei galt es herauszufinden ob bei *O. chestermanii* und *O. normanii* die gleichen Duftstoffe elektroantennographisch aktiv sind und daher zur Bestäuberanlockung eingesetzt werden können. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit JULIA GÖGLER (AG AYASSE Universität Ulm) durchgeführt. In GC/EAD Experimenten von Lippenextrakten von *O. Chestermanii* und *O. normanii* konnten von den Kooperationspartnern 46 EAD-aktive Signale registriert werden, die von den Antennen männlicher *B. vestalis* wahrgenommen werden. Die folgende Abbildung (Abb. 22) zeigt die simultane Aufzeichnung der Gaschromatogramme (FID) der jeweiligen *Ophrys*-Lippenextrakte und der Elektroantennogramme (EAD) die unter Verwendung männlicher *B. vestalis* Antennen aufgenommen wurden sowie die Zuordnung der identifizierten Substanzen zu den EAD-Signalen.

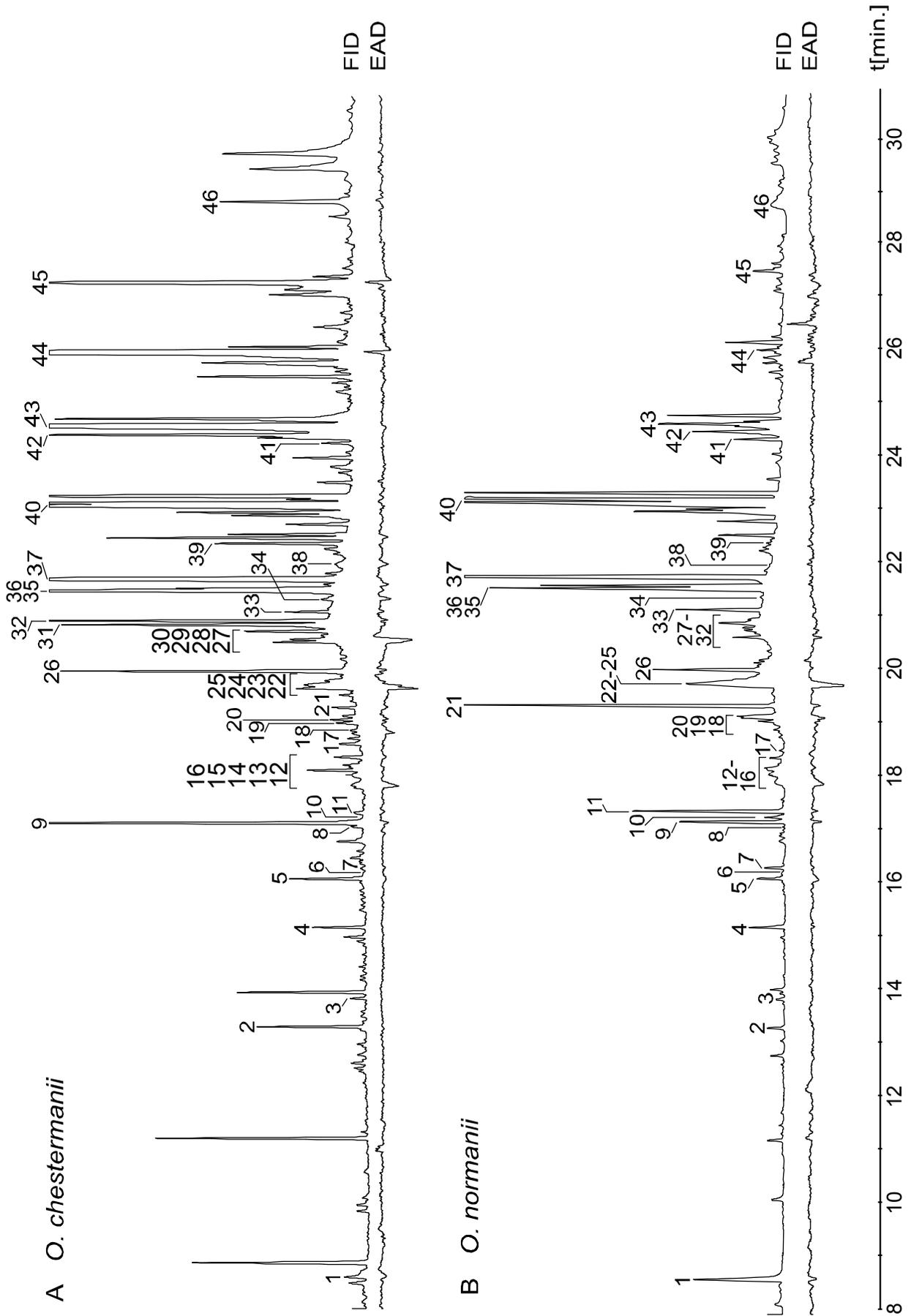


Abbildung 22: Simultane Aufzeichnung der Gaschromatogramme (FID) von *Ophrys*-Lippenextrakten und der Elektroantennogramme (EAD) unter Verwendung männlicher *B. vestalis* Antennen (oben: *O. Chestermanii*, unten: *O. normanii*)

Tabelle 11: Identifizierte EAD aktive Verbindungen aus einem *O. normanii* und *O. chestermanii* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 22. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Nonanal	24	unbekannt
2	Geranylaceton	25	unbekannt
3	1-Pentadecen	26	1-Octadecanol
4	Tetradecanal	27	(9Z,12Z,15Z)-Octadecatriensäure
5	9-, 7- und 1-Heptadecen	28	(9Z,12Z)-Octadecadiensäure
6	<i>n</i> -Heptadecan	29	(9Z)-Octadecensäure
7	Pentadecanal	30	Octadecensäure
8	Tetradecansäure	31	(9Z)-Octadecenyl acetat
9	Ethyl tetradecanoat	32	<i>n</i> -Docosan
10	(11Z)-Hexadecenal	33	Eicosanal
11	(9Z)-Hexadecenal	34	unbekannt
12	(9Z)-Hexadecenol	35	11-, 10-, 9-, 8- und 7-Tricosen
13	1-Hexadecanol	36	5-Tricosen
14	(11Z)-Heptadecenal	37	<i>n</i> -Tricosan
15	Heptadecanal	38	unbekannt
16	Methyl hexadecanoat	39	unbekannt
17	unbekannt	40	12-, 11-, 10-, 9- und 7-Pentacosen
18	Hexadecansäure	41	Tetracosanal
19	(9Z)-Octadecenal	42	Heptacosadien *
20	Ethyl hexadecanoat	43	12-, 11-, 10-, 9- und 7-Heptacosen
21	Octadecanal	44	9- und 7-Nonacosen
22	unbekannt	45	Triacnten *
23	(9Z)-Octadecenol	46	Hentriaconten *

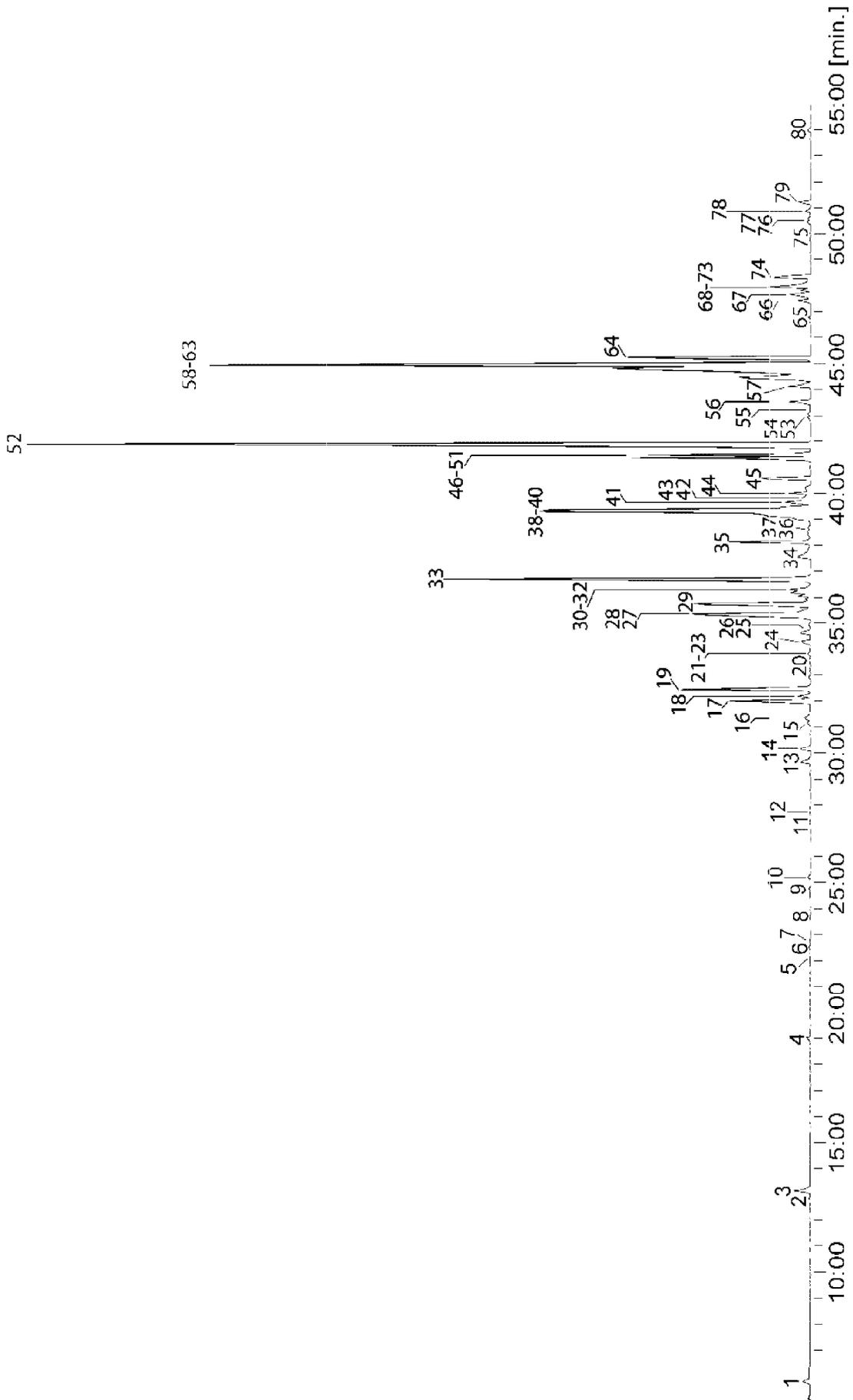


Abbildung 23: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *O. normanii* Blütenextraktes (30 m VF5-ms; 60-5-5-300)

Tabelle 12: Identifizierte Verbindungen aus einem *O. normanii* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 23. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Heptanal	41	Octadecansäure
2	Heptansäure	42	(11Z)-Octadecenyl acetat
3	Nonanal	43	(9Z)-Octadecenyl acetat
4	Nonansäure	44	<i>n</i> -Docosan
5	Decansäure	45	Eicosanal
6	Dodecanal	46	11-Tricosen
7	Caryophyllen	47	10-Tricosen
8	Geranylaceton	48	9-Tricosen
9	<i>n</i> -Pentadecan	49	8-Tricosen
10	Tridecanal	50	7-Tricosen
11	Ethyl dodecanoat	51	5-Tricosen
12	Tetradecanal	52	<i>n</i> -Tricosan
13	<i>n</i> -Heptadecan	53	(11Z)-Octadecenyl butyrat
14	Pentadecanal	54	(9Z)-Octadecenyl butyrat
15	Tetraedecensäure *	55	Octadecyl butyrat
16	Tetradecansäure	56	<i>n</i> -Tetracosan
17	(11Z)-Hexadecenal	57	Pentacosadien *
18	(9Z)-Hexadecenal	58	12-Pentacosen
19	Hexadecanal	59	11-Pentacosen
20	Pentadecansäure	60	10-Pentacosen
21	9-Nonadecen	61	9-Pentacosen
22	8-Nonadecen	62	8-Pentacosen
23	7-Nonadecen	63	7-Pentacosen
24	<i>n</i> -Nonadecan	64	<i>n</i> -Pentacosan
25	Heptadecanal	65	<i>n</i> -Hexacosan
26	Methyl hexadecanoat	66	Tetracosanal
27	(11Z)-Hexadecensäure	67	Heptacosadien *
28	(9Z)-Hexadecensäure	68	13-Heptacosen
29	Hexadecansäure	69	12-Heptacosen
30	Ethyl hexadecanoat	70	11-Heptacosen
31	(11Z)-Octadecenal	71	10-Heptacosen
32	(9Z)-Octadecenal	72	9-Heptacosen
33	Octadecanal	73	7-Heptacosen
34	Heneicosen *	74	<i>n</i> -Heptacosan
35	<i>n</i> -Heneicosan	75	<i>n</i> -Octacosan
36	(11Z)-Octadecenol	76	Hexacosanal
37	(9Z)-Octadecenol	77	Nonacosadien *
38	(9Z,12Z)-Octadecadiensäure	78	Nonacosen *
39	(9Z)-Octadecensäure	79	<i>n</i> -Nonacosan
40	Ethyl (9Z)-octadecenoat	80	<i>n</i> -Hentriacontan

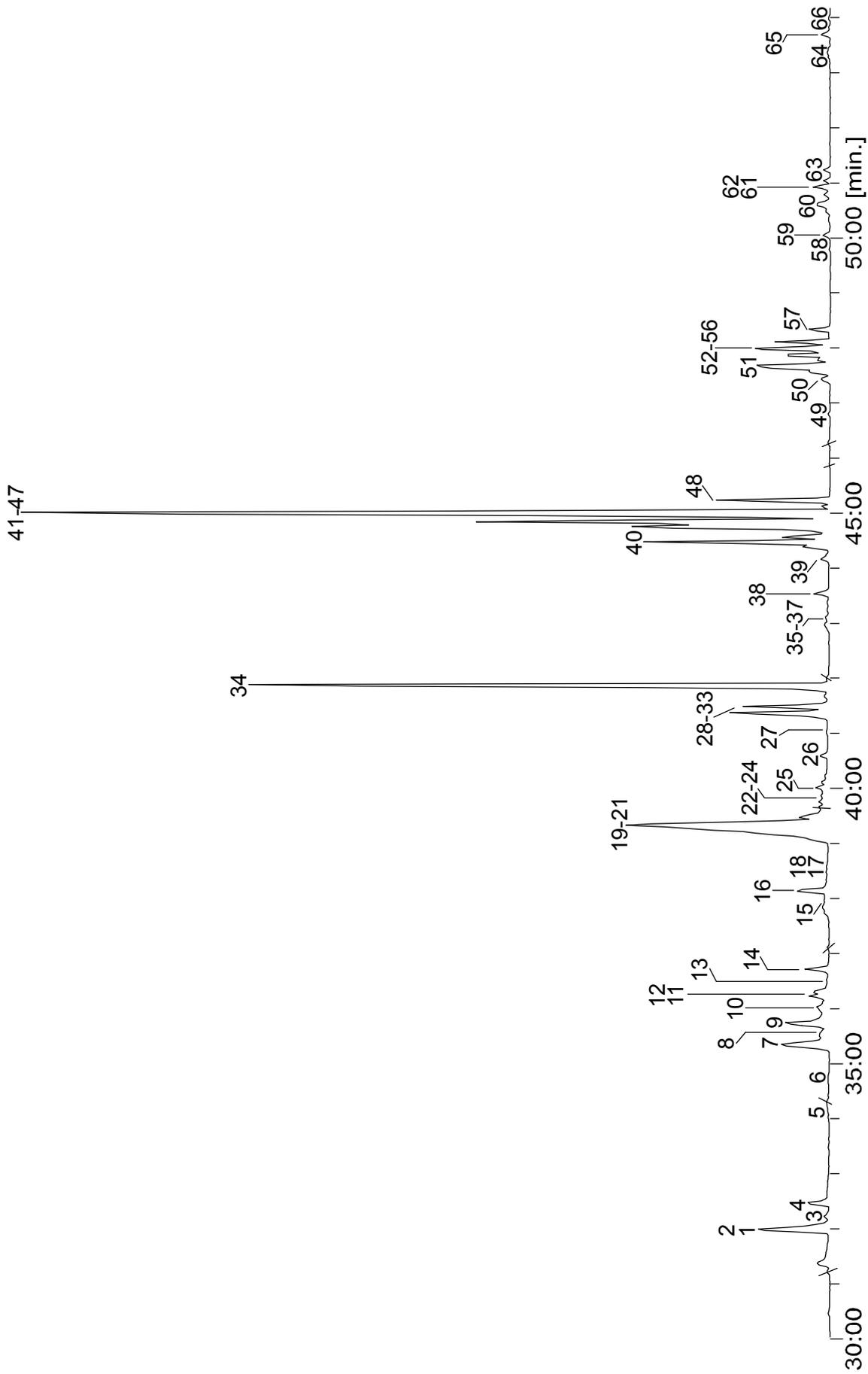


Abbildung 24: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *O. chestermanii* Blütenextraktes (30 m VF5-ms; 60-5-5-300)

Tabelle 13: Identifizierte Verbindungen aus einem *O. chestermanii* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 24. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Octadecan	34	<i>n</i> -Tricosan
2	(11 <i>Z</i>)-Hexadecenal	35	(11 <i>Z</i>)-Octadecenyl butyrat
3	(9 <i>Z</i>)-Hexadecenal	36	(9 <i>Z</i>)-Octadecenyl butyrat
4	Hexadecanal	37	Butyl octadecanoat
5	<i>n</i> -Nonadecan	38	<i>n</i> -Tetracosan
6	Methyl hexadecanoat	39	Docosanal
7	(11 <i>Z</i>)-Hexadecensäure	40	Pentacosadien *
8	(9 <i>Z</i>)-Hexadecensäure	41	12-Pentacosen
9	Hexadecansäure	42	11-Pentacosen
10	Ethyl hexadecanoat	43	10-Pentacosen
11	(11 <i>Z</i>)-Octadecenal	44	9-Pentacosen
12	(9 <i>Z</i>)-Octadecenal	45	8-Pentacosen
13	Hexadecyl acetat	46	7-Pentacosen
14	Octadecanal	47	5-Pentacosen
15	7-Heneicosen	48	<i>n</i> -Pentacosan
16	<i>n</i> -Heneicosan	49	<i>n</i> -Hexacosan
17	11-Octadecenol	50	Tetracosanal
18	9-Octadecenol	51	Heptacosadien *
19	(9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i>)-Octadecadiensäure	52	12-Heptacosen
20	(9 <i>Z</i>)-Octadecensäure	53	11-Heptacosen
21	Octadecansäure	54	10-Heptacosen
22	(11 <i>Z</i>)-Octadecenyl acetat	55	9-Heptacosen
23	Butyl hexadecanoat	56	7-Heptacosen
24	(9 <i>Z</i>)-Octadecenyl acetat	57	<i>n</i> -Heptacosan
25	<i>n</i> -Docosan	58	<i>n</i> -Octacosan
26	Eicosanal	59	Squalen
27	Tricosadien *	60	Nonacosadien *
28	11-Tricosen	61	9-Nonacosen
29	10- Tricosen	62	7-Nonacosen
30	9- Tricosen	63	<i>n</i> -Nonacosan
31	8- Tricosen	64	Hentriacontadien *
32	7- Tricosen	65	Hentriaconten *
33	5- Tricosen	66	<i>n</i> -Hentriacontan

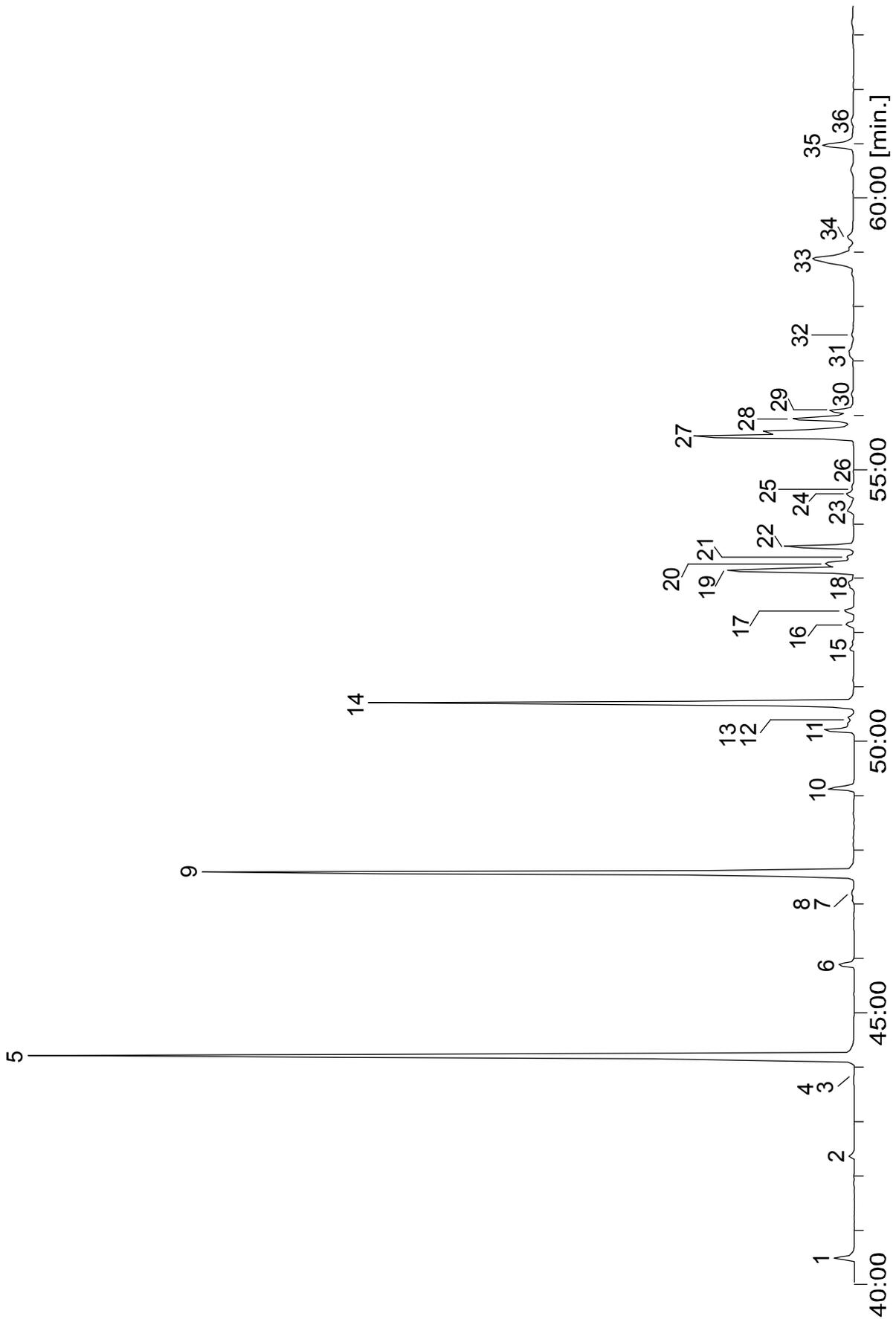


Abbildung 25: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Kutikulaextraktes eines virginellen *Bombus vestalis* Weibchens (30 m VF5-ms; 50-5-5-300)

Tabelle 14: Identifizierte Verbindungen aus einem Kutikulaextrakt eines virginellen *B. vestalis* Weibchens. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 25. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Heneicosan	19	9-Nonacosen
2	<i>n</i> -Docosan	20	7-Nonacosen
3	9-Tricosen	21	5-Nonacosen
4	7-Tricosen	22	<i>n</i> -Nonacosan
5	<i>n</i> -Tricosan	23	Triacontadien *
6	<i>n</i> -Tetracosan	24	Tetradecyl tetradecanoat
7	9-Pentacosen	25	Triacnten *
8	7-Pentacosen	26	<i>n</i> -Triacontan
9	<i>n</i> -Pentacosan	27	Hentriacontadien *
10	<i>n</i> -Hexacosan	28	9-Hentriaconten
11	9-Heptacosen	29	7-Hentriaconten
12	7-Heptacosen	30	<i>n</i> -Hentriacontan
13	5-Heptacosen	31	Dotriacontadien *
14	<i>n</i> -Heptacosan	32	Tetradecyl (9Z)-hexadecenoat
15	Octacosen *	33	Trtriacontadien *
16	<i>n</i> -Octacosan	34	Triacnten *
17	Squalen	35	Tetradecyl (9Z)-octadecenoat
18	Nonacosadien *	36	Tetradecyl octadecanoat

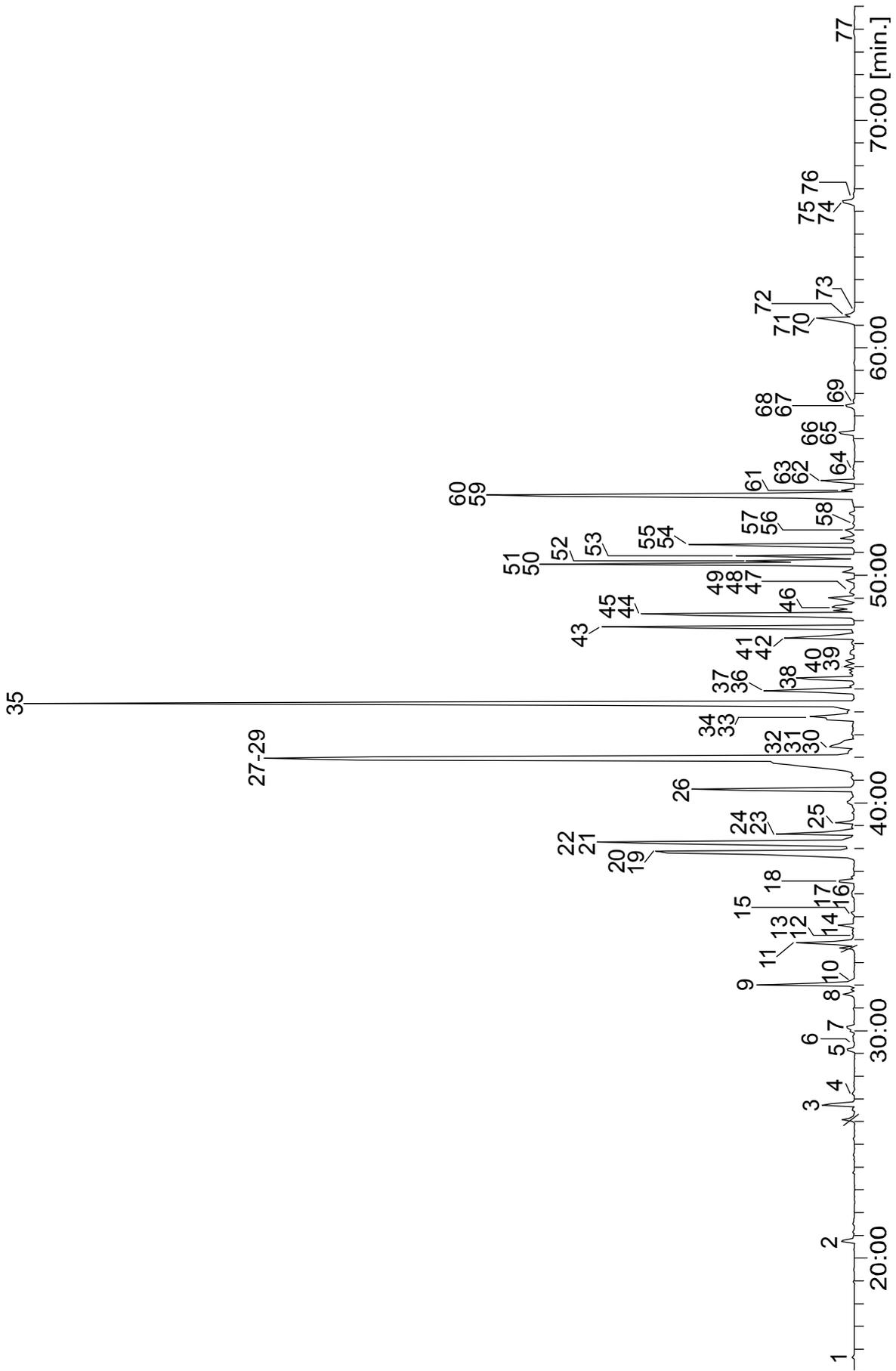


Abbildung 26: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Kopfextraktes eines virginellen *Bombus vestalis* Weibchens (30 m VF5-ms; 50-5-5-300)

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 15: Identifizierte Verbindungen aus einem Kopfextrakt eines virginellen *B. vestalis* Weibchens. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 26. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Nonanal	40	11-Methyltetracosan
2	2-Decenal	41	9-Pentacosen
3	Pentadecen *	42	7-Pentacosen
4	<i>n</i> -Pentadecan	43	<i>n</i> -Pentacosan
5	Dodecansäure	44	11-Methylpentacosan
6	<i>n</i> -Hexadecan	45	9-Methylpentacosan
7	Dodecyl acetat	46	5-Methylpentacosan
8	Heptadecen *	47	9-Hexacosen
9	Dodecyl acrylat	48	7-Hexacosen
10	<i>n</i> -Heptadecan	49	<i>n</i> -Hexacosan
11	Tetradecansäure	50	9-Heptacosen
12	Octadecen *	51	7-Heptacosen
13	<i>n</i> -Octadecan	52	5-Heptacosen
14	Tetradecyl acetat	53	<i>n</i> -Heptacosan
15	(11Z)-Hexadecenal	54	13-Methylheptacosan
16	Nonadecen *	55	11-Methylheptacosan
17	Isopropyl tetradecanoat	56	9-Octacosen
18	<i>n</i> -Nonadecan	57	7-Octacosen
19	(9Z)-Hexadecensäure	58	<i>n</i> -Octacosan
20	(11Z)-Hexadecensäure	59	9-Nonacosen
21	Hexadecansäure	60	7-Nonacosen
22	<i>n</i> -Eicosan	61	<i>n</i> -Nonacosan
23	(11Z)-Octadecenal	62	13-Methylnonacosan
24	(9Z)-Octadecenal	63	11-Methylnonacosan
25	Octadecanal	64	Tetradecyl tetradecanoat
26	<i>n</i> -Heneicosan	65	9-Hentriaconten
27	(9Z,12Z)-Octadecadiensäure	66	7-Hentriaconten
28	(9Z)-Octadecensäure	67	Dodecyl (9Z)-octadecenoat
29	(7Z)-Octadecensäure	68	Tetradecyl (9Z)-hexadecenoat
30	<i>n</i> -Docosan	69	Tetradecyl hexadecanoat
31	(11Z)-Eicosenal	70	(9Z)-Hexadecenyl (9Z)-hexadecenoat
32	Eicosenal *	71	Tetradecyl (9Z)-octadecenoat
33	unbekannt, unges. Acetat	72	Hexadecyl (9Z)-hexadecenoat
34	Tricosen *	73	Tetradecyl octadecanoat
35	<i>n</i> -Tricosan	74	(9Z)-Hexadecenyl (9Z)-octadecenoat
36	11-Methyltricosan	75	(9Z)-Octadecenyl (9Z)-hexadecenoat
37	9-Methyltricosan	76	Hexadecyl (9Z)-octadecenoat
38	7-Methyltricosan	77	(9Z)-Octadecenyl (9Z)-octadecenoat
39	<i>n</i> -Tetracosan		

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Tabelle 16: Vergleich der Inhaltsstoffe von *O. chestermanii*, *O. normanii* und virginellen *B. vestalis* Weibchen. [* Doppelbindungsposition unbekannt; ** EAD Signal wurde keinem bestimmten Positionsisomer zugeordnet; XXX Hauptkomponente, XXXX Nebenkomponente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	<i>Ophrys chestermanii</i>	<i>Ophrys normanii</i>	<i>B. vestalis</i> Kopfextrakt	<i>B. vestalis</i> Kutikula- extrakt
Kohlenwasserstoffe				
Alkane				
<i>n</i> -Undecan		X		
<i>n</i> -Dodecan		X		
<i>n</i> -Tridecan		X		
<i>n</i> -Tetradecan		X		
<i>n</i> -Pentadecan		X	X	
<i>n</i> -Hexadecan		X	X	
<i>n</i> -Heptadecan EAD	X	X	X	
<i>n</i> -Octadecan	XX	XX	X	
<i>n</i> -Nonadecan	X	X	X	
<i>n</i> -Eicosan	X	X	X	
<i>n</i> -Heneicosan	X	XX	XXX	X
<i>n</i> -Docosan EAD	X	X	XX	X
<i>n</i> -Tricosan EAD	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX
11-Methyltricosan			XX	
9-Methyltricosan			XX	
7-Methyltricosan			X	
<i>n</i> -Tetracosan	X	X	X	X
11-Methyltetracosan			X	
<i>n</i> -Pentacosan	XX	XXX	XXX	XXXX
11-Methylpentacosan			XXX	
9-Methylpentacosan			XXX	
5-Methylpentacosan			X	
<i>n</i> -Hexacosan	X	X	X	X
<i>n</i> -Heptacosan	X	XX	XX	XXXX
13-Methylheptacosan			XXX	
11-Methylheptacosan			XXX	
<i>n</i> -Octacosan	X	X	X	X
<i>n</i> -Nonacosan	X	X	X	XX
13-Methylnonacosan			X	
11-Methylnonacosan			X	
<i>n</i> -Triacontan	X			X
<i>n</i> -Hentriacontan	X	X		X
Alkene				
1-Pentadecen EAD		X	X	
Heptadecen *			X	
9-Heptadecen EAD **	X	X		
7-Heptadecen EAD **	X	X		
1-Heptadecen EAD **	X	X	X	X
Octadecen *			X	
1-Octadecen		X		
Nonadecen *			X	
9-Nonadecen		X		
8-Nonadecen		X		
7-Nonadecen		X		

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>Ophrys chestermanii</i>	<i>Ophrys normanii</i>	<i>B. vestalis</i> Kopffextrakt	<i>B. vestalis</i> Kutikula- extrakt
Heneicosen *		X		
Tricosen *			XX	
11-Tricosen EAD **	X	XXX		
10-Tricosen EAD **	X	XXX		
9-Tricosen EAD **	XX	XXX		X
8-Tricosen EAD **	X	XXX		
7-Tricosen EAD **	XX	XXX		X
5-Tricosen EAD **	X	XXX		
12-Pentacosen EAD **	XXX	XX		
11-Pentacosen EAD **	XXX	XX		
10-Pentacosen EAD **		XX		
9-Pentacosen EAD **		XXX	XX	X
8-Pentacosen EAD **		XX		
7-Pentacosen EAD **	XXXX	XXXX	X	X
5-Pentacosen	X			
9-Hexacosen			X	
7-Hexacosen			X	
13-Heptacosen		X		
12-Heptacosen EAD **	XX	X		
11-Heptacosen EAD **	XX	X		
10-Heptacosen EAD **	XX	X		
9-Heptacosen EAD **	XX	X	XXX	X
7-Heptacosen EAD **	XX	X	XXX	X
5-Heptacosen			XX	X
Octacosen *				X
9-Octacosen			X	
7-Octacosen			X	
Nonacosen *		X		
9-Nonacosen EAD **	X		XXX	XX
7-Nonacosen EAD **	X		X	X
5-Nonacosen				X
Triaconten * EAD **				X
9-Triaconten			X	
7-Triaconten			X	
Hentriaconten * EAD **	X			
9-Hentriaconten			X	XX
7-Hentriaconten			X	X
Tritriaconten *				X
Alkadiene				
Pentacosadien *	XXX	XX		
Heptacosadien * EAD **	XX	X		
Nonacosadien *	X	X		X
Triacontadien *				X
Hentriacontadien *	X			XX
Dotriacontadien *				X
Tritriacontadien *				X
Alkohole				
1-Octanol	X			
1-Pentadecanol	X	X		

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>Ophrys chestermanii</i>	<i>Ophrys normanii</i>	<i>B. vestalis</i> Kopfextrakt	<i>B. vestalis</i> Kutikula- extrakt
(9Z)-Hexadecenol EAD	X	X		
1-Hexadecanol EAD	X	X		
(9Z,12Z)-Octadecadienol	X	X		
(Z11)-Octadecenol	X	X		
(9Z)-Octadecenol EAD	X	X		
7-Octadecenol	X	X		
1-Octadecanol EAD	X	X		
1-Eicosanol	X			
Carbonylverbindungen				
Aldehyde				
Hexanal	X			
Heptanal		X		
2-Octenal	X			
Octanal	X	X		
Nonanal EAD	X	X	X	
2-Decenal			X	
Decanal	X	X		
Undecanal	X	X		
Dodecanal	X	X		
Tridecanal	X	X		
Tetradecanal EAD	X	X		
Pentadecanal EAD	X	X		
(9Z)-Hexadecenal EAD	X	X	X	
(11Z)-Hexadecenal EAD	XX	X	X	
Hexadecanal	X	XX		
(11Z)-Heptadecenal EAD		X		
Heptadecanal	X	X		
(9Z)-Octadecenal EAD	X	X	XX	
(11Z)-Octadecenal	X	X	XX	
Octadecanal EAD	X	XXX	X	
Eicosenal *			XX	
(11Z)-Eicosenal			XX	
Eicosanal EAD	X	XX		
Docosanal	X	X		
Tetracosanal EAD	X	X		
Hexacosanal		X		
Ketone				
6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on		X		
Carbonsäureester				
Ethyl decanoat		X		
Ethyl dodecanoat		X		
Dodecyl acetat	X		X	
Isopropyl dodecanoat	X			
Dodecyl acrylat			XX	
Ethyl tetradecanoat EAD		X		
Tetradecyl acetat			X	
Ethyl pentadecanoat		X		
Methyl hexadecanoat EAD	X	X		

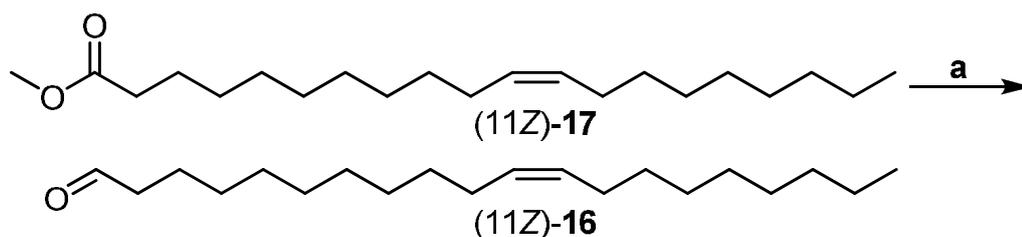
3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>Ophrys chestermanii</i>	<i>Ophrys normanii</i>	<i>B. vestalis</i> Kopffextrakt	<i>B. vestalis</i> Kutikula- extrakt
Isopropyl tetradecanoat			X	
Hexadecyl acetat	X	X		
Ethyl (9Z)-hexadecenoat		X		
Ethyl hexadecanoat EAD	X	X		
Methyl (9Z)-octadecenoat		X		
Methyl octadecanoat	X			
Ethyl (9Z)-octadecenoat	XX	XXX		
Ethyl octadecanoat	X			
Isopropyl hexadecanoat	X			
Butyl hexadecanoat	X			
(11Z)-Octadecenyl acetat	X	X		
(9Z)-Octadecenyl acetat EAD	X	X		
Octadecyl acetat	X			
(11Z)-Octadecenyl butyrat		X		
(9Z)-Octadecenyl butyrat	X	X		
Butyl octadecanoat	X			
Octadecyl butyrat		X		
Octyl hexadecanoat	X			
Tetradecyl tetradecanoat			X	X
Dodecyl (9Z)-octadecenoat			X	
Tetradecyl (9Z)-hexadecenoat			X	X
Tetradecyl hexadecanoat			X	
(9Z)-Hexadecenyl (9Z)-hexadecenoat			X	
Tetradecyl (9Z)-octadecenoat			XX	X
Hexadecyl hexadecanoat			X	
Tetradecyl octadecanoat			X	X
(9Z)-Hexadecenyl (9Z)-octadecenoat			X	
(9Z)-Octadecenyl (9Z)-hexadecenoat			X	
Hexadecyl (9Z)-octadecenoat			X	
(9Z)-Octadecenyl (9Z)-octadecenoat			X	
Carbonsäuren				
Hexansäure	X	X		
Heptansäure	X	X		
Octansäure	X	X		
Nonansäure	X	X		
Decansäure	X	X		
Dodecansäure	X	X	X	
Tridecansäure	X	X		
Tetradecensäure *	X	X		
Tetradecensäure EAD	X	X		
Pentadecensäure	X	X		
(9Z)-Hexadecensäure	XX	XX	XXX	
(11Z)-Hexadecensäure	X	XX	XXX	
Hexadecensäure EAD	XX	XX	XXX	
(9Z,12Z,15Z)-Octadecatrien- säure EAD	XX	XX	XX	
(9Z,12Z)-Octadecadiensäure EAD	XXX	XXX	XXXX	
Octadecensäure *		XXX		
(9Z)-Octadecensäure EAD	XXX	XXX	XXX	

Substanz	<i>Ophrys chestermanii</i>	<i>Ophrys normanii</i>	<i>B. vestalis</i> Kopfextrakt	<i>B. vestalis</i> Kutikula- extrakt
7-Octadecensäure			XXX	
Octadecensäure EAD		X		
Eicosensäure		X		
Isoprenoide				
Limonen	X	X		
Caryophyllen		X		
Geranylaceton EAD		X		
Squalen	X			X
Aromaten				
Benzylalkohol	X			
Benzaldehyd	X			
Benzoessäure	X	X		
Methyl benzoat	X			
Phenylacetaldehyd	X			

In den verschiedenen Extrakten konnten insgesamt 183 Verbindungen identifiziert werden, darunter 80 Kohlenwasserstoffe, 10 Alkohole, 25 Aldehyde, 1 Keton, 39 Ester, 19 Säuren, 5 Aromaten und 4 Isoprenoide.

Zur Absicherung der Strukturvorschläge sowie für Verhaltenstests wurden einige kommerziell nicht erhältliche Verbindungen synthetisiert. Die Synthese der Wachsester bzw. Fettsäureester erfolgte durch die Umsetzung der jeweiligen Säurechloride mit den entsprechenden Alkoholen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Kommerziell nicht erhältliche Aldehyde wurden durch Oxidation der entsprechenden Alkohole oder durch selektive Reduktion kommerziell erhältlicher Ester dargestellt. Beispielsweise gelang die Darstellung von (11Z)-Eicosenal (11Z)-**16** durch selektive Reduktion von Methyl (11Z)-eicosenoat (11Z)-**17** mit DIBAL-H in guten Ausbeuten (82 %).

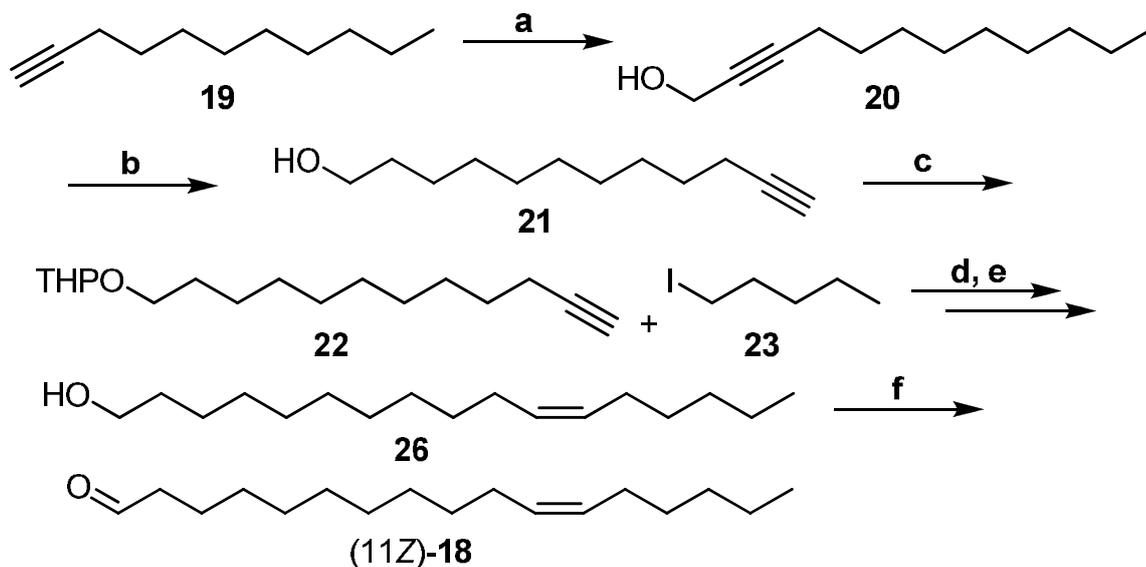


a: DIBAL-H, CH₂Cl₂, -78 °C, 2 h

Abbildung 27: Darstellung von (11Z)-Eicosenal (11Z)-**16** durch DIBAL-H Reduktion von Methyl (11Z)-eicosenoat (11Z)-**17**

Die Synthese von (11Z)-Heptadecenal (11Z)-**18** ging von kommerziell erhältlichem 1-Undecin (**19**) aus, das mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit Paraformaldehyd zum 2-Alkinol **20** umgesetzt wurde. Isomerisierung von **20** mittels Zipper-Reaktion liefert das für die Alkinkopplung benötigte endständige Alkinol **21**, welches anschließend an der Hydroxylgruppe zum Acetal **22** blockiert wurde. Verbindung **22** wurde mit *n*-BuLi deprotoniert und mit 1-Iodpentan (**23**) umgesetzt. Die Deblockierung des Kopplungsproduktes 2-(Heptadec-11'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**24**) ergab in quantitativer Ausbeute 11-Heptadecin-1-ol (**25**), das anschließend zu (11Z)-Heptadecenol (**26**)

umgesetzt wurde. Die abschließende Oxidation von **26** mit PDC lieferte das Endprodukt (11Z)-Heptadecenal (11Z)-**18**.



a: *n*-BuLi, Paraformaldehyd, THF

b: 1,3-Diaminopropan, Li, 70 °C,
KO^tBu, **20**, 20 °C

c: DHP, *p*-TsOH, CH₂Cl₂

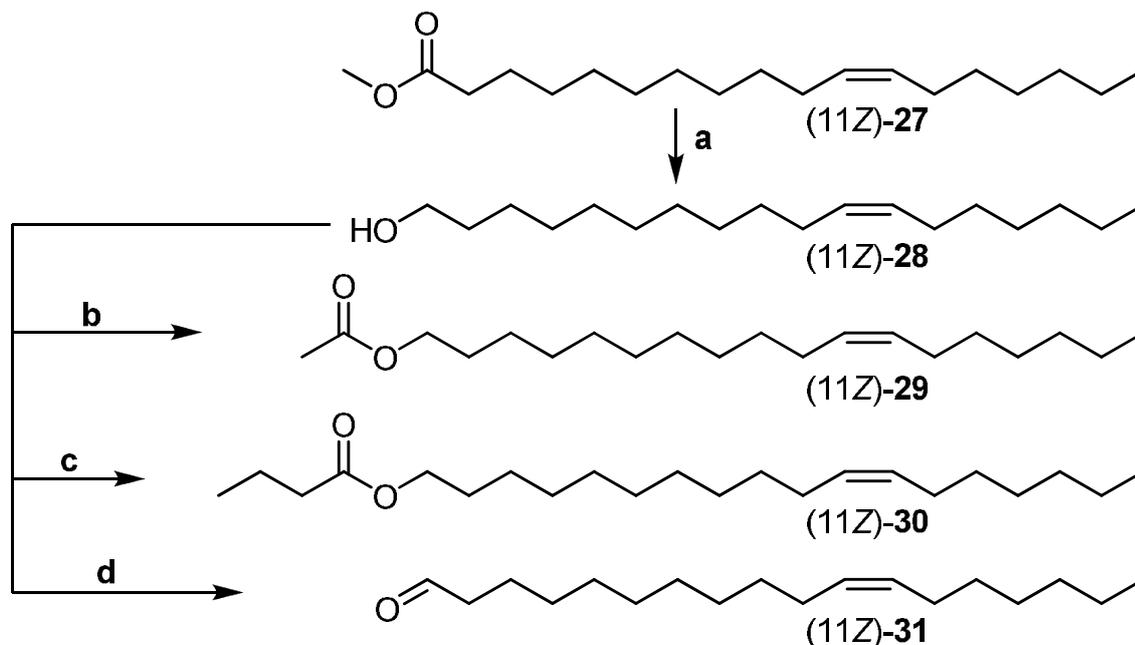
d: *n*-BuLi, THF, -80° C, *p*-TsOH, MeOH

e: H₂, LINDLAR, Chinolin, *n*-Hexan

f: PDC, CH₂Cl₂, 0° C

Abbildung 28: Synthese von (11Z)-Heptadecenal (11Z)-18

Vier weitere Zielverbindungen mit einer Z-konfigurierten Doppelbindung an Position 11 lassen sich aus kommerziell erhältlichem Methyl (11Z)-octadecenoat darstellen (11Z)-**27** (Abb. 29).



a: LiAlH₄, THF, 0° C

c: Butansäurechlorid, CH₂Cl₂, Pyridin, 0° C

b: Ac₂O, Pyridin, 4-DMAP, 0° C

d: PDC, CH₂Cl₂, 0° C

Abbildung 29: Darstellung von (11Z)-28, (11Z)-29, (11Z)-30 und (11Z)-31 aus (11Z)-27

Die Reduktion von (11Z)-**27** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab nahezu quantitativ die Zielverbindung (11Z)-Octadecenol (11Z)-**28**. Die Acetylierung von (11Z)-**28** zu (11Z)-**29** verlief ebenfalls nahezu quantitativ mit Acetanhydrid unter Basenkatalyse. Die Darstellung von (11Z)-Octadecenyl butyrat (11Z)-**30** erfolgte durch Umsetzung von Butansäurechlorid mit (11Z)-**28** in sehr guten Ausbeuten. (11Z)-Octadecenal (11Z)-**31** konnte durch die Oxidation von (11Z)-**28** mit PDC in CH_2Cl_2 erhalten werden.

In verhaltensbiologischen Experimenten wurde von den Kooperationspartnern die Attraktivität verschiedener *Ophrys*-Lippenextrakte auf *B. vestalis* Männchen getestet. Dazu wurden den Männchen Dummies¹ präsentiert, die mit dem jeweiligen Lippenextrakt präpariert waren. Als Kontrolle diente reines Lösungsmittel (*n*-Pentan). Lippenextrakte von *O. chestermanii* und *O. normanii* waren für *B. vestalis* Männchen signifikant attraktiver als die Kontrolle und führten zu den drei in Abb. 30. dargestellten Verhaltensweisen, „Berühren“, „Aufsitzen“ und „Kopulieren“ (MANN-WHITNEY-U-Test, $P < 0.05$). Lippenextrakte von *O. tenthredinifera* hingegen wurden lediglich von den Männchen mit den Antennen berührt. Die Verhaltensweisen „Aufsitzen“ und „Kopulieren“ konnten nur in Ausnahmefällen beobachtet werden.

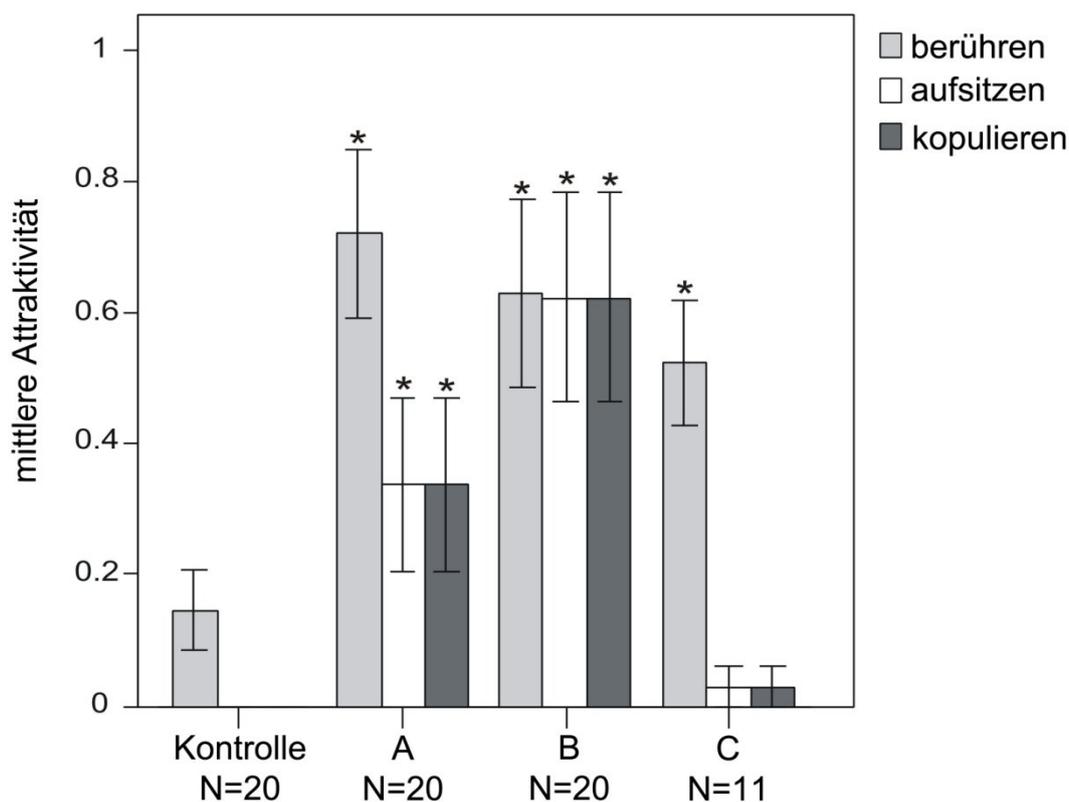


Abbildung 30: Mittlere Attraktivität der Lippenextrakte von *O. chestermanii* (A), *O. normanii* (B) und *O. tenthredinifera* (C). [* = signifikanter Unterschied zur Kontrolle; $P < 0.05$, MANN-WHITNEY-U-Test, BONFERRONI-Korrektur]

In einem zweiten Biotest wurde die Attraktivität fraktionierter und unfraktionierter *Ophrys*-Lippenextrakte auf *B. vestalis* Männchen getestet. Hier konnte gezeigt werden, dass polare Fraktionen von *O. chestermanii* und *O. normanii* im Vergleich zur Kontrolle eine signifikant höhere Attraktivität für *B. vestalis* Männchen darstellen, die sich in den Verhaltensweisen „Aufsitzen“ und „Kopulieren“ zeigt (MANN-WHITNEY-U-Test, $P < 0.05$). Polare Fraktionen sind allerdings im Vergleich

¹ Als Dummies dienen tote *B. vestalis*-Weibchen, die für 24 h mit CH_2Cl_2 in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, getrocknet und genadelt wurden.

zum unfraktionierten Lippenextrakt weitaus weniger attraktiv für *B. vestalis* Männchen. Unpolare Fraktionen der Lippenextrakte hingegen veranlassten die Männchen lediglich zum „Aufsitzen“, führten jedoch im Vergleich zur Kontrolle nicht zu einer signifikant größeren Anzahl an Kopulationsversuchen. Auch hier zeigt sich, dass der fraktionierte Lippenextrakt weniger attraktiv für die *B. vestalis* Männchen ist als der unfraktionierte Extrakt.

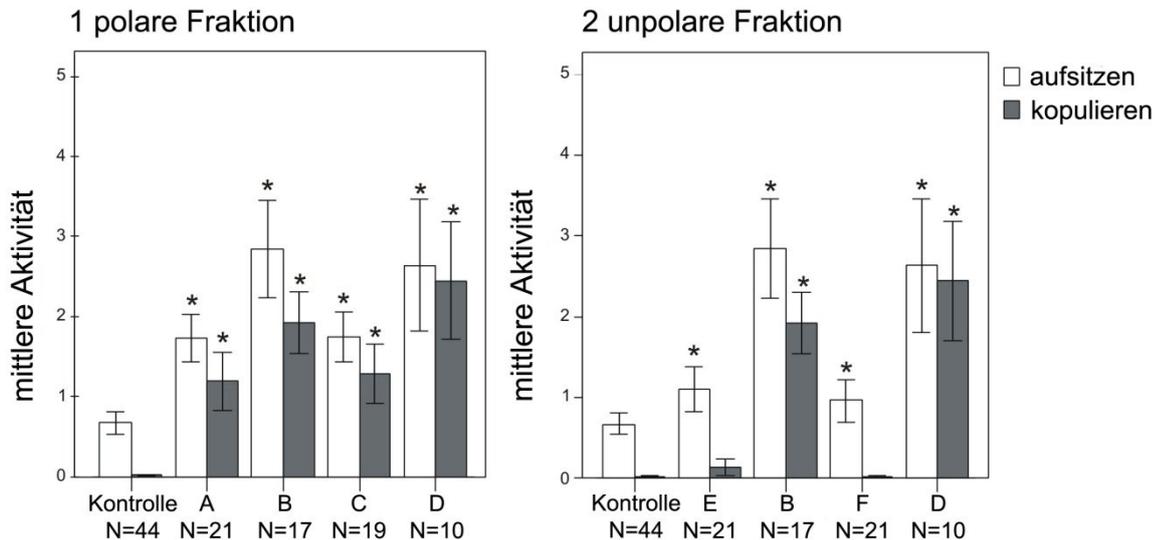


Abbildung 31: Mittlere Attraktivität der fraktionierten und unfraktionierten Lippenextrakte. [* = signifikanter Unterschied zur Kontrolle; $P < 0.05$, MANN-WHITNEY-U-Test, BONFERRONI-Korrektur; A: *O. chestermanii*, polare Fraktion; B: *O. chestermanii*; C: *O. normanii*, polare Fraktion; D: *O. normanii*; E: *O. chestermanii*, unpolare Fraktion; F: *O. normanii*, unpolare Fraktion]

Verhaltensbiologische Tests mit synthetischen Referenzsubstanzen² führten lediglich zu den Verhaltensweisen „Berühren“ und „Aufsitzen“, jedoch nicht zur Kopulation. Eventuell sind zum Auslösen des Kopulationsverhaltens weitere, polare Verbindungen notwendig, die in weniger als 50 % der GC/EAD-Läufe aktiv waren und somit als nichtaktiv gewertet wurden.

Für statistische Analysen (PCA, DFA), die die Unterschiede bzw. Ähnlichkeiten der Duftstoffbuketts der drei *Ophrys*-Arten aufzeigen sollten, wurden zwei verschiedene Datensätze benutzt:

- 1) 12 EAD-aktive, polare Verbindungen³
- 2) 43 unidentifizierte, nicht EAD-aktive Verbindungen

Die Diskriminanzanalyse der EAD-aktiven, polaren Verbindungen zeigt eine deutliche Überlappung bei *O. chestermanii* und *O. normanii*, wohingegen *O. tenthredinifera* deutlich von den beiden anderen *Ophrys*-Arten separiert ist (Abb. 32, links). Die Diskriminanzanalyse der für die chemotaxonomische Klassifizierung wichtigen, nicht EAD-aktiven Verbindungen, zeigt die Ähnlichkeiten im

² Getestet wurden: Alkohole: (9Z)-Hexadecenol (9Z)-46, 1-Hexadecanol (47), (9Z)- und (11Z)-Octadecenol (9Z)- und (11Z)-28, 1-Octadecanol (48), Aldehyde: Nonanal (49), Pentadecanal (50), (11Z)-Hexadecenal (11Z)-51, Heptadecanal (52), Octadecanal (53), Nonadecanal (54), Ester: Methyl hexadecanoat (55), Ethyl hexadecanoat (56), Ethyl linoleat (57), (9Z)-Octadecenyl acetat (9Z)-29, Ölsäureethylester (9Z)-58, (9Z)-Octadecenyl butyrat (9Z)-30, Butyl octadecanoat (59), Säuren: Nonansäure (60), Dodecansäure (61), Tetradecansäure (62), Pentadecansäure (63), (9Z)-Hexadecensäure (9Z)-64, Hexadecensäure (65), Linolensäure (66), Linolsäure (67), Ölsäure (68), Octadecensäure (69).

³ EAD-aktive Verbindungen: Tetradecansäure (62), Ethyl tetradecanoat (70), (9Z)-Hexadecenol (9Z)-46, 1-Hexadecanol (47), Methyl hexadecanoat (55), Hexadecensäure (65), Ethyl hexadecanoat (56), (9Z)-Octadecenol (9Z)-28, 1-Octadecanol (48), (Linolen- (66), Linol- (67) und Ölsäure (68)), Octadecensäure (69) und (9Z)-Octadecenyl acetat (9Z)-29.

Duftstoffbukett von *O. normanii* und *O. tenthredinifera*. In Bezug auf die nicht EAD-aktiven Verbindungen unterscheiden sich *O. chestermanii* und *O. normanii* deutlich voneinander (Abb. 32, rechts).

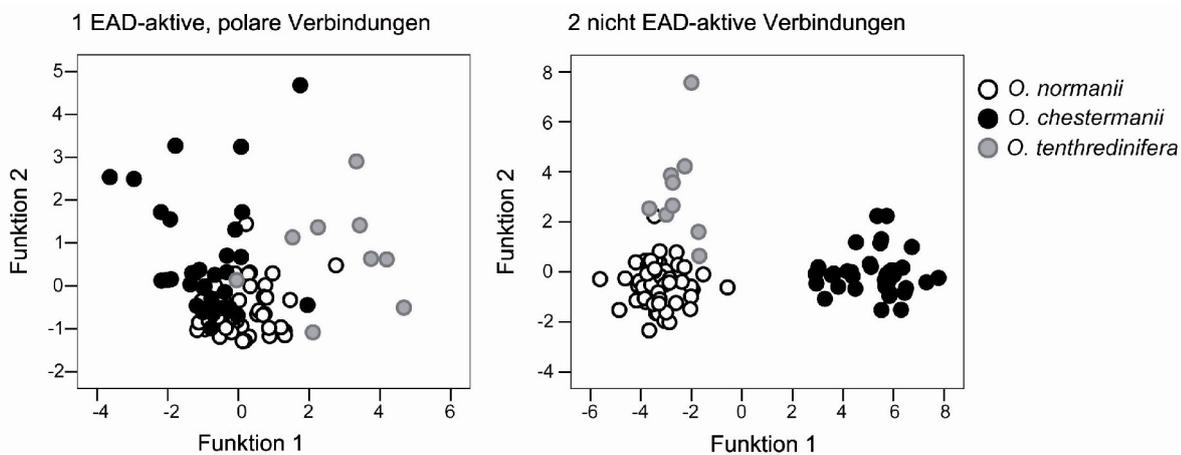


Abbildung 32: Diskriminanzanalysen von EAD-aktiven, polaren Verbindungen (1) und nicht EAD-aktiven Verbindungen (2). Die DFA der EAD-aktiven, polaren Verbindungen (1) zeigt eine Überlappung zwischen *O. normanii* und *O. chestermanii*, während *O. tenthredinifera* separiert ist (f1: $\chi^2 = 89.022$, df = 8, $P < 0.001$; f2: $\chi^2 = 24.784$, df = 3, $P < 0.001$). Die DFA der nicht EAD-aktiven Verbindungen (2) zeigt Überlappungen von *O. normanii* und *O. tenthredinifera* sowie einen deutlichen Unterschied zwischen *O. chestermanii* und *O. normanii* (f1: $\chi^2 = 325.497$, df = 18, $P < 0.001$; f2: $\chi^2 = 68.056$, df = 8, $P < 0.001$)

Die Ergebnisse der chemotaxonomischen Klassifizierung zeigen deutlich, dass *O. chestermanii* und *O. normanii* weniger nah miteinander verwandt sind als *O. normanii* und *O. tenthredinifera*. Bei *O. normanii* kann es sich somit nicht um einen Hybriden der Elternarten *O. chestermanii* und *O. tenthredinifera* handeln. Mittels molekularbiologischer Methoden (AFLPs, Plastid-Marker) konnte die chemotaxonomische Klassifizierung bestätigt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass *O. normanii* sich aus *O. tenthredinifera* entwickelt hat, während *O. chestermanii* von *O. annae* abstammt (GÖGLER *et al.* 2009). Die Anlockung des gleichen Bestäubers mittels eines identischen Duftstoffbuketts stellt somit ein beeindruckendes Beispiel konvergenter Evolution dar.

3.1.3 *Telipogon costaricensis*



Abbildung 33: *T. costaricensis* Blüten

Die Verbreitung der Gattung *Telipogon* (Orchidaceae: Telipogoninae) reicht von Mittel- bis Südamerika (Andenländer, Costa Rica, Panama). Derzeit sind etwa 128 Arten beschrieben. Bis auf wenige Ausnahmen sind die verschiedenen Arten der Gattung *Telipogon* in großen Höhen (2000 bis 3000 m über NN) mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit anzutreffen. Bei den meisten Vertretern der Gattung *Telipogon* handelt es sich um Zweig-Epiphyten, obwohl auch einige terrestrische Arten beschrieben sind. Die meisten *Telipogon*-Arten weisen dünne Stängel auf, die mit Blättern bekleidet sind. Die Blüten weisen drei kleine Sepalen auf, die sich hinter den Petalen und der Lippe verbergen. Die Blüten sind für gewöhnlich flach oder schalenförmig und im Vergleich zur Pflanze relativ groß. Der Lippen- und Säulengrund ist oftmals behaart und erinnert in Form und Farbe an einen Insektenkörper.

Das sympatrische Auftreten mehrerer Arten und das gleichzeitige Fehlen von natürlichen Hybriden lässt auf das Vorhandensein eines effektiven, reproduktiv isolierenden Mechanismus schließen, der auf der Anlockung spezifischer Bestäuber basiert. Dabei ist zurzeit noch ungeklärt, ob olfaktorische Signale bei der Bestäuberanlockung eine Rolle spielen oder ob die Anlockung ausschließlich auf der Basis visueller Reize erfolgt. Berichte von Bestäubungsbeobachtungen weisen auf Bestäubung durch Pseudokopulation von männlichen Raupenfliegen hin. Raupenfliegen (Diptera: Tachnidae) stellen mit ihren etwa 8000 beschriebenen Arten eine besonders artenreiche Familie innerhalb der Zweiflügler (Diptera) dar. Die Entwicklung aller Arten erfolgt parasitisch in Larven, Puppen oder Imagines anderer Insekten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstmalig eine Bestandsaufnahme der leichtflüchtigen Inhaltsstoffe von *Telipogon costaricensis* erfolgen. Dazu wurde ein Blütenextrakt, der freundlicherweise von Prof. MANFRED AYASSE (Universität Ulm) zur Verfügung gestellt wurde, gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen und Tabellen dargestellt.

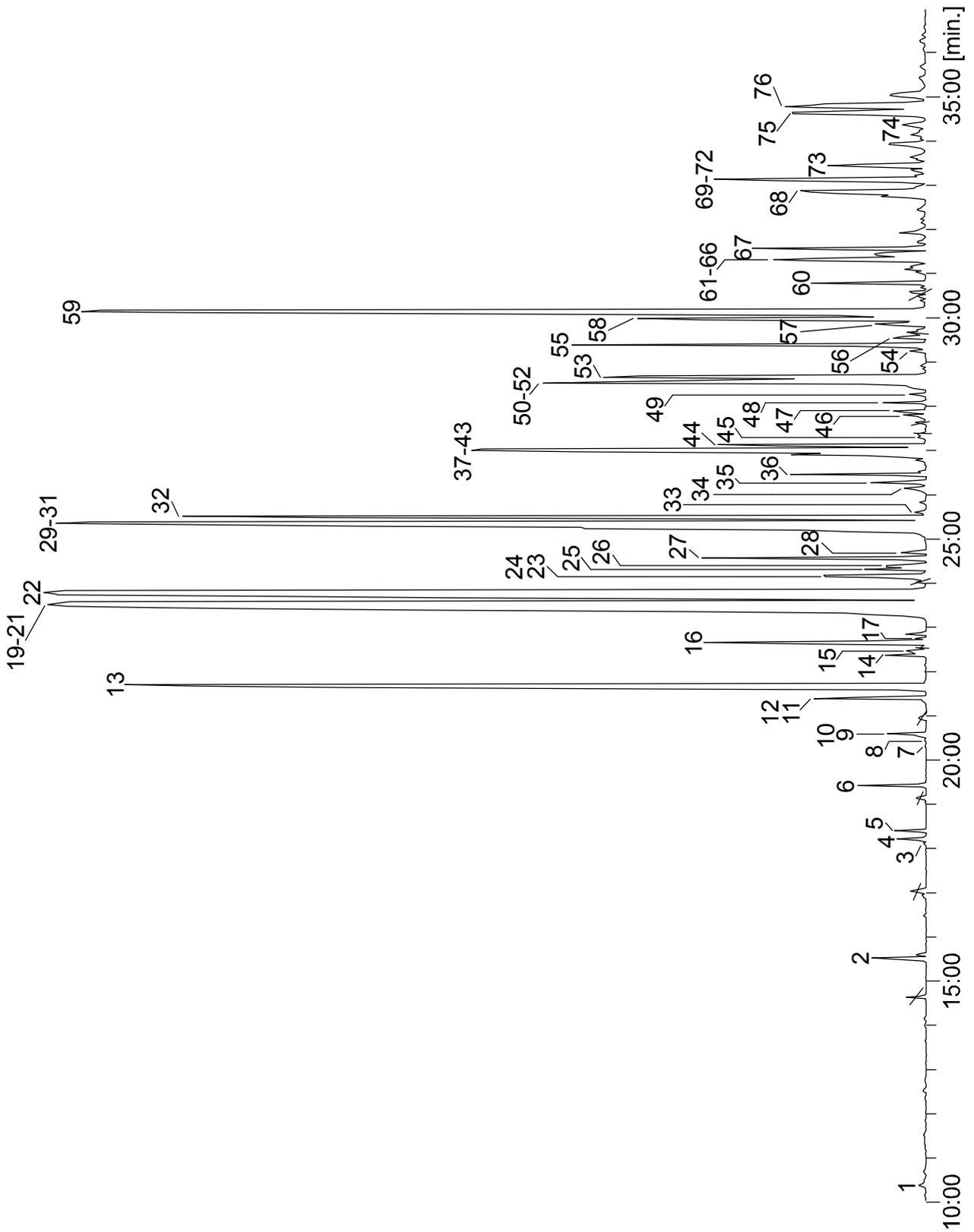


Abbildung 34: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *Telipogon costaricensis* Blütenextraktes (30 m VF1-ms; 60-5-10-310)

Tabelle 17: Identifizierte Verbindungen aus einem *Telipogon costaricensis* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 34. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Nonanal	39	10-Pentacosen
2	Dodecanal	40	9-Pentacosen
3	Hexadecen *	41	7-Pentacosen
4	<i>n</i> -Hexadecan	42	5-Pentacosen
5	Isopropyl dodecanoat	43	1-Docosanol
6	<i>n</i> -Heptadecan	44	<i>n</i> -Pentacosan
7	Ethyl tetradecanoat	45	Tricosanal
8	Octadecen *	46	Hexacosen *
9	<i>n</i> -Octadecan	47	<i>n</i> -Hexacosan
10	Hexadecanal	48	Tetracosanal
11	7-Nonadecen	49	Heptacosadien *
12	Ethyl pentadecanoat	50	9-Heptacosen
13	<i>n</i> -Nonadecan	51	7-Heptacosen
14	3-Methylnonadecan	52	1-Tetracosanol
15	Ethyl hexadecanoat	53	<i>n</i> -Heptacosan
16	<i>n</i> -Eicosan	54	Octacosen *
17	Octadecanal	55	<i>n</i> -Octacosan
18	unbekannt, Terpenalkohol	56	Squalen
19	9-Heneicosen	57	Nonacosadien *
20	7-Heneicosen	58	7-Nonacosen
21	5-Heneicosen	59	<i>n</i> -Nonacosan
22	<i>n</i> -Heneicosan	60	<i>n</i> -Triacontan
23	Ethyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienat	61	15-Hentriaconten
24	Ethyl (9Z,12Z)-octadecadienoat	62	14-Hentriaconten
25	3-Methylheneicosan	63	13-Hentriaconten
26	Docosen *	64	12-Hentriaconten
27	<i>n</i> -Docosan	65	9-Hentriaconten
28	Eicosanal	66	7-Hentriaconten
29	9-Tricosen	67	<i>n</i> -Hentriacontan
30	7-Tricosen	68	Tritriacontadien *
31	5-Tricosen	69	15-Triaconten
32	<i>n</i> -Tricosan	70	14-Triaconten
33	Heneicosanal	71	13-Triaconten
34	Tetracosen	72	12-Triaconten
35	<i>n</i> -Tetracosan	73	Cholesterol
36	Docosanal	74	Sitosterol
37	Pentacosadien *	75	unbekannt, Steroid
38	12-Pentacosen	76	unbekannt, Steroid

Tabelle 18: Identifizierte Inhaltsstoffe aus einem *T. costaricensis* Blütenextrakt. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkomponente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	<i>T. costaricensis</i> Blütenextrakt
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
<i>n</i> -Hexadecan	X
<i>n</i> -Heptadecan	XX
<i>n</i> -Octadecan	X
<i>n</i> -Nonadecan	XXXX
3-Methylnonadecan	X
<i>n</i> -Eicosan	XXX
<i>n</i> -Heneicosan	XXXX
3-Methylheneicosan	X
<i>n</i> -Docosan	XXX
<i>n</i> -Tricosan	XXXX
<i>n</i> -Tetracosan	XX
<i>n</i> -Pentacosan	XXX
<i>n</i> -Hexacosan	X
<i>n</i> -Heptacosan	XXX
<i>n</i> -Octacosan	XXX
<i>n</i> -Nonacosan	XXXX
<i>n</i> -Triacontan	XX
<i>n</i> -Hentriacontan	XXX
Alkene	
Hexadecen *	X
Octadecen *	X
7-Nonadecen	XX
9-Heneicosen	XXX
7-Heneicosen	XXXX
5-Heneicosen	XXX
Docosen *	X
9-Tricosen	XXX
7-Tricosen	XXXX
5-Tricosen	XXX
Tetracosen *	X
12-Pentacosen	XX
10-Pentacosen	XX
9-Pentacosen	XX
7-Pentacosen	XXX
5-Pentacosen	XX
Hexacosen *	X
9-Heptacosen	XX
7-Heptacosen	XXX
Octacosen *	X
7-Nonacosen	XXX
15-Hentriaconten	XX
14-Hentriaconten	XX
13-Hentriaconten	XX
12-Hentriaconten	XX
9-Hentriaconten	XX
7-Hentriaconten	XXX
15-Tritriaconten	XXX

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>T. costaricensis</i> Blütenextrakt
14-Tritriaconten	XXX
13-Tritriaconten	XXX
12-Tritriaconten	XXX
Alkadiene	
Pentacosadien *	XX
Heptacosadien *	X
Nonacosadien *	XX
Tritriacontadien *	XX
Alkohole	
1-Docosanol	XX
1-Tetracosanol	XX
Carbonylverbindungen	
Aldehyde	
Nonanal	X
Dodecanal	XX
Hexadecanal	X
Octadecanal	X
Eicosanal	X
Heneicosanal	X
Docosanal	XX
Tricosanal	X
Tetracosanal	XX
Carbonsäuren	
Hexansäure	X
Heptansäure	X
Benzoessäure	X
Octansäure	X
Nonansäure	X
Decansäure	X
Undecansäure	X
Dodecansäure	X
Tridecansäure	X
Tetradecansäure	X
Pentadecansäure	X
9-Hexadecensäure	X
7-Hexadecensäure	X
Hexadecansäure	X
Heptadecansäure	X
(9Z)-Octadecensäure	X
(9Z,12Z)-Octadecadiensäure	X
Carbonsäureester	
Isopropyl dodecanoat	X
Ethyl tetradecanoat	X
Ethyl pentadecanoat	XX
Ethyl hexadecanoat	X
Ethyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienoat	XX
Ethyl (9Z,12Z)-octadecadienoat	XX
Steroide	
Cholesterol	XX
Sitosterol	X

Substanz	<i>T. costaricensis</i> Blütenextrakt
Isoprenoide	
Squalen	X

In dem Blütenextrakt konnten 90 Verbindungen identifiziert werden, darunter 53 Kohlenwasserstoffe, zwei langkettige Alkohole, neun Aldehyde, 17 Säuren, sechs Ester, zwei Steroide sowie Squalen.

Die Kohlenwasserstoffe dominierten mit ihren 53 Vertretern das Duftstoffbukett des Blütenextrakts sowohl in der Anzahl der Verbindungen als auch in Bezug auf ihre relativen Konzentrationen. Die Reihe der *n*-Alkane reicht von Hexadecan bis Hentriacontan. Die relativen Konzentrationen der ungeradzahigen *n*-Alkane waren im Allgemeinen größer als die der Geradzahigen. Im Restkomponentenbereich konnten zwei, an Position 3 methylverzweigte Alkane (C₁₉ und C₂₁) nachgewiesen werden. Alkene waren mit Kettenlängen von 18 bis 33 Kohlenstoffatomen in dem Extrakt vertreten. Dabei zeigten die längerkettigen, ungeradzahigen Alkene (C₂₅, C₃₁ und C₃₃) eine große Vielfalt an Positionsisomeren, während die anderen ungeradzahigen Alkene mit zwei bis drei Isomeren (9, 7 und 5 bzw. 9 und 7) vertreten waren. Eine Ausnahme bildet Nonacosen, das ausschließlich als 7-Nonacosen vorlag. Die Bestimmung der Doppelbindungspositionen bei den geradzahigen Alkenen war aufgrund der geringen Konzentration nicht möglich. Des Weiteren konnten vier Alkadiene mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen (C₂₅, C₂₇, C₂₉ und C₃₃) identifiziert werden. Die Stoffklasse der Alkohole war nur mit 1-Docosanol und 1-Tetracosanol in dem Extrakt vertreten. Neun Aldehyde (C₉ bis C₂₄) konnten im Spuren- bzw. Restkomponentenbereich nachgewiesen werden. Nach Derivatisierung mit Trimethylsilylchlorid konnte eine homologe Reihe von 17 Carbonsäuren (C₆ bis C₁₈) als Trimethylsilylester im Restkomponentenbereich identifiziert werden. Neben Isopropyl dodecanoat konnten fünf Ethylester in dem Blütenextrakt nachgewiesen werden.

In zukünftigen Studien müssten entsprechende Weibchenextrakte vermessen und mit dem Blütenextrakt verglichen werden. Des Weiteren müssen elektrophysiologische Untersuchungen unter Benutzung männlicher Antennen als Detektoren durchgeführt werden. Anschließend muss in verhaltensbiologischen Studien geklärt werden ob und welche der in dem Blütenextrakt nachgewiesenen Verbindungen eine verhaltensmodifizierende Wirkung bei den Männchen auslösen.

3.1.4 *Geoblasta penicillata* – *Campsomeris bistrimaculata*

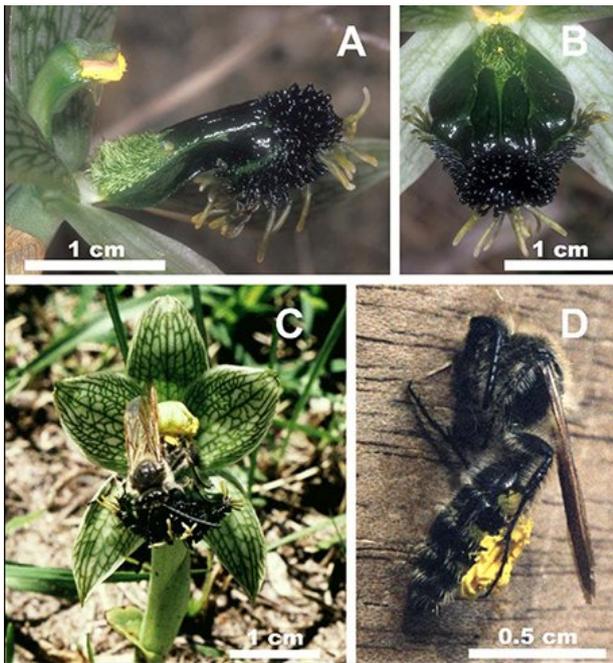


Abbildung 35: A: Labellum (Seitenansicht), B: Labellum (Frontalansicht), C: Pseudokopulation eines *C. bistrimaculata* Männchens mit *G. penicillata*, D: *C. bistrimaculata* Männchen mit angehefteten Pollinien. (CIOTEK *et al.* 2006)

Bei *Geoblasta penicillata* handelt es sich um eine Sexualtäusorchidee aus der Gattung *Geoblasta* (Orchidaceae: Chloraeinae), die im subtropischen Südamerika (Brasilien, Uruguay, Argentinien) anzutreffen ist.

G. penicillata ist eine rel. kleine, terrestrische Orchidee mit 3-4 Blättern und einer einzigen, grün gefärbten Blüte. Das Labellum weist insektenartige Strukturen auf. Die für den Subtribus Chloraeinae typischen Nektarkanäle fehlen bei *G. penicillata*, was zu der Vermutung geführt hat, dass es sich bei dieser Art um eine Täusorchidee handeln könnte.

Bestäubt wird *G. penicillata* ausschließlich von männlichen Dolchwespen (Hymenoptera: Scoliidae) der Art *Campsomeris bistrimaculata*. Von den zu der Ordnung Hymenoptera zählenden Dolchwespen sind weltweit etwa 300 Arten beschrieben, die hauptsächlich in den Tropen vorkommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Extrakte von *G. penicillata* sowie Extrakte von *C. bistrimaculata* Weibchen im Hinblick auf ihre leichtflüchtigen Inhaltsstoffe gaschromatographisch/ massenspektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

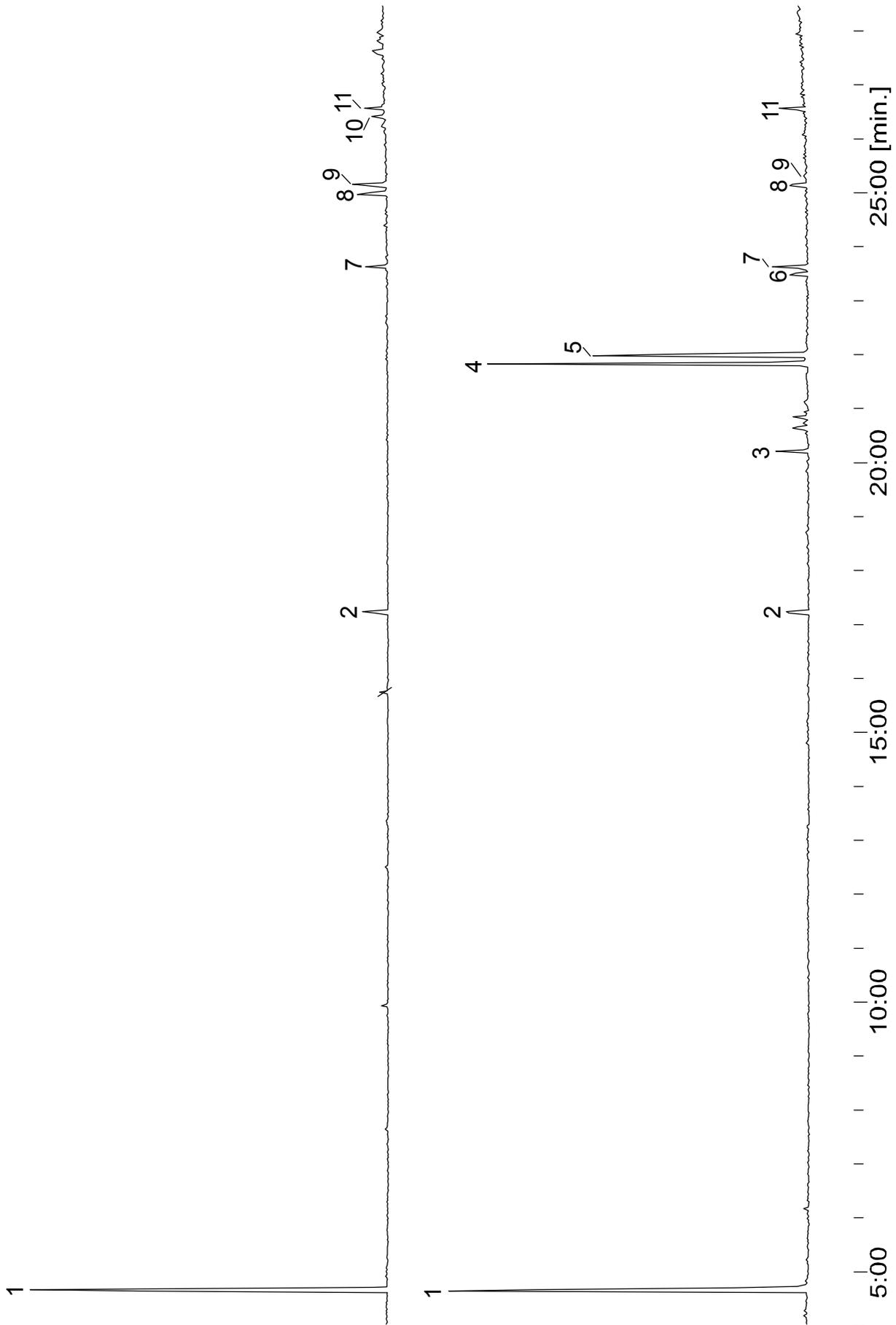


Abbildung 36: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) von *G. penicillata* (oben) und *C. bistrimacula* (unten) (30 m VF5-ms; 50-10-20-300)

Tabelle 19: Identifizierte Verbindungen aus *G. penicillata* und *C. bistrimacula* Extrakten. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 36. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Isopentyl acetat	7	<i>n</i> -Tetracosan
2	<i>n</i> -Octadecan	8	Pentacosen *
3	<i>n</i> -Heneicosan	9	<i>n</i> -Pentacosan
4	Tricosen *	10	Hexacosen *
5	<i>n</i> -Tricosan	11	<i>n</i> -Hexacosan
6	Tetracosen *		

In beiden Extrakten dominiert Isopentyl acetat (**32**) das Duftstoffbukett. Zur weiteren Identifizierung der übrigen Verbindungen wurde aus beiden Extrakten die Hauptkomponente **32** mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt. Anschließend wurden die erhaltenen Fraktionen konzentriert und erneut mittels GC/MS vermessen.

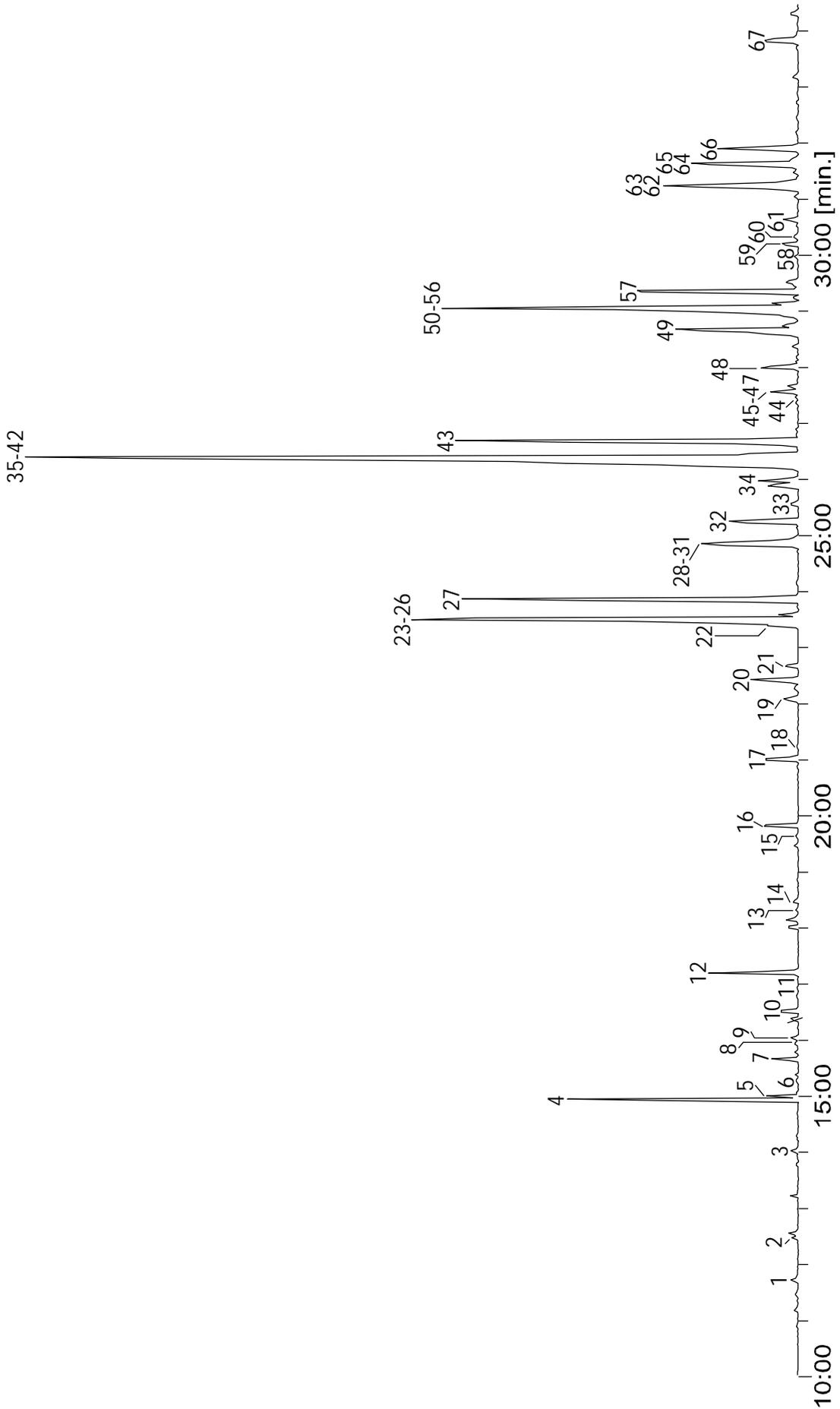


Abbildung 37: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *G. penicillata* Extrakts (30 m VF1-ms; 60-5-20-200-5-300)

Tabelle 20: Identifizierte Verbindungen aus einem *G. penicillata* Blütenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 37. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Dodecanal	35	13-Heptacosen
2	<i>n</i> -Hexadecan	36	12-Heptacosen
3	<i>n</i> -Heptadecan	37	11-Heptacosen
4	<i>n</i> -Octadecan (IS)	38	10-Heptacosen
5	Hexadecanal	39	9-Heptacosen
6	6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on	40	8-Heptacosen
7	1-Hexadecanol	41	7-Heptacosen
8	<i>n</i> -Nonadecan	42	5-Heptacosen
9	Heptadecanal	43	<i>n</i> -Heptacosan
10	(5Z)-Tetradecenyl butyrat	44	Octacosadien *
11	Tetradecyl butyrat	45	12-Octacosen
12	Octadecanal	46	10-Octacosen
13	<i>n</i> -Heneicosan	47	9-Octacosen
14	Nonadecanal	48	<i>n</i> -Octacosan
15	<i>n</i> -Docosan	49	Nonacosadien *
16	Eicosanal	50	13-Nonacosen
17	<i>n</i> -Tricosan	51	12-Nonacosen
18	Heneicosanal	52	11-Nonacosen
19	8-Tetracosen	53	10-Nonacosen
20	<i>n</i> -Tetracosan	54	9-Nonacosen
21	Docosanal	55	8-Nonacosen
22	Pentacosadien *	56	7-Nonacosen
23	9-Pentacosen	57	<i>n</i> -Nonacosan
24	7-Pentacosen	58	Triacontadien *
25	8-Pentacosen	59	14-Triaconten
26	5-Pentacosen	60	9-Triaconten
27	<i>n</i> -Pentacosan	61	<i>n</i> -Triacontan
28	10-Hexacosen	62	Hentriacontadien *
29	9-Hexacosen	63	γ-Tocopherol
30	8-Hexacosen	64	9-Hentriaconten
31	7-Hexacosen	65	7-Hentriaconten
32	<i>n</i> -Hexacosan	66	<i>n</i> -Hentriacontan
33	Tetracosanal	67	Tritriacontadien *
34	Heptacosadien *		

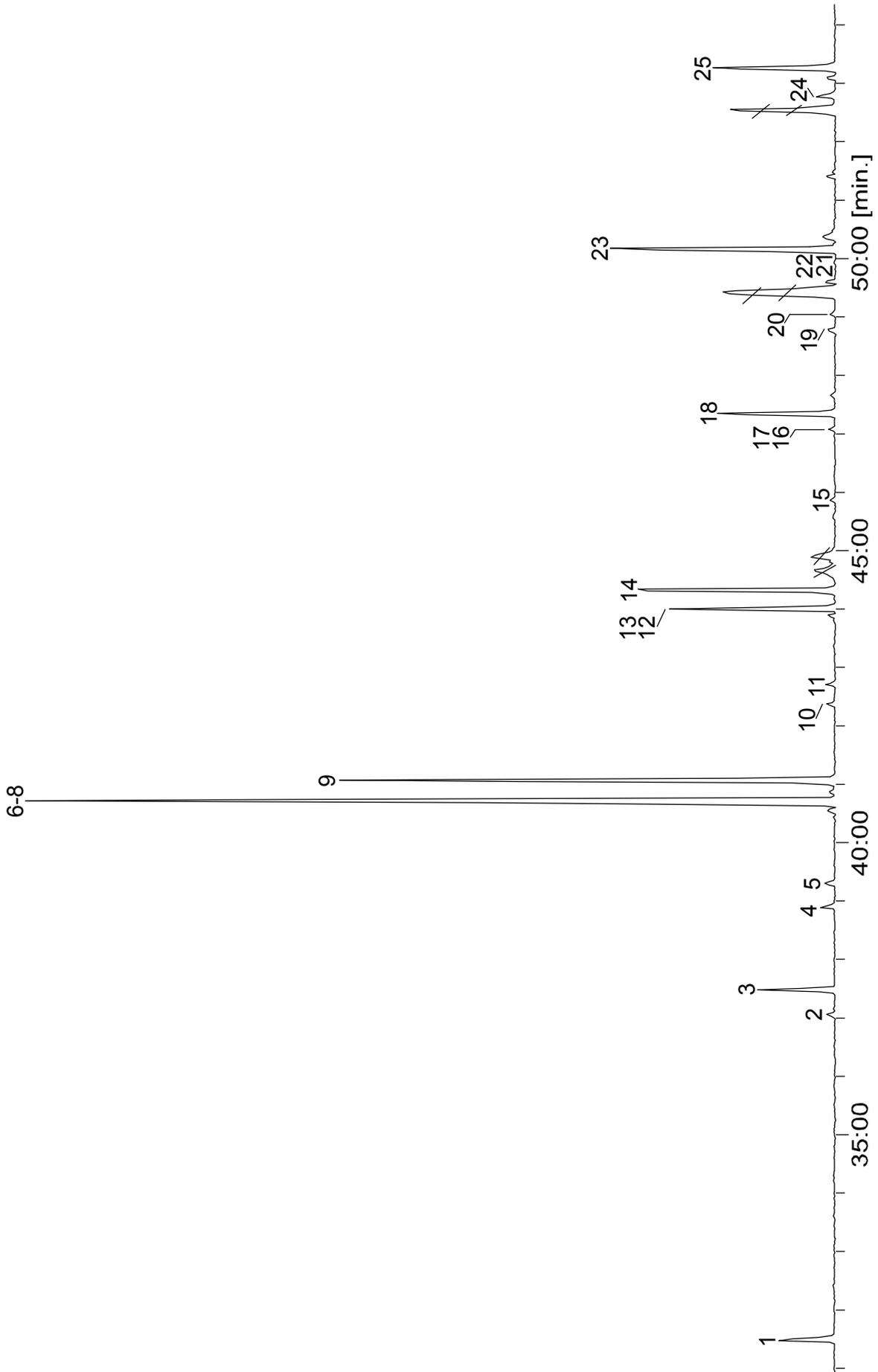


Abbildung 38: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *C. bistrimacula* Extraktes (30 m VF1-ms, 60-5-5-310)

Tabelle 21: Identifizierte Verbindungen aus einem *C. bistrimacula* Extrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 38

1	<i>n</i> -Octadecan (IS)	14	<i>n</i> -Pentacosan
2	7-Heneicosen	15	<i>n</i> -Hexacosan
3	<i>n</i> -Heneicosan	16	9-Heptacosen
4	7-Docosen	17	7-Heptacosen
5	<i>n</i> -Docosan	18	<i>n</i> -Heptacosan
6	9-Tricosen	19	<i>n</i> -Octacosan
7	7-Tricosen	20	Squalen
8	5-Tricosen	21	9-Nonacosen
9	<i>n</i> -Tricosan	22	7-Nonacosen
10	7-Tetracosen	23	<i>n</i> -Nonacosan
11	<i>n</i> -Tetracosan	24	<i>n</i> -Triacontan
12	7-Pentacosen	25	Cholesterol
13	5-Pentacosen		

Tabelle 22: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *G. penicillata* und *C. bistrimacula* Extrakten. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; IS = interner Standard; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkomponente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	<i>Geoblasta penicillata</i>	<i>Campsomeris bistrimacula</i>
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Hexadecan	X	
<i>n</i> -Heptadecan	X	
<i>n</i> -Octadecan (IS)	XXX	XX
<i>n</i> -Nonadecan	X	
<i>n</i> -Heneicosan	X	XX
<i>n</i> -Docosan	X	X
<i>n</i> -Tricosan	X	XXXX
<i>n</i> -Tetracosan	X	X
<i>n</i> -Pentacosan	XXX	X
<i>n</i> -Hexacosan	XX	X
<i>n</i> -Heptacosan	XXX	XXX
<i>n</i> -Octacosan	X	XX
<i>n</i> -Nonacosan	XXX	XX
<i>n</i> -Triacontan	X	XX
<i>n</i> -Hentriacontan	X	
Alkene		
7-Heneicosen		X
7-Docosen		X
9-Tricosen		XX
7-Tricosen		XXXX
5-Tricosen		XX
8-Tetracosen	X	
7-Tetracosen		X
9-Pentacosen	XX	
8-Pentacosen	X	
7-Pentacosen	XXX	XXX
5-Pentacosen	X	X
10-Hexacosen	X	
9-Hexacosen	X	
8-Hexacosen	X	

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>Geoblasta penicillata</i>	<i>Campsomeris bistrimacula</i>
7-Hexacosen	XX	
13-Heptacosen	X	
12-Heptacosen	X	
11-Heptacosen	X	
10-Heptacosen	X	
9-Heptacosen	XX	X
8-Heptacosen	X	
7-Heptacosen	XXXX	X
5-Heptacosen	X	
12-Octacosen	X	
10-Octacosen	X	
9-Octacosen	X	
13-Nonacosen	X	
12-Nonacosen	X	
11-Nonacosen	X	
10-Nonacosen	X	
9-Nonacosen	X	X
8-Nonacosen	X	
7-Nonacosen	XXX	X
14-Triaconten	X	
9-Triaconten	XX	
9-Hentriaconten	XX	
7-Hentriaconten	XX	
Alkadiene		
Pentacosadien *	X	
Heptacosadien *	X	
Octacosadien *	X	
Nonacosadien *	X	
Triacontadien *	X	
Hentriacontadien *	X	
Tritriacontadien *	XX	
Alkohole		
1-Hexadecanol	X	
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Nonanal	X	
Decanal	X	
Dodecanal	X	
Hexadecanal	X	
Heptadecanal	X	
Octadecanal	XX	
Eicosanal	X	
Heneicosanal	X	
Docosanal	XX	
Tetracosanal	X	
Ketone		
6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on	X	
Carbonsäureester		
Isopentyl acetat	XXXX	XXXX
(5Z)-Tetradecenyl butyrat	X	

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

Substanz	<i>Geoblasta penicillata</i>	<i>Campsomeris bistrimacula</i>
Tetradecyl butyrat	X	
Isoprenoide		
Squalen		X

In den Extrakten konnten insgesamt 74 Verbindungen nachgewiesen werden, darunter 58 Kohlenwasserstoffe, 1 Alkohol, 10 Aldehyde, 1 Keton, drei Ester sowie Squalen.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe (C_{16} - C_{31}) konnten in beiden Extrakten in jeweils ähnlichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildet *n*-Tricosan, das als eine der Hauptkomponenten des Kutikulaextrakts auftritt, während dieser Kohlenwasserstoff im Blütenextrakt nur als Restkomponente nachweisbar ist. Ein deutlicher Unterschied ist bei den Alkenen feststellbar. Während im Blütenextrakt eine Vielzahl von Alkenen (C_{24} - C_{31}) und deren Positionsisomeren nachweisbar ist, enthält der Kutikulaextrakt eine deutlich geringere Anzahl an Alkenen, von denen die Vertreter mit kürzerer Kohlenstoffkette (C_{21} - C_{23}) nicht im Blütenextrakt enthalten sind. Interessant ist auch das Auftreten der 7-Alkene in beiden Extrakten. Als letzte Vertreter der Kohlenwasserstoffe konnten 7 Alkadiene ausschließlich im Blütenextrakt nachgewiesen werden. Zusätzlich zu den oben genannten Kohlenwasserstoffen sind im Blütenextrakt oxygenierte Verbindungen nachweisbar, die im Kutikulaextrakt fehlen.

Bemerkenswerterweise enthalten beide Extrakte Isopentyl acetat (**32**) als Hauptkomponente. Eine verhaltensmodifizierende Wirkung von **32** ist somit denkbar. Interessanterweise handelt es sich bei **32** um die Hauptkomponente des Alarmpheromons einiger *Apis*-Arten (AVITABILE 1973, BOCH *et al.* 1974, KOENIGER *et al.* 1979, COLLINS *et al.* 1982). In zukünftigen Experimenten muss getestet werden ob **32** eventuell eine entscheidende Rolle bei der Bestäuberanlockung spielt.

3.2 Beutemimikry bei Wespen und Hornissen

3.2.1 *Dendrobium sinense* – *Vespa bicolor*



Abbildung 39: *Dendrobium sinense* Blüte (links) und *Vespa bicolor* (rechts)

Bei *Dendrobium sinense* handelt es sich um eine Orchideenart aus der mit ca. 1200 vorwiegend tropischen Arten umfassenden Gattung *Dendrobium*⁴. Dendrobien leben überwiegend epiphytisch und sind im tropischen Asien sowie auf den Inseln des Pazifischen Ozeans anzutreffen.

Dendrobium sinense kommt endemisch auf der Insel Hainan vor. Die Blüten sind schwach gelb, fast weiß mit roten Streifen auf dem Labellum. Die Blütezeit dauert von Juli bis September an. *Dendrobium sinense* wird ausschließlich von der Hornisse *Vespa bicolor* (Hymenoptera: Vespidae) bestäubt. Die Beobachtung, dass sich die Hornisse im Zick-Zack- Flug den Blüten nähert, könnte ein Hinweis dafür sein, dass Duftstoffe bei der Bestäuberanlockung eine entscheidende Rolle spielen.

Im Rahmen dieses Projekts wurden Blütenextrakte sowie Headspace-Proben von *D. sinense* gaschromatographisch/massenspektrometrisch untersucht. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit JENNI BRODMAN (AG AYASSE Universität Ulm) durchgeführt.

⁴ Der Name leitet sich vom Griechischen δένδρον (*dendron*) = Baum und βίος (*bios*) = Leben her.

3 Insekt-Pflanze Interaktionen

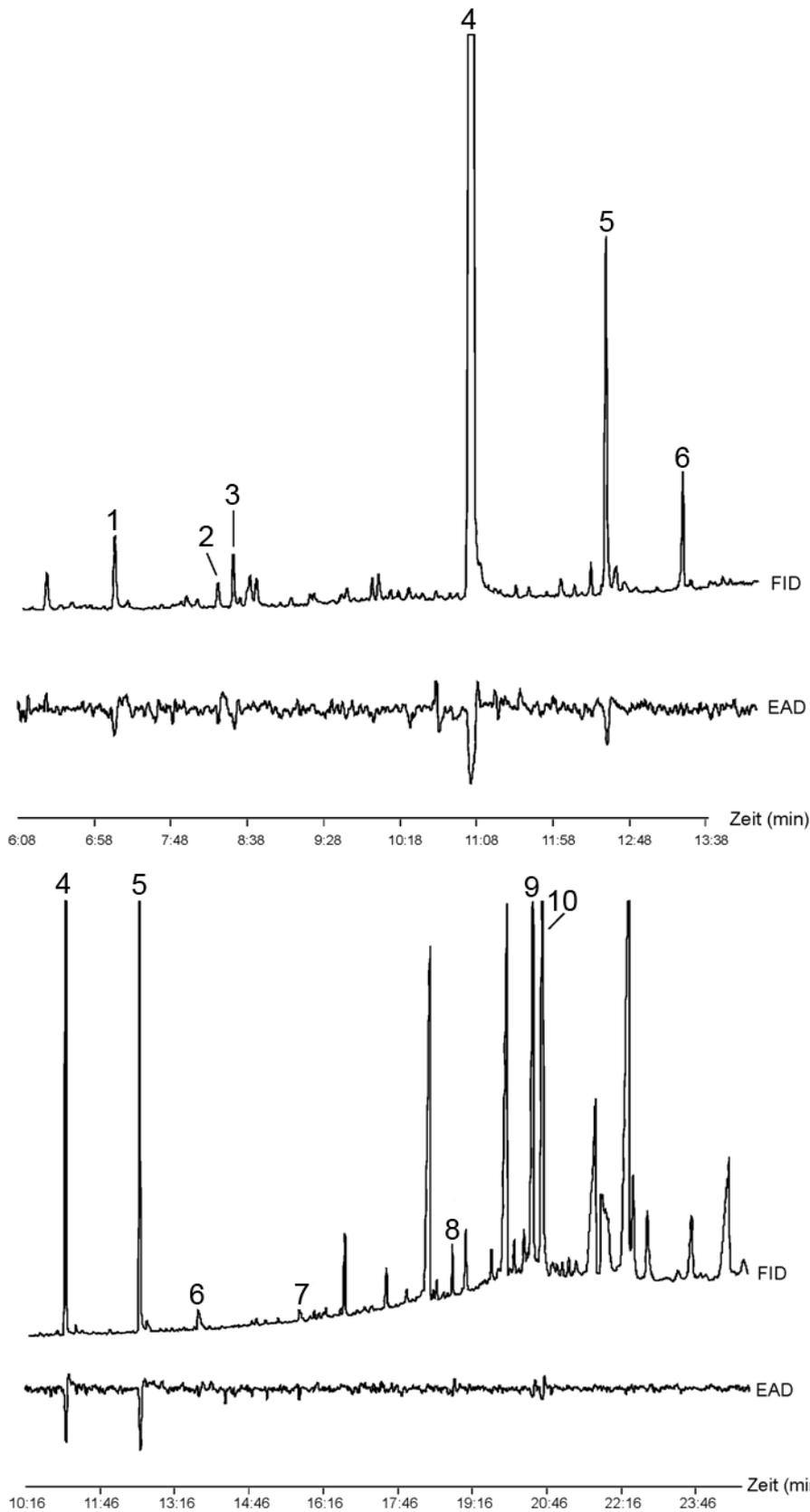


Abbildung 40: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) von *D. sinense* Headspace- (oben) bzw. Blütenextrakten (unten) und eines Elektroantennogramms (EAD) einer Arbeiterinnenantenne von *V. bicolor*. In den Extrakten wurden insgesamt 10 Signale registriert, die regelmäßig EAD-Aktivität aufwiesen (mit Zahlen gekennzeichnet)

Tabelle 23: EAD-aktive Verbindungen aus *Dendrobium sinense* Headspace-Proben und Blütenextrakten. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 40

1	Nonanal	6	Neophytadien
2	2-Ethylhexan-1-ol (Artefakt)	7	Isopropyl hexadecanoat
3	Decanal	8	1-Octadecanol
4	Benzyl acetat	9	1-Eicosanol
5	Benzylalkohol	10	(11Z)-Eicosenol

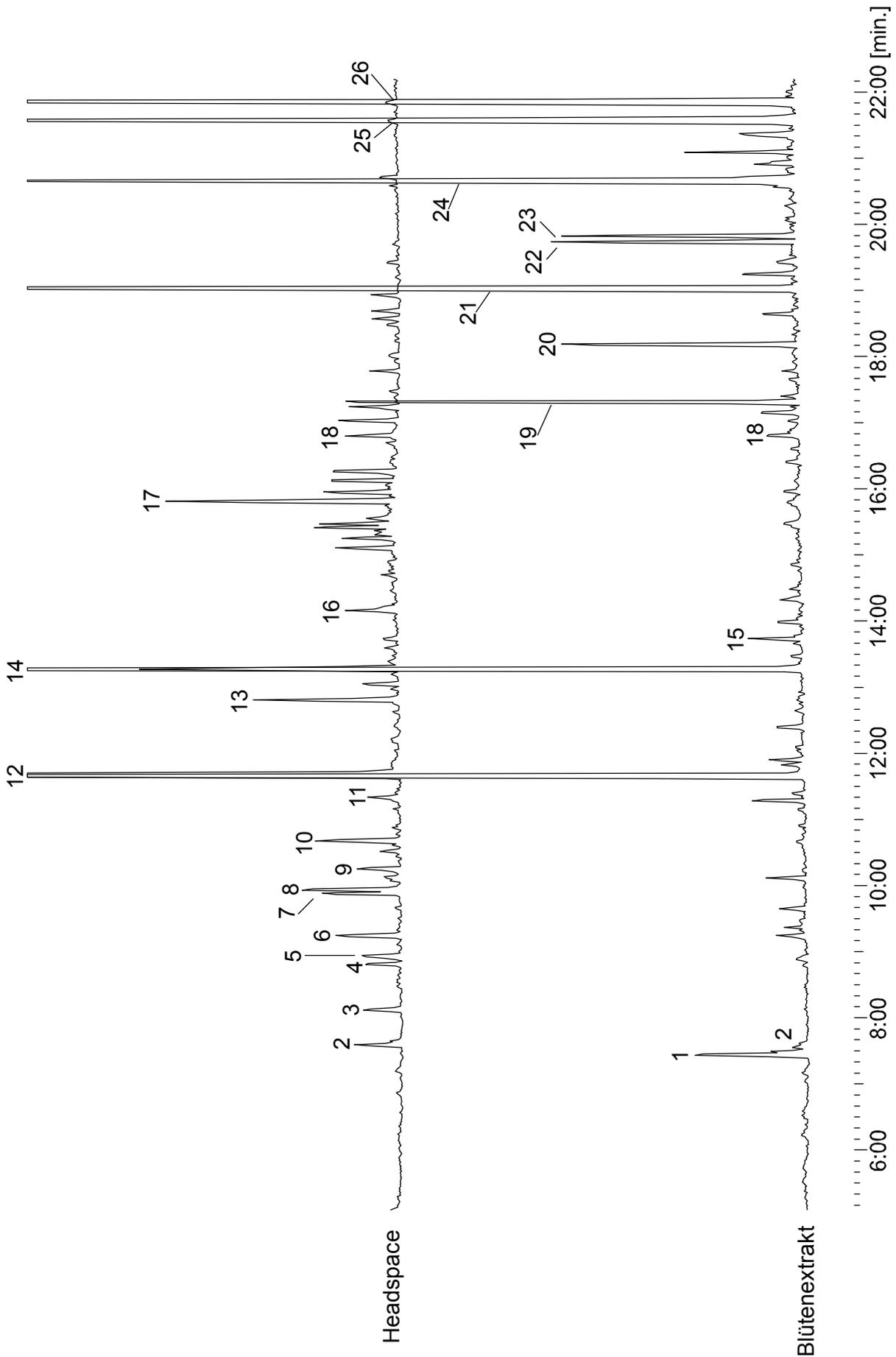


Abbildung 41: Ausschnitte aus Chromatogrammen (TIC) von *D. sinense* Extrakten (30 m VF1-ms; 60-5-10-310)

Tabelle 24: Identifizierte Verbindungen aus *D. sinense*. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 41

1	(3Z)-Hexenol	14	Benzylalkohol EAD
2	Nonanal EAD	15	Neophytadien EAD
3	Ethyl octanoat	16	unbekannt, BP100
4	2-Ethylhexan-1-ol (Artefakt, EAD)	17	unbekannt, Sesquiterpenalkohol
5	Decanal EAD	18	Isopropyl hexadecanoat EAD
6	Bornan-2-on	19	<i>n</i> -Tricosan
7	unbekannt, Sesquiterpen KW	20	3-Methyltricosan
8	unbekannt, Sesquiterpen KW	21	<i>n</i> -Pentacosan
9	unbekannt, Sesquiterpen KW	22	1-Octadecanol EAD
10	Menthol	23	3-Methylpentacosan
11	α -Terpineol	24	<i>n</i> -Heptacosan
12	Benzyl acetat EAD	25	1-Eicosanol EAD
13	Isopropyl dodecanoat	26	(11Z)-Eicosenol EAD

Von den insgesamt 10 EAD-aktiven Verbindungen konnten 9 identifiziert werden. Die EAD-aktiven Verbindungen Benzylalkohol (**33**), Benzyl acetat (**34**) und Neophytadien sind sowohl im Headspace- als auch im Blütenextrakt enthalten und könnten eine Rolle bei der Bestäuberanlockung spielen. Bei Neophytadien, EAD 6 handelt es sich allerdings nur um einen Strukturvorschlag der verwendeten Datenbank. Zur eindeutigen Identifizierung müsste die Retentionszeit von EAD 6 mit synthetischem Referenzmaterial verglichen werden. Benzylalkohol (**33**) sowie das entsprechende Acetat **34** zeigen intensive elektroantennographische Reaktionen. Beide Verbindungen sind als typische Inhaltsstoffe von Blütenpflanzen beschrieben worden (KNUDSEN *et al.* 2006, JÜRGENS 2004). Zusätzlich zu den genannten Verbindungen enthält der Headspaceextrakt drei weitere, EAD-aktive Verbindungen, Nonanal (**49**), 2-Ethylhexanol (**238**) und Decanal (**76**), während der Blütenextrakt die drei Alkohole 1-Octadecanol (**48**), 1-Eicosanol (**239**) und (11Z)-Eicosenol (**11Z**)-**185** sowie Isopropyl hexadecanoat (**240**) enthält. Bei **238** dürfte es sich allerdings um ein Artefakt⁵ handeln. Bemerkenswerterweise handelt es sich bei (**11Z**)-**185** um eine Verbindung, die sowohl bei der Asiatischen Honigbiene (*A. cerana*) als auch bei der Europäischen Honigbiene (*A. mellifera*) die Hauptkomponente des Alarmpheromons darstellt (SCHMIDT *et al.* 1997, PICKETT *et al.* 1982). Aufgrund der Tatsache, dass Hornissen oben genannte Honigbienen als Nahrung für ihre Larven benötigen, wurde von den Kooperationspartnern die Hypothese aufgestellt, dass *D. sinense* chemische Mimikry betreibt um beutesuchende Hornissen anzulocken.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden von den Kooperationspartnern verhaltensbiologische Tests durchgeführt. In einem Flugzelt wurde die Attraktivität von einzelnen *D. sinense* Blüten und mit Blütenextrakt versehenen Dummies⁶ auf *V. bicolor* getestet. Als Kontrolle dienten geruchslose Dummies. Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass der Blütenduftstoff eine entscheidende Rolle in der Bestäuberanlockung spielt. Hornissen wurden sowohl von der intakten Blüte als auch vom Blütenextrakt gleichermaßen angelockt, wohingegen geruchslose Dummies signifikant weniger attraktiv für die Hornissen waren (Abb. 42).

⁵ 2-Ethylhexanol (**238**) ist die Alkoholkomponente des Weichmachers DOP (Diocetylphthalat) und tritt häufig als Verunreinigung in Naturproben auf.

⁶ Als Dummies dienten tote Honigbienen, die für 24 h mit CH₂Cl₂ in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert wurden.

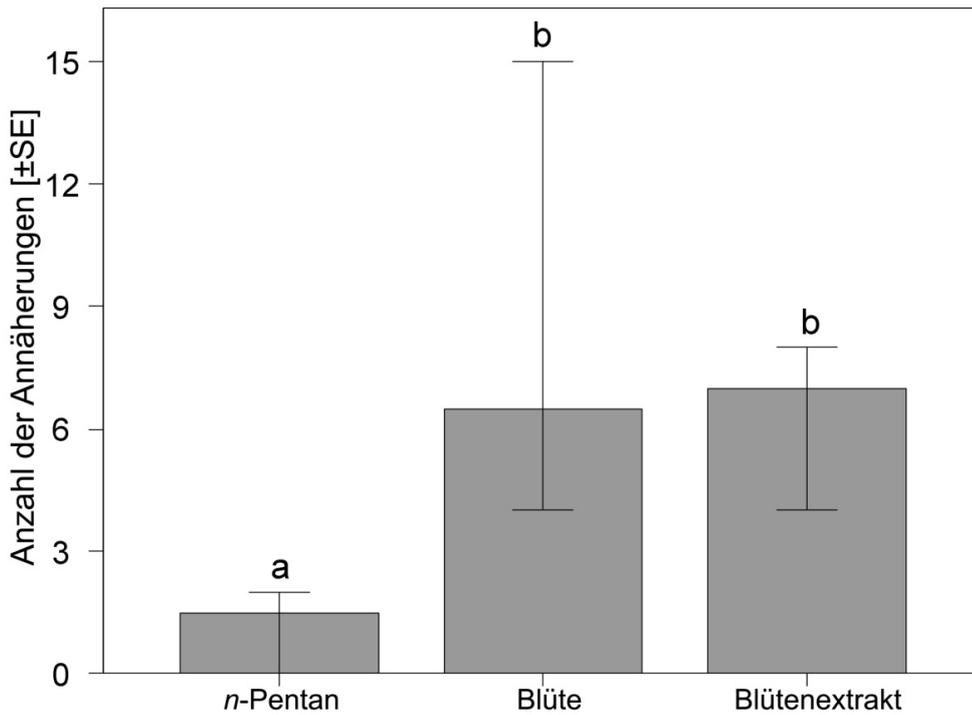


Abbildung 42: Anzahl der in einem Flugzelt beobachteten Annäherungen von Hornissen auf verschiedene Duftstoffquellen. [MANN-WHITNEY-U-Test, BENJAMINI-HOCHBERG Korrektur; $p \leq 0.05$, $n = 6$; unterschiedliche Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Tests]

Zur Überprüfung der Hypothese, dass insbesondere (11Z)-185 von *D. sinense* zur Bestäuberanlockung benutzt wird, wurden von den Kooperationspartnern weitere Verhaltenstests mit verschiedenen Duftstoffen am Y-Rohr Olfaktometer durchgeführt (Abb. 43).

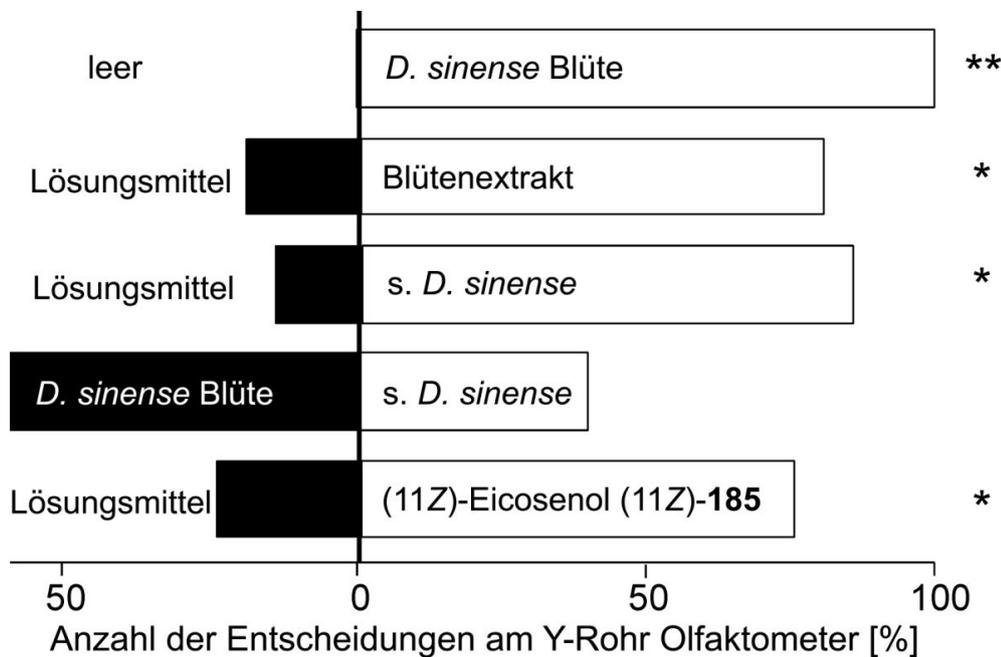


Abbildung 43: Vergleich der Attraktivitäten unterschiedlicher Duftstoffe am Y-Rohr Olfaktometer. [Vorzeichentest, * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.001$, $n = 20$; s. *D. sinense*: synthetische Mischung bestehend aus: Benzylalkohol (33), Benzyl acetat (34), 1-Octadecanol (48), 1-Eicosanol (239) und (11Z)-Eicosenol (11Z)-185]

Hier zeigte sich, dass sowohl eine synthetische Mischung der EAD-aktiven Verbindungen aus *D. sinense* (Vorzeichentest, $p = 0.05$, $n = 20$) als auch die Verbindung (11Z)-185 (Vorzeichentest,

$p = 0.001$, $n = 20$) signifikant attraktiver für die Hornissen waren als die Kontrolle. Aus der Beobachtung, dass die Hornissen keine Seite des Y-Rohr Olfaktometers bevorzugen wenn ihnen eine intakte *D. sinense* Blüte und die synthetische Testmischung (Vorzeichentest, $p > 0.05$, $n = 20$) präsentiert wird, lässt sich schlussfolgern, dass in der synthetischen Testmischung alle zur Bestäuberanlockung relevanten Duftstoffe enthalten sind.

3.2.2 *Epipactis helleborine* – *Vespula germanica*



Abbildung 44: Ausschnitt aus einem Blütenstand von *Epipactis helleborine*. Unten links: *Vespula germanica* auf einer einzelnen Blüte

Die Breitblättrige Stendelwurz (*Epipactis helleborine*) gehört zur Gattung der Stendelwurz (Epipactis) innerhalb der Familie der Orchideen (Orchidaceae). Die Gattung kommt in Europa, Nordafrika und Nordamerika vor. *E. helleborine* bevorzugt mäßig saure bis kalkhaltige, nährstoffreiche Mullböden und ist in Deutschland vielerorts an sonnigen bis schattigen Standorten angesiedelt. Die Pflanze erreicht Wuchshöhen von 20 bis 100 cm. Die Blütezeit liegt zwischen Juli und August. Die Bestäubung erfolgt durch soziale Faltenwespen (*Vespinae*), vor allem die Deutsche Wespe (*Vespula germanica*) und die Gemeine Wespe (*Vespula vulgaris*). Andere typische Blütenbesucher wie Honigbienen oder Hummeln bestäuben hingegen fungieren bei *E. helleborine* nicht. Die Blüten sind weiß-rosa bis grünlich gefärbt und haben sich sowohl morphologisch als auch phänologisch

an ihre Bestäuber angepasst. Bei *E. helleborine* handelt es sich um eine in der Bundesrepublik geschützte Art. Obwohl der Bestand noch nicht gefährdet ist, ist seit den 1970er Jahren ein Rückgang der Vorkommen feststellbar.

Aufgrund der Beobachtung, dass *E. helleborine* ausschließlich Faltenwespen zur Bestäubung anlockt wurde von den Kooperationspartnern angenommen, dass selektive olfaktorische Reize eine entscheidende Rolle bei der Bestäuberanlockung spielen. Bei diesen olfaktorischen Signalstoffen könnte es sich zumindest teilweise um sogenannte green leaf volatiles (GLVs) handeln, die normalerweise von Pflanzen emittiert werden, die von Schadinsekten befallen sind. Diese fungieren dann als Kairomone und locken die Wespen an, die Nahrung für ihre Brut suchen.

Zur Verifizierung dieser Hypothese wurden von den Kooperationspartnern zunächst elektrophysiologische Untersuchungen mit Headspace-Extrakten von *E. helleborine* und mit *Pieris*-Raupen befallenen Kohl an Arbeiterinnen Antennen von *Vespula germanica* durchgeführt. Es konnten insgesamt 12 Verbindungen registriert werden, die von den Antennen der Arbeiterinnen wahrgenommen werden können (Abb. 45). Mittels GC/MS und anschließender Koinjektion der Referenzsubstanzen konnten zunächst neun EAD aktive Verbindungen identifiziert und zugeordnet werden.

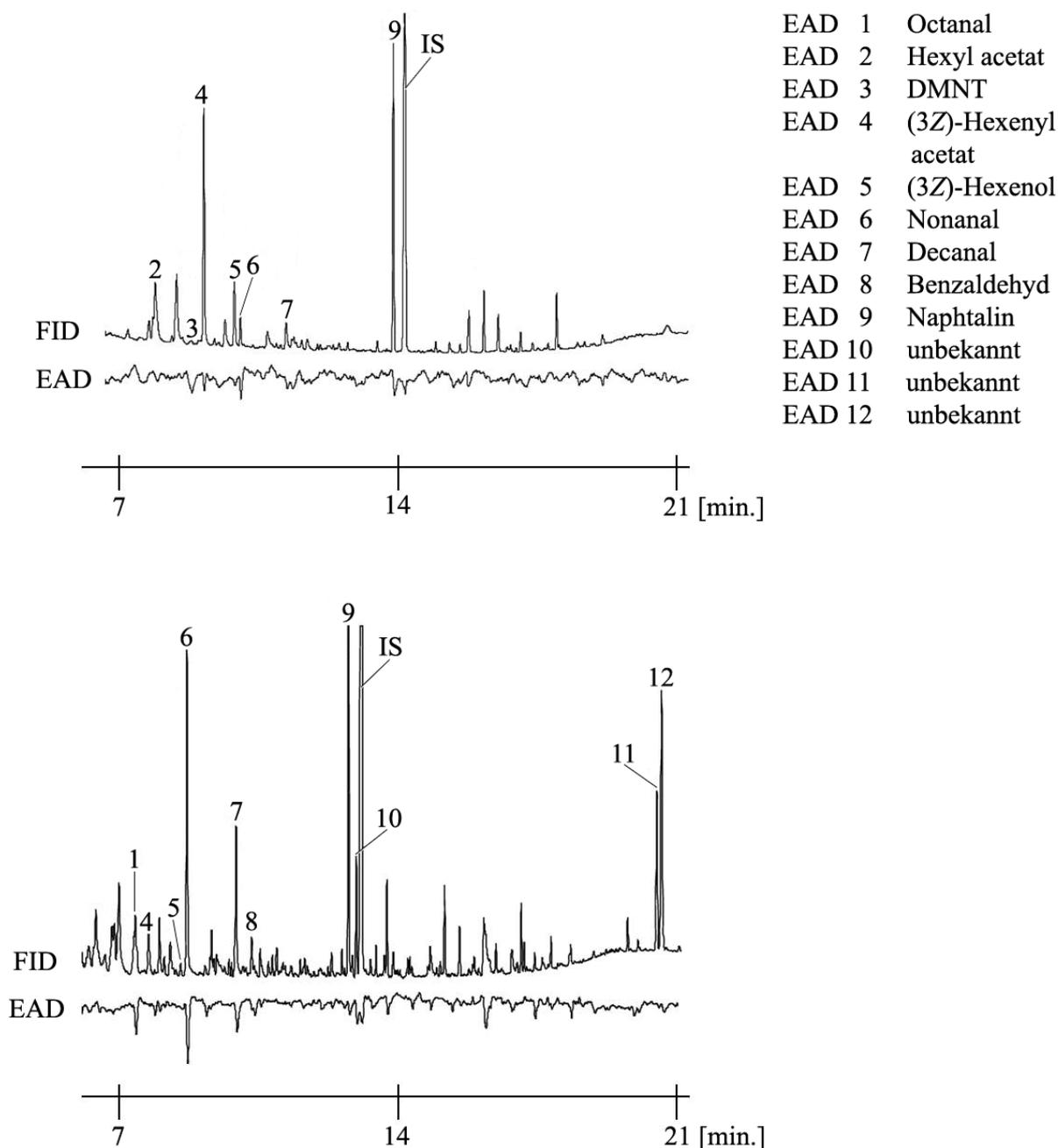
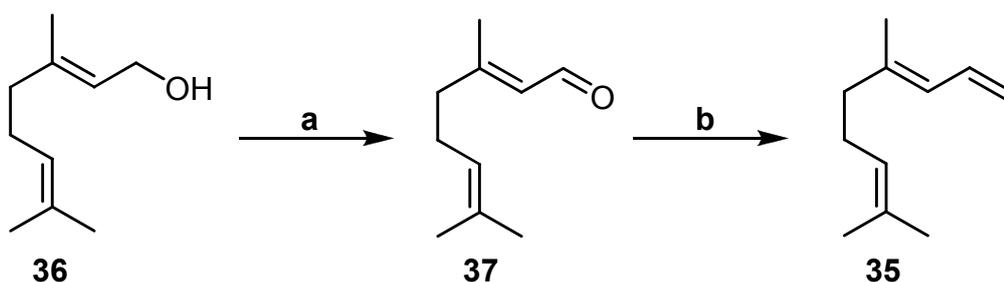


Abbildung 45: Oben: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) des Headspace-Dufstoffbouquets eines mit *Pieris*-Raupen befallenen Kohls (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *alba*) und eines Elektroantennogramms (EAD) einer Arbeiterinnenantenne von *Vespula germanica*. Unten: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) des Headspace-Dufstoffbouquets von *E. helleborine* und eines Elektroantennogramms (EAD) einer Arbeiterinnenantenne von *Vespula germanica*. Es konnten insgesamt 12 Verbindungen gefunden werden, die regelmäßig EAD-Aktivität aufwiesen (mit Zahlen gekennzeichnet)

Zur Verifizierung der oben genannten Strukturvorschläge sowie für spätere Verhaltenstests musste (*E*)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien (DMNT) (**35**) synthetisiert werden.

Die Darstellung von (**35**) erfolgte ausgehend von Geraniol (**36**), das mittels TEMPO-Oxidation zu Geranial (**37**) oxidiert wurde (BARRIGA 2001, BOBBITT & MERBOUH 2005). In einer sich anschließenden

WITTIG-Reaktion wurden **37** und Methyltriphenylphosphoniumiodid zum Endprodukt **35** umgesetzt (Abb. 46).



a: TEMPO, BAIB, CH₂Cl₂
b: MePh₃P⁺I⁻, PhLi, THF

Abbildung 46: Darstellung von (*E*)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien (DMNT) (**35**)

In verhaltensbiologischen Test wurden Arbeiterinnen von *V. vulgaris* und *V. germanica* verschiedene Duftstoffbuketts präsentiert. Mittels eines Y-Rohr Olfaktometers konnte von den Kooperationspartnern gezeigt werden, dass die Wespen signifikant den Duft von mit *Pieris*-Raupen befallenen Kohls (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *alba*) sowohl gegenüber der Kontrolle (Vorzeichentest, $p < 0.001$, $n = 24$) als auch gegenüber unbefallenem Kohl bevorzugen (Vorzeichentest, $p < 0.001$, $n = 43$). Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass die Wespen emittierte GLVs zur Beutefindung benutzen. Weitere Y-Rohr Verhaltenstests wurden mit *E. helleborine* Headspace-Extrakt, einer synthetischen Mischung der EAD-aktiven Verbindungen aus *E. helleborine*⁷ sowie einer synthetischen Mischung dreier GLVs, Hexyl acetat (**77**), (3*Z*)-Hexenyl acetat (3*Z*)-**78** und (3*Z*)-Hexenol (3*Z*)-**79** durchgeführt. Hier zeigte sich, dass alle getesteten Proben signifikant attraktiver waren als die Kontrolle.

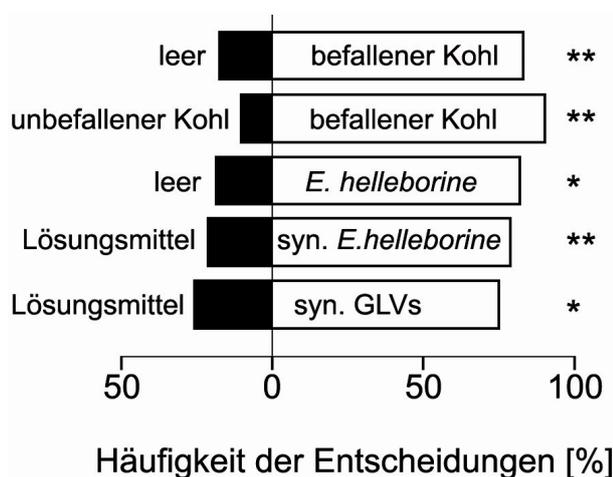


Abbildung 47: Vergleich der Attraktivität unterschiedlicher Duftstoffbuketts auf soziale Faltenwespen in einem Y-Rohr Olfaktometer. [Vorzeichentest, * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.01$]

In zukünftigen Verhaltenstests muss noch geklärt werden, ob die zum Zeitpunkt des Biotests noch unbekanntes Verbindungen EAD 10, EAD 11 und EAD 12, die ausschließlich in dem *E. helleborine* Headspaceextrakt enthalten sind, eine entscheidende Rolle bei der Bestäuberanlockung spielen.

⁷ getestet wurden: Octanal (**75**), Nonanal (**49**), Decanal (**76**), Benzaldehyd (**77**), Hexyl acetat (**77**), (3*Z*)-Hexenyl acetat (3*Z*)-**78** und (3*Z*)-Hexenol (3*Z*)-**79**.

Möglicherweise handelt es sich bei diesen Verbindungen um wespenspezifische Duftstoffe, die eine selektive Anlockung von *V. vulgaris* und *V. germanica* ermöglichen. Daher mussten die Strukturen dieser Verbindungen identifiziert und synthetisiert werden.

Die drei EAD aktiven Verbindungen EAD 10, EAD 11 und EAD 12 lieferten unbekannte, wenig aussagekräftige Massenspektren (Abb. 48).

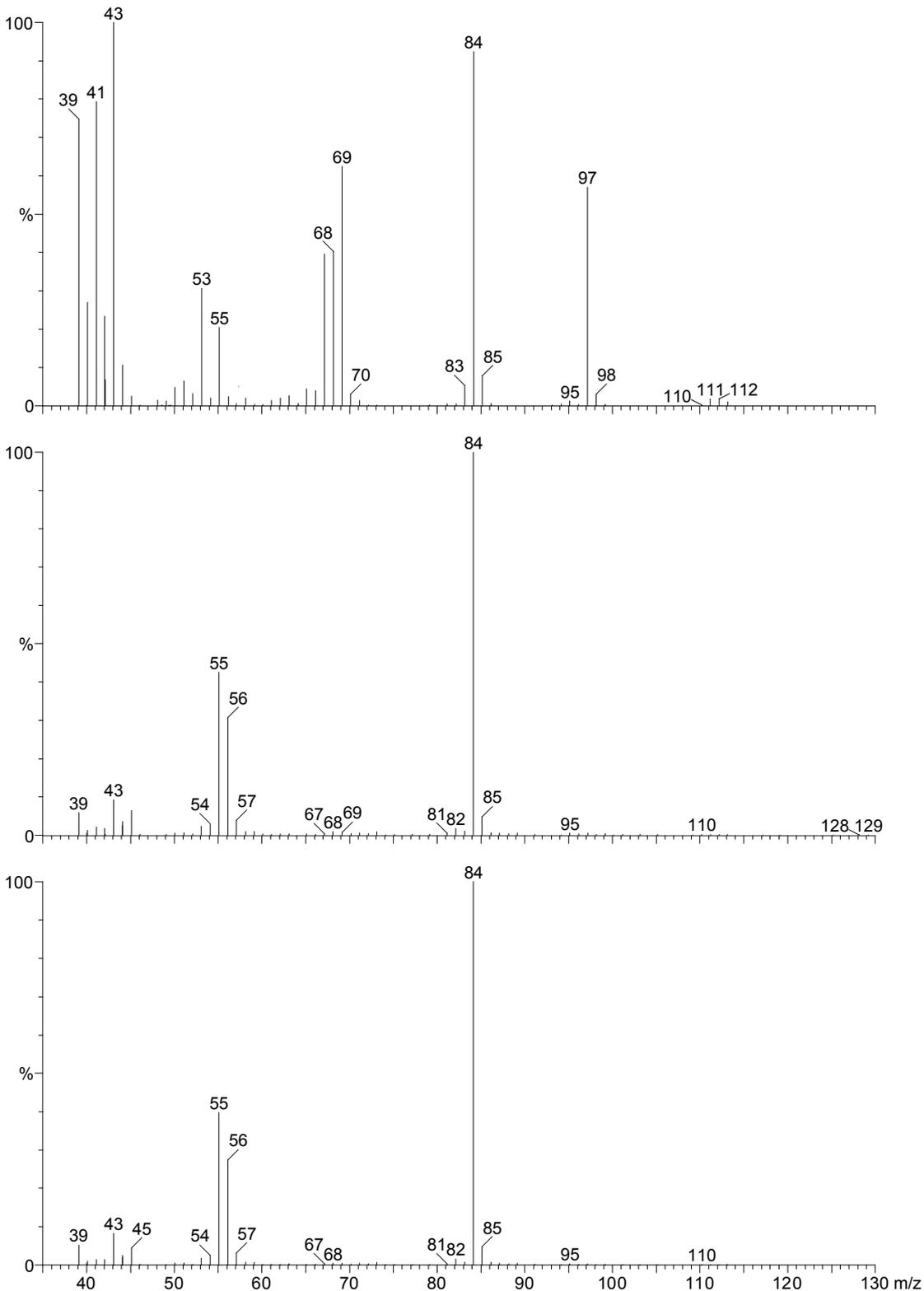


Abbildung 48: 70 eV EI Massenspektren der unbekannt Verbindungen EAD 10 (oben), EAD 11 (mitte) und EAD 12 (unten).

Für die weitere Strukturaufklärung der unbekanntnen Verbindungen wurden zunächst zur Bestimmung der Molekülmasse der unbekanntnen Verbindungen CI-Messungen mit verschiedenen „weichen“ Reaktandgasen durchgeführt (Abb. 49).

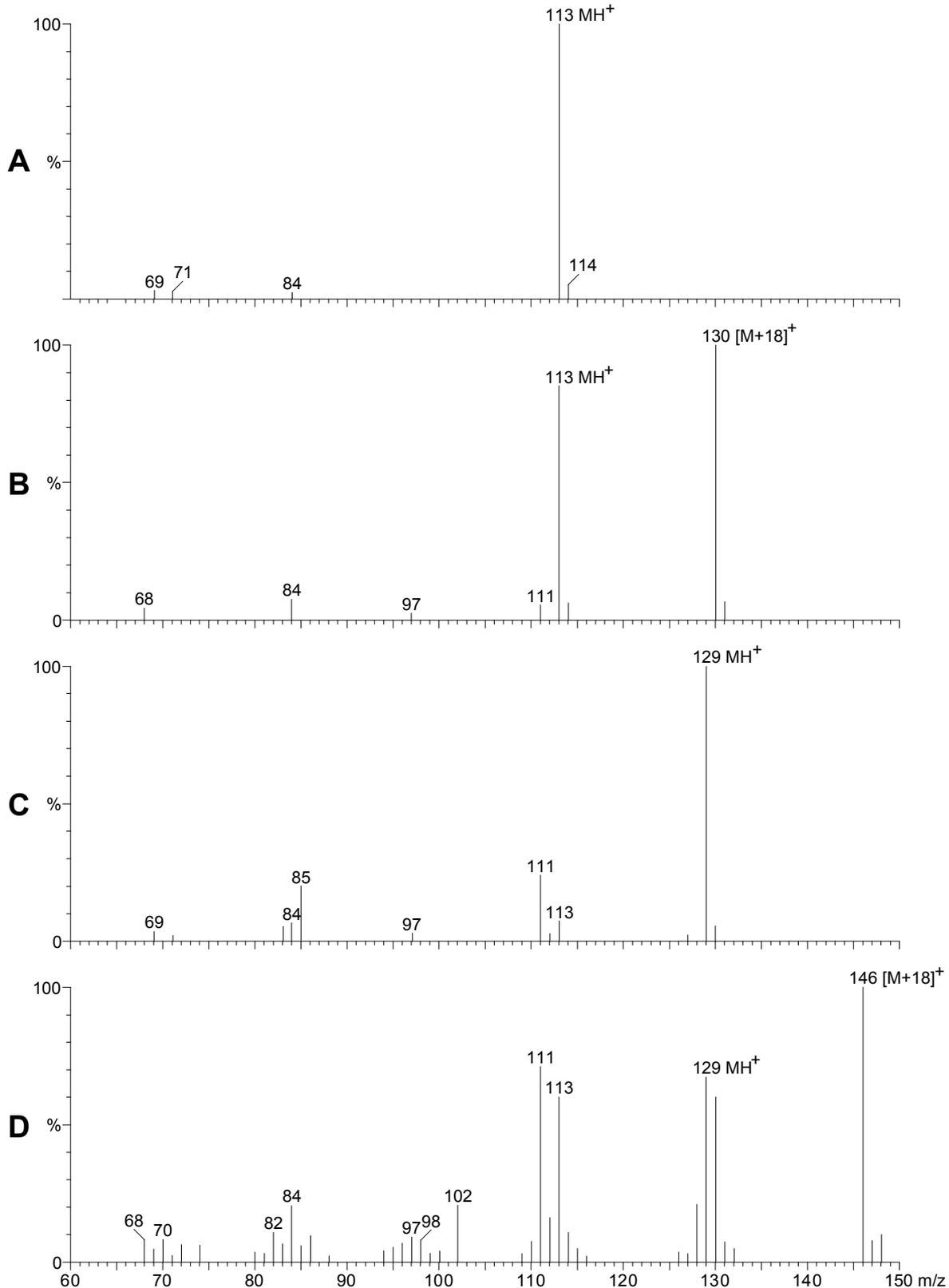


Abbildung 49: CI Massenspektren der unbekanntnen Verbindungen. A: EAD 10 (CI-Gas: Isobutan), B: EAD 10 (CI-Gas: Ammoniak), C: EAD 11 & EAD 12 (CI-Gas: Isobutan), D: EAD 11 & EAD 12 (CI-Gas: Ammoniak)

Die verwendeten „weichen“ Reaktandgase bilden neben MH^+ oft Addukte der Masse $[M+57]^+$ für Isobutan und $[M+18]^+$ bzw. $[M+35]^+$ für Ammoniak. Ammoniak neigt gegenüber den meisten Analyten zur Adduktbildung.

Für die früher eluierende Verbindung EAD 10 konnte eine molare Masse von 112 ermittelt werden, während die beiden später eluierenden Verbindungen EAD 11 und EAD 12 eine molare Masse von 128 haben.

Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie konnten im Anschluss die molekulare Zusammensetzung der Molekülonen sowie die Zusammensetzung einiger Fragmente ermittelt werden. Verbindung EAD 10 zeigt ein wenig intensives Molekülon bei m/z 112 mit der Zusammensetzung $C_6H_8O_2$. Das intensive Signal bei m/z 97 ($M^+ -15$, $C_5H_5O_2$) deutet auf die bevorzugte Abspaltung einer Methylgruppe hin. Das Signal bei $M-28$ (m/z 84, C_5H_8O) enthält nur noch ein Sauerstoffatom und kann nur durch die Abspaltung von CO aus dem Molekülon erklärt werden.

Bei den Verbindungen EAD 11 und EAD 12 handelt es sich vermutlich um zwei Diastereomere, bei denen die atomare Zusammensetzung der Molekülonen nicht bestimmt werden konnte. Es konnten lediglich die Zusammensetzung des Basispeaks bei m/z 84 ($C_4H_4O_2$) sowie zwei weitere Ionen bei m/z 56 (C_3H_4O) und 55 (C_3H_3O) hochaufgelöst werden. Unter Umständen handelt es sich bei diesen beiden Verbindungen um Oxidationsprodukte von EAD 10.

Für die weitere Strukturaufklärung wurde der *E. helleborine* Headspace-Extrakt katalytisch hydriert (10 % Pd/ Aktivkohle).

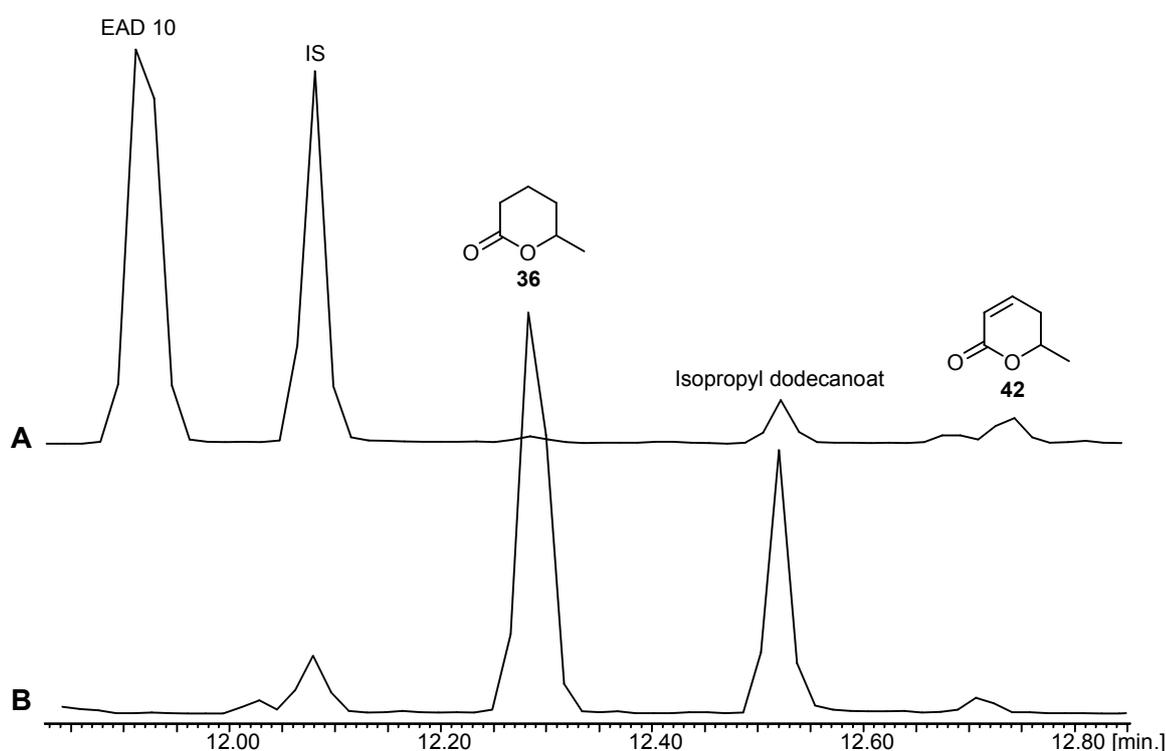


Abbildung 50: Ausschnitte aus *E. helleborine* Headspace Chromatogrammen (TIC). A: *E. helleborine* Headspace-Extrakt. B: Hydrierter *E. helleborine* Headspace-Extrakt. IS= interner Standard (*n*-Octadecan) (30 m DBWax 60-1-10-220-23)

Als Hydrierungsprodukt konnte 6-Methyltetrahydro-2*H*-pyran-2-on (**36**) identifiziert werden, das sich auch schon im Naturextrakt in geringen Mengen nachweisen lässt. Anhand dieses Ergebnisses konnten für die unbekannte Verbindung EAD 10 folgende Strukturvorschläge gemacht werden:

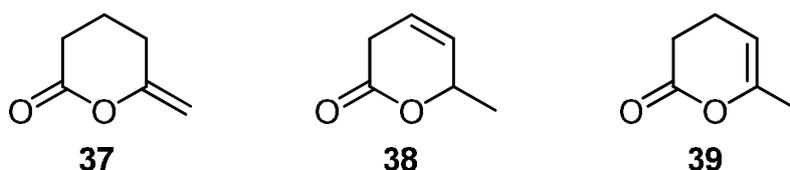
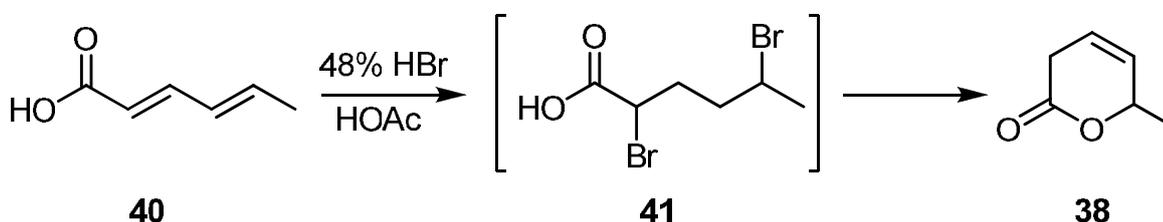
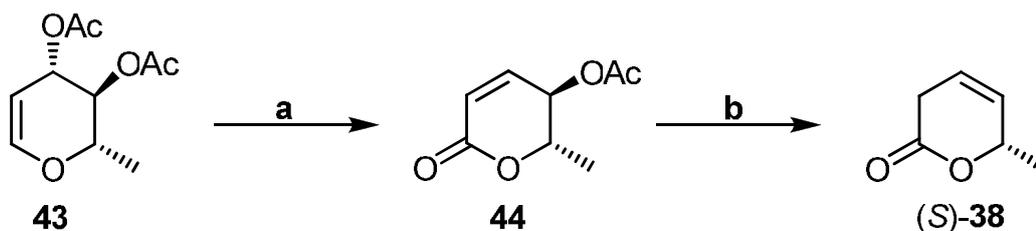


Abbildung 51: Strukturvorschläge für die unbekannte Verbindung EAD 10

Die Verbindungen **37** und **39** konnten als Strukturen für die unbekannte Verbindung EAD 10 ausgeschlossen werden. Der Strukturvorschlag **37** lässt sich nicht mit dem intensiven Signal bei m/z 97 vereinbaren, da dieses Ion nur durch eine Abspaltung einer Methylgruppe erklärt werden kann. Bei dem Strukturvorschlag **39** handelt es sich ebenfalls nicht um die unbekannte Verbindung, da weder Retentionszeit noch Massenspektrum der kommerziell erhältlichen Verbindung übereinstimmen. Zur Verifizierung des übriggebliebenen Strukturvorschlages wurde Verbindung **38** zunächst als Racemat synthetisiert (STAFFORD *et al.* 1972, EISNER *et al.* 1952):

Abbildung 52: Darstellung von 6-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**38**)

Ein anschließender Vergleich der Retentionszeit und des Massenspektrums ergab, dass es sich bei der unbekanntem Verbindung EAD 10 um 6-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**38**) handelt. Zur Aufklärung der absoluten Konfiguration wurde zunächst das (*S*)-Enantiomer (*S*)-**38** dargestellt. Die Präferenz für das (*S*)-Enantiomer ergibt sich aus der strukturell und biogenetisch verwandten Parasorbinsäure (*S*)-**42**, die in der Natur in Form ihres (*S*)-Enantiomeres auftritt (KUHN 1962).



a: mCPBA, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , -40°C
b: $\text{Zn}(\text{Hg})$, HCl , -20°C

Abbildung 53: Darstellung von (*S*)-6-methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-on (*S*)-**38**

Mittels enantioselektiver Gaschromatographie konnte die absolute Konfiguration von Verbindung **38** aufgeklärt werden. In dem *E. helleborine* Headspaceextrakt ist ausschließlich Isoparasorbinsäure (*S*)-**38** enthalten.

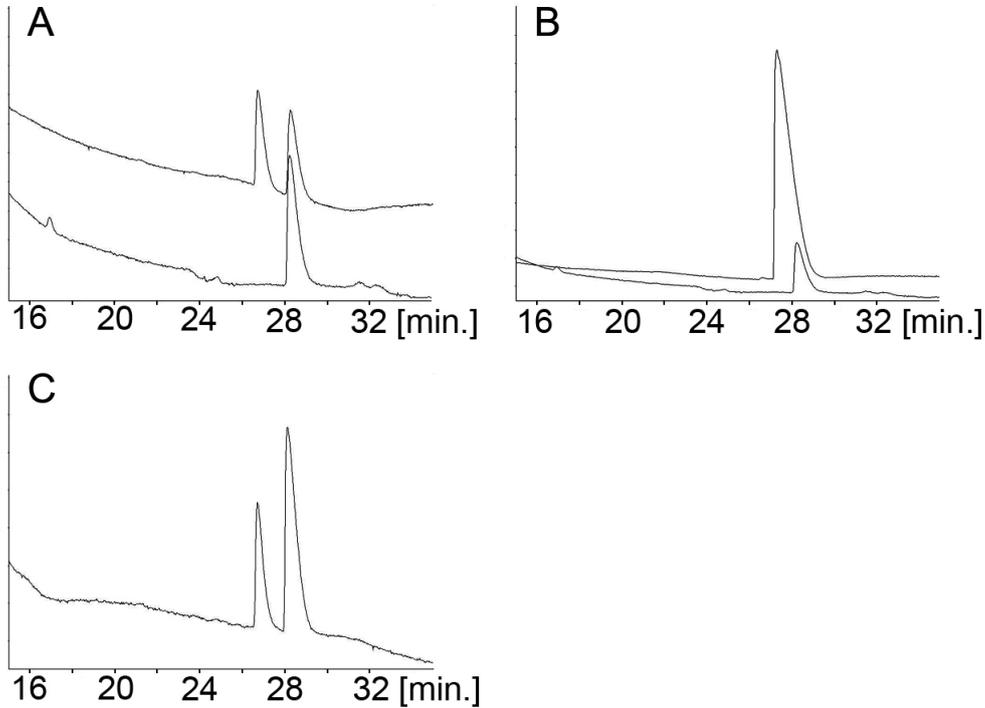


Abbildung 54: Enantioselektive Gaschromatographie: A: Racemat von **38** (oben) und Naturprobe (unten); B: Naturprobe (unten) und synthetisches (*S*)-**38** (oben); C: Koinjektion: Racemat von **38** und synthetischem (*S*)-**38**. [Säule: 25 m Heptakis (6-*O*-*t*.Butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin, 50 % in OV-1701, w/w; 60-0-2-80-30]

Ausgehend von der Annahme, dass es sich bei den Verbindungen EAD 11 und EAD 12 um Oxidationsprodukte von Isoparasorbinsäure (*S*)-**38** handelt, wurden für die Verbindungen folgende Strukturvorschläge gemacht:

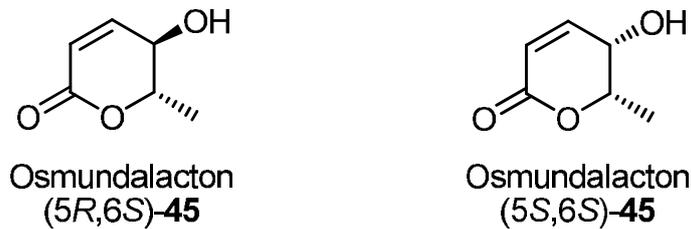
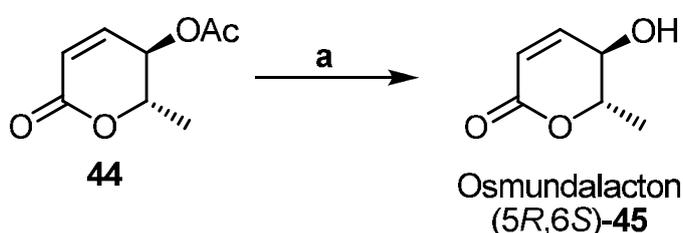


Abbildung 55: Strukturvorschläge für die Verbindungen EAD 11 und EAD 12

Zur Verifizierung des Strukturvorschlages erfolgte die Darstellung des (5*R*,6*S*)-Diastereomers durch Umsetzung von **44** mit katalytischen Mengen HÜNIG-Base in absolutem Methanol (HOLLENBEAK & KUEHNE 1974).



a: kat. DIPEA, MeOH

Abbildung 56: Darstellung von Osmundalacton (5*R*,6*S*)-45

Ein Retentionszeitvergleich des Syntheseprodukts mit dem Naturextrakt ermöglichte die Zuordnung beider Diastereomere. Das (5*R*,6*S*)-Diastereomer konnte Verbindung EAD 12 zugeordnet werden, während es sich bei dem (5*S*,6*S*)-Diastereomer um die Verbindung EAD 11 handeln sollte.

3.3 Parasitismus oder Symbiose?

3.3.1 *Epichloë festucae* – *Botanophila* – *Festuca rubra*



Abbildung 57: *Epichloë festucae* Stroma auf *Festuca rubra* L.

Bei der Pilzgattung *Epichloë* handelt es sich um Symbionten (Endophyten) von Gräsern. Sie stärken einerseits die Fitness des Wirtes durch die Ausbildung eines undifferenzierten Stromas (Fruchtkörpers) um die Halme der Gräser (mechanischer Schutz) und andererseits durch die Produktion von Alkaloiden (Peramin- und Lolin-Alkaloide) als Gift gegen Fressfeinde und Mikroorganismen. Interessanterweise erfolgt die Reproduktion innerhalb dieser Pilzgattung nicht nur vegetativ, sondern auch sexuell. Die Gametenübertragung auf ein unbefruchtetes Stroma erfolgt durch Fliegen der Gattung *Botanophila*. Diese werden von flüchtigen Substanzen angezogen, die von dem Konsortium Gras/Pilz produziert werden (SCHARDL 1996).

Unter Verwendung von *Botanophila*-Antennen ergaben GC/EAD Untersuchungen von Extrakten, die von *E. festucae* Stromata Extrakten gewonnen wurden, die Präsenz von drei Verbindungen, die elektroantennographische Reaktionen auslösten. Nach einer GC/MS-Analyse konnte eine aktive Verbindung als das bereits bekannte Chokol K (**46**) identifiziert werden, während die zweite Komponente ein unbekanntes Massenspektrum lieferte (Abb. 58). Von der dritten aktiven Verbindung konnte aufgrund der geringen Konzentration kein aussagekräftiges Massenspektrum erhalten werden.

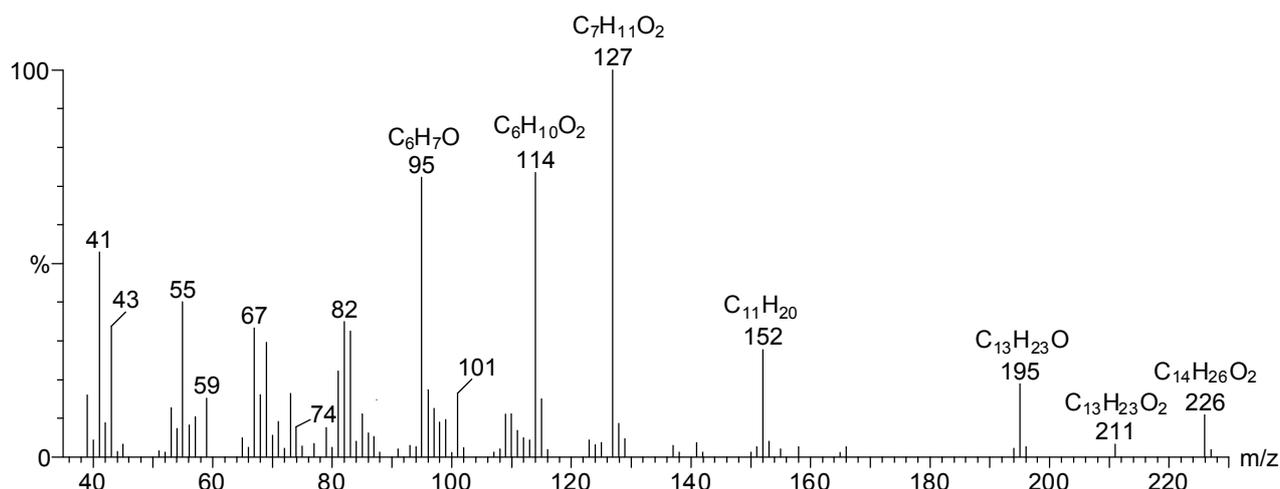


Abbildung 58: Hochaufgelöstes Massenspektrum (EI, 70 eV) der EAD-aktiven Verbindung

Das hochaufgelöste Massenspektrum der EAD-aktiven Verbindung aus *Epichloë festucae* zeigt das Molekülion (M^+) bei m/z 226 ($C_{14}H_{26}O_2$) sowie die Elementarzusammensetzung weiterer wichtiger Fragmentationen (Abb. 58). Das Signal bei m/z 211 ($M^+ - 15$, $C_{13}H_{23}O_2$) beweist die Anwesenheit einer Methylgruppe. Signale bei m/z 195 ($M^+ - 31$, Abspaltung von $-OCH_3$) und m/z 59 (α -Spaltung) deuten auf einen einfach ungesättigten Methylester hin. Zur massenspektrometrischen Aufklärung der Doppelbindungsposition wurde der Naturstoffextrakt mit DMDS derivatisiert. Die Bildung der entsprechenden DMDS-Addukte konnte in der anschließenden GC/MS Analyse nicht nachgewiesen werden, was zu der Vermutung führte, dass es sich bei der Verbindung um einen methylverzweigten α,β -ungesättigten Methylester handelt. Zur Aufklärung der Verzweigungsposition wurde der Naturextrakt katalytisch hydriert (10 % Pd/ Aktivkohle) und mittels GC/MS vermessen. Das Reaktionsprodukt weist ein Molekülion der Masse 228 (1 Doppelbindungsäquivalent) sowie typische Fragmentationen eines gesättigten Methylesters auf: Der Basispeak bei m/z 74 (MCLAFFERTY-Umlagerung) sowie m/z 59 (α -Spaltung) stellen charakteristische Ionen für gesättigte Methylester dar. Des Weiteren kann das entsprechende Gegenion der MCLAFFERTY-Umlagerung (m/z 154, $M^+ - 74$) sowie die Abspaltung von $-OCH_3$ (m/z 197, $M^+ - 31$) beobachtet werden. Das intensive Signal bei m/z 101 zeigt schließlich dass sich die Verzweigung in β -Position befindet (Abb. 59).

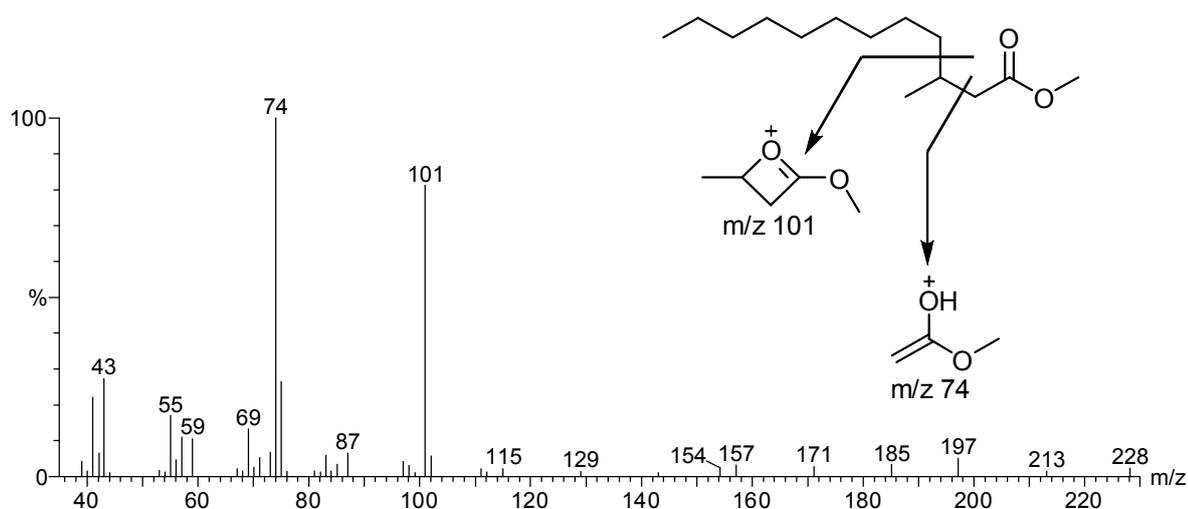
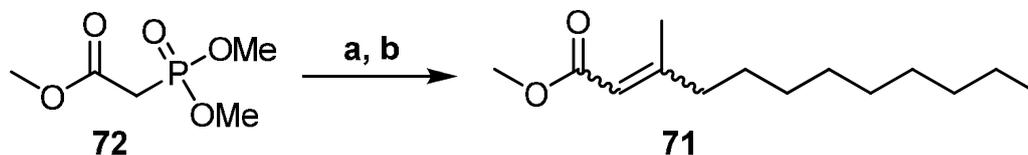


Abbildung 59: Massenspektrum der EAD-aktiven Verbindung nach katalytischer Hydrierung

Bei dem EAD-aktiven Naturstoff handelt es sich somit um Methyl 3-methyldodec-2-enoat (**71**). Da die Geometrie der Doppelbindung in dem Naturstoff mit massenspektrometrischen Methoden

nicht bestimmbar war, wurden beide Diastereomere synthetisiert. Dazu wurden die beiden Zielmoleküle (*Z*)-**71** und (*E*)-**71** mittels HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion aus Trimethyl phosphonoacetat (**72**) und Undecan-2-on (**73**) dargestellt (WADSWORTH & EMMONS 1961, 1973). Die entstandenen Diastereomere (*Z*/*E* = 1:2; GC) wurden anschließend mittels präparativer GC isoliert.



a: NaH, THF, -10°C, **b:** Undecan-2-on (**73**), 36 h Rückfluss

Abbildung 60: Darstellung von Methyl 3-methyldodec-2-enoat (**71**)

Interessanterweise haben die beiden Diastereomere unterschiedliche Massenspektren, die sich insbesondere in den Intensitäten der Ionen m/z 127 ($C_7H_{11}O_2$), m/z 114 ($C_6H_{10}O_2$) und m/z 95 (C_6H_7O) unterscheiden (Abb. 61).

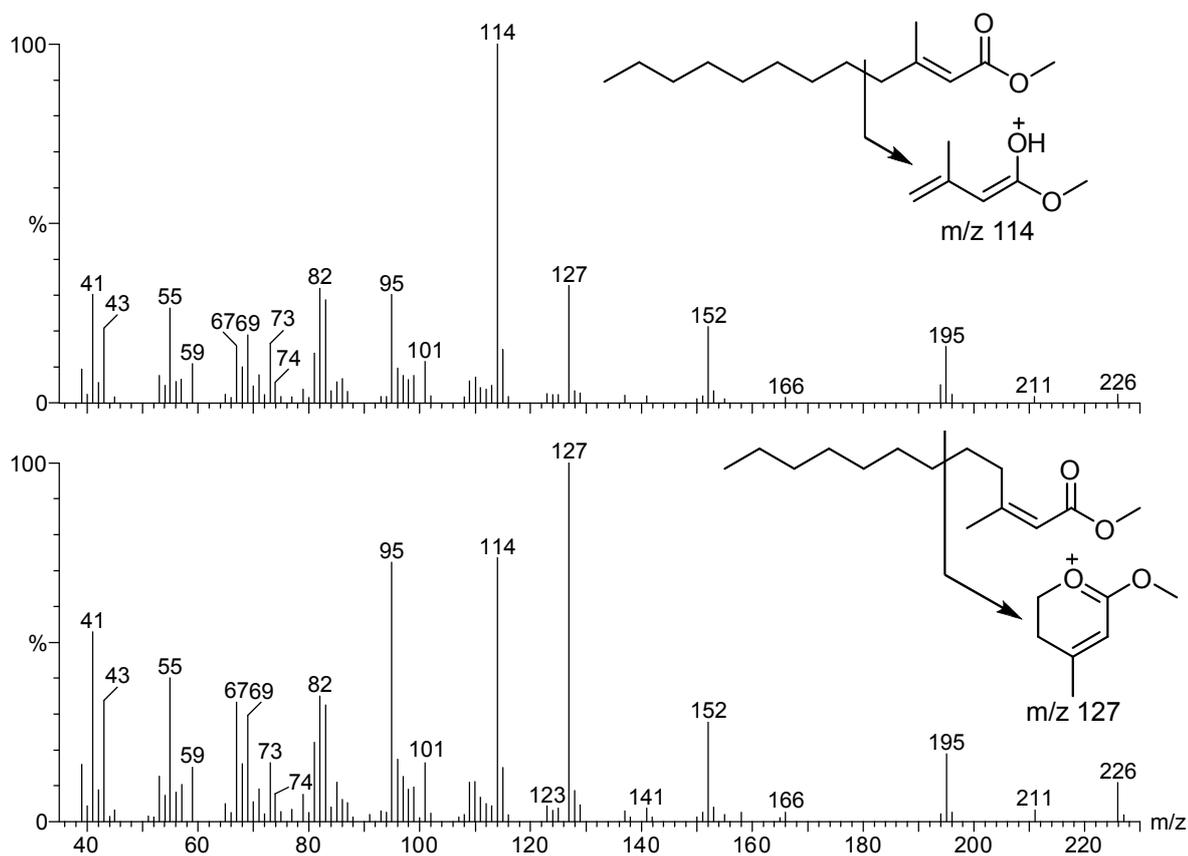


Abbildung 61: Vergleich der Massenspektren von (*E*)-**71** (oben) und (*Z*)-**71** (unten)

Die bevorzugte Bildung des Ions m/z 127 (100 %) bei (*Z*)-**71** kann, nach der Homolyse der C5-C6-Bindung durch die bevorzugte Bildung eines 2,3-Dihydropyrillium-Ions aufgrund der (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung erklärt werden. Die nachfolgende Eliminierung von Methanol ergibt das intensive Signal bei m/z 95 (72 %). Bei dem Diastereomer (*E*)-**71** hingegen ist die Spaltung der C4/C5-Bindung unter Ausbildung eines konjugierten Diens bei m/z 114 (100 %) begünstigt. Die Eliminierung von Methanol aus dem weniger häufigen Ion bei m/z 127 (33 %) führt zu dem Ion bei m/z 95 (30 %).

Abschließend wurde noch die Retentionszeit der Naturprobe mit den Retentionszeiten der synthetisierten Verbindungen verglichen. Hier zeigte sich, dass es sich bei dem Naturstoff um Methyl (2Z)-3-methyldodec-2-enoat (**Z**-**71**) handelt (Abb. 62).

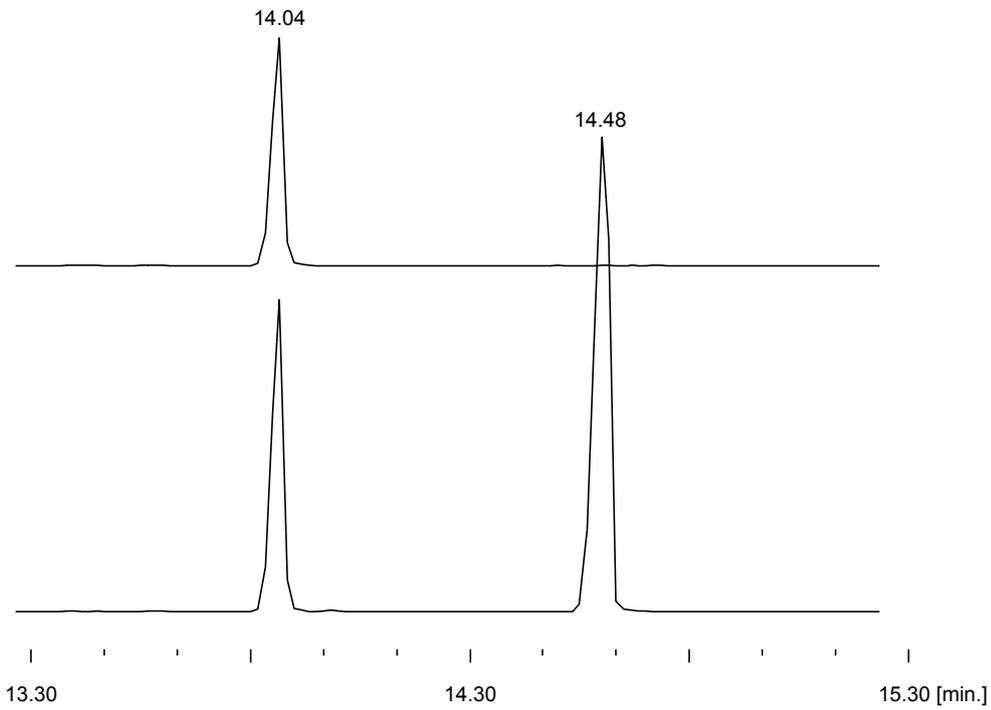


Abbildung 62: Totalionenstromchromatogramm des Naturproduktes (oben), Methyl (2Z)-3-methyldodec-2-enoat (rt: 14.04) und (2E)-Methyl (2E)-3-methyldodec-2-enoat (rt: 14.48)

3.3.2 *Yucca filamentosa* – *Tegeticula yuccasella*



Abbildung 63: *Tegeticula yuccasella* Weibchen auf *Yucca filamentosa*

Die Gattung der Yuccas oder Palmlilien (*Yucca*) umfasst ca. 50 Arten aus der Familie der Agavengewächse (Agavaceae). Ihr Verbreitungsschwerpunkt liegt in den ariden und semi-ariden Gegenden Mexikos, im Süden Kanadas und den westlichen Bereichen der USA. Bei den Yuccas handelt es sich um mehrjährige verholzende Pflanzen, von denen einige Arten einen Stamm ausbilden.

Die Bestäubungsökologie der Yuccas stellt ein typisches Beispiel für Koevolution zwischen Insekten und Pflanzen dar. Alle Vertreter dieser Pflanzengattung werden ausschließlich durch Weibchen der Yucca-Motten (Lepidoptera: Prodoxidae) bestäubt. Die Weibchen der Yucca-Motten bringen Pollen auf die

Narbe der Yucca-Pflanze und legen gleichzeitig Eier in den Blüten ab. Die schlüpfenden Larven ernähren sich dann von den Samen und sind somit als Herbivore anzusehen. Der Konsum an Samen ist aus der Sicht der Pflanze als relativ gering einzustufen, so dass sich ausreichend Samen entwickeln können und der Fortbestand der Yucca-Pflanze nicht gefährdet ist.

Von den Kooperationspartnern wurde ein *Yucca filamentosa* Headspace-Extrakt zur Verfügung gestellt, der hauptsächlich (85 %) aus einer unbekanntem Verbindung mit der Masse 178 und einem Basispeak bei m/z 66 besteht. Eine zweite Verbindung, bei der es sich vermutlich um ein Isomer handelt, ist mit 15 % in dem Headspace-Extrakt enthalten.

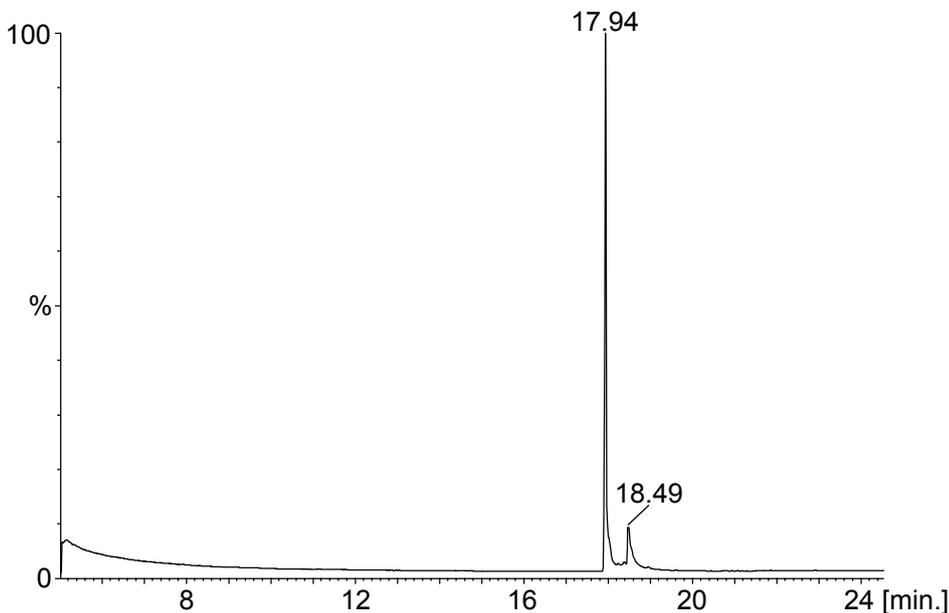


Abbildung 64: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines *Yucca filamentosa* Headspace-Extraktes (30 m VF-5-ms, 60-5-10-300)

Die oben genannte Hauptverbindung scheint eine wichtige Rolle in der Bestäuberanlockung zu spielen. In elektrophysiologischen Untersuchungen unter Benutzung von *T. cassandra* Antennen konnte eine starke Aktivität der Komponente ermittelt werden (G. SVENSSON & R. RAGUSO, zitiert in SVENSSON *et al.* 2005).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Struktur mit Hilfe von hochaufgelöster Massenspektrometrie sowie ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten aufgeklärt werden. Bei der Verbindung handelt es sich um (Z)-3-Allyliden-5-(2-methylprop-1-enyl)dihydro-3H-furan-2-on (**74**), ein bisher unbekanntes Homoterpenlacton. In der folgenden Abbildung (Abb. 65) sind die atomaren Zusammensetzungen im hochaufgelösten Massenspektrum von **74** aus *Yucca filamentosa* dargestellt.

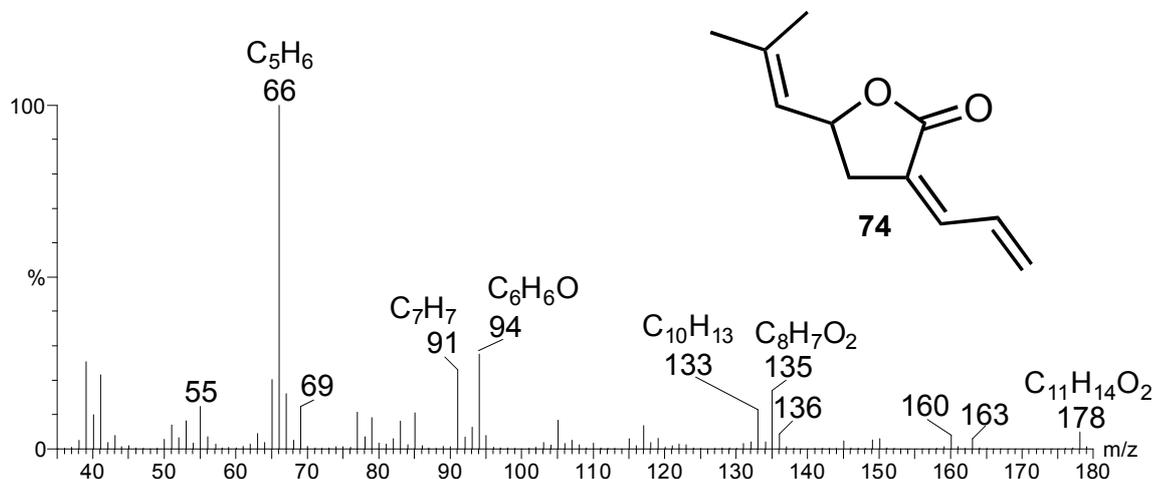


Abbildung 65: Hochaufgelöstes Massenspektrum von **74** aus *Yucca filamentosa* Headspace-Extrakten

Das hochaufgelöste Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 178 ($C_{11}H_{14}O_2$) und die elementare Zusammensetzung des Basispeaks bei m/z 66 (C_5H_6).

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde eine Headspaceprobe von *Yucca treculeana*, die **74** als Hauptkomponente enthält, NMR-spektroskopisch untersucht.

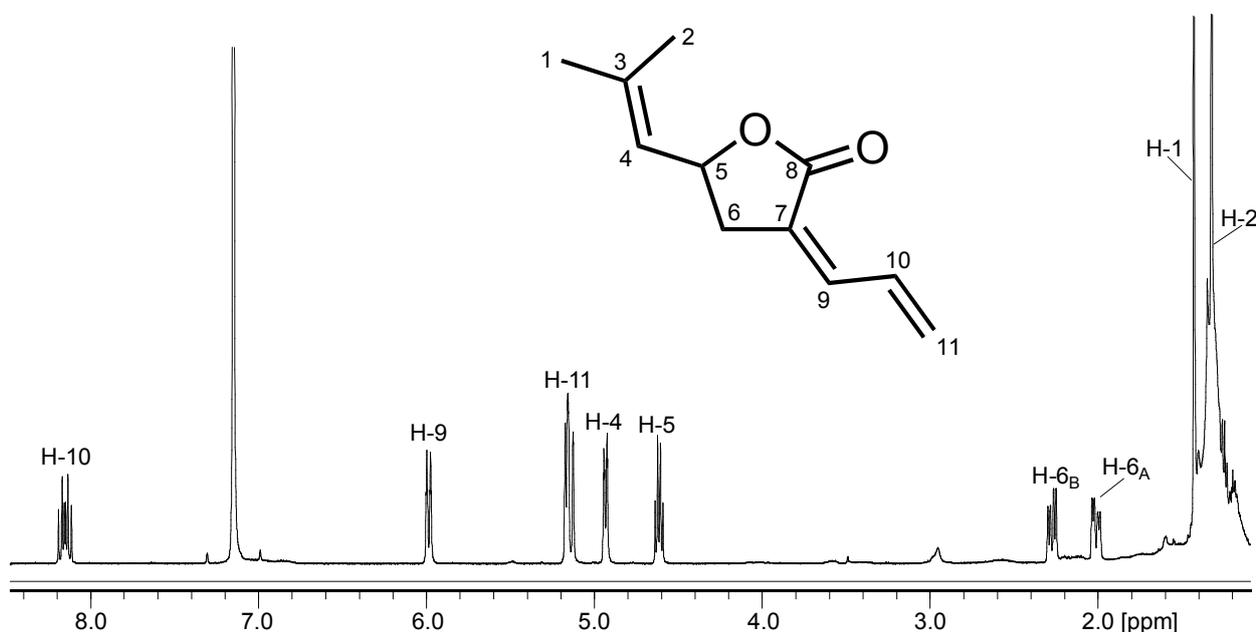


Abbildung 66: 1H -NMR-Spektrum (500 MHz, C_6D_6) des Headspace Extraktes von *Yucca treculeana*

Im 1H -NMR Spektrum (500 MHz, C_6D_6) tritt ein stark Tieffeld verschobenes Methin-Proton (H-10) auf, das zu einem Dublett eines Triplets aufgespalten ist (δ 8.17, $^3J = 17.3$ Hz, 10.6 Hz). Des Weiteren sind zwei zum Dublett aufgesplattene olefinische Protonen (δ 6.00, $^3J = 11.2$ Hz, H-9; δ 4.94, $^3J = 8.8$ Hz, H-4), eine endständige Methylengruppe (δ 5.18-5.11, m, H-11) sowie ein Methin-Proton

(δ 4.62, dd, $^3J = 7.2$ Hz, 15.8 Hz, H-5) in Nachbarschaft zu einem Sauerstoff beobachtbar. Die zwei Signale mit deutlichem Dacheffekt bei δ 2.27 (dd, $J = 7.0$ Hz, 16.5 Hz, H-6a) und δ 2.01 (dd, $J = 6.6$ Hz, 17.2 Hz, H-6b) deuten auf eine exo-Methylengruppe an einem Ring hin, während zwei Singulets bei δ 1.42 (H-1) und δ 1.32 (H-2) mit jeweils 3 Protonen charakteristisch für zwei geminale Methylgruppen an einer Doppelbindung sind. Im ^{13}C -Pendant Spektrum (101 MHz, C_6D_6) sind die Signale für die Kerne von zwei primären Kohlenstoffen bei δ 17.99 (C-2) und δ 25.43 (C-1), zwei sekundären Kohlenstoffen bei δ 36.29 (C-6) und 123.68 (C-11), vier tertiären Kohlenstoffatomen bei δ 73.48 (C-5), 124.50 (C-4), 132.42 (C-10) und 137.97 (C-9) sowie zwei quartären Kohlenstoffen bei δ 125.82 (C-7) und δ 138.38 (C-3) zu erkennen. Das schwach zum tiefen Feld verschobene Signal bei δ 73.48 weist auf einen tertiären Kohlenstoff in Nachbarschaft zu einem Sauerstoff hin, während die stark zu tiefem Feld verschobenen Signale bei δ 123.68, 124.50, 125.82, 132.42, 137.97 und 138.38 die Anwesenheit dreier Doppelbindungen anzeigen. Die Korrelation zwischen den ^1H - und ^{13}C -Signalen ergibt sich aus dem in Abb. 67 gezeigten HSQC-Spektrum.

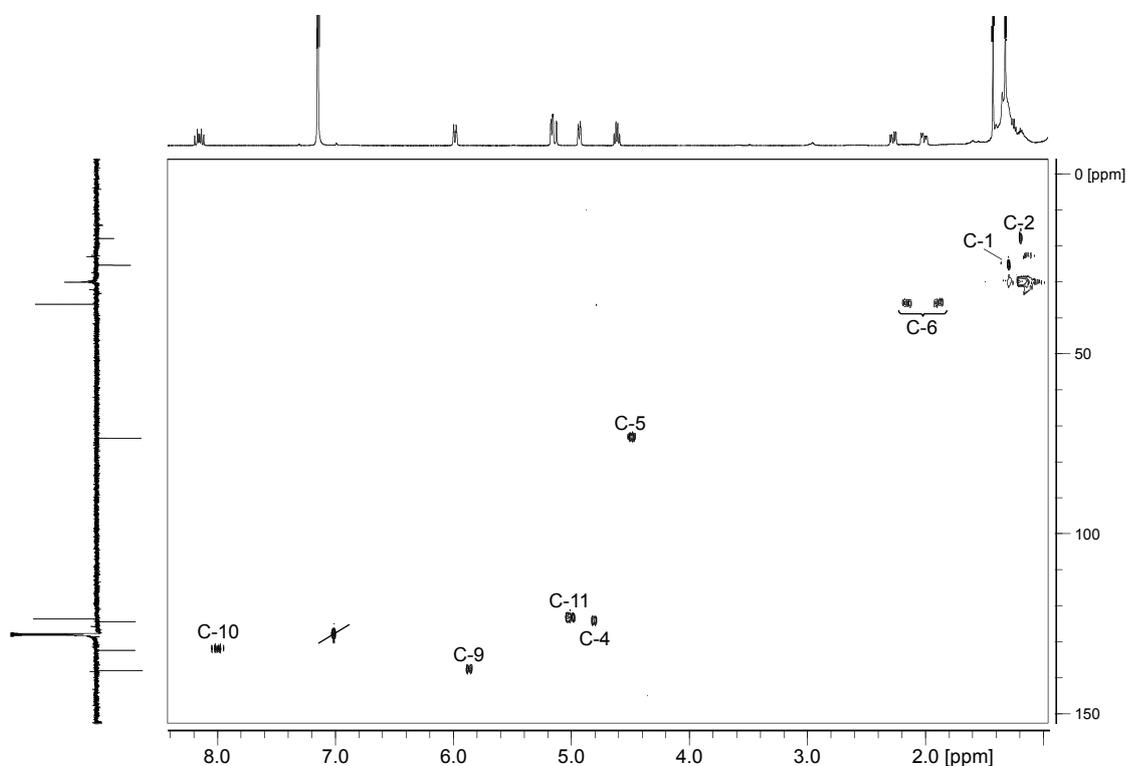


Abbildung 67: HSQC-Spektrum des Headspace Extrakts von *Yucca treculeana*

Informationen über die Verknüpfung der Gruppen ergeben sich aus dem H,H-COSY (Abb. 68) und dem HMBC-Spektrum (Abb. 69). Im HH-COSY koppeln die Protonen beider Methylgruppen (δ 1.42, H-1 und δ 1.32, H-2) mit der allylischen Methingruppe (δ 124.50, C-4), die mit dem quartären Kohlenstoffatom (δ 138.38, C-3) verknüpft ist. Die Kopplung zwischen den beiden Methinprotonen H-4 (δ 4.94) und H-5 (δ 4.62) zeigt, dass die 2-Methylpropenylgruppe mit C-5 (δ 73.48) verknüpft ist. Die beiden Protonen der Methylengruppe C-6 (δ 2.27, H-6a und δ 2.01, H-6b) koppeln miteinander, mit H-5 und mit der allylischen Methingruppe C-9 ($\delta_{\text{C}} 137.97$, $\delta_{\text{H}} 6.00$) die mit dem quartären Kohlenstoffatom C-7 (δ 125.82) verknüpft ist. Ferner ist eine Kopplung zwischen H-9 und den Protonen der endständigen Methylengruppe C-11 ($\delta_{\text{C}} 123.68$, $\delta_{\text{H}} 5.18$ -5.11) zu beobachten, die mit der Methingruppe C-10 ($\delta_{\text{C}} 132.42$, $\delta_{\text{H}} 8.17$) verknüpft ist.

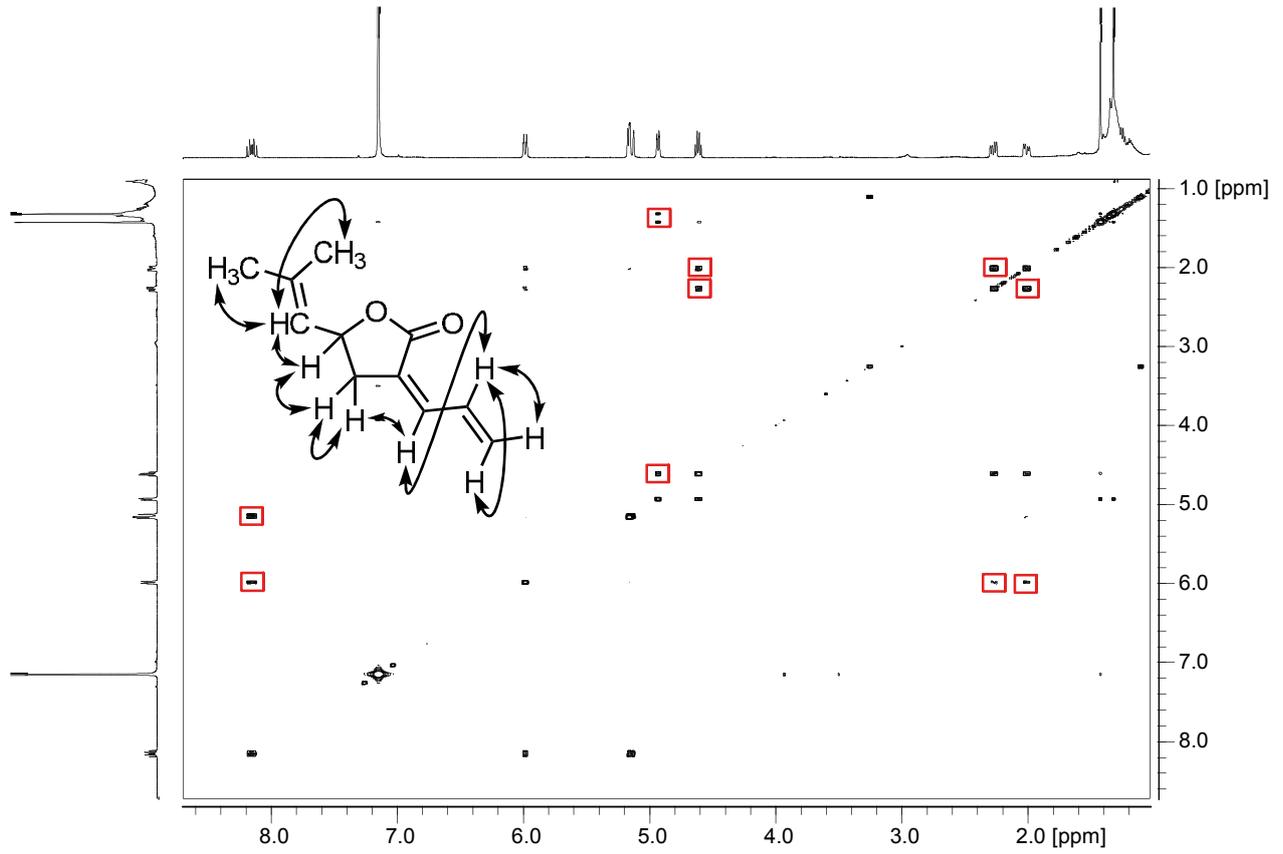


Abbildung 68: H,H-COSY Spektrum des Headspace Extrakts von *Yucca treculeana*.

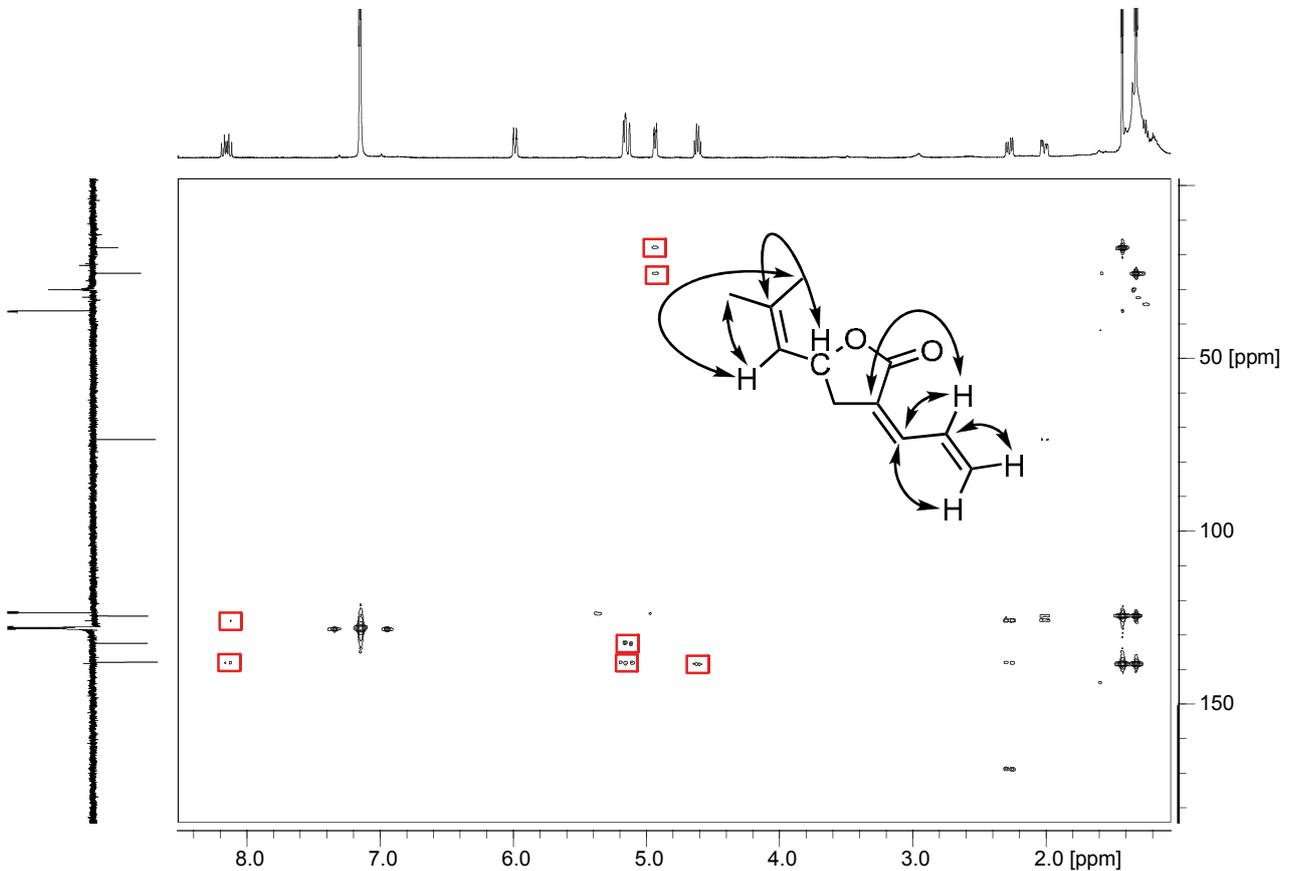


Abbildung 69: HMBC Spektrum des Headspace Extrakts von *Yucca treculeana*.

Vicinale Kopplungen zwischen H-11 und H-10 sowie zwischen H-10 und H-9 ergeben, dass es sich bei diesem zweiten Doppelbindungssystem um eine exozyklische Alkyldengruppe handelt, die mit dem quartären Kohlenstoffatom C-7 verknüpft ist. Die (Z)-Konfiguration der Allylidengruppe ergibt sich aus dem in Abb. 70 gezeigten NOESY-Spektrum aufgrund der Wechselwirkungen von H-9 mit H-6a und H-6b. Dieses ist auch im Einklang mit der ungewöhnlich starken Tieffeldverschiebung von H-10, das sich in der Nähe des Carbonylsauerstoffs befindet und somit eine geringe Abschirmung besitzt.

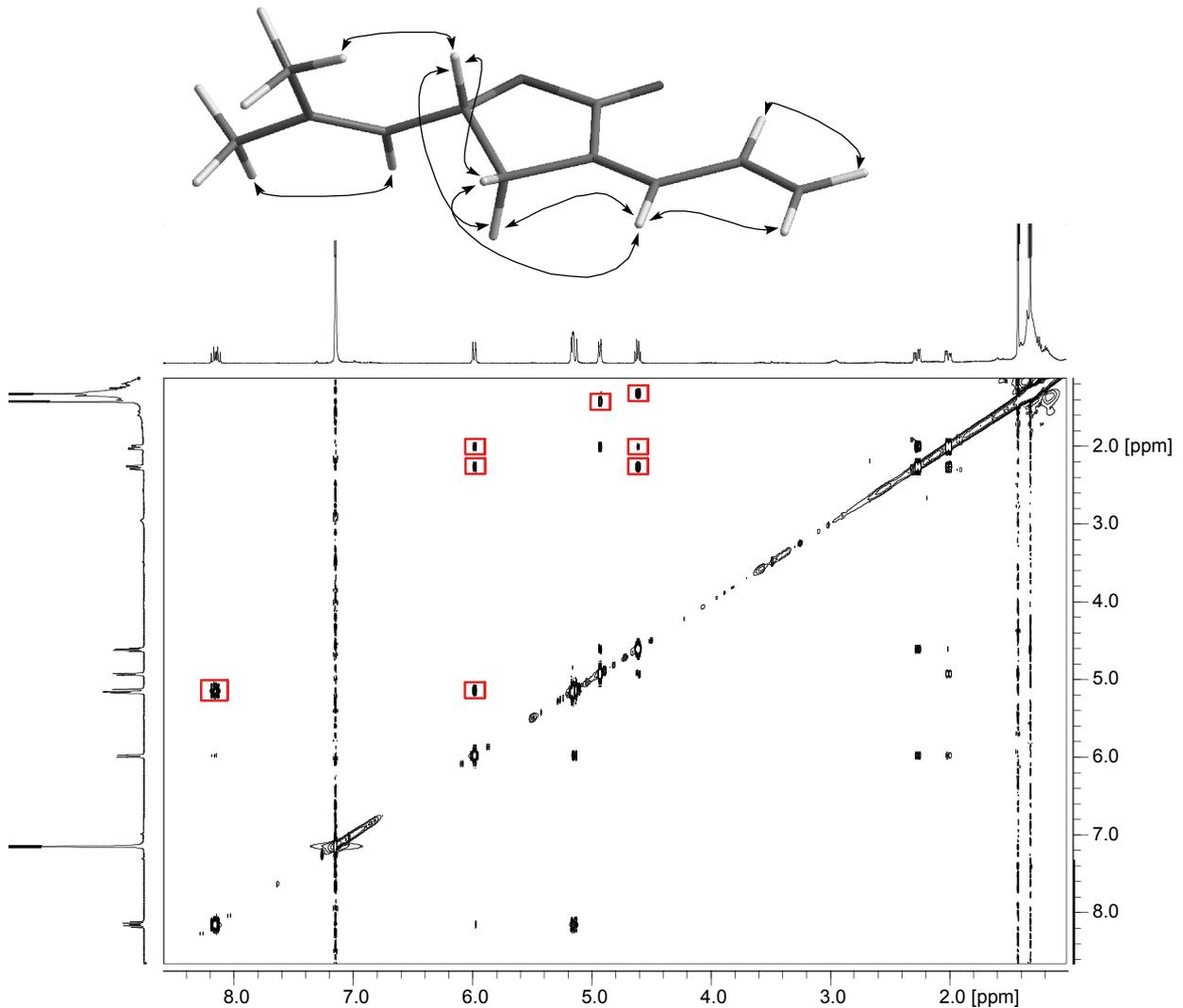
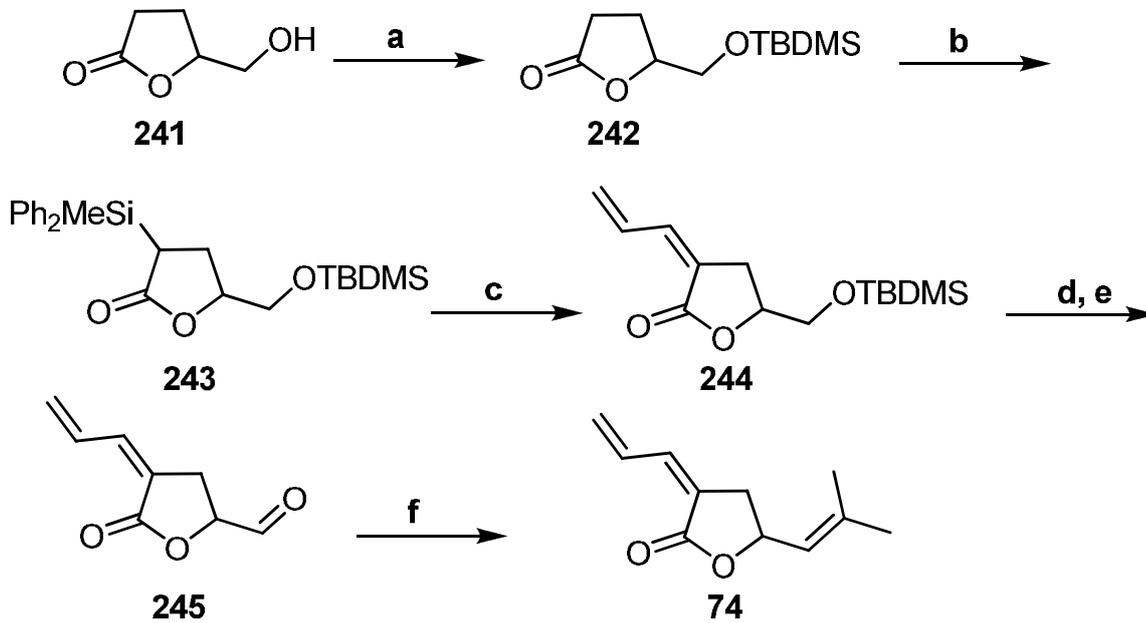


Abbildung 70: NOESY Spektrum des Headspace Extrakts von *Yucca treculeana*

Die geplante Synthese von (*Z*)-3-Allyliden-5-(2-methylprop-1-enyl)dihydro-3*H*-furan-2-on (**74**) geht von 5-(Hydroxymethyl)dihydro-3*H*-furan-2-on (**241**) aus, von dem beide Enantiomere kommerziell erhältlich sind.



a: TBDMS-Cl, Imidazol, DMF
b: LDA, Ph₂MeSiCl, THF
c: LDA, Acrolein, THF

d: 10 % HF in H₂O
e: PDC, CH₂Cl₂
f: Isopropyltriphenylphosphoniumbromid, PhLi, THF

Abbildung 71: Geplante Darstellung von (*Z*)-3-Allyliden-5-(2-methylprop-1-enyl)dihydro-3*H*-furan-2-on (**74**)

4 Insekt-Insekt Interaktionen

4.1 Stachellose Bienen (Hymenoptera: Apidae)

Die zur Ordnung der Hautflügler (Hymenoptera) zählenden hoch eusozialen Stachellosen Bienen (*Meliponinae*) sind zusammen mit den Hummeln (*Bombinae*), Prachtbienen (*Euglossinae*) und Honigbienen (*Apinae*) der Familie der Echten Bienen (*Apidae*) zugeordnet.

Stachellose Bienen sind die einzigen Bienen mit pantropischer Verbreitung. Ihre größte Diversität haben sie in den Neotropen wo sie zu den wichtigsten Bestäubern zahlreicher Pflanzen gehören.

Stachellose Bienen leben in mehrjährigen Kolonien mit einigen hundert bis zu hunderttausend Individuen sowie einer einzigen Königin (MICHENER 1974, WILLE 1983).

Bei den Stachellosen Bienen findet, ähnlich wie bei den Honigbienen, eine altersabhängige Arbeitsteilung statt. Während die Arbeiterinnen mit Aufgaben wie Nahrungsbeschaffung, Nestbau, Aufzucht der Brut oder Nestverteidigung beschäftigt sind, kümmert sich die Königin ausschließlich um die Produktion von weiblichen Nachkommen. Im Gegensatz zu den Honigbienen produzieren Stachellose Bienen kontinuierlich Jungköniginnen deren Zukunft von den jeweiligen Bedürfnissen innerhalb der Kolonie abhängig ist. So können Jungköniginnen die dominante Königin ablösen, eine neue Kolonie gründen oder von den Arbeiterinnen eingesperrt und/oder getötet werden (IMPERATRIZ-FONSECA & ZUCCHI 1995). Jungköniginnen werden bei fast allen Arten in speziellen Zellen produziert, die größer als die Arbeiterinnen- oder Drohnenzellen sind und von den Arbeiterinnen mit mehr Nahrung versehen werden. Im Unterschied zu den Honigbienen gibt es bei den Stachellosen Bienen kein Primerpheromon, das die Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen unterdrückt (SAKAGAMI *et al.* 1963). Die Abwesenheit dieses Pheromons hat zur Folge, dass bei den Stachellosen Bienen Arbeiterinnen Eier legen die entweder der Königin als Nähreier dienen oder sich zu Drohnen entwickeln (TÓTH *et al.* 2002, PAXTON *et al.* 2003).

Neue Kolonien werden durch Schwärmen gegründet: Nachdem Scout Bienen ein neues Habitat erkundet haben, wird aus dem alten Nest Nahrung und Baumaterial herangeschafft und mit dem Nestbau begonnen. Nach der Fertigstellung trifft eine Jungkönigin am neuen Nest ein und vollzieht mit den am Nesteingang wartenden Drohnen einen kurzen Hochzeitsflug. Nach dem Paarungsflug werden die Brutzellen bis zur Hälfte mit Nahrung für die Larve gefüllt und die Eier von der Königin platziert. Anschließend wird die Zelle von den Arbeiterinnen verschlossen. Im Gegensatz zu den Honigbienen werden die Larven also nur einmal mit Nahrung versorgt (VAN VEEN 2000).

Die hoch eusoziale Lebensweise der Stachellosen Bienen erfordert viele verschiedene Arten der Kommunikation. Besonders bemerkenswert sind die bei den Stachellosen Bienen realisierten Kommunikationssysteme zur Nahrungsbeschaffung. So sind Sammlerinnen in der Lage, ihren Nestkolleginnen die Anwesenheit und den Ort einer neuen, profitablen Futterquelle mitzuteilen und weitere Sammlerinnen zu rekrutieren. Diese Kommunikationssysteme befähigen die jeweiligen Kolonien, ihre Sammelaktivität in Abhängigkeit von Bedarf und Verfügbarkeit von Pollen und Nektar zu koordinieren. Für das Bestehen eines Bienenstaates ist ein effizientes System zur Rekrutierung zwingend erforderlich, da das Überleben aller Individuen gewährleistet sein muss (NIEH 2004a). Die Rekrutierungsmechanismen der einzelnen Arten reichen von der einfachen Alarmierung von Artgenossen innerhalb des Nestes durch den Blütenduft, der einer wiederkehrenden

Sammlerin anhaftet, bis zur präzisen Ortsangabe der Futterquelle mittels Duftpfadpheromonen (BIESMEIJER & DE VRIES 2001, JARAU *et al.* 2003, SCHMIDT *et al.* 2003, AGUILAR *et al.* 2005). Arten die diese Art der Rekrutierung nutzen, sind in der Lage, innerhalb einer rel. kurzen Zeit eine große Anzahl von Nestgenossinnen präzise zur Futterquelle zu dirigieren. Die Rekrutierung von Nestgenossinnen mittels Duftpfaden wurde für Stachellose Bienen erstmals von LINDAUER & KERR (1958) beschrieben. Aus der Beobachtung, dass eine Sammlerin auf dem Weg von der Futterquelle zum Nest mehrfache Zwischenlandungen an markanten Positionen macht und dort mit geöffneten Mandibeln an Blattflächen oder Steinen entlang streift, haben LINDAUER & KERR (1958) geschlossen, dass dieses Verhalten der Absetzung von Duftmarken dient. Ferner nahmen die Autoren an, dass Sekrete aus den Mandibeldrüsen für die Duftmarken von Bedeutung seien. Diese Annahme konnte von den Autoren jedoch nicht experimentell belegt werden.

In den folgenden Unterkapiteln wurden die Rekrutierungsmechanismen mittels Duftpfadpheromonen von vier Arten Stachelloser Bienen (*T. spinipes*, *T. corvina*, *S. pectoralis* und *S. mexicana*) aus zwei verschiedenen Gattungen (*Trigona* und *Scaptotrigona*) untersucht. Das letzte Unterkapitel dieses Abschnitts befasst sich mit der Identifizierung chemischer Signalstoffe bei der sozialen Organisation in Nestern von *Melipona beecheii*.

4.1.1 *Trigona spinipes*



Abbildung 72: *T. spinipes* Arbeiterin

Trigona spinipes (Hymenoptera: Apidae) ist eine äußerst aggressive Art, die in den Savannen Zentral-Brasiliens und den tropischen Wäldern Südamerikas beheimatet ist. *T. spinipes* Sammlerinnen benutzen Duftpfade zur Kennzeichnung von Futterquellen. Neu rekrutierte Sammlerinnen sind dadurch in der Lage, die neue Futterquelle zu nutzen. Im Unterschied zu den von LINDAUER & KERR (1958) beschriebenen klassischen Duftpfaden, die vom Nest bis zur Futterquelle reichen, benötigen *T. spinipes* Sammlerinnen nur einen kurzen Duftpfad. Abgesetzte Duftmarken weisen einen Konzentrationsgradienten auf, mit dessen Hilfe neurekruitierte Sammlerinnen den korrekten Endpunkt (Futterquelle) der Duftspur erkennen können (NIEH *et al.* 2004).

Bemerkenswerterweise können Sammlerinnen nicht nur die arteigenen, sondern auch artfremde Duftspuren wahrnehmen und diese Information nutzen. Entdeckten Sammlerinnen von *T. spinipes* die Duftspur der Konkurrenz, so bevorzugen sie diese gegenüber ihren eigenen Duftpfaden. Die entsprechende Futterquelle wird von den aggressiven Bienen besetzt und die fremden Sammlerinnen äußerst gewaltsam vertrieben (NIEH *et al.* 2004b).

In diesem Teilprojekt werden verschiedene Fragestellungen bezüglich der Duftspurpheromone bearbeitet. Zunächst sollte die Frage beantwortet werden, ob *T. spinipes* Sammlerinnen, wie bisher angenommen, Kopfdrüsensekrete zur Markierung ihrer Duftspuren benutzen oder nicht. Für den Fall, dass *T. spinipes* den Inhalt solcher Drüsen benutzt galt es herauszufinden in welcher Drüse dieses Pheromon produziert wird. Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Quelle des Pheromons die Mandibeldrüse sei. Allerdings konnte von JARAU *et al.* (2004) gezeigt werden, dass das Duftspurpheromon der nah verwandten Stachellosen Biene *Trigona recursa* aus den Labialdrüsen stammt. Ein sich anschließender Biotest mit der Hauptkomponente des Labialdrüsenextraktes, Hexyl decanoat (**80**) konnte eine signifikante biologische Aktivität dieser Substanz aufzeigen. So ließen sich rekrutierte Sammlerinnen entlang eines künstlichen Duftpfads, der von dem natürlichen abzweigt ablenken, wenn dieser aus Labialdrüsensekret oder der Hauptkomponente der Labialdrüse, Hexyl decanoat (**80**) besteht. Im Gegensatz dazu konnte keine Präferenz des künstlichen Duftpfads beobachtet werden, wenn dieser aus Mandibeldrüsensekret oder aus *n*-Pentan bestand (JARAU *et al.* 2006).

In Zusammenarbeit mit DIRK LOUIS SCHORKOPF (AG BARTH Universität Wien) wurden zunächst Labialdrüsenextrakte auf ihre flüchtigen Inhaltsstoffe hin untersucht. Es wurden *n*-Pentanextrakte von 5 Labialdrüsen (5 Bienenäquivalente) von drei verschiedenen Kolonien (S1-S3) mittels GC/MS vermessen. Abb. 73 zeigt einen Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) eines Labialdrüsenextraktes von Individuen aus Kolonie S2. Auf die Abbildung der anderen Chromatogramme wurde verzichtet, da sie im Wesentlichen die gleichen Inhaltsstoffe enthalten.

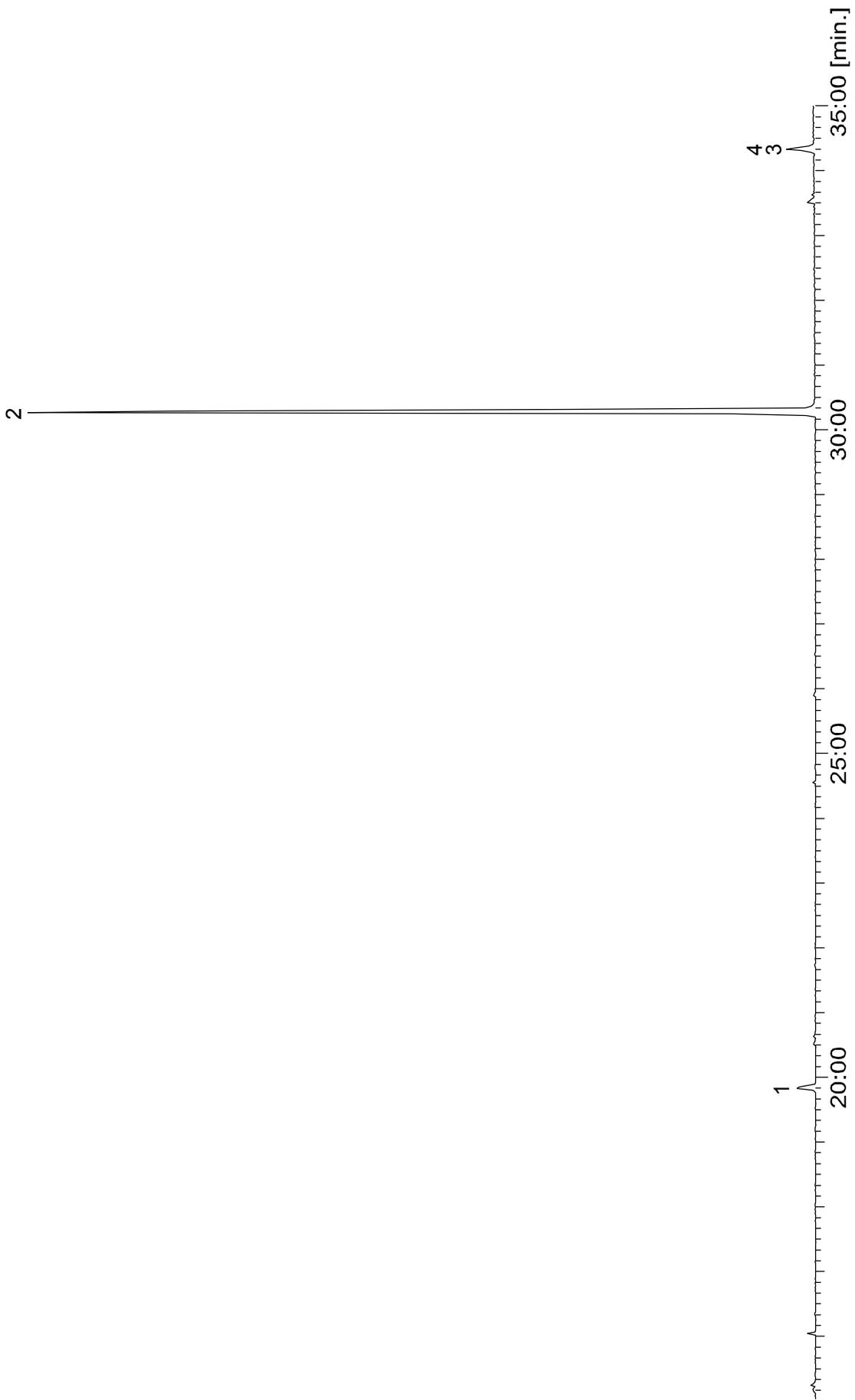


Abbildung 73: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Labialdrüsenextraktes von *T. spinipes* Sammlerinnen aus Kolonie S2 (50 m FFAP; 60-3-5-280-4)

Tabelle 25: Identifizierte Verbindungen aus einem Labialdrüsenextrakt von *T. spinipes* Arbeiterinnen aus Kolonie S2. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 73.

1	1-Octanol	3	Decyl octanoat
2	Octyl octanoat	4	Octyl decanoat

In den Labialdrüsenextrakten der 3 verschiedenen Kolonien konnten jeweils drei Carbonsäureester, Octyl octanoat (**81**), Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**) sowie 1-Octanol (**84**) identifiziert werden. Die Hauptkomponente **81** dominiert in allen untersuchten Extrakten mit einem Anteil von ca. 75 %. Bezüglich der quantitativen Zusammensetzung der 3 verschiedenen Kolonien konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Obleich die Carbonsäureester Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**) unter den angegebenen chromatographischen Bedingungen nicht getrennt werden, lassen sich beide Verbindungen aufgrund charakteristischer Fragmentationen eindeutig identifizieren (Abb. 74).

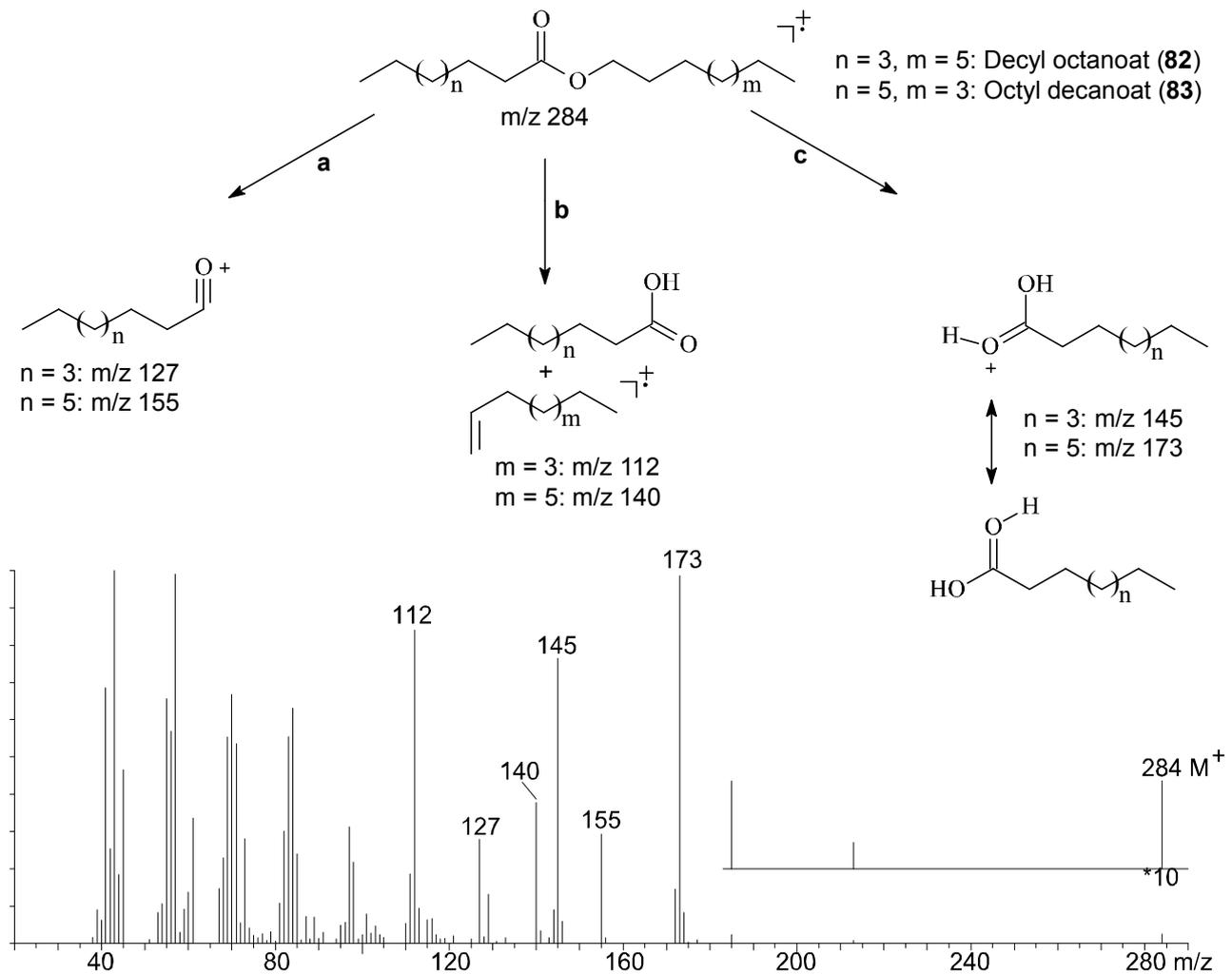


Abbildung 74: Mischspektrum von Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**). [a: α -Spaltung, b: McLafferty-Umlagerung, c: zweifache McLafferty-Umlagerung]

Octyl octanoat (**81**), Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**) konnten bereits von FRANCKE *et al.* (2000) in den Kopfextrakten mehrerer Arten Stachelloser Bienen unterschiedlicher Gattungen (*Trigona*, *Geotrigona* und *Tetragona*) identifiziert werden. JOHNSON *et al.* (1985) berichten, das **81** bei *T. sylvestriana* Alarmverhalten induziert. Diese Interpretation erscheint allerdings fragwürdig,

da bei Biotests keine signifikante Anzahl an Bienen dieses Alarmverhalten gezeigt hat (JOHNSON *et al.* 1985).

Für den nachfolgend beschriebenen, von den Kooperationspartnern durchgeführten, Verhaltens-test wurden Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**) durch Alkohololyse der entsprechenden Säurechloride nach gängiger Laborpraxis dargestellt. 1-Octanol (**84**) sowie Octyl octanoat (**81**) wurden kommerziell erworben (SIGMA-ALDRICH).

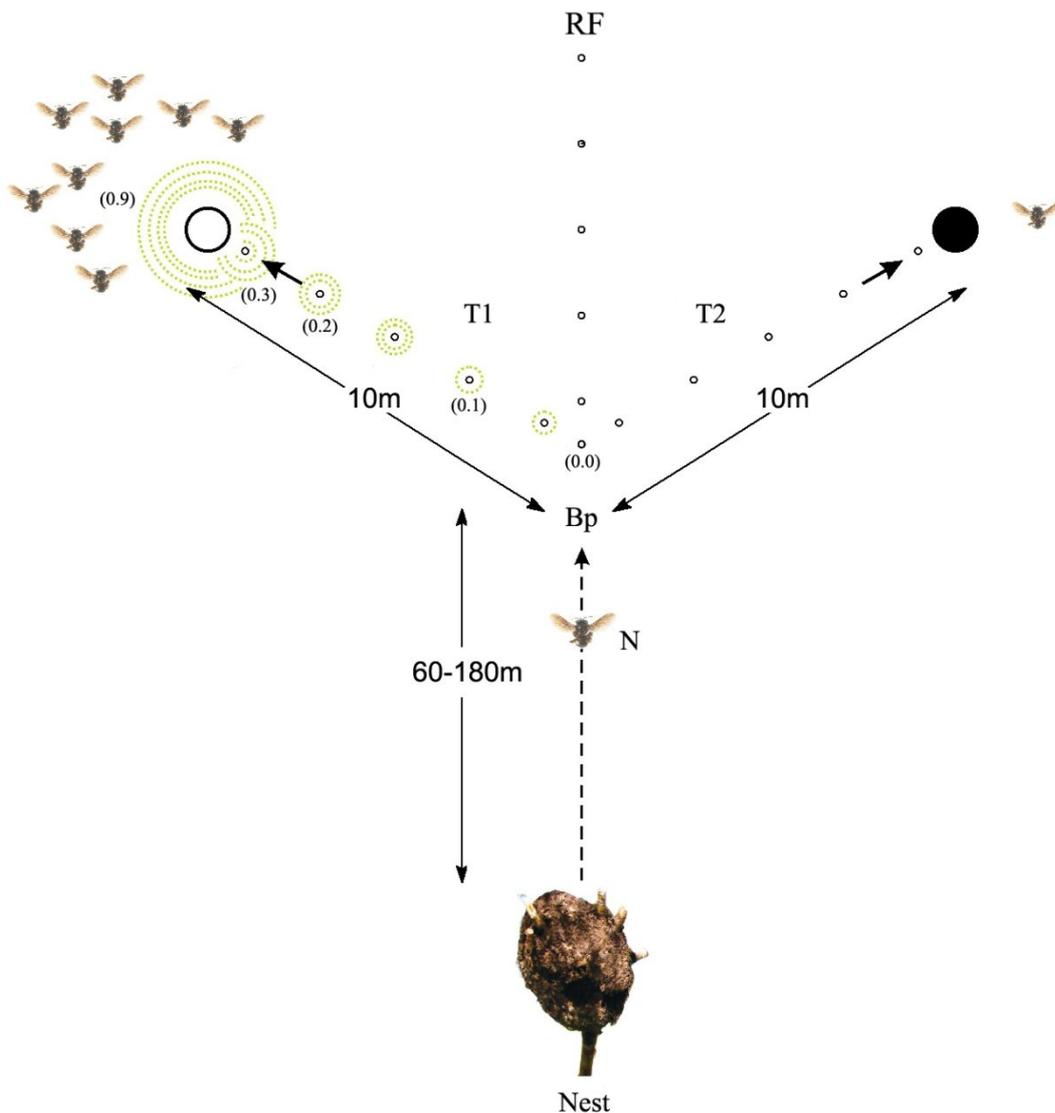


Abbildung 75: Schematische Darstellung des Biotests: Zwei künstliche Duftpfade (T1, T2), die von dem natürlichen Duftpfad am Verzweigungspunkt (Bp) beginnen. In dieser Abbildung besteht der Duftpfad T1 aus Duftmarken (Labialdrüsenextrakt oder Octyl octanoat (**81**) in *n*-Pentan) die einen ansteigenden Konzentrationsgradienten (0.0, 0.1, 0.2, 0.3 und 0.9 Bienenäquivalente) in Richtung der künstlichen Futterquelle (nichtausgefüllter Kreis) aufweisen. Der Duftpfad T2 (Kontrolle) besteht aus der gleichen Menge Lösungsmittel (*n*-Pentan) und endet bei einer weiteren natürlichen Futterquelle (ausgefüllter Kreis). 15 markierte Bienen durften die Referenz Futterquelle (RF) ausbeuten, um die Rekrutierung neuer Sammlerinnen (N) zu gewährleisten

Die künstlichen Duftpfade (T1 und T2, jeweils 10 m lang, Abb. 75), die vom natürlich gelegten Duftpfad der Bienen abzweigten, wurden in 60-180 m Entfernung zum Nest angelegt. Ab diesem Verzweigungspunkt (Bp) wurde den Bienen Duftmarken, bestehend aus Labialdrüsensekret oder einer Lösung von Octyl octanoat (**81**) in *n*-Pentan, präsentiert. Die Konzentration der künstlichen Duftmarken wurde mit zunehmender Entfernung vom Abzweigungspunkt erhöht. Zur Kontrolle

wurde den Bienen ein Duftpfad aus reinem Lösungsmittel (*n*-Pentan) angeboten. An beiden Enden der angelegten Duftpfade wurde den Bienen eine künstliche Futterquelle (nichtausgefüllter Kreis, schwarzer Kreis) in Form einer Zuckerlösung (50 % w/w) angeboten. Neuankömmlinge (N) die bei den künstlichen Futterquellen landeten, wurden gefangen, gezählt und markiert. Fünfzehn markierte Sammlerinnen durften die Referenz Futterquelle (RF) ausbeuten, um die Neurekrutierung der Sammlerinnen zu gewährleisten. Weitere Bienen, die auf der Referenz Futterquelle landeten wurden entfernt.

Die Ergebnisse des Biotests zeigen deutlich, dass neurekrutierte Sammlerinnen einem künstlich angelegten Duftpfad aus Labialdrüsensekret ($90.3 \% \pm 2.3$, $n = 913$) oder einer Lösung von Octyl octanoat (**81**) in *n*-Pentan ($89.5 \% \pm 2.7$, $n = 1164$) folgen. Hingegen wird eine Duftspur, bestehend aus der gleichen Menge an Lösungsmittel (*n*-Pentan) von den Sammlerinnen nicht beachtet (ANOVA, Octyl octanoat Duftspur verglichen mit Lösungsmittel Duftpfad: $F_{1,10}$, $p < 0.001$; ANOVA, Labialdrüsenextrakt verglichen mit Lösungsmittel Duftpfad: $F_{1,12}$, $p < 0.001$).

Bei den neurekrutierten Sammlerinnen konnte keine signifikante Präferenz für einen Duftpfad, bestehend aus Labialdrüsensekret oder aus einer Lösung von Octyl octanoat (**81**) in *n*-Pentan festgestellt werden (ANOVA: $F_{1,10}$, $p > 0.81$, $n = 300$). Octyl octanoat (**81**) und Labialdrüsensekret sind daher gleichermaßen biologisch aktiv. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass es sich bei **81** um das Duftpfadpheromon von *T. spinipes* handelt.

Im Anschluss daran wurden Mandibeldrüsenextrakte (10 Bienenäquivalente) von drei verschiedenen Kolonien (S1-S3) untersucht. Hierbei galt es herauszufinden, ob sich das als Duftpfadpheromon identifizierte Octyl octanoat (**81**) auch in den Mandibeldrüsen nachweisen lässt.

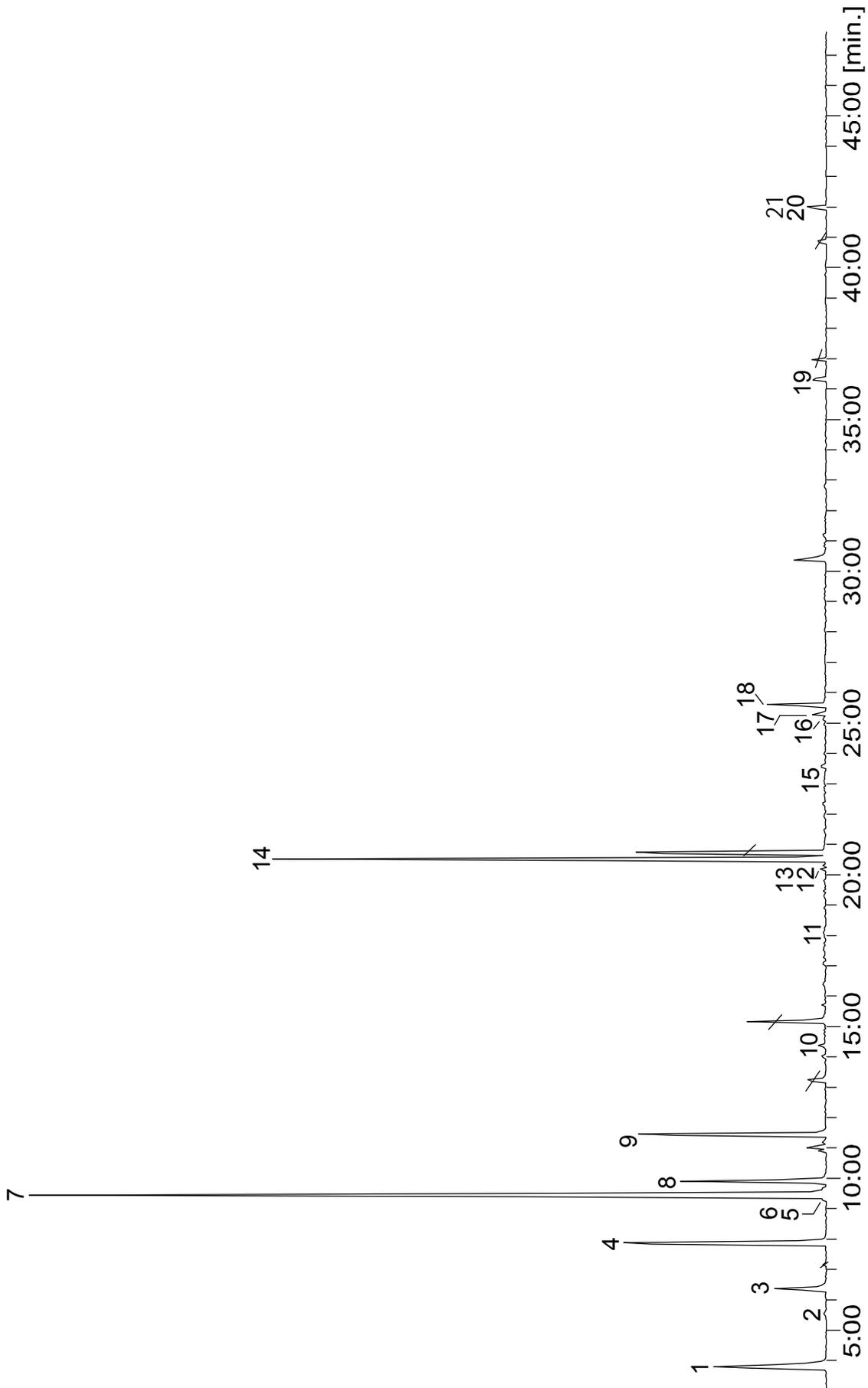


Abbildung 76: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Mandibeldrüsenextraktes von *T. spinipes* Sammlerinnen aus Kolonie S2 (30 m BPX5; 60-3-5-280-4)

Tabelle 26: Identifizierte Verbindungen eines *T. spinipes* Arbeiterinnen Mandibeldrüsenextraktes aus Kolonie S2. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 76

1	Heptan-2-ol	12	<i>n</i> -Pentadecan
2	Benzaldehyd	13	Tridecan-2-on
3	Octan-2-ol	14	Tridecan-2-ol
4	Phenylacetaldehyd	15	<i>n</i> -Hexadecan
5	Methyl benzoat	16	Pentadecan-2-on
6	Nonan-2-ol	17	Pentadecan-2-ol
7	Nonanal	18	(2 <i>E</i> ,6 <i>E</i>)-Farnesol
8	2-Phenylethanol	19	(7 <i>Z</i>)-Tricosen
9	1-Nonanol	20	(9 <i>Z</i>)-Pentacosen
10	Geranial	21	(7 <i>Z</i>)-Pentacosen
11	<i>n</i> -Tetradecan		

In den Mandibeldrüsenextrakten der 3 verschiedenen Kolonien konnten 5 sekundäre Alkohole, 3 primäre Alkohole, 4 Aldehyde, 6 Kohlenwasserstoffe, 2 Methylketone sowie Methyl benzoat identifiziert werden. Das in den Labialdrüsen enthaltene Duftpfadpheromon Octyl octanoat (**81**) konnte in keinem der Mandibeldrüsenextrakte nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis unterstreicht nochmals die Tatsache, dass die Quelle des Duftpfadpheromons von *T. spinipes* die Labialdrüsen sind.

Mandibeldrüseninhaltsstoffe könnten die Funktion eines Repellents haben, beziehungsweise eine Rolle im Nestverteidigungsverhalten spielen. Diese Annahme stammt aus der Beobachtung, dass eine mit Mandibeldrüsensekret versehene Futterquelle eine abstoßende Wirkung auf Sammlerinnen von *T. spinipes* hat (SCHORKOPF *et al.* 2009).

4.1.2 *Trigona corvina*



Abbildung 77: *T. corvina* Arbeiterinnen bei der Nestreparatur

Trigona corvina (Hymenoptera: Apidae) ist eine in Mexiko und Zentralamerika weit verbreitete Art, die insbesondere bei den Farmern als Schädling an Citrusbäumen bekannt ist.

Mit einer durchschnittlichen Größe von 5.5-6 mm gehört *T. corvina* zu den mittelgroßen Arten. Die Individuen sind mit Ausnahme der Mandibeln vollständig schwarz gefärbt (JARAU & BARTH 2008).

Zur Rekrutierung werden bei *T. corvina* ebenfalls Duftpfade genutzt. Sammlerinnen treten in engen Gruppen auf und verteidigen ihren Futterplatz äußerst aggressiv gegenüber anderen Arten und Artgenossen (BOOGERT *et al.* 2006).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit JOCHEN DAMBACHER (AG AYASSE Universität Ulm) Labialdrüsenextrakte von *T. corvina* Arbeiterinnen untersucht, die von zwei unterschiedlichen Nestern stammten. In dieser Arbeit wurde lediglich der Labialdrüsenextrakt aus Nest B untersucht. Die Quantifizierung sowie die Zuordnung der Substanzen aus Nest A wurden von den Kooperationspartnern durchgeführt. Die untersuchten Labialdrüsenextrakte stammten von *T. corvina* Arbeiterinnen, die auf dem Campusgelände Benjamín Núñez, Universidad Nacional in Lagunilla Barreal de

Heridia, Costa Rica gefangen wurden. In diesem Teilprojekt sollte untersucht werden, ob *T. corvina* Arbeiterinnen ebenfalls Labialdrüsensekrete zur Markierung von Duftpfaden benutzt und ob eine Nestspezifität im Wegfolgeverhalten besteht.

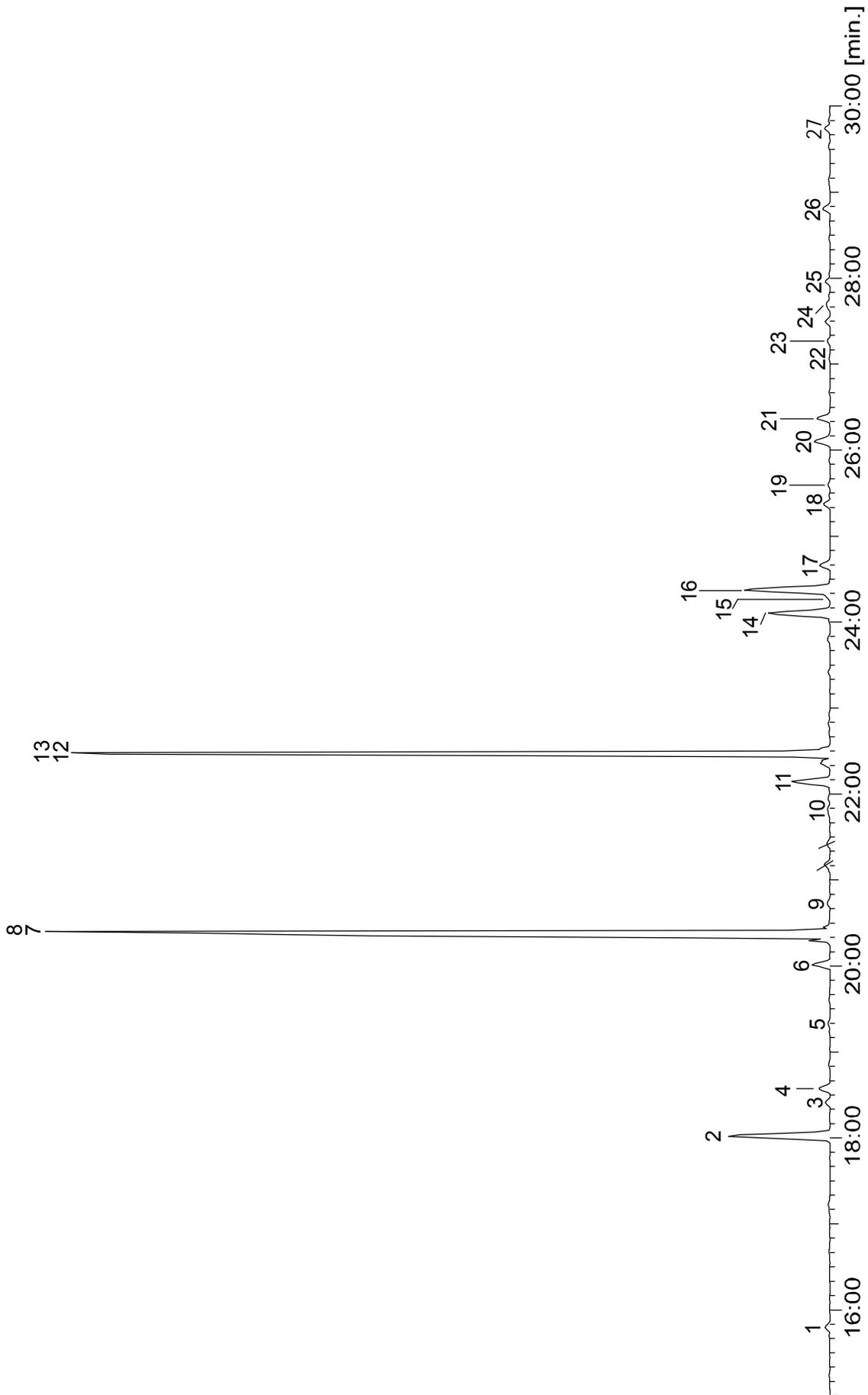


Abbildung 78: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Labialdrüsenextraktes von *T. corvina* Arbeiterinnen aus Nest B (30 m VF-5ms, 60-5-10-300)

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Tabelle 27: Identifizierte Verbindungen eines Labialdrüsenextraktes von *T. corvina* Arbeiterinnen aus Nest B. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 78. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Tetradecan	15	Ethyl (9Z)-octadecenoat
2	Octyl hexanoat	16	Decyl decanoat
3	<i>n</i> -Hexadecan	17	(2E,6E)-Farnesyl hexanoat
4	Isopropyl dodecanoat	18	Tricosen *
5	<i>n</i> -Heptadecan	19	<i>n</i> -Tricosan
6	Geranyl hexanoat	20	unbekannt; Terpenester
7	Octyl octanoat	21	(2E,6E)-Farnesyl octanoat
8	Decyl hexanoat	22	Pentacosen *
9	<i>n</i> -Octadecan	23	<i>n</i> -Pentacosan
10	unbekannt; Terpenester	24	(2E,6E)-Farnesyl decanoat
11	Geranyl octanoat	25	<i>n</i> -Hexacosan
12	Octyl decanoat	26	<i>n</i> -Heptacosan
13	Decyl octanoat	27	Squalen
14	Geranyl decanoat		

Tabelle 28: Identifizierte Inhaltsstoffe aus Labialdrüsen von *T. corvina* Arbeiterinnen. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	Nest A	Nest B
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Tetradecan	X	X
<i>n</i> -Pentadecan	X	X
<i>n</i> -Hexadecan	X	X
<i>n</i> -Heptadecan	X	X
<i>n</i> -Octadecan	X	X
<i>n</i> -Eicosan	X	X
<i>n</i> -Heneicosan	X	X
<i>n</i> -Docosan	X	X
<i>n</i> -Tricosan	X	X
<i>n</i> -Tetracosan	X	X
<i>n</i> -Pentacosan	X	X
<i>n</i> -Hexacosan	X	X
<i>n</i> -Heptacosan	X	X
Alkene		
Tricosen *	X	X
Pentacosen *	X	X
Carbonylverbindungen		
Carbonsäureester		
Octyl hexanoat EAD	XX	XXX
Hexyl octanoat	XX	XXX
Isopropyl dodecanoat	X	X
Geranyl hexanoat EAD	XX	XX
Octyl octanoat EAD	XXXX	XXXX
Decyl hexanoat EAD	XXX	XXXX
Geranyl octanoat EAD	XXX	XX
Octyl decanoat EAD	XXXX	XXXX
Decyl octanoat EAD	XXX	XXXX
Geranyl decanoat EAD	X	XX
Ethyl (9Z)-octadecenoat	X	X

Substanz	Nest A	Nest B
Decyl decanoat EAD	X	XXX
(2 <i>E</i> ,6 <i>E</i>)-Farnesyl hexanoat EAD	X	X
(2 <i>E</i> ,6 <i>E</i>)-Farnesyl octanoat	X	X
(2 <i>E</i> ,6 <i>E</i>)-Farnesyl decanoat	X	X
Isoprenoide		
Squalen	X	X

In den Labialdrüsenextrakten von Arbeiterinnen beider Nester konnten insgesamt 31 Verbindungen identifiziert werden. In beiden Extrakten konnten 13 *n*-Alkane, zwei Alkene, 15 Carbonsäureester sowie Squalen identifiziert werden. Eine Bestimmung der Doppelbindungsposition bei den beiden Alkenen konnte aufgrund der geringen Probenmenge nicht durchgeführt werden.

In GC/EAD Experimenten mit Antennen von *T. corvina* Arbeiterinnen konnten 11 EAD aktive Signale registriert werden, von denen 9 den entsprechenden Substanzen zugeordnet werden konnten (Abb. 79).

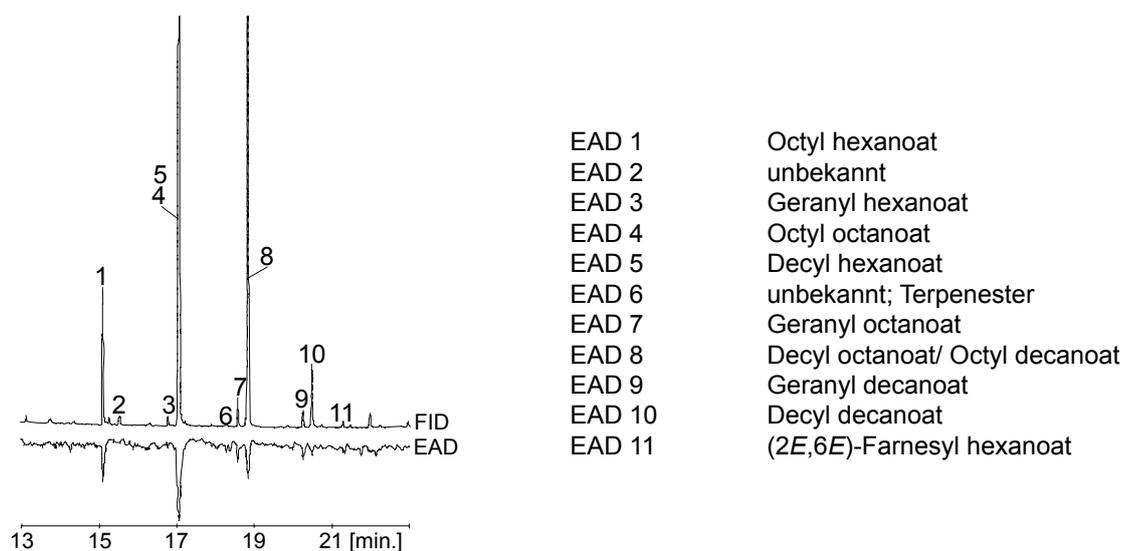


Abbildung 79: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) eines Labialdrüsenextraktes von *T. corvina* Arbeiterinnen und eines Elektroantennogramms (EAD) unter Verwendung einer Arbeiterinnenantenne von *T. corvina*.

Für den anschließenden Biotest wurden die EAD aktiven Verbindungen Octyl hexanoat (**85**), Geranyl octanoat (**86**), Decyl hexanoat (**87**), Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**), nach gängiger Laborpraxis hergestellt und den Kooperationspartnern für Verhaltenstests zur Verfügung gestellt. Octyl octanoat (**81**) wurde kommerziell erworben (SIGMA-ALDRICH).

Der Verhaltenstest wurde von den Kooperationspartnern analog zu dem bereits in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Duftpfadexperiment von *T. spinipes* Sammlerinnen durchgeführt. Getestet wurde das Duftpfadfolgeverhalten von *T. corvina* Sammlerinnen auf: (i) Mandibeldrüsenextrakt; (ii) nest-eigenen Labialdrüsenextrakt; (iii) nestfremden Labialdrüsenextrakt; (iv) eine synthetische Mischung (Octyl hexanoat (**85**), Octyl octanoat (**81**), Neryl octanoat (**88**), Geranyl octanoat (**86**), Decyl octanoat (**82**) und Octyl decanoat (**83**)).

Neurekrutierte Sammlerinnen bevorzugten den nesteigenen Labialdrüsenextrakt gegenüber nestfremdem Labialdrüsenextrakt sowie Mandibeldrüsenextrakt. Die Verteilung der Neuankömmlinge

wies bei den getesteten Naturextrakten keinen signifikanten Unterschied zwischen Nest A und Nest B auf (MANN-WHITNEY Rank Sum Test, n = Anzahl der Individuen, N = Anzahl der Experimente, nesteigener Labialdrüsenextrakt $P = 0.945$, $n = 1338$, $N = 13$; nestfremder Labialdrüsenextrakt $P = 0.247$, $n = 652$, $N = 12$; Mandibeldrüsenextrakt $P = 0.857$, $n = 314$, $N = 7$). Im Gegensatz dazu konnte bei der synthetischen Mischung ein signifikanter Unterschied festgestellt werden (MANN-WHITNEY Rank Sum Test: $P = 0.003$, $n = 756$, $N = 11$, Abb. 80).

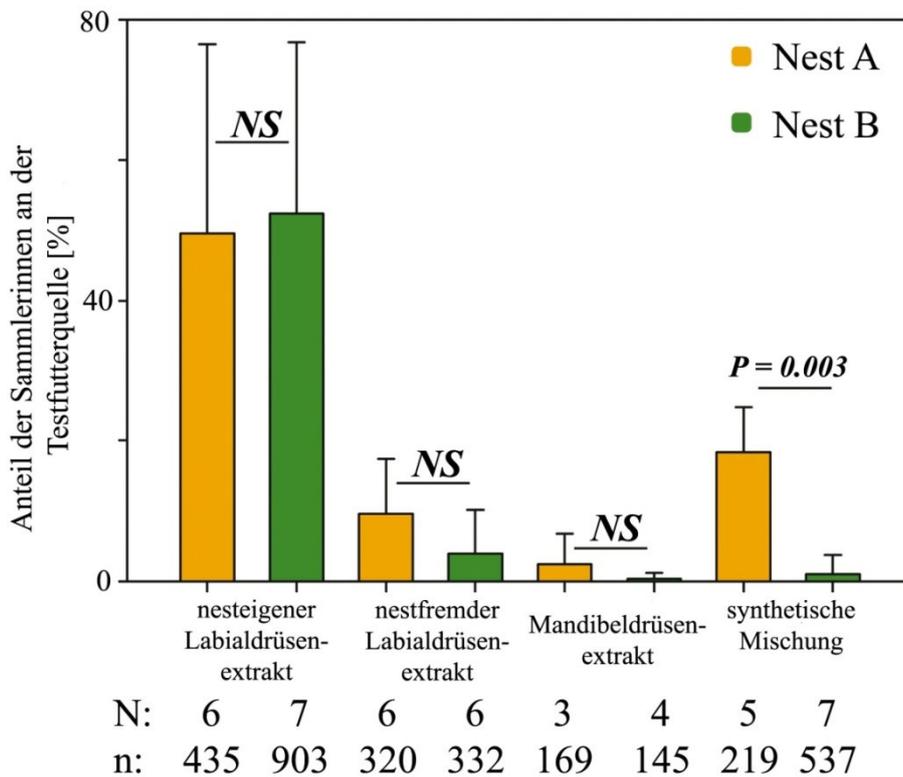


Abbildung 80: Vergleich der Anteile, der durch einen künstlichen Duftpfad abgelenkten Neuankömmlinge (Sammlerinnen) an der Testfutterquelle von Nest A und Nest B (MANN-WHITNEY Rank Sum Test, Mittelwert \pm SD, *NS* nicht signifikant, *P* Wert für den signifikanten Unterschied zwischen den Gruppen, *N* Anzahl der Experimente, *n* = Anzahl der Individuen). Die Attraktivität der dargebotenen künstlichen Duftpfade wird nach dem Anteil der Neuankömmlinge an der Testfutterquelle bemessen (100 % = Neuankömmlinge an der Testfutterquelle + Neuankömmlinge an der Trainingsfutterquelle)

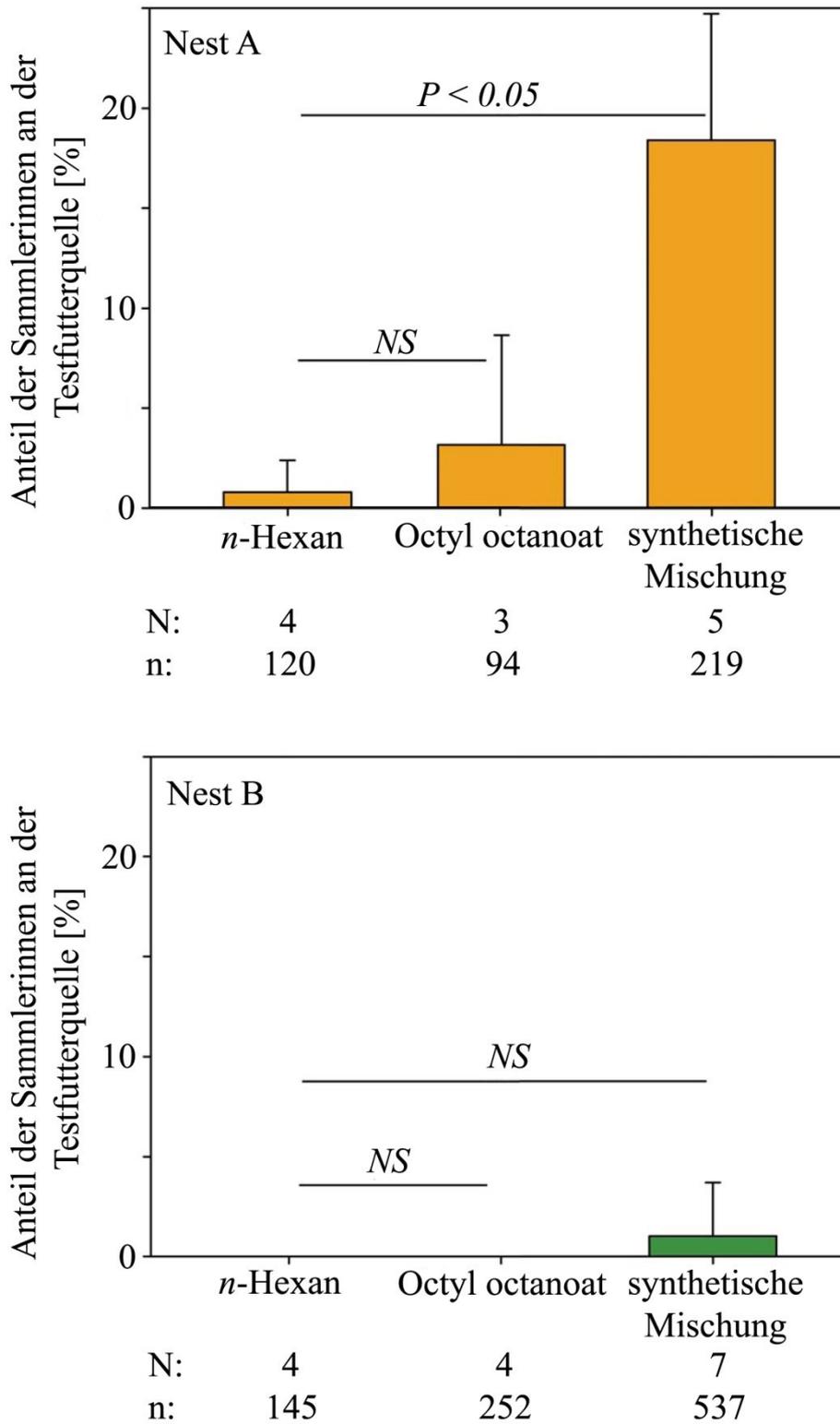


Abbildung 81: Die Attraktivität von getesteten synthetischen Substanzen auf Sammlerinnen von Nest A und Nest B (KUSKAL-WALLIS One Way on Ranks, DUNN'S method, Mittelwert \pm SD, NS nicht signifikant, P Wert für den signifikanten Unterschied zwischen den Gruppen, N Anzahl der Experimente, n = Anzahl der Individuen). Die Attraktivität der dargebotenen künstlichen Duftpfade wird nach dem Anteil der Neuankömmlinge an der Testfutterquelle bemessen (100 % = Neuankömmlinge an der Testfutterquelle + Neuankömmlinge an der Trainingsfutterquelle).

Die Attraktivität der synthetischen Mischung wies bei den Neuankömmlingen der beiden Nester deutliche Unterschiede auf. So konnten 18.4 ± 6.3 % der Neuankömmlinge von Nest A mithilfe des künstlichen Duftpfads abgelenkt werden, wohingegen nur 1.0 ± 2.7 % der Neuankömmlinge von

Nest B an der Testfutterquelle registriert werden konnten. In Kontrolleexperimenten mit *n*-Hexan und Octyl octanoat (**81**), dem Duftpfadpheromon der nahe verwandten Art *T. spinipes*, konnte bei beiden Nestern keine signifikante Anzahl an neurekrutierten Sammlerinnen an der Testfutterquelle registriert werden. Bei Nest A konnten lediglich 0.8 ± 1.6 % der Neuankömmlinge (*n*-Hexan) bzw. 3.2 ± 5.5 % (Octyl octanoat (**81**), Hauptkomponente des Labialdrüsenextrakts von Sammlerinnen aus Nest A) mit einer künstlichen Duftspur abgelenkt werden. Infolgedessen ist die synthetische Mischung im Vergleich zur Kontrolle signifikant attraktiver für die Neuankömmlinge von Nest A (KUSKAL-WALLIS One Way ANOVA on Ranks, DUNNS method, $q = 2.584$, $P < 0.05$), die Hauptkomponente **81** hingegen nicht ($q = 0.212$, $P > 0.05$, Abb. 81).

Die unterschiedliche Attraktivität der synthetischen Testmischung auf die jeweiligen Sammlerinnen von Nest A bzw. Nest B deutet daraufhin, dass *T. corvina* nestspezifische Duftpfadpheromone benutzt. Dadurch wird die intraspezifische Konkurrenz zwischen Sammlerinnen verschiedener Nester minimiert und eine Koexistenz ermöglicht. Dies stellt einen Vorteil für die Individuen beider Nester dar, da Begegnungen an ein und derselben Futterstelle oftmals tödlich enden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei *T. corvina* ein Duftstoffbukett für das Duftspurfolgeverhalten notwendig ist und nicht eine einzige Verbindung wie bei *T. spinipes* bzw. eine Schlüsselverbindung wie bei *T. recursa* (JARAU *et al.* 2006). Die überaus geringe Attraktivität der synthetischen Testmischung auf die Sammlerinnen von Nest B (1.0 ± 2.7 %) legt die Vermutung nahe, dass wahrscheinlich weitere Verbindungen, die zum Zeitpunkt der Verhaltenstests noch nicht identifiziert waren, für das Duftspurfolgeverhalten notwendig sind. Bei diesen Verbindungen könnte es sich um die verbleibenden EAD aktiven Verbindungen Decyl decanoat (**89**), Geranyl decanoat (**90**) und (2*E*,6*E*)-Farnesyl hexanoat (**91**) handeln, die nicht Bestandteil der synthetischen Testmischung waren. Dabei könnten insbesondere Geranyl decanoat (**90**) und Decyl decanoat (**89**) eine entscheidende Rolle spielen, da sie in den beiden Nestern in auffällig unterschiedlichen Konzentrationen enthalten sind (Abb. 82).

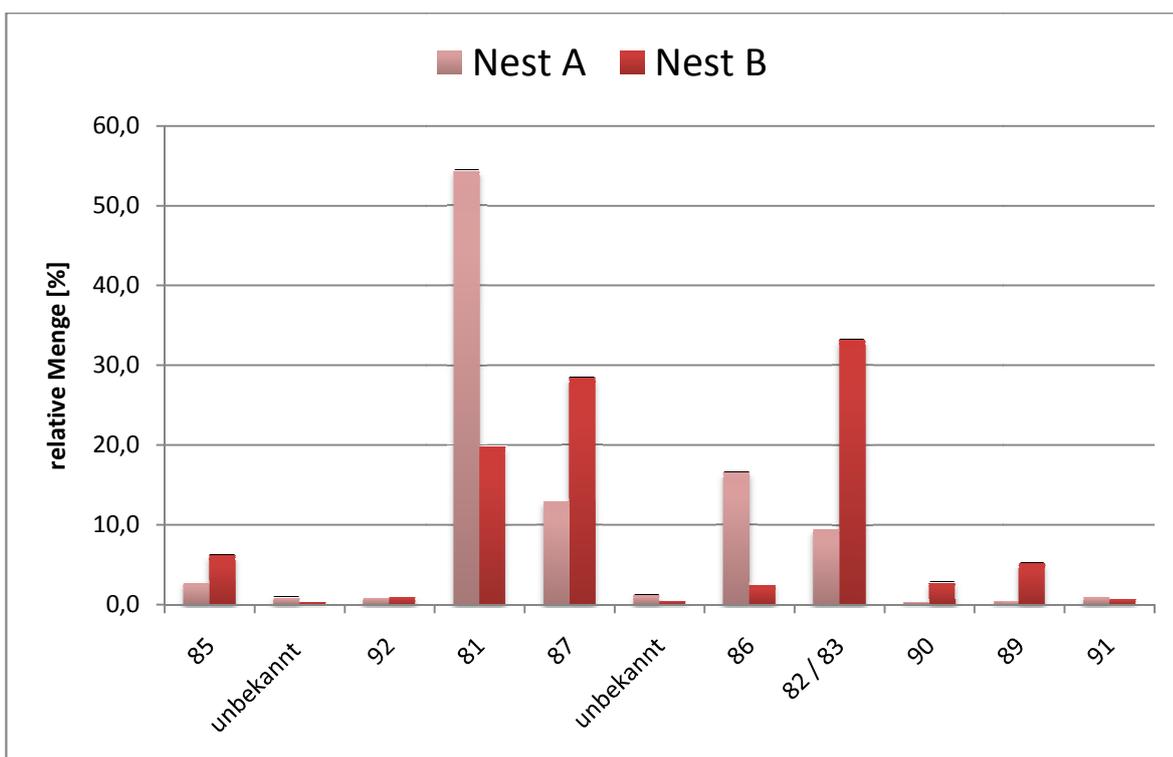


Abbildung 82: Vergleich der relativen Mengen der EAD aktiven Verbindungen aus Nest A und Nest B

Terpenoide Carbonsäureester wurden bereits als Inhaltsstoffe von Insekten verschiedener Ordnungen beschrieben. (2*E*,6*E*)-Farnesyl hexanoat (**91**), (2*E*,6*E*)-Farnesyl octanoat (**93**) und Geranyl octanoat (**86**) konnten als Inhaltsstoffe der Dufourdrüsen verschiedener Arten der Gattung *Andrena* (Hymenoptera: Andrenidae) identifiziert werden (TENÖ & BERGSTRÖM 1974, FERNANDES *et al.* 1981). Von den 19 untersuchten Arten enthielten drei Geranyl octanoat (**86**), die anderen 16 Arten (2*E*,6*E*)-Farnesyl hexanoat (**91**) als Hauptkomponente. (2*E*,6*E*)-Farnesyl octanoat (**93**) hingegen war in nur einigen Arten in geringen Konzentrationen nachweisbar. Die Autoren vermuten, dass die Terpenester eine Rolle bei der Nestmarkierung spielen (FERNANDES *et al.* 1981). Ein experimenteller Beweis für diese Hypothese konnte allerdings nicht erbracht werden.

Terpenoide Carbonsäureester sind auch als Sexualpheromone verschiedener Arten innerhalb der Gattung *Agriotes* (Coleoptera: Elateridae) beschrieben worden. Geranyl hexanoat (**92**) wirkt attraktiv auf Männchen der Arten *A. rufipalpis* und *A. sordidus* (TÓTH *et al.* 2002).

4.1.3 *Scaptotrigona pectoralis*



Abbildung 83: *Scaptotrigona pectoralis* Wächterbiene am Nesteingang

Bei *Scaptotrigona pectoralis* (Hymenoptera: Apidae) handelt es sich um eine nicht aggressive Art der Gattung *Scaptotrigona*, die ausschließlich in den Neotropen (Mexiko bis Panamá) beheimatet ist.

Die Individuen sind überwiegend orange gefärbt. Lediglich der Scheitelpunkt des Kopfes und das Mesoscutum sind von schwarzer Farbe. Mit einer durchschnittlichen Größe von 5-6 mm gehört *S. pectoralis* zu den mittelgroßen, robust gebauten Arten. Kolonien bestehen aus 3000 bis

5200 adulten Individuen (LINDAUER & KERR 1958, ROUBIK 1983, JARAU & BARTH 2008).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Dr. STEFAN JARAU (AG AYASSE Universität Ulm) Labialdrüsen- und Mandibeldrüsenextrakte von *S. pectoralis* Arbeiterinnen untersucht, die von drei unterschiedlichen Nestern stammten. In diesem Teilprojekt sollte erstmalig untersucht werden, ob auch Vertreter der Gattung *Scaptotrigona* ebenfalls Labialdrüsensekrete zur Markierung von Duftpfaden benutzt und ob auch hier eine Nestspezifität im Wegfolgeverhalten besteht. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen dargestellt.

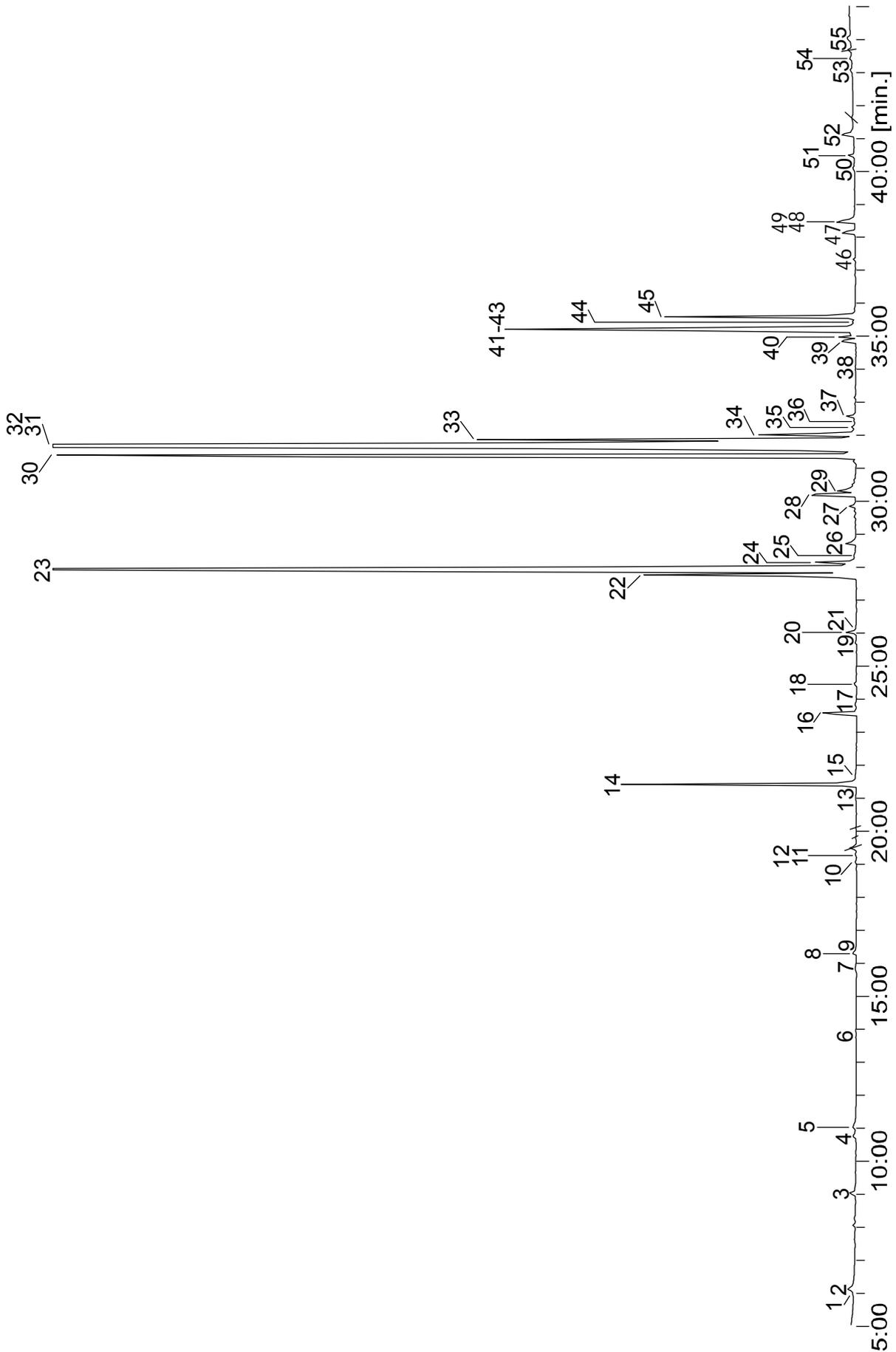


Abbildung 84: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Labialdrüsenextraktes von *S. pectoralis* Arbeiterinnen (30 m BPX5, 60-3-10-280)

Tabelle 29: Identifizierte Verbindungen aus einem Labialdrüsenextrakt von *S. pectoralis* Arbeiterinnen. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 84. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Heptan-2-on	29	Heptadecan-2-ol
2	Heptan-2-ol	30	(5Z)-Tetradecenyl butyrat
3	Limonen	31	Decyl octanoat
4	Nonan-2-on	32	Dodecyl hexanoat
5	Nonan-2-ol	33	Tetradecyl butyrat
6	Decanal	34	2-Pentadecyl butyrat
7	1-Decanol	35	Hexadecyl acetat
8	Undecan-2-on	36	Octadecanal
9	Undecan-2-ol	37	2-Heptadecyl acetat
10	<i>n</i> -Tetradecan	38	Nonadecan-2-on
11	2-Heptyl hexanoat	39	(5Z)-Tetradecenyl hexanoat
12	Dodecanal	40	Hexadecenyl butyrat *
13	1-Dodecanol	41	Decyl decanoat
14	Tridecan-2-on	42	Dodecyl octanoat
15	Tridecan-2-ol	43	Tetradecyl hexanoat
16	Decyl butyrat	44	Hexadecyl butyrat
17	<i>n</i> -Hexadecan	45	2-Heptadecyl butyrat
18	Isopropyl dodecanoat	46	<i>n</i> -Tricosan
19	Decyl pentanoat	47	(5Z)-Tetradecenyl octanoat
20	Pentadecan-2-on	48	Dodecyl decanoat
21	Pentadecan-2-ol	49	Tetradecyl octanoat
22	Octyl octanoat	50	Pentacosen *
23	Decyl hexanoat	51	<i>n</i> -Pentacosan
24	2-Tridecyl butyrat	52	Decyl tetradecenoat *
25	Tetradecyl acetat	53	Heptacosen *
26	2-Pentadecyl acetat	54	<i>n</i> -Heptacosan
27	Dodecyl pentanoat	55	unbekannt
28	Heptadecan-2-on		

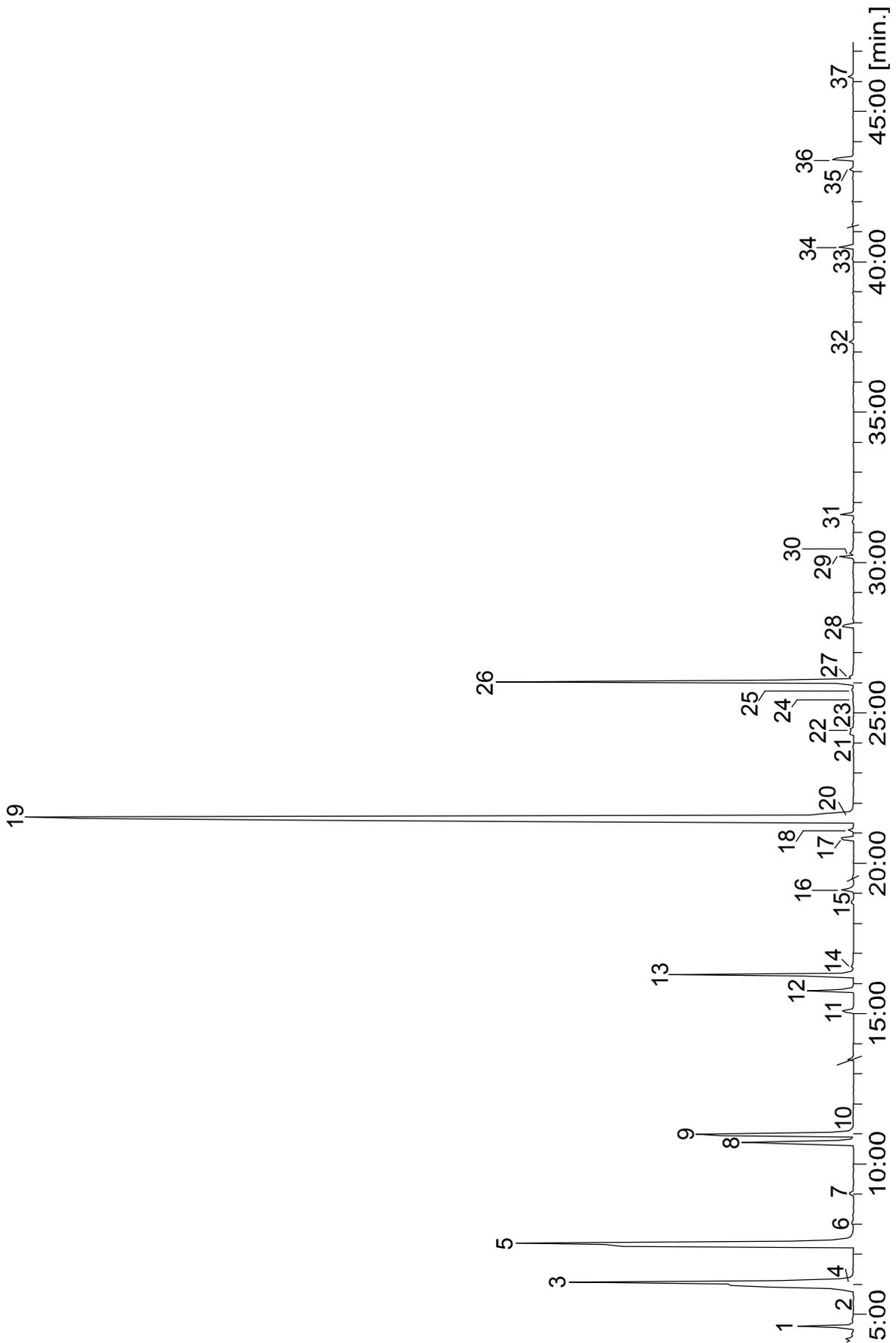


Abbildung 85: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Mandibeldrüsenextraktes von *S. pectoralis* Arbeiterinnen (30 m BPX5, 60-3-10-280)

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Tabelle 30: Identifizierte Verbindungen aus einem Mandibeldrüsenextrakt von *S. pectoralis* Arbeiterinnen . Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 85. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Octan	20	Tridecan-2-ol
2	1-Hexanol	21	<i>n</i> -Hexadecan
3	Heptan-2-on	22	Isopropyl dodecanoat
4	Heptan-2-ol	23	2-Phenylethyl hexanoat
5	Benzaldehyd	24	Pentadecen-2-on *
6	<i>n</i> -Decan	25	Pentadecen-2-on *
7	Limonen	26	Pentadecan-2-on
8	Nonan-2-on	27	Pentadecan-2-ol
9	Nonan-2-ol	28	Dodecyl butyrat
10	2-Phenylethanol	29	Heptadecan-2-on
11	Isopentyl hexanoat	30	Heptadecan-2-ol
12	Undecen-2-on *	31	Decyl octanoat
13	Undecan-2-on	32	<i>n</i> -Tricosan
14	Undecan-2-ol	33	Pentacosen *
15	Hexyl hexanoat	34	<i>n</i> -Pentacosan
16	2-Heptyl hexanoat	35	Heptacosen *
17	Tridecen-2-on *	36	<i>n</i> -Heptacosan
18	Tridecen-2-on *	37	<i>n</i> -Nonacosan
19	Tridecan-2-on		

Tabelle 31: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *S. pectoralis* Arbeiterinnendrüsen. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente].

Substanz	Labialdrüse	Mandibeldrüse
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Octan		XX
<i>n</i> -Decan		X
<i>n</i> -Tetradecan	X	
<i>n</i> -Hexadecan	X	X
<i>n</i> -Tricosan	X	X
<i>n</i> -Pentacosan	X	X
<i>n</i> -Heptacosan	X	X
<i>n</i> -Nonacosan		X
Alkene		
Pentacosen *	X	X
Heptacosen *	X	X
Alkohole		
1-Hexanol		XX
Heptan-2-ol	X	XX
Nonan-2-ol	X	X
1-Decanol	X	
Undecan-2-ol	X	X
1-Dodecanol	X	
Tridecan-2-ol	X	X
Pentadecan-2-ol	X	X
Heptadecan-2-ol EAD	X	X

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Labialdrüse	Mandibeldrüse
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Decanal	X	
Dodecanal	X	
Octadecanal	X	
Ketone		
Heptan-2-on	X	XXX
Nonan-2-on	X	XX
Undecen-2-on *		X
Undecan-2-on	X	XX
Tridecen-2-on *		X
Tridecan-2-on EAD	XX	XXXX
Pentadecen-2-on *		X
Pentadecan-2-on	X	XXX
Heptadecan-2-on EAD	X	X
Nonadecan-2-on	X	
Carbonsäureester		
Isopentyl hexanoat		X
Hexyl hexanoat		X
2-Heptyl hexanoat	X	X
Decyl butyrat EAD	X	
Isopropyl dodecanoat	X	X
Decyl pentanoat	X	
Octyl octanoat EAD	XX	
Decyl hexanoat EAD	XXXX	
Dodecyl butyrat EAD	X	X
Tetradecyl acetat	X	
2-Tridecyl butyrat EAD	X	
2-Pentadecyl acetat EAD	X	
Dodecyl pentanoat	X	
(5Z)-Tetradecenyl butyrat EAD	XXX	
Decyl octanoat EAD	XXXX	X
Dodecyl hexanoat EAD	XXXX	
Tetradecyl butyrat EAD	XXX	
Hexadecyl acetat	X	
2-Pentadecyl butyrat EAD	XX	
2-Heptadecyl acetat EAD	X	
(5Z)-Tetradecenyl hexanoat EAD	X	
Hexadecenyl butyrat * EAD	X	
Decyl decanoat EAD	XX	
Dodecyl octanoat EAD	XX	
Tetradecyl hexanoat	XX	
Hexadecyl butyrat	X	
2-Heptadecyl butyrat EAD	XX	
(5Z)-Tetradecenyl octanoat EAD	X	
Dodecyl decanoat EAD	X	
Tetradecyl octanoat EAD	X	
Decyl tetradecenoat * EAD	X	
Isoprenoide		
Limonen	X	X

Substanz	Labialdrüse	Mandibeldrüse
Aromaten		
Benzaldehyd		XXX
2-Phenylethanol		X
2-Phenylethyl hexanoat		X

In den verschiedenen Drüsenextrakten konnten insgesamt 67 Verbindungen identifiziert werden. Unter diesen befinden sich 8 *n*-Alkane sowie Penta- und Heptacosen. Die 9 Alkohole bestehen aus einer bishomologen Reihe sekundärer Alkohole (C₇ bis C₁₇) sowie 3 primären Alkoholen, 1-Hexanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol. Drei Aldehyde, Decanal (**76**), Dodecanal und Octadecanal (**53**) sind ausschließlich in dem Labialdrüsenextrakt enthalten, während sich die aromatischen Verbindungen Benzaldehyd (**77**), 2-Phenylethanol und 2-Phenylethyl hexanoat nur in der Mandibeldrüse nachweisen lassen. Eine ebenfalls bishomologe Reihe von Methylketonen (C₇ bis C₁₇) konnte sowohl in der Labial- als auch in der Mandibeldrüse nachgewiesen werden. Dabei unterscheiden sich die beiden Drüsenextrakte bezüglich der rel. Konzentrationen der Methylketone. Während in der Labialdrüse ausschließlich gesättigte Methylketone vorliegen, konnten in der Mandibeldrüse zusätzlich drei ungesättigte Vertreter, Undecen-2-on, Tridecen-2-on sowie Pentadecen-2-on identifiziert werden. Ein weiterer Unterschied der beiden Drüsenextrakte bezüglich der Methylketone besteht in den rel. Konzentrationen: Mit Ausnahme von Hepta- und Nonadecan-2-on sind die Methylketone in der Mandibeldrüse in höheren Konzentrationen vertreten. Der signifikanteste Unterschied der Drüsenextrakte besteht allerdings in der Stoffklasse der Ester: 31 Carbonsäureester, von denen 21 Verbindungen eine elektroantennographische Reaktion an Antennen von *S. pectoralis* Arbeiterinnen auslösen, sind in der Labialdrüse enthalten. Die Mandibeldrüse hingegen enthält lediglich 6 Ester, von denen 2 EAD-aktiv sind. Die Ester sind gesättigte Verbindungen von primären Alkoholen und verschiedenen Carbonsäuren, sowie Acetate und Butyrate von sekundären Alkoholen und ferner (5Z)-Tetradecenyl butyrat (**94**), -hexanoat (**95**) und -octanoat (**96**).

In GC/EAD Experimenten mit Antennen von *S. pectoralis* Arbeiterinnen konnten 27 EAD aktive Signale registriert werden, von denen 23 den entsprechenden Substanzen zugeordnet werden konnten (Abb. 86).

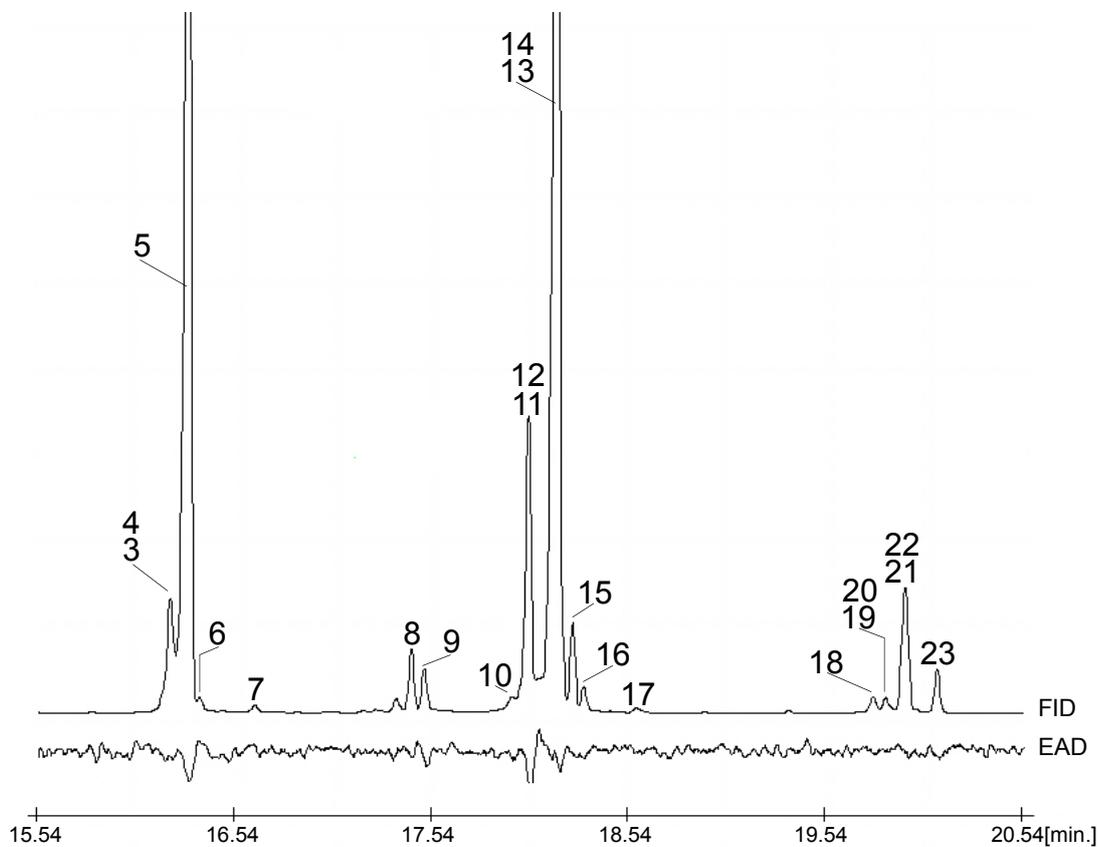
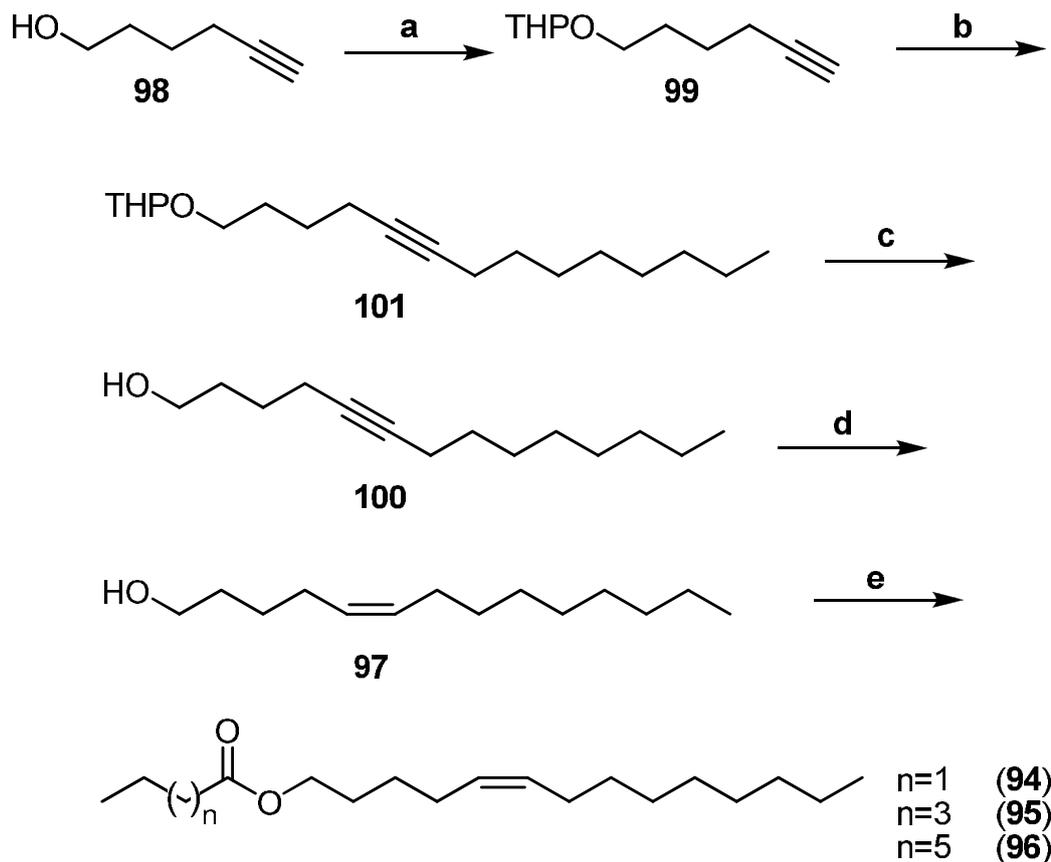


Abbildung 86: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) des Labialdrüsenextraktes von *S. pectoralis* Arbeiterinnen und eines Elektroantennogramms (EAD) einer Arbeiterinnenantenne von *S. pectoralis*. Abgebildet sind die EAD aktiven Verbindungen 3 bis 23

Tabelle 32: Zuordnung der EAD-aktiven Verbindungen aus *S. pectoralis* Arbeiterinnen Labialdrüsenextrakten. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

EAD 1	Tridecan-2-on	EAD 15	Tetradecyl butyrat
EAD 2	Decyl butyrat	EAD 16	2-Pentadecyl butyrat
EAD 3	Octyl octanoat	EAD 17	2-Heptadecyl acetat
EAD 4	Decyl hexanoat	EAD 18	(5Z)-Tetradecenyl hexanoat
EAD 5	Dodecyl butyrat	EAD 19	Hexadecenyl butyrat *
EAD 6	2-Tridecyl butyrat	EAD 20	unbekannt
EAD 7	2-Pentadecyl acetat	EAD 21	Decyl decanoat
EAD 8	Heptadecan-2-on	EAD 22	Dodecyl octanoat
EAD 9	Heptadecan-2-ol	EAD 23	2-Heptadecyl butyrat
EAD 10	unbekannt	EAD 24	(5Z)-Tetradecenyl octanoat
EAD 11	unbekannt	EAD 25	Dodecyl decanoat/ Tetradecyl octanoat
EAD 12	(5Z)-Tetradecenyl butyrat	EAD 26	Decyl tetradecenoat *
EAD 13	Decyl octanoat	EAD 27	unbekannt
EAD 14	Dodecyl hexanoat		

Die entsprechenden EAD-aktiven Verbindungen wurden anschließend, sofern nicht kommerziell erhältlich, synthetisiert und den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt. Für die Darstellung der ungesättigten (5Z)-Tetradecenylester wurde zunächst die Alkoholkomponente synthetisiert und diese dann mit den entsprechenden Säurechloriden zu den Produkten umgesetzt. Die Synthese von (5Z)-Tetradecenol (**97**) ging von 5-Hexin-1-ol (**98**) aus, dessen Hydroxyfunktion zunächst mit DHP blockiert wurde. Anschließend wurde das resultierende Tetrahydropyranylderivat **99** mit 1-Iodoctan (**102**) umgesetzt und die Schutzgruppe entfernt. Die Hydrierung von **100** mittels LINDLAR-Katalysator ergab nahezu quantitativ (5Z)-Tetradecenol (**97**) welches in den Folgereaktionen in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Estern umgesetzt wurde (Abb. 87).



a: DHP, *p*-TsOH, CH_2Cl_2

b: *n*-BuLi, 1-Iodoctan (**102**), THF

c: *p*-TsOH, MeOH

d: H_2 , LINDLAR, Chinolin, *n*-Hexan

e: Säurechlorid, Pyridin, CH_2Cl_2

Abbildung 87: Synthese ungesättigter (5Z)-Tetradecenylester

Carbonsäureester mit sekundären Alkoholen wurden den Kooperationspartnern zunächst als Racemate zur Verfügung gestellt. Für weitere Verhaltenstests wurden im Anschluss daran auch die entsprechenden (S)-konfigurierten Carbonsäureester (Abb. 89) sowie optisch aktive 2-Alkohole dargestellt (Abb. 88). Die chiralen, sekundären Alkohole konnten durch GRIGNARD-Reaktion aus den entsprechenden 1-Bromalkanen durch Umsetzung mit (S)-Propylenoxid erhalten werden (TANIKAGA *et al.* 1997).

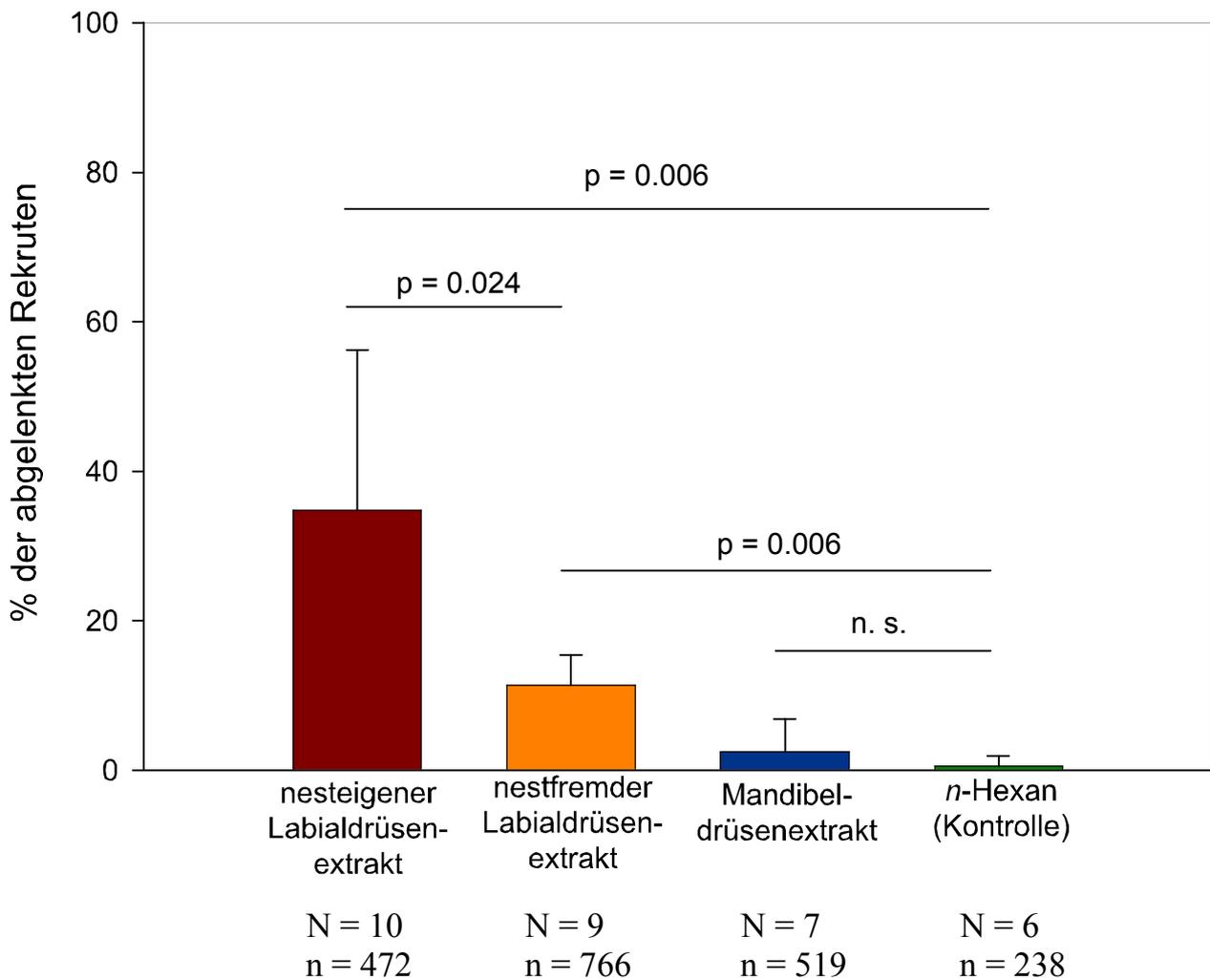


Abbildung 90: Vergleich der durch einen künstlichen Duftpfad abgelenkten Rekruten in den Verhaltenstests. Die angegebenen p -Werte sind mittels U-Test berechnete und Bonferroni korrigierte Signifikanzen. n. s.: nicht signifikant, N: Anzahl der durchgeführten Experimente, n : Anzahl der teilnehmenden Bienen in allen Experimenten

Das Duftpfadexperiment mit dem Naturextrakten belegt deutlich, dass nesteigener Labialdrüsenextrakt signifikant attraktiver für die Rekruten ist als die Kontrolle (U-Test, N = Anzahl der Tests, n = Gesamtanzahl der teilnehmenden Bienen, $T = 21.0$, $p = 0.001$, $p_{\text{korrigiert}} = 0,001 \cdot 6 = 0.006$, $N_{\text{Labialdrüsenextrakt}} = 10$, $n_{\text{Labialdrüsenextrakt}} = 472$, $N_{n\text{-Hexan}} = 6$, $n_{n\text{-Hexan}} = 238$). Mit dem nesteigenen Labialdrüsenextrakt konnten 34.7 ± 21.5 % (MW \pm SD) der Rekruten vom natürlichen Pfad abgelenkt werden. Nestfremder Labialdrüsenextrakt ist ebenfalls signifikant attraktiver für die Rekruten (U-Test, $T = 21.0$, $p = 0.001$, $p_{\text{korrigiert}} = 0,001 \cdot 6 = 0.006$, $N_{\text{Labialdrüsenextrakt fremd}} = 9$, $n_{\text{Labialdrüsenextrakt fremd}} = 766$, $N_{n\text{-Hexan}} = 6$, $n_{n\text{-Hexan}} = 238$), allerdings konnten hier lediglich 12.4 ± 5.9 % der Rekruten abgelenkt werden. Ein Vergleich zwischen nesteigenen und nestfremden Labialdrüsenextrakt zeigt einen signifikanten Unterschied bezüglich der Attraktivität auf (U-Test, $T = 54.0$, $p = 0.004$, $p_{\text{korrigiert}} = 0.004 \cdot 6 = 0.024$, $N_{\text{nesteigen}} = 10$, $n = 472$, $N_{\text{nestfremd}} = 9$, $n = 766$). Die Attraktivität des Mandibeldrüsenextraktes hingegen unterscheidet sich nicht signifikant von der Kontrolle (U-Test, $T = 38.5$, $p = 0,628$, $p_{\text{korrigiert}} = 0.628 \cdot 6 = 3.768$, $N_{\text{Mandibeldrüsenextrakt}} = 7$, $n_{\text{Mandibeldrüsenextrakt}} = 519$, $N_{n\text{-Hexan}} = 6$, $n_{n\text{-Hexan}} = 238$). Im Durchschnitt konnten mit dem Mandibeldrüsenextrakt 2.4 ± 4.4 % der Rekruten abgelenkt werden.

Tests mit den synthetischen Referenzsubstanzen wiesen weder als Einzelsubstanzen noch als Gemisch eine signifikante Attraktivität auf. Mit einer der Hauptkomponenten, Dodecyl hexanoat (**114**) ließen sich 6.7 ± 1.8 % ($N = 2$, $n = 118$) der Rekruten ablenken. Dieses Ergebnis unterscheidet

sich jedoch nicht signifikant von der Kontrolle (U-Test, $T = 15.0$, $p = 0.071$, $p_{\text{korrigiert}} = 0.071 * 6 = 0.426$, $N_{\text{Dodecyl hexanoat}} = 2$, $n_{\text{Dodecyl hexanoat}} = 118$, $N_{n\text{-Hexan}} = 6$, $n_{n\text{-Hexan}} = 238$). In den Versuchen mit den synthetischen Gemischen A, B und C ($N = 4$, $n = 132$) folgte kein Rekrut dem künstlichen Duftpfad.

Die durchgeführten Biotests zeigen deutlich, dass das Wegpheromon von *S. pectoralis* Sammlerinnen in den Labialdrüsen und nicht in den Mandibeldrüsen produziert wird und dass eine Nestspezifität auch bei *S. pectoralis* vorliegt. Die missglückten Experimente mit den synthetischen Referenzsubstanzen deuten daraufhin, dass in den entsprechenden Gemischen A, B und C wichtige Bestandteile des Duftpfadpheromons nicht enthalten waren. Beispielsweise könnte die Anwesenheit von (5Z)-Tetradecenyl butyrat (**94**) einen entscheidenden Einfluss auf die Attraktivität des synthetischen Gemisches haben, da **94** in 87 % der GC/EAD Läufen eine Reaktion auf der Antenne der Arbeiterinnen hervorgerufen hat. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die quantitative Zusammensetzung des synthetischen Gemisches nicht der Zusammensetzung des natürlichen Pheromongemisches entsprach und aus diesem Grund keine Attraktivität erreicht werden konnte. Ferner könnten die sekundären Alkohole und insbesondere die entsprechenden Ester eine wichtige Komponente des Duftpfadpheromons darstellen.

4.1.4 *Scaptotrigona mexicana*



Abbildung 91: *S. mexicana* Arbeiterinnen am Nesteingang

Die zur Gattung *Scaptotrigona* gehörende Stachellose Biene *Scaptotrigona mexicana* (Hymenoptera: Apidae) ist eine in Costa Rica und Panamá weit verbreitete Art. Bei *S. mexicana* handelt es sich um eine Art die in Bezug auf ihre Sammelaktivität weder intra- noch interspezifische Aggressionen zeigt.

Mit einer durchschnittlichen Größe von 5 mm gehört *S. mexicana* zu den mittelgroßen Arten. Die Individuen sind überwiegend schwarz gefärbt. Der untere Teil des Kopfes ist hellbraun bis gelb gefärbt, während die Tarsen und Hintertibia rot-bräunlich erscheinen (JARAU & BARTH 2008).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Dr. STEFAN JARAU (AG AYASSE Universität Ulm) Labialdrüsen- und Mandibeldrüsenextrakte von *S. mexicana* Arbeiterinnen untersucht. Auch in diesem Teilprojekt galt es das Duftpfadpheromonbukett von *S. mexicana* zu identifizieren sowie Referenzsubstanzen für die Verhaltenstests zu synthetisieren. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen dargestellt.

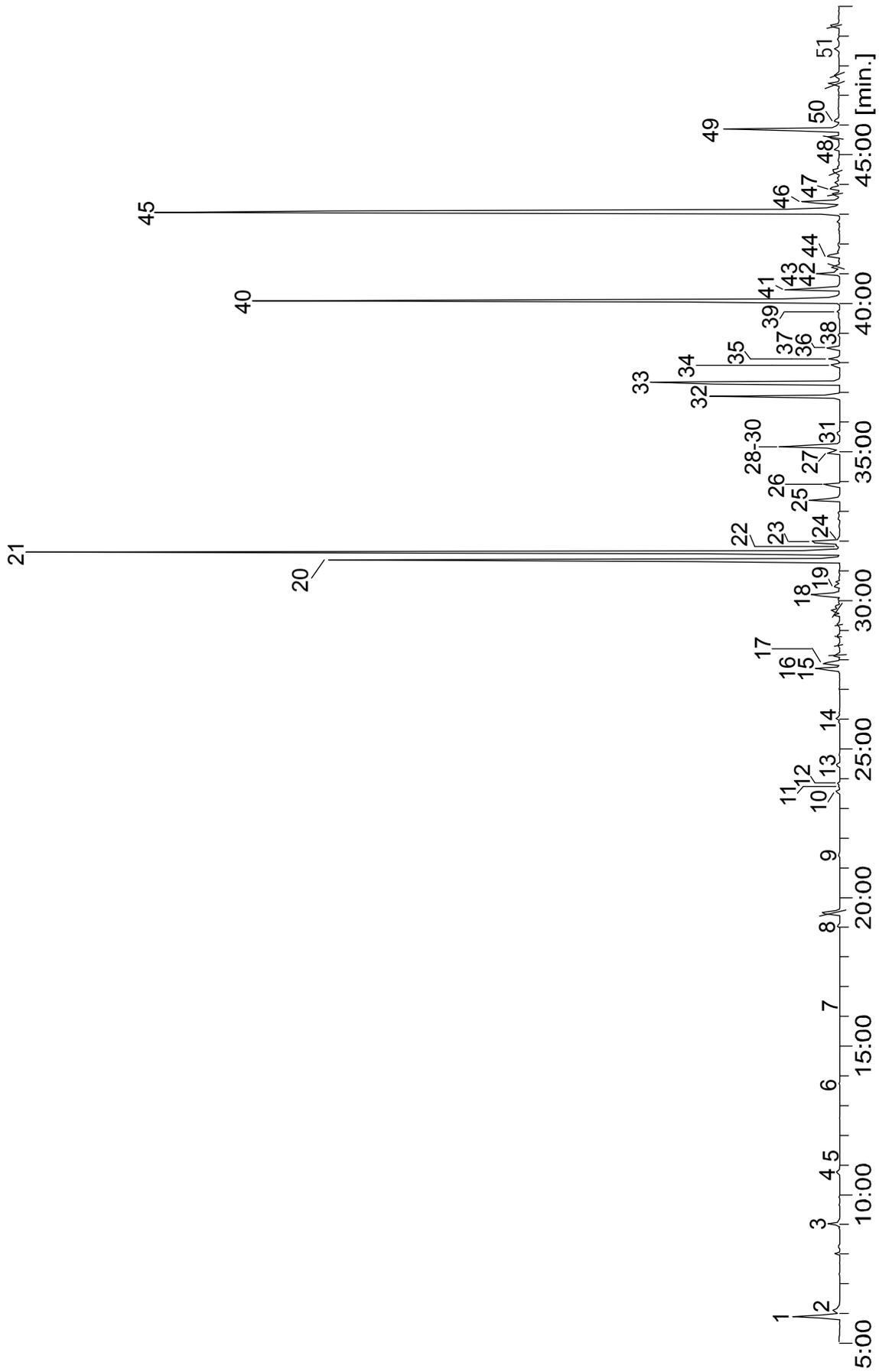


Abbildung 92: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Labialdrüsenextraktes von *S. mexicana* Arbeiterinnen (30 m BPX5, 60-3-10-280)

Tabelle 33: Identifizierte Verbindungen aus einem Labialdrüsenextrakt von *S. mexicana* Arbeiterinnen. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 92. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Heptan-2-on	27	Hexadecenyl butyrat *
2	Heptan-2-ol	28	Ethyl (9Z)-octadecenoat
3	Limonen	29	Decyl decanoat
4	Nonan-2-on	30	Dodecyl octanoat
5	Nonan-2-ol	31	<i>n</i> -Docosan
6	<i>n</i> -Dodecan	32	(9Z)-Tricosen
7	Undecan-2-on	33	<i>n</i> -Tricosan
8	<i>n</i> -Tetradecan	34	11-Methyltricosan
9	Tridecan-2-on	35	(5Z)-Tetradecenyl octanoat
10	Decyl butyrat	36	3-Methyltricosan
11	2-Heptyl octanoat	37	Tetradecyl octanoat
12	<i>n</i> -Hexadecan	38	<i>n</i> -Tetracosan
13	Isopropyl dodecanoat	39	Pentacosadien *
14	Pentadecan-2-on	40	(9Z)-Pentacosen
15	Octyl octanoat	41	<i>n</i> -Pentacosan
16	Decyl hexanoat	42	13-Methylpentacosan
17	Dodecyl butyrat	43	11-Methylpentacosan
18	Heptadecan-2-on	44	Hexacosen *
19	Heptadecan-2-on	45	(9Z)-Heptacosen
20	(5Z)-Tetradecenyl butyrat	46	<i>n</i> -Heptacosan
21	Decyl octanoat	47	11-Methylheptacosan
22	Tetradecyl butyrat	48	Squalen
23	Octadecenal *	49	(9Z)-Nonacosen
24	2-Pentadecyl butyrat	50	<i>n</i> -Nonacosan
25	Heneicosen *	51	Hentriaconten *
26	<i>n</i> -Heneicosan		

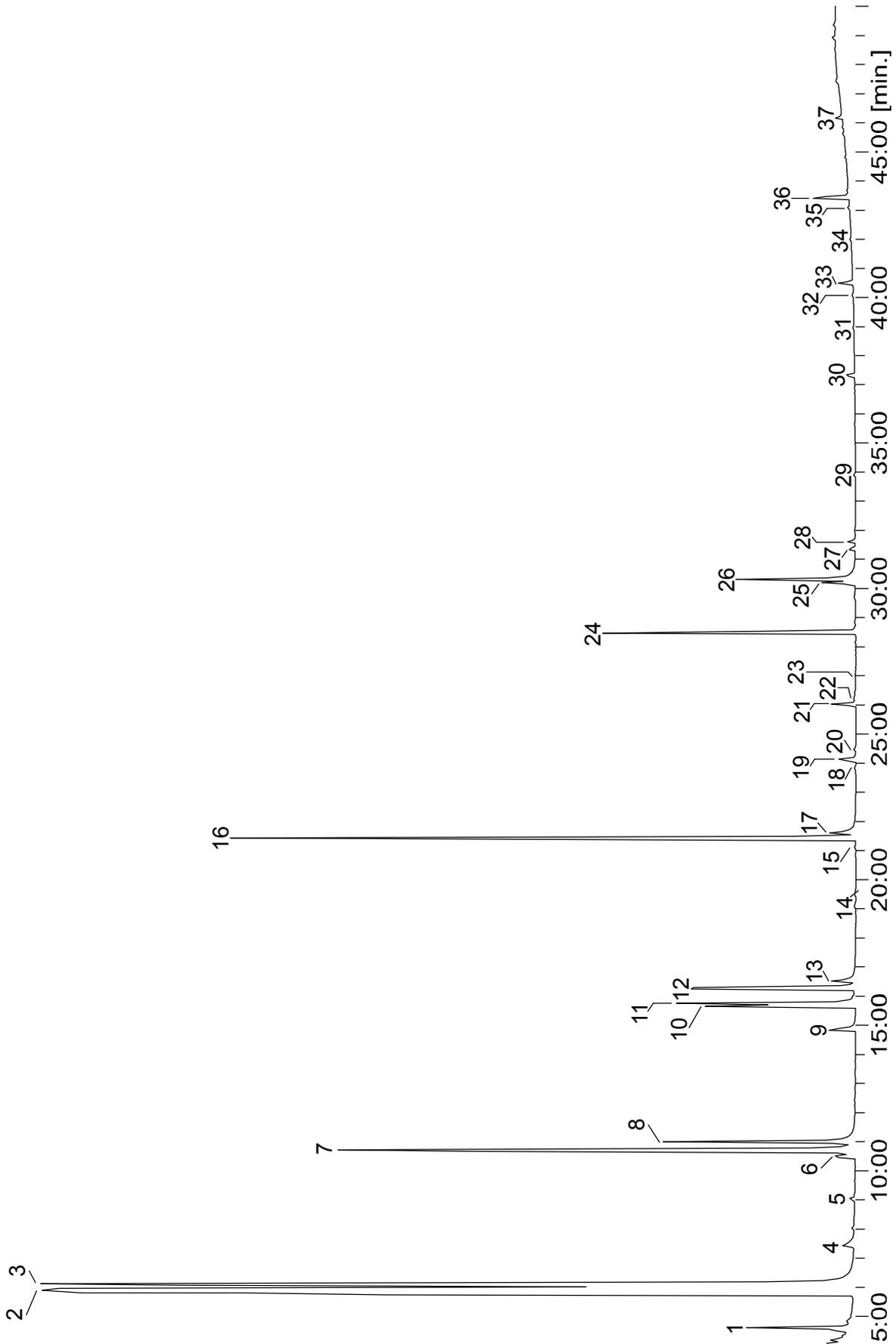


Abbildung 93: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Mandibeldrüsenextraktes von *S. mexicana* Arbeiterinnen (30 m BPX5, 60-3-10-280)

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Tabelle 34: Identifizierte Verbindungen aus einem Mandibeldrüsenextrakt von *S. mexicana* Arbeiterinnen. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 93. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Octan	20	Isopropyl dodecanoat
2	Heptan-2-on	21	Pentadecan-2-on
3	Heptan-2-ol	22	Pentadecan-2-ol
4	Benzaldehyd	23	Farnesal
5	Limonen	24	Hexadecanal
6	Nonen-2-on *	25	Heptadecan-2-on
7	Nonan-2-on	26	Heptadecan-2-ol
8	Nonan-2-ol	27	(5Z)-Tetradecenyl butyrat
9	Neral	28	Decyl octanoat
10	Geranial	29	<i>n</i> -Heneicosan
11	Undecen-2-on *	30	<i>n</i> -Tricosan
12	Undecan-2-on	31	<i>n</i> -Tetracosan
13	Undecan-2-ol	32	Pentacosen *
14	2-Heptyl hexanoat	33	<i>n</i> -Pentacosan
15	Tridecen-2-on *	34	<i>n</i> -Hexacosan
16	Tridecan-2-on	35	Heptacosen *
17	Tridecan-2-ol	36	<i>n</i> -Heptacosan
18	<i>n</i> -Hexadecan	37	<i>n</i> -Nonacosan
19	Tetradecanal		

Tabelle 35: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *S. mexicana* Arbeiterinnendrüsen. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	Labialdrüse	Mandibeldrüse
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Octan		XX
<i>n</i> -Dodecan	X	
<i>n</i> -Tetradecan	X	
<i>n</i> -Hexadecan	X	X
<i>n</i> -Heneicosan	X	X
<i>n</i> -Docosan	X	
<i>n</i> -Tricosan	XX	X
11-Methyltricosan	X	
3-Methyltricosan	X	
<i>n</i> -Tetracosan	X	X
<i>n</i> -Pentacosan	XX	X
13-Methylpentacosan	X	
11-Methylpentacosan	X	
<i>n</i> -Hexacosan		X
<i>n</i> -Heptacosan	X	X
11-Methylheptacosan	X	
<i>n</i> -Nonacosan	X	X
Alkene		
Heneicosen *	X	
Tricosen *	XX	
Pentacosen *	XXXX	X
Hexacosen *	X	X
Heptacosen *	XXXX	X
Nonacosen *	XX	

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Labialdrüse	Mandibeldrüse
Hentriaconten *	X	
Alkadiene		
Pentacosadien *	X	
Alkohole		
Heptan-2-ol	X	XXXX
Nonan-2-ol	X	XX
1-Decanol	X	
Undecan-2-ol		X
1-Dodecanol	X	
Tridecan-2-ol		X
Pentadecan-2-ol		X
Heptadecan-2-ol	X	XX
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Tetradecanal		X
Hexadecanal		XXX
Octadecenal *	X	
Ketone		
Heptan-2-on	XX	XXXX
Nonen-2-on *		X
Nonan-2-on	X	XXXX
Undecen-2-on *		XX
Undecan-2-on	X	XX
Tridecen-2-on *		X
Tridecan-2-on	X	XXXX
Pentadecan-2-on	X	X
Heptadecan-2-on	X	X
Carbonsäureester		
2-Heptyl hexanoat		X
Decyl butyrat	X	
2-Heptyl octanoat	X	
Isopropyl dodecanoat	X	X
Octyl octanoat	X	
Decyl hexanoat	X	
Dodecyl butyrat	X	
(5Z)-Tetradecenyl butyrat	XXXX	X
Decyl octanoat	XXXX	X
Tetradecyl butyrat	X	
2-Pentadecyl butyrat	X	
Hexadecenyl butyrat *	X	
Ethyl (9Z)-octadecenoat	X	
Decyl decanoat	X	
Dodecyl octanoat	X	
(5Z)-Tetradecenyl octanoat	X	
Tetradecyl octanoat	X	
Isoprenoide		
Limonen	X	X
Neral		X
Geranial		XX
Farnesal		X

Substanz	Labialdrüse	Mandibeldrüse
Squalen	X	
Aromaten		
Benzaldehyd		X

In den Extrakten konnten insgesamt 73 Verbindungen identifiziert werden. 25 Kohlenwasserstoffe sind in Form von Methylverzweigten Alkanen, *n*-Alkanen, Alkenen sowie einem Alkadien sowohl in der Labial- als auch in der Mandibeldrüse enthalten. Aufgrund des geringen Probenmaterials konnte keine Bestimmung der Doppelbindungsposition vorgenommen werden. Eine bishomologe Reihe von 2-Alkoholen ($C_7 - C_{17}$) lässt sich in dem Mandibeldrüsenextrakt nachweisen, während zwei primäre Alkohole, 1-Decanol sowie 1-Dodecanol ausschließlich in dem Labialdrüsenextrakt enthalten sind. Die zu den 2-Alkoholen korrespondierenden gesättigten Methylketone ($C_7 - C_{17}$) sowie drei ungesättigte Vertreter, Nonen-2-on, Undecen-2-on und Tridecen-2-on lassen sich ebenfalls hauptsächlich in dem Mandibeldrüsenextrakt identifizieren. Während im Mandibeldrüsenextrakt lediglich vier Carbonsäureester enthalten sind, lassen sich in dem Labialdrüsenextrakt 17 Ester nachweisen. Bei zwei der im Labialdrüsenextrakt enthaltenen Ester, Decyl octanoat (**82**) und (5Z)-Tetradecenyl butyrat (**94**) handelt es sich neben Pentacosen und Heptacosen um die Hauptkomponenten des Duftstoffbouquets. An Isoprenoiden konnten Limonen und Squalen sowie die Aldehyde Neral (**117**), Geranial (**37**) und Farnesal (**118**) identifiziert werden. Des Weiteren enthalten die Extrakte die Aldehyde Tetradecanal (**119**), Hexadecanal (**120**) und Octadecanal (**53**) sowie Benzaldehyd (**77**) als alleinigen Vertreter der aromatischen Verbindungen.

4.1.5 *Melipona beecheii*



Abbildung 94: physogastrische Königin (links) und Jungkönigin (rechts)

Melipona beecheii (Hymenoptera: Apidae) ist eine in Zentral- und Südamerika weit verbreitete Art, die für die Bestäubung wichtiger Kulturpflanzen bekannt ist. *Melipona beecheii* wurde bereits von den Mayas als Produzent eines wohl-schmeckenden Honigs kultiviert. Der traditionelle Maya-Name für *Melipona beecheii* ist *Xunan Kab*, was wörtlich *Königliche*

Dame bedeutet (VITT *et al.* 2004). Diese Bienen waren ein Symbol des Bienen-Gottes *Ah Muzen Cab* und waren Gegenstand religiöser Zeremonien (QUEZADA-EUAN *et al.* 2001).

4.1.5.1 Königinnenduftstoffe von *Melipona beecheii*

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurde die Rolle chemischer Signalstoffe bei der Regulation der sozialen Organisation in Nestern von *Melipona beecheii* untersucht.

Während bei den Honigbienen die Kastendetermination durch das angebotene Futter erfolgt, werden bei *Melipona* überschüssige Jungköniginnen durch die Arbeiterinnen getötet. Dieses Verhalten setzt voraus, dass die Arbeiterinnen Jungköniginnen erkennen und von anderen Arbeiterinnen unterscheiden können.



Abbildung 95: Tötung überschüssiger Jungköniginnen durch Arbeiterinnen. Links: Schlüpfen einer *M. subnitida* Königin. Mitte: Angriff und Tötung der Jungkönigin. Rechts: Getötete Jungkönigin

Der Zeitpunkt der Tötung hängt dabei vom jeweiligen Neststatus ab. Für gewöhnlich gelten die frisch geschlüpften Jungköniginnen für die Arbeiterinnen als „unattraktiv“ und werden von diesen nicht sofort attackiert. Das Einsetzen der Attraktivität und damit das weitere Schicksal der Jungkönigin, ist durch spezifische Verhaltensweisen (Betasten der Arbeiterinnen mit Antennen und Vorderbeinen) sowie eine morphologische Veränderung gekennzeichnet: Attraktive Jungköniginnen (und auch physogastrische Königinnen) weisen ein stark vergrößertes Abdomen auf, das sie den Arbeiterinnen präsentieren. Ab diesem Zeitpunkt werden, in Abhängigkeit von den jeweiligen Koloniebedürfnissen die attraktiven Jungköniginnen entweder getötet oder von den Arbeiterinnen akzeptiert (IMPERATRIZ-FONSECA & ZUCCHI 1995). Welche Faktoren das weitere Schicksal der jeweiligen Jungköniginnen bestimmen, ist bei *Melipona* gänzlich unbekannt. Sehr wahrscheinlich spielen aber Pheromone die beim Einsetzen der Attraktivität der Jungköniginnen abgegeben werden eine entscheidende Rolle (VAN VEEN *et al.* 1999). Für diese These spricht die Beobachtung, dass es bezüglich der Attraktivität der Jungköniginnen gegenüber den Arbeiterinnen wesentliche Unterschiede gibt und dass Interaktionen von Arbeiterinnen und Königin bei *Melipona* weniger stark ausgeprägt sind als bei anderen Gattungen Stachelloser Bienen (pers. Mitteilung Dr. STEFAN JARAU).

Zur Identifizierung der oben genannten, potentiellen Königinnenduftstoffe wurden zunächst Headspace-Proben von physogastrischen Königinnen sowie attraktiven Jungköniginnen vermessen. In GC/EAD Experimenten (Abb. 96), die von Dr. STEFAN JARAU (AG AYASSE Universität Ulm) durchgeführt wurden, konnten acht aktive Verbindungen aus dem Duftstoffbouquet der Königinnen ermittelt werden, die in den Headspace-Proben der Arbeiterinnen fehlen (pers. Mitteilung Dr. STEFAN JARAU).

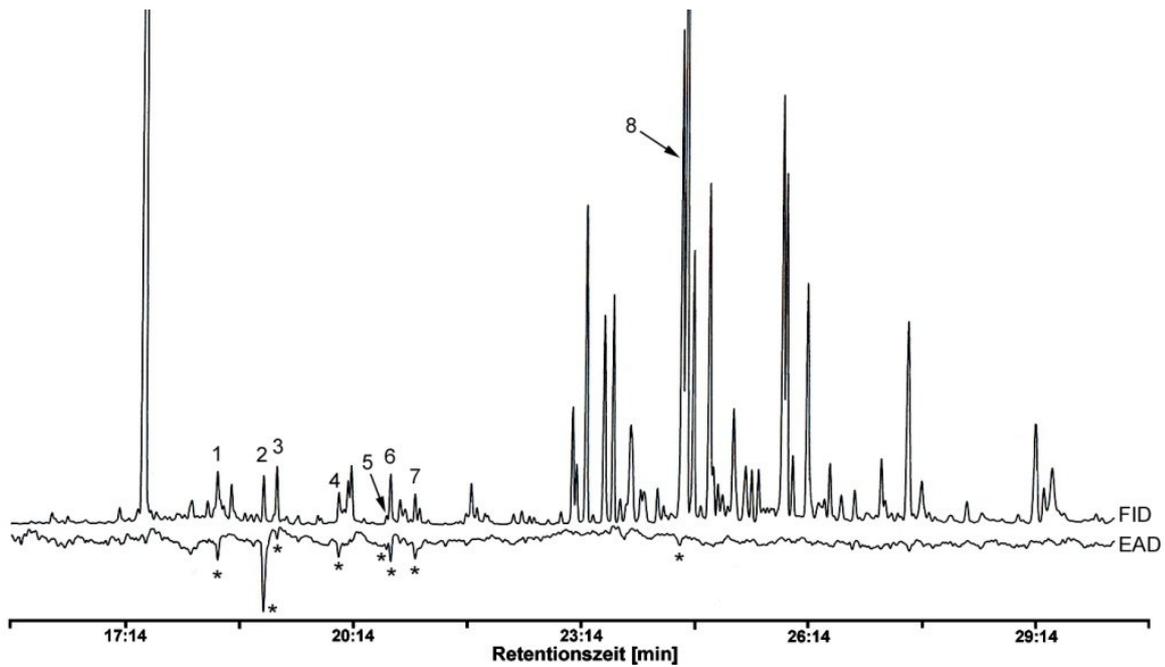


Abbildung 96: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) des Duftstoffbouquets der physogastrischen Königin und eines Elektroantennogramms (EAD) einer Arbeiterinnenantenne von *Melipona beecheii*. Es konnten insgesamt acht GC/EAD aktive Verbindungen gefunden werden (mit Zahlen gekennzeichnet).

Tabelle 36: Zuordnung der EAD aktiven Verbindungen aus dem Headspace-Extrakt der physogastrischen *M. beecheii* Königin. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 96. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

EAD 1	Methyl (9Z)-hexadecenoat	EAD 5	Ethyl (9Z)-octadecenoat
EAD 2	Ethyl hexadecenoat *	EAD 6	Ethyl octadecanoat
EAD 3	Ethyl hexadecanoat	EAD 7	Octadecyl acetat
EAD 4	1-Octadecanol	EAD 8	(7Z)-Heptacosen

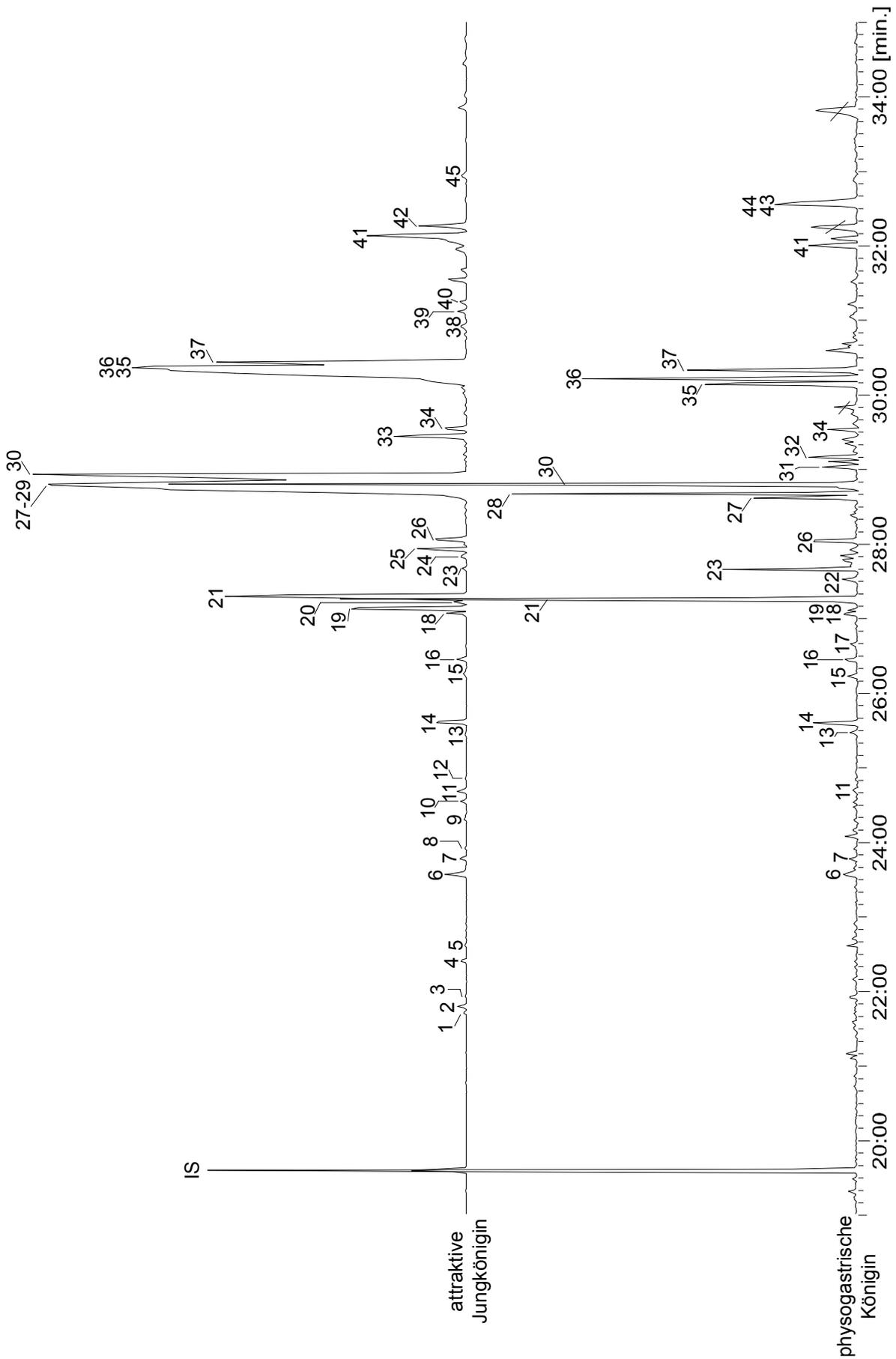


Abbildung 97: Ausschnitte aus Chromatogrammen (TIC) der Headspace Extrakte einer attraktiven Jungkönigin (oben) und einer physogastrischen Königin (unten) (30 m VF1-ms, 60-5-10-300)

Tabelle 37: Identifizierte Verbindungen aus den Headspace Extrakten einer attraktiven Jungkönigin bzw. einer physogastrischen Königin von *M. beecheii*. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 97. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Methyl (9Z)-hexadecenoat	24	Octadecyl hexanoat
2	<i>n</i> -Nonadecan	25	Hexacosen *
3	Methyl hexadecanoat	26	<i>n</i> -Hexacosan
4	Ethyl hexadecenoat *	27	(9Z)-Heptacosen
5	Ethyl hexadecanoat	28	(7Z)-Heptacosen
6	1-Octadecanol	29	(5Z)-Heptacosen
7	<i>n</i> -Heneicosan	30	<i>n</i> -Heptacosan
8	Methyl octadecanoat	31	11-Methylheptacosan
9	Ethyl (9Z)-octadecenoat	32	3-Methylheptacosan
10	Ethyl octadecanoat	33	Octacosen *
11	Octadecyl acetat	34	<i>n</i> -Octacosan
12	Eicosanal	35	(9Z)-Nonacosen
13	Tricosen *	36	(7Z)-Nonacosen
14	<i>n</i> -Tricosan	37	<i>n</i> -Nonacosan
15	Octadecyl butyrat	38	Octadecyl decanoat
16	<i>n</i> -Tetracosan	39	(7Z)-Triaconten
17	Docosanal	40	<i>n</i> -Triacontan
18	(9Z)-Pentacosen	41	Hentriaconten *
19	(7Z)-Pentacosen	42	<i>n</i> -Hentriacontan
20	(5Z)-Pentacosen	43	13-Methylhentriacontan
21	<i>n</i> -Pentacosan	44	11-Methylhentriacontan
22	11-Methylpentacosan	45	Octadecyl dodecanoat
23	3-Methylpentacosan		

Tabelle 38: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *M. beecheii* Headspace-Proben. [* = Doppelbindungsposition unbekannt;

**** = ist in Abb. 96 nicht als EAD aktiv gekennzeichnet; IS = interner Standard; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente].**

Substanz	physogastrische Königin	attraktive Jungkönigin
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Heptadecan (IS)	XXXX	XX
<i>n</i> -Octadecan	X	X
<i>n</i> -Nonadecan	X	X
<i>n</i> -Eicosan	X	X
<i>n</i> -Heneicosan	X	X
<i>n</i> -Docosan	XX	X
<i>n</i> -Tricosan	XXXX	X
<i>n</i> -Tetracosan	X	X
<i>n</i> -Pentacosan	XXXX	XXX
11-Methylpentacosan	X	
3-Methylpentacosan	X	
<i>n</i> -Hexacosan	X	X
<i>n</i> -Heptacosan	XXX	XXXX
11-Methylheptacosan	X	
3-Methylheptacosan	X	
<i>n</i> -Octacosan	X	X
<i>n</i> -Nonacosan	XX	XXX
<i>n</i> -Triacontan		X
<i>n</i> -Hentriacontan		XX
13-Methylhentriacontan	X	

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	physogastrische Königin	attraktive Jungkönigin
11-Methylhentriacontan	X	
Alkene		
Tricosen *	X	X
(9Z)-Pentacosen	XXX	X
(7Z)-Pentacosen	XXXX	XX
(5Z)-Pentacosen	X	X
Hexacosen *		XX
(9Z)-Heptacosen	XXX	XXXX
(7Z)-Heptacosen EAD	XXX	XXXX
(5Z)-Heptacosen	X	XX
Octacosen *	X	XX
(9Z)-Nonacosen	X	XXXX
(7Z)-Nonacosen	XX	XXXX
Triaconten *		X
7-Hentriaconten	X	XX
Alkohole		
1-Octadecanol EAD **	X	X
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Hexadecanal	X	X
Octadecanal	X	X
Eicosanal	X	X
Docosanal	X	X
Carbonsäureester		
Ethyl tetradecanoat	X	X
Methyl (9Z)-hexadecenoat EAD	X	X
Methyl hexadecanoat	X	X
Ethyl hexadecenoat *	X	X
Ethyl hexadecanoat EAD	X	X
Methyl octadecanoat	X	X
Ethyl (9Z)-octadecenoat EAD	X	X
Ethyl octadecanoat EAD	X	X
Octadecyl acetat EAD	X	X
Octadecyl butyrat	X	X
Ethyl eicosanoat	X	X
Octadecyl hexanoat	X	
Dodecyl tetradecanoat	X	X
Octadecyl octanoat	X	X
Octadecyl decanoat	X	X
Octadecyl dodecanoat	X	X
Octadecyl tetradecanoat	X	X
Isoprenoide		
Squalen	X	X

In den Extrakten der physogastrischen Jungköniginnen und den attraktiven Jungköniginnen konnten insgesamt 33 Kohlenwasserstoffe, 4 Aldehyde, 17 Carbonsäureester sowie 1-Octadecanol (**48**) und Squalen identifiziert werden.

Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe setzt sich aus 14 *n*-Alkanen, 6 methylverzweigten Alkanen, 13 Alkenen und Squalen zusammen. Methylverzweigte Kohlenwasserstoffe kommen ausschließlich in

dem Extrakt der physogastrischen Königin vor. Mittels DMDS-Derivatisierung konnten die Doppelbindungspositionen bei den in höheren Konzentrationen vorliegenden ungeraden Alkenen (C₂₅ bis C₂₉) und bei Triaconten bestimmt werden. Bei diesen Alkenen befindet sich die Doppelbindung an Position 7. Zusätzlich zu den 7-Alkenen konnten noch 9- und 5-Pentacosen, 9- und 5-Heptacosen sowie 9-Nonacosen identifiziert werden.

Bei sechs der insgesamt acht EAD aktiven Verbindungen (vergl. Abb. 97) handelt es sich um Methyl- bzw. Ethylester von Fettsäuren mit 16 und 18 Kohlenstoffatomen (EAD 1 bis EAD 6). Die Doppelbindungspositionen der ungesättigten Fettsäureester konnten aufgrund der geringen Konzentrationen nicht ermittelt werden. Lediglich Methyl (9Z)-hexadecenoat (9Z)-**121** und Ethyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-**58** konnten durch Vergleich der Retentionszeiten mit Referenzmaterial identifiziert werden. Bei EAD 7 handelt es sich um Octadecyl acetat (**122**). Bei EAD 8, der Hauptkomponente der attraktiven Jungkönigin, handelt es sich um (7Z)-Heptacosen (7Z)-**123**.

Anschließend wurden die Naturextrakte sowie die identifizierten Verbindungen an Arbeiterinnen auf ihre verhaltensmodifizierende Wirkung überprüft. Dazu wurden den Arbeiterinnen im Nest entweder Dummies oder Wachskügelchen präsentiert die mit den entsprechenden Extrakten bzw. synthetischen Substanzen imprägniert waren (Methode nach ENGELS *et al.* 1987). Die Reaktionen der Arbeiterinnen in der Nähe des Dummies bzw. Wachskügelchen wurde 5 Minuten lang beobachtet und dokumentiert.

Sowohl mit den Naturextrakten als auch mit den synthetischen Verbindungen ließ sich kein spezifisches Verhalten der Arbeiterinnen beobachten. Es konnte lediglich beobachtet werden, dass sich die Arbeiterinnen den Attrappen näherten und mit ihren Fühlern und Vorderbeinen abtasteten (pers. Mitteilung Dr. STEFAN JARAU). Die Funktion der identifizierten königinnenspezifischen Duftstoffe konnte im Rahmen dieses Projektes nicht beantwortet werden. Eventuell spielen die königinnenspezifischen Duftstoffe eine Rolle in der Paarungsbiologie von *M. beecheii* oder sie weisen physiologische Wirkungen auf. Diese Hypothesen wurden in weiterführenden Untersuchungen überprüft.

4.1.5.2 Untersuchungen zur Kastendetermination bei *Melipona beecheii*

Eine Besonderheit innerhalb der Gattung *Melipona* ist die verhältnismäßig große Anzahl der produzierten Königinnen (14-25 % der weiblichen Nachkommen) die sich im Gegensatz zu allen anderen Gattungen nicht in speziellen Königinnenzellen sondern in normalen Brutzellen entwickeln (MICHENER 1974, KERR 1950). Während in anderen Gattungen die Kastendetermination durch die Qualität und Quantität der angebotenen Nahrung erfolgt, ist dies in der Gattung *Melipona* nicht der Fall. Überschüssige Jungköniginnen werden bereits kurze Zeit nach dem Schlüpfen von den Arbeiterinnen erkannt und getötet. Es wurde postuliert, dass die Königinnenproduktion bei *Melipona* einer genetischen Determination unterliegt, die jedoch durch sogenannte trophogenische Faktoren (Qualität und/ oder Menge der Larvennahrung) modifizierbar ist (KERR 1950, VELTHUIS 1976). Eine Theorie, die die Königinnenentwicklung in der Gattung *Melipona* zufriedenstellend erklärt, konnte jedoch nicht erbracht werden.

Gaschromatographische Untersuchungen von Brutbienen Labialdrüsenextrakten und Enddarmextrakten von frisch geschlüpften Jungköniginnen, die von Dr. STEFAN JARAU (AG AYASSE Universität Ulm) durchgeführt wurden, enthalten eine gemeinsame leichtflüchtigen Hauptverbindung die in den Enddarmextrakten frisch geschlüpfter Arbeiterinnen fehlt (Abb. 98). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von Dr. STEFAN JARAU die Hypothese aufgestellt, dass Brutbienen den Brutzellen Labial-

drüsensekrete hinzufügen und dadurch die Königinnenentwicklung induzieren. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen der oben genannten Extrakte ergaben, dass es sich bei der Hauptverbindung beider Extrakte um Geraniol (**36**) handelt.

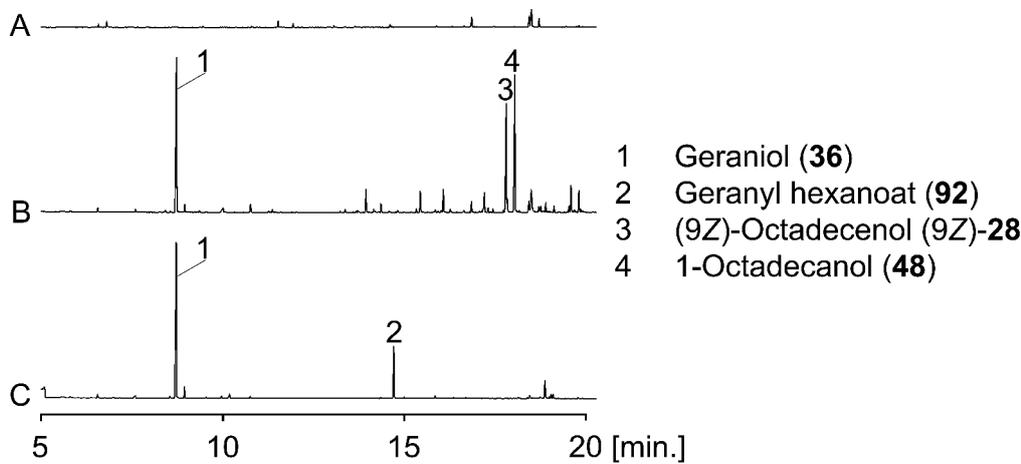


Abbildung 98: Gaschromatogramme verschiedener Extrakte von *M. beecheii*. A: Enddarmextrakt einer frisch geschlüpften Arbeiterin. B: Enddarmextrakt einer frisch geschlüpften Jungkönigin. C: Labialdrüsenextrakt einer Brutbiene

Um die potentielle Funktion von Geraniol (**36**) als „Königinnen-Determinations-Substanz“ zu überprüfen, wurden frisch verproviantierte, mit einem Ei versehene Brutzellen mit 10 µg Geraniol (**36**), eine Menge die dem Labialdrüsengehalt von 3-4 Brutbienen entspricht, versetzt. Dazu wurden die bereits verschlossenen Brutzellen mit einer Spritze punktiert und das Geraniol (**36**) injiziert.



Abbildung 99: a: Injektion von Geraniol (**36**), b: Verschluss der Öffnung durch Brutbienen

Die Brutbienen verschlossen diese Öffnung sofort wieder (Abb. 99). Sieben bis acht Wochen nach dieser Manipulation wurden die Brutzellen ($N = 158$) geöffnet, die Kastenentwicklung der Puppen festgestellt und die Verteilung der Königinnen und Arbeiterinnen registriert. Anschließend wurde der Anteil an Arbeiterinnen und Königinnen bei unbehandelten Brutzellen ($N = 212$) ermittelt und mit den manipulierten Brutzellen

verglichen (Tab. 39; 2x2 Chi-Quadrat Verteilung, YATES Korrektur $\chi^2_{adj} = 14.590$, $df = 1$, $P < 0.001$, power of test mit $\alpha_{0.01} = 0.906$).

Tabelle 39: Vergleich der Kastenentwicklung von *M. beecheii* Larven in normalen und manipulierten Brutzellen.

Brutzellen	Anzahl der		prozentualer Anteil der	
	Königinnen	Arbeiterinnen	Königinnen	Arbeiterinnen
unbehandelt ($N = 212$)	20	192	9.4	90.6
+ 10 µg Geraniol ($N = 158$)	39	119	24.7	75.3

Bei den mit Geraniol (**36**) versehenen Brutzellen ist mit einem Anteil von 24.7 % ein deutlicher Anstieg in der Anzahl der produzierten Königinnen zu verzeichnen. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass *M. beecheii* Brutbienen durch die Zugabe von Geraniol (**36**) in der Lage sind, die Kastenent-

wicklung zu beeinflussen. Bemerkenswerterweise korreliert der Anteil der Königinnen in den manipulierten Brutzellen mit dem von KERR vorgeschlagenen genetischen zwei Gen-zwei Allel Modell, das einen Anteil von 25 % an Jungköniginnen voraussagt (KERR 1950, 1950a). Die Beobachtung, dass unter natürlichen Bedingungen die maximale Anzahl von 25 % Jungköniginnen nicht erreicht wird deutet daraufhin, dass Geraniol (**36**) von *M. Beecheii* Brutbienen nur in ausgewählte Brutzellen appliziert wird.

Mit der Identifizierung von Geraniol (**36**) konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig ein Primer-Pheromon identifiziert werden, das als Einzelsubstanz für die Kastenentwicklung bei sozialen Insekten verantwortlich ist.

4.2 Prachtbienen (Hymenoptera: Apidae)



Abbildung 100: *Euglossa* spp. (links) und *Euglossa viridissima* Männchen (rechts)

Die Gruppe der Prachtbienen oder Orchideenbienen (*Euglossini*) umfasst etwa 200 Arten, die in fünf Gattungen, *Euglossa* (ca. 101 Arten), *Eulaema* (15 Arten), *Eufrisea* (60 Arten), *Exaerete* (6 Arten) und *Aglae* (1 Art), unterteilt sind.

Alle fünf Gattungen kommen ausschließlich im tropischen Süd- und Mittelamerika vor. Ihren Namen verdanken die Prachtbienen ihrer metallisch schimmernden Färbung, die durch Grün-, Gold-, Bronze- oder Blautöne intensiviert wird. Lediglich Arten der Gattung *Eulaema* weisen keine auffallende Färbung auf. Ihre Größe variiert in den einzelnen Gattungen und reicht von 8 bis 30 mm (DRESSLER 1982). Ein weiteres Charakteristikum der *Euglossini* ist die extrem lange Zunge, die bei einigen *Euglossa*-Arten das Doppelte der Körperlänge erreichen kann. Im Gegensatz zu den Schmetterlingen kann die Zunge der Prachtbienen allerdings nicht eingerollt werden. Die Zungen dienen als Hilfsmittel zur Nektaraufnahme, und ihre Dimensionen werden als Anpassung an die speziellen Blütenformen einer Vielzahl von Pflanzen angesehen. Die *Euglossini* sind somit befähigt, spezielle Nektarquellen zu nutzen, die anderen Bienenarten unzugänglich sind. Im Laufe der Ko-evolution hat sich dadurch ein effizientes, hoch spezialisiertes Bestäubungssystem entwickelt.

Die Bestäubung vieler neotropischer Orchideen und einiger anderer Blütenpflanzen wird von den Männchen vollzogen. Männliche *Euglossini* werden von typischen Orchideenduftstoffen angelockt. Die Düfte der Orchideenblüten bestehen in der Regel aus Gemischen mit einer vergleichsweise geringen Komponentenanzahl (2-10 Einzelkomponenten). Durch Duftanalysen konnten bislang zahlreiche Blütenduftstoffe identifiziert werden (WILLIAMS & WHITTEN 1983). Eine Auswahl ist in Abb. 101 dargestellt.

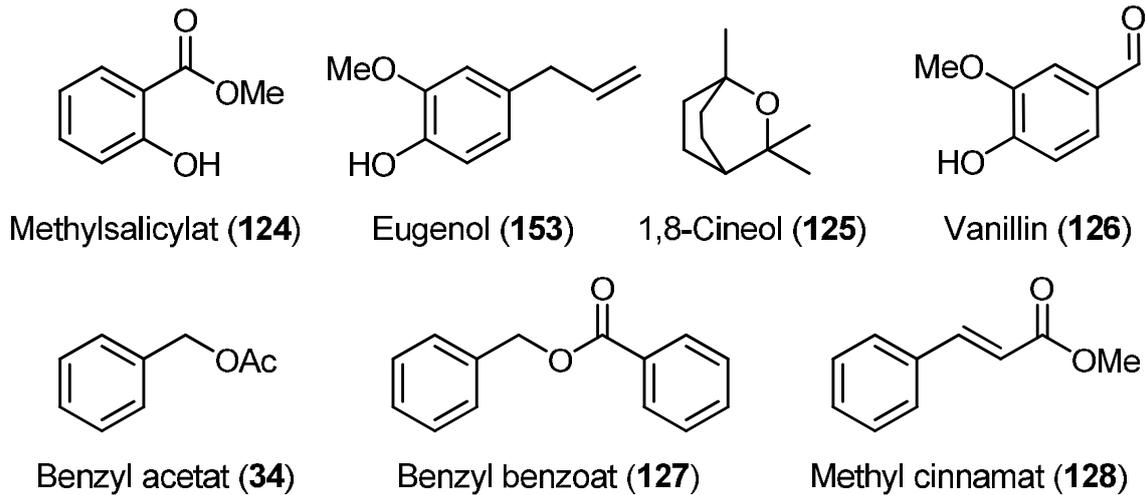


Abbildung 101: für *Euglossa* Männchen attraktive Orchideenduftstoffe

Aufgrund einiger morphologischer Besonderheiten (Vorder- und Mittelbeine tragen bürstenartige Haarfelder, Tibien der Hinterbeine sind hohl und bestehen aus einem schwammartigen Gewebe) besitzen sie die Fähigkeit, Orchideenduftstoffe aus der Umgebung zu sammeln und auch zu speichern. Dieses Phänomen ist seit den 1960er Jahren bekannt und mehrfach untersucht worden. Der komplizierte Mechanismus des Duftstoffsammelns konnte aufgeklärt werden und läuft folgendermaßen ab: Nachdem die Biene sich einer Duftquelle genähert hat, betastet sie diese mit den Fühlern und sezerniert aus der Labialdrüse ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, Mono- und Diacetaten sowie gesättigten und ungesättigten Alkoholen (WHITTEN *et al.* 1989, 1993). Anschließend werden die Duftstoffe und die sezernierten Lipide mit Hilfe der Tarsalquasten vermengt. Im Schwebflug wird dann das Duftstoff-Lipid-Gemisch aus den Tarsalquasten an einer kammartigen Struktur des mittleren Metatarsus abgestreift und von dort auf die Hintertibia gehö-

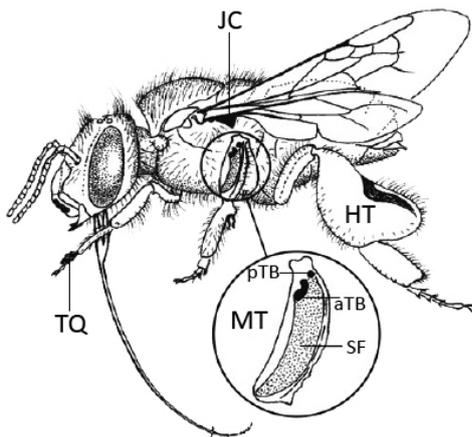


Abbildung 102: Übersicht über die morphologischen Strukturen: aTB: anteriore Tibialbürste, HT: Hintertibia, JK: Jugalkamm, MT: Mitteltibia, pTB: posteriore Tibialbürste, SF: Samtfeld, TQ: Tarsalquaste

stoffbehälter transferiert. Zur Duftfreisetzung wird das Duftstoffgemisch von den Hintertibia auf die Mitteltibia transferiert und von dort mit Hilfe des Luftstromes der schlagenden Flügel an die Umgebung abgegeben (ELTZ *et al.* 2005, BEMBÉ 2004).

Obleich die genaue Funktion der Duftstoffe innerhalb der Paarungsbiologie der Prachtbienen unbekannt ist, konnte bereits in mehreren Fällen gezeigt werden das Männchen aktiv ihre Duftstoffe an Orten freisetzen, an denen auch die Paarung stattfindet (ELTZ *et al.* 2005, ZIMMERMANN *et al.* 2006).

In der Bestäubungsbiologie spielt das Duftsammeln durch *Euglossini*-Männchen eine wichtige Rolle, da sich viele Orchideen und andere Blütenpflanzen an die Bestäubung angepasst haben (Coevolution). So werden den männlichen Bienen die Pollinien gattungsspezifisch angeheftet. Diese gattungsspezifische Platzierung der Pollinien stellt sicher, dass eine Bestäubung nur innerhalb derselben Orchideenart stattfindet. Durch die unterschiedlichen Positionen der Pollinien kann ein

und derselbe Bestäuber mehrere Orchideengattungen bestäuben, ohne dass dabei Hybriden erzeugt werden.

4.2.1 *Euglossa viridissima*



Abbildung 103: *E. viridissima* Männchen beim Duftstoff sammeln

Bei *E. viridissima* handelt es sich um eine mittelgroße, (ca. 12 mm) metallisch-grün schimmernde Prachtbienenart die von Mexiko bis Costa Rica angesiedelt ist. Männchen von *E. viridissima* kommen in zwei morphologisch unterscheidbaren Phänotypen vor: Die eine Morphe besitzt drei Mandibularzähne (3D), während die andere Morphe lediglich zwei Mandibularzähne (2D) aufweisen kann. Die 2D-Männchen treten dabei in der Minderheit auf (DRESSLER 1978, ELTZ *et al.* 2008).

Im Folgenden wurde ein Kopfextrakt von *E. viridissima* Männchen aus Mérida, Mexiko gaschromatographisch/ massenspektrometrisch untersucht. Ein besonderes Interesse galt dabei den langkettigen Mono- und Diacetaten deren Anwesenheit verifiziert werden sollte. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit Dr. THOMAS ELTZ (Universität Düsseldorf) bearbeitet. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

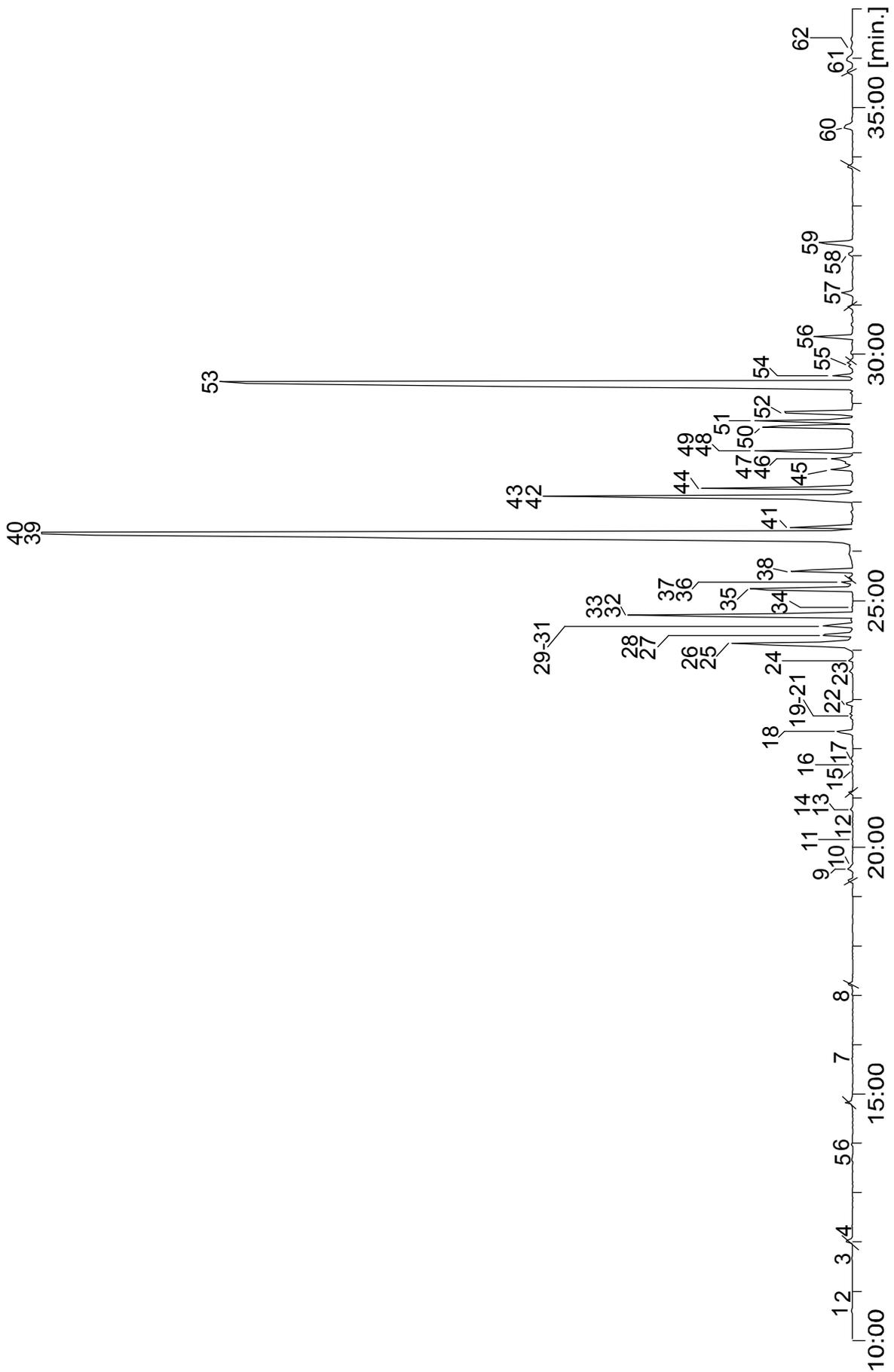


Abbildung 104: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Kopfextraktes eines *E. viridissima* Männchens (30 m VF1-ms, 60-5-10-300)

Tabelle 40: Identifizierte Verbindungen aus einem *E. viridissima* Männchen Kopfextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 104

1	Nonanal	32	Octadecyl acetat
2	Phenylethylalkohol	33	<i>n</i> -Docosan
3	<i>p</i> -Dimethoxybenzol	34	Eicosanal
4	Methylsalicylat	35	(11 <i>Z</i>)-Eicosenol
5	Nonansäure	36	Tricosadien
6	Undecan-2-on	37	Tricosen
7	Dodecyl acetat	38	<i>n</i> -Tricosan
8	<i>n</i> -Pentadecan	39	(11 <i>Z</i>)-Eicosenyl acetat
9	unbekannt	40	Eicosyl acetat
10	<i>n</i> -Heptadecan	41	<i>n</i> -Tetracosan
11	Tetradecansäure	42	Pentacosadien
12	Ethyl tetradecanoat	43	Pentacosen
13	<i>n</i> -Octadecan	44	<i>n</i> -Pentacosan
14	Hexadecanal	45	(11 <i>Z</i>)-Eicosenyl butyrat
15	Nonadecen	46	(9 <i>Z</i>)-Octadecen-1,18-diyl diacetat
16	Heptadecan-2-on	47	Ethyl docosanoat
17	<i>n</i> -Nonadecan	48	Octadecan-1,18-diyl diacetat
18	Hexadecansäure	49	<i>n</i> -Hexacosan
19	Ethyl hexadecanoat	50	(11 <i>Z</i>)-20-Hydroxyeicosenyl acetat
20	Hexadecyl acetat	51	Heptacosen
21	<i>n</i> -Eicosan	52	<i>n</i> -Heptacosan
22	Octadecanal	53	(9 <i>Z</i>)-Eicosen-1,20-diyl diacetat
23	Heneicosen	54	<i>n</i> -Octacosan
24	<i>n</i> -Heneicosan	55	Squalen
25	(9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i>)-Octadecadiensäure	56	<i>n</i> -Nonacosan
26	(9 <i>Z</i>)-Octadecensäure	57	<i>n</i> -Triacontan
27	Octadecansäure	58	Hentriaconten
28	Ethyl (9 <i>Z</i>)-octadecenoat	59	<i>n</i> -Hentriacontan
29	Butyl hexadecanoat	60	Campesterol
30	(11 <i>Z</i>)-Octadecenyl acetat	61	β-Sitosterol
31	Ethyl octadecanoat	62	Fucosterol

Nach Identifizierung der gesättigten und ungesättigten Acetate und Diacetate wurden deuterierte Vertreter folgender Verbindungen für ein Applikationsexperiment synthetisiert: Octadecan-1,18-diyl diacetat- d_6 d_6 -**(129)**, Octadecan-1,18-diyl diacetat- d_{10} d_{10} -**(130)**, Eicosyl acetat- d_3 d_3 -**(131)**, Octadecyl acetat- d_3 d_3 -**(132)** und (11*Z*)-20-eicosenyl acetat- d_3 d_3 -(11*Z*)-**133**. Mithilfe des Applikationsexperiments sollte die Resorption und der Verbleib der von *E. viridissima* zur Duftstoffsammlung eingesetzten Lipide näher untersucht werden. Bisher gab es von WHITTEN *et al.* (1989, 1993) lediglich die Hypothese, dass die Lipide selektiv aufgenommen und entweder katabolisiert oder durch die Hämolymphe zurück zur Labialdrüse transportiert werden, um von dieser wieder sezerniert werden zu können („Lipidrecycling“).

Abbildung 105 zeigt die Synthese des hexa- bzw. decadeuterierten Octadecan-1,18-diyl diacetats. Als Edukt diente Dimethyl octadecandioat (**134**), das mit LiAlH_4 bzw. LiAlD_4 in THF zu den entsprechenden Diolen **135** und d_4 -**135** reduziert wurde. Die anschließende Acetylierung zu den beiden Zielprodukten d_{10} -**(130)** und d_6 -**(129)** erfolgte basenkatalysiert mit 4-DMAP und Acetanhydrid- d_6 .

appliziert. Bei den ersten vier Verbindungen handelt es sich um deuterierte Vertreter von Substanzen, die bereits in *E. viridissima* nachgewiesen wurden, während es sich bei (9Z)-Tricosen (9Z)-**137** um einen ubiquitären Kohlenwasserstoff handelt, der allerdings nicht in *E. viridissima* Labialdrüsenextrakten enthalten ist. Methyl salicylat (**124**) stellt eine für viele Prachtbienenarten, inklusive *E. viridissima*, attraktive Verbindung dar (SKOV & WILEY 2005). Eine Stunde bzw. 3 Tage nach erfolgter Applikation wurden Labialdrüsenextrakte von jeweils 15 Männchen analysiert. Erwartungsgemäß konnten die deuterierten Mono- und Diacetate sowie (9Z)-Tricosen (9Z)-**137** in den Labialdrüsen wiedergefunden werden. Deuteriertes Methyl salicylat d_3 -(**124**) hingegen konnte in den Duftstoffbehältern, jedoch nicht in den Labialdrüsen nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass ein selektiver Transportmechanismus für die zum Duftstoffsammeln benutzten Lipide vorliegt, während die gesammelten Duftstoffe nicht aufgenommen werden und in dem Duftstoffbehälter verbleiben (ELTZ *et al.* 2007).

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden Hintertibenextrakte einer dreizähligen Morphe von *Euglossa viridissima* gaschromatographisch/ massenspektrometrisch untersucht. Diese Morphen (3D) enthalten vier unbekannte Verbindungen mit identischen Massenspektren, die in den entsprechenden zweizähligen Morphen (2D) nicht enthalten sind. Abb. 106 zeigt das typische Massenspektrum einer der vier Verbindungen (Peak 10 in Abb. 108).

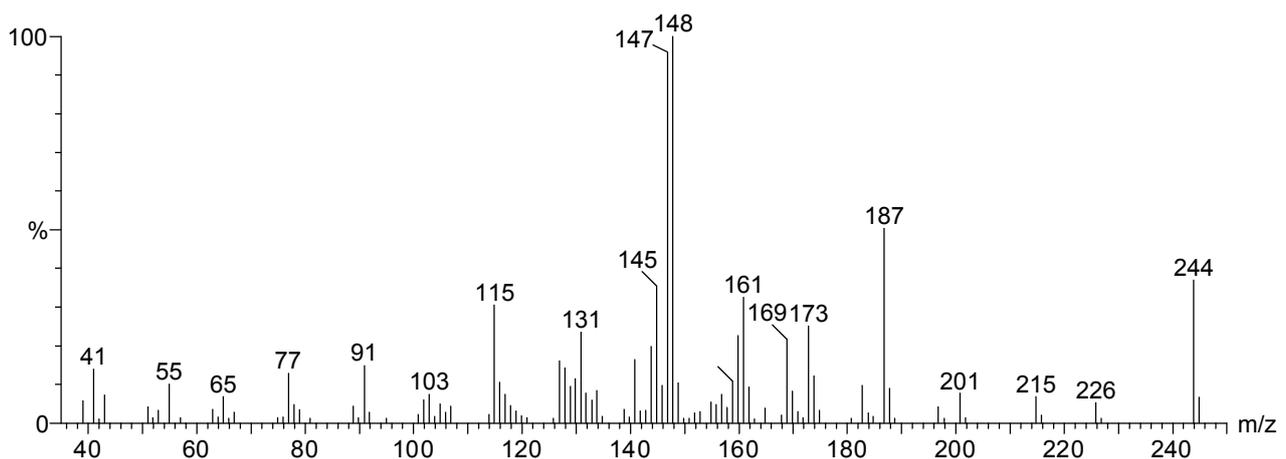


Abbildung 106: 70 eV EI-Massenspektrum der unbekannten Verbindung

Die unbekannte Verbindung zeigt ein ausgeprägtes Molekülion bei m/z 244 (38 %) sowie ein Paar intensive Ionen bei m/z 147 (95 %) und m/z 148 (100 %). Das intensive Molekülion sowie zwei charakteristische Ionen bei m/z 77 (47 %, $C_6H_5^+$ [Phenyl-Kation]) und m/z 99 (19 %, $C_7H_7^+$ [Tropylium-Ion]) deuten auf einen substituierten Aromaten hin. Ein weiteres Signal, das vermutlich durch die Abspaltung von $-C_4H_9$ aus dem Molekülion erklärbar ist, erscheint bei m/z 187 (50 %). Eine Abspaltung von Wasser aus dem Molekülion führt zu m/z 226 (5 %).

Die katalytische Hydrierung (Pd/C) der Substanz ergab ausschließlich ein Produkt mit der Molekülmasse 248. Dies spricht für die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen neben der aromatischen Teilstruktur und weist daraufhin, dass es sich bei den vier Verbindungen um Doppelbindungsisomere handelt.

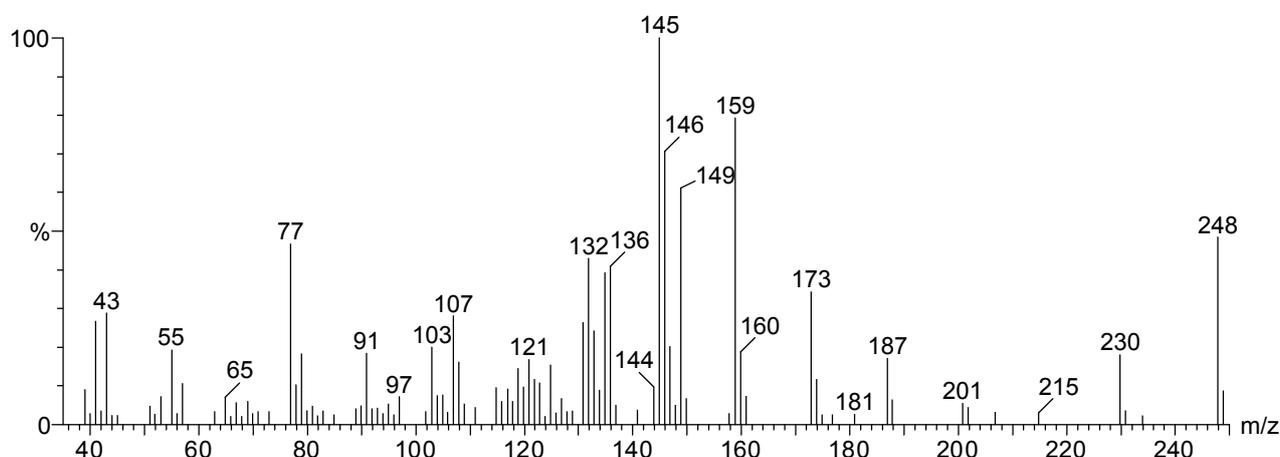


Abbildung 107: 70 eV EI-Massenspektrum der unbekanntes Verbindung nach katalytischer Hydrierung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Struktur der Hauptkomponente der für die 3D Morphen charakteristischen Verbindungen mit Hilfe von ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten aufgeklärt werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um 2-Hydroxy-6-[(1*E*,3*E*)-nona-1,3-dienyl]benzaldehyd (HNDB 4) (1*E*,3*E*)-(138), einen bisher nicht beschriebenen Naturstoff. Bei den anderen 3D spezifischen Verbindungen (HNDB 1, HNDB 2 und HNDB 3) handelt es sich um Stereoisomere von HNDB 4.

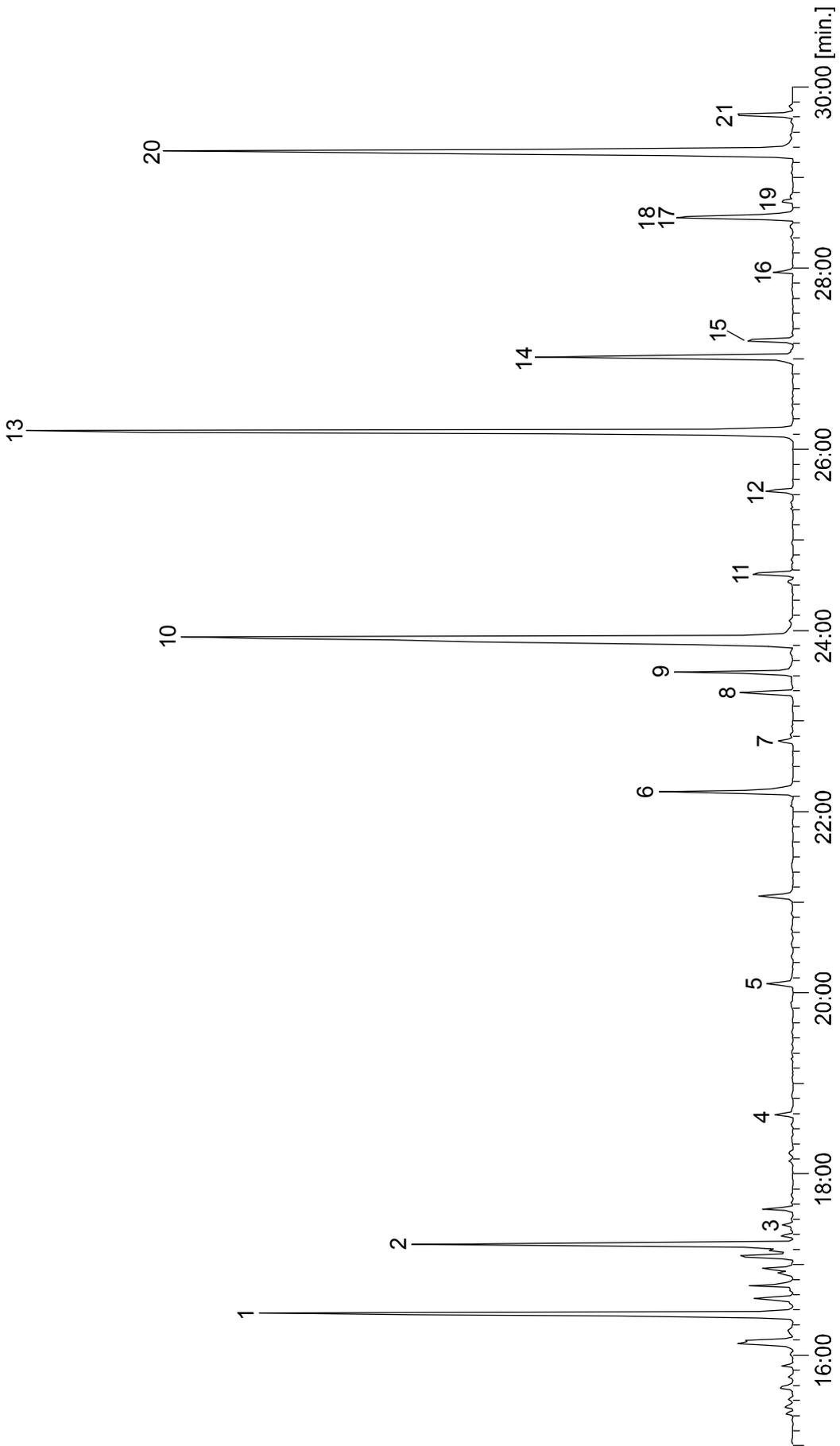


Abbildung 108: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Hintertibienextraktes eines *E. viridissima* Männchens (3D) (30 m VF-1 ms, 60-5-10-300)

Tabelle 41: Identifizierte Verbindungen aus einem Hintertibienextrakt eines *E. viridissima* Männchens (3D). Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 108. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Farnesen	12	<i>n</i> -Tricosan
2	β -Bisabolen	13	(11 <i>Z</i>)-Eicosenyl acetat
3	Phenylpropanoid, M ⁺ 208	14	Pentacosen *
4	Phenylpropanoid, M ⁺ 208	15	<i>n</i> -Pentacosan
5	Benzyl benzoat	16	Octadecan-1,18-diyl diacetat
6	HNDB 1	17	Heptacosen *
7	HNDB 2	18	(11 <i>Z</i>)-20-Hydroxyeicosenyl acetat
8	HNDB 3	19	<i>n</i> -Heptacosan
9	Benzyl cinnamat	20	(9 <i>Z</i>)-Eicosen-1,20-diyl diacetat
10	HNDB 4	21	Squalen
11	Octadecyl acetat		

Für die Strukturaufklärung mittels NMR wurde der Naturstoffextrakt, bestehend aus einem *n*-Hexanextrakt aus 20 Hinterbeinpaaren der 3D Morphen von *E. viridissima* an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgradienten fraktioniert (*n*-Pentan/ Ethylacetat). Mit reinem *n*-Pentan eluierten ausschließlich die Kohlenwasserstoffe. Ein Wechsel zu 5 % Ethylacetat in *n*-Pentan ließ die gewünschten Verbindungen in ausreichender Reinheit eluieren. Die gepoolten Fraktionen wurden eingengt, in C₆D₆ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

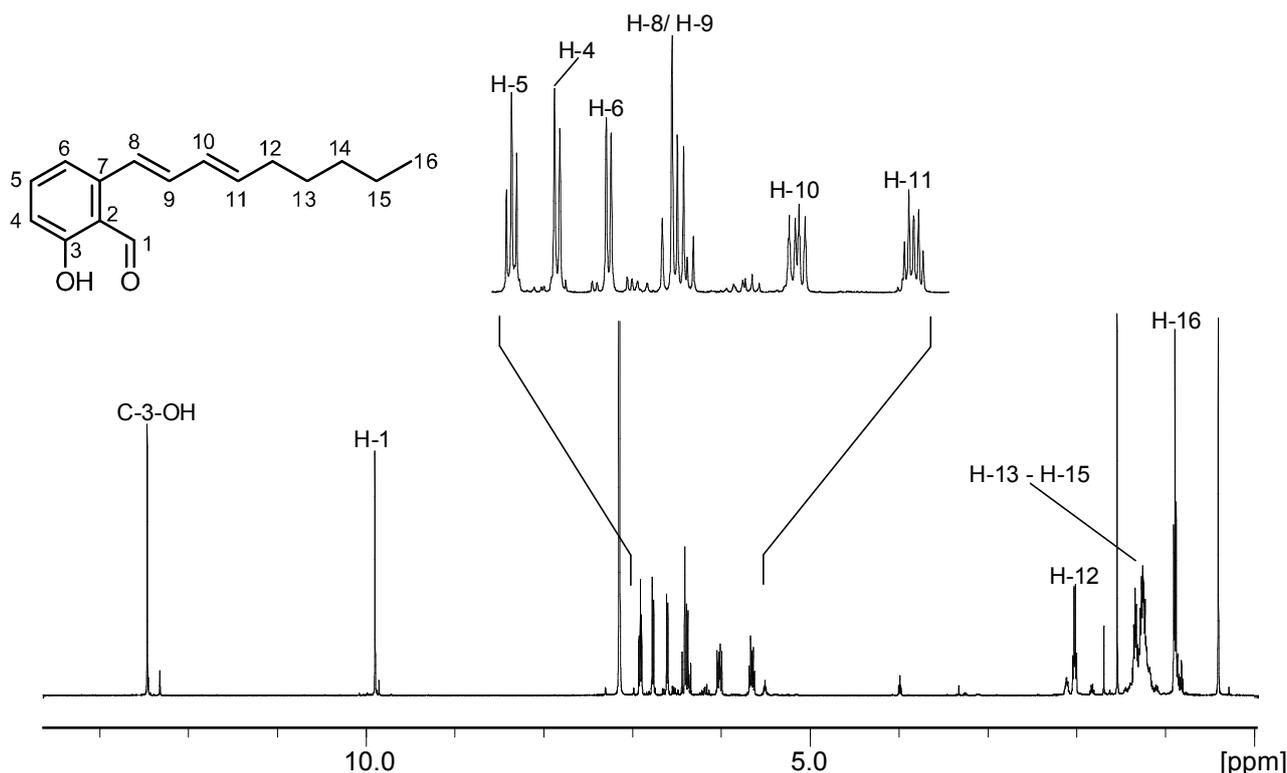


Abbildung 109: ¹H-NMR Spektrum (C₆D₆, 500 MHz) des fraktionierten Hintertibienextraktes von *E. viridissima* Männchen (3D)

Das in Abb. 109 dargestellte ¹H-NMR Spektrum zeigt die Signale einer chelatisierten phenolischen Hydroxylgruppe (δ 12.46, C-3-OH), eines aromatischen Aldehyds (δ 9.90, H-1) sowie eines trisubstituierten Phenylrings (δ 6.92, H-5, δ 6.77, H-4, δ 6.61, H-6). Die 1,2,3-Substitution des Phenylringes ergibt sich aus dem Spinmuster der drei aromatischen Protonen (H-5: t, 3J = 8.0 Hz, H-4: d, 3J = 8.3 Hz, H-6: d, 3J = 7.6 Hz). Des Weiteren sind die Signale von vier olefinischen Protonen (δ 6.40, H-8, δ 6.36, H-9, δ 6.02, H-10, δ 5.66, H-11), vier Methylengruppen (δ 2.02, H-12, δ 1.38-1.21 H-13

bis H-15) sowie einer Methylgruppe (δ 0.89, H-16) zu erkennen. Die im $^1\text{H-NMR}$ auftretenden Kopplungskonstanten zwischen H-8/ H-9 ($^3J= 15.3$ Hz) sowie H-10/ H-11 ($^3J= 15.2$ Hz) deuten auf zwei *trans*-konfigurierte Doppelbindungen hin.

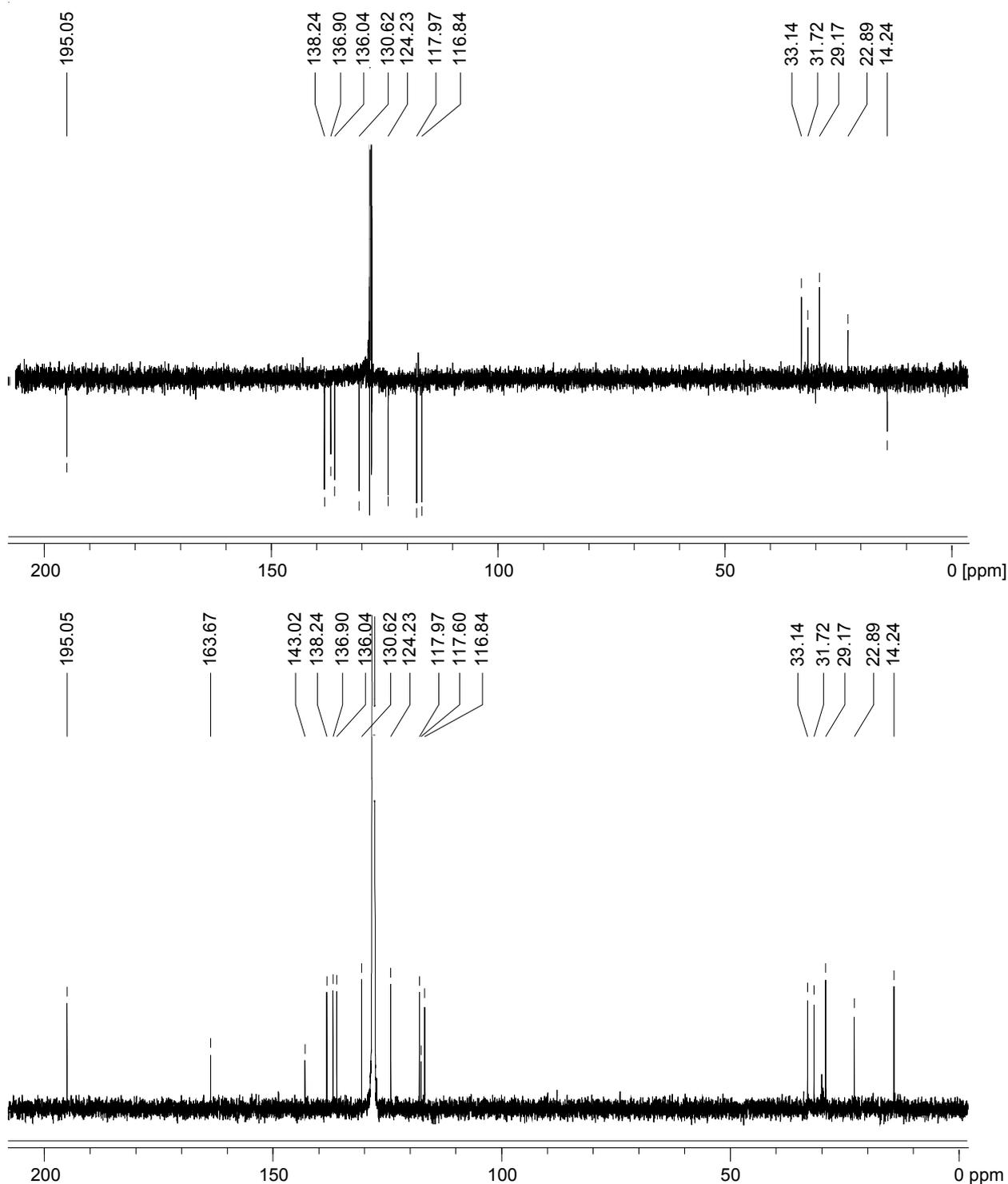


Abbildung 110: Oben: ^{13}C -Pendant Spektrum (101 MHz, C_6D_6). Unten: ^{13}C -BB Spektrum (101 MHz, C_6D_6)

Im ^{13}C -Pendant Spektrum (101 MHz, C_6D_6) sind die Signale für die Kerne von einem primären Kohlenstoffatom bei δ 14.24 (C-16), vier sekundären Kohlenstoffatomen bei δ 33.14 (C-12), 31.72 (C-14), 29.17 (C-13) und 22.89 (C-15) sowie acht tertiären Kohlenstoffatomen bei δ 195.05 (C-1),

138.24 (C-11), 136.90 (C-10), 136.04 (C-9), 130.62 (C-10), 124.23 (C-8), 117.97 (C-6) und 116.84 (C-4) zu erkennen (Abb. 110 oben).

Im ^{13}C -BB Spektrum sind zusätzlich zu den oben genannten Signalen die Signale der quartären Kohlenstoffatome bei δ 163.67 (C-3), 143.02 (C-2) und 117.60 (C-7) erkennbar (Abb. 110 unten).

Die Korrelation zwischen den ^1H - und ^{13}C -Signalen ergibt sich aus dem in Abb. 111 gezeigten HSQC-Spektrum.

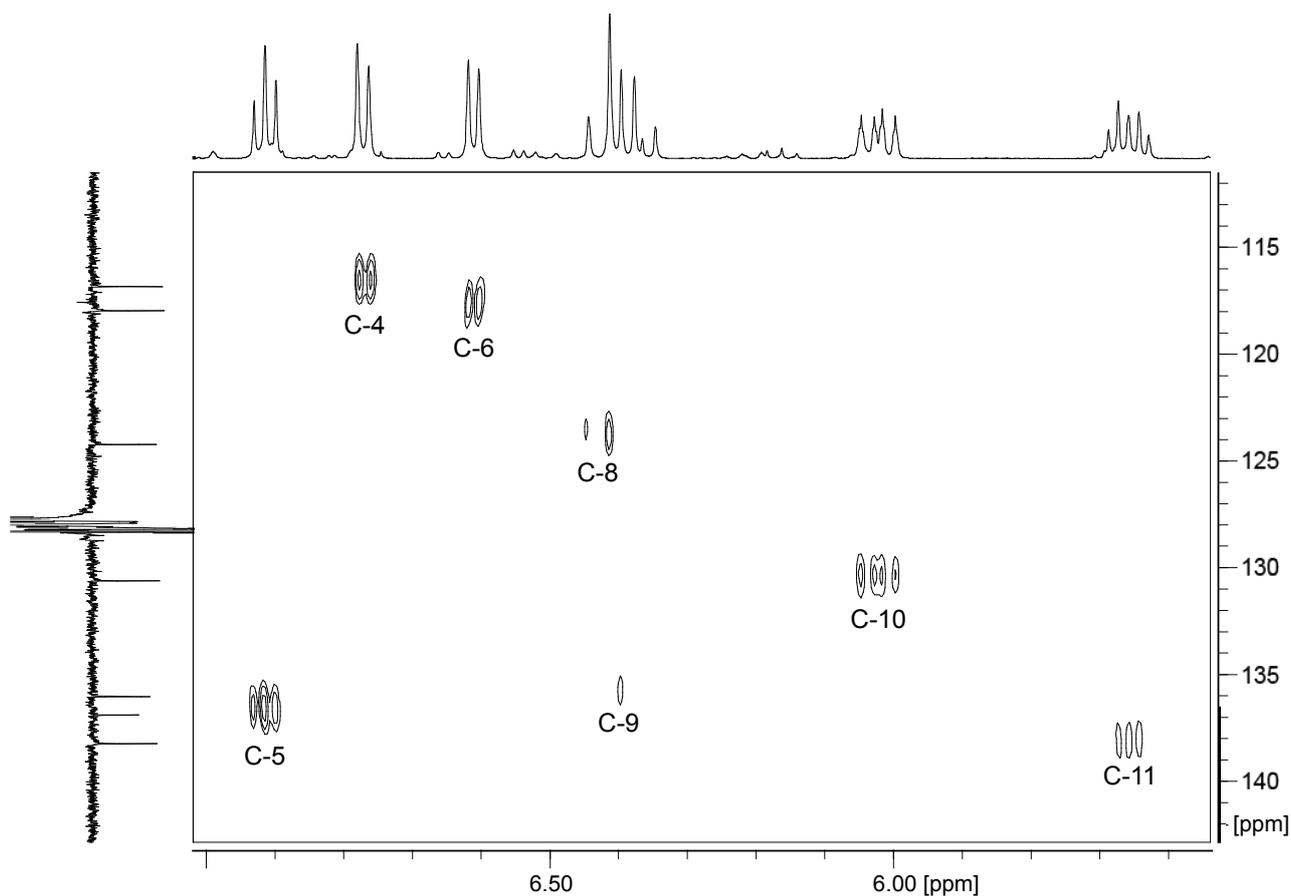


Abbildung 111: Ausschnitt aus dem HSQC-Spektrum des fraktionierten Hintertibienextraktes von *E. viridissima* Männchen (3D)

Die Information über die Verknüpfung der Gruppen ergibt sich aus dem HH-COSY-Spektrum (Abb. 112) und dem HMBC-Spektrum (Abb. 113). Aus den HH-COSY Daten ist anhand der Kopplungen vicinaler und allylischer Protonen eine Kette von benachbarten Methin- und Methylengruppen sowie einer endständigen Methylgruppe erkennbar.

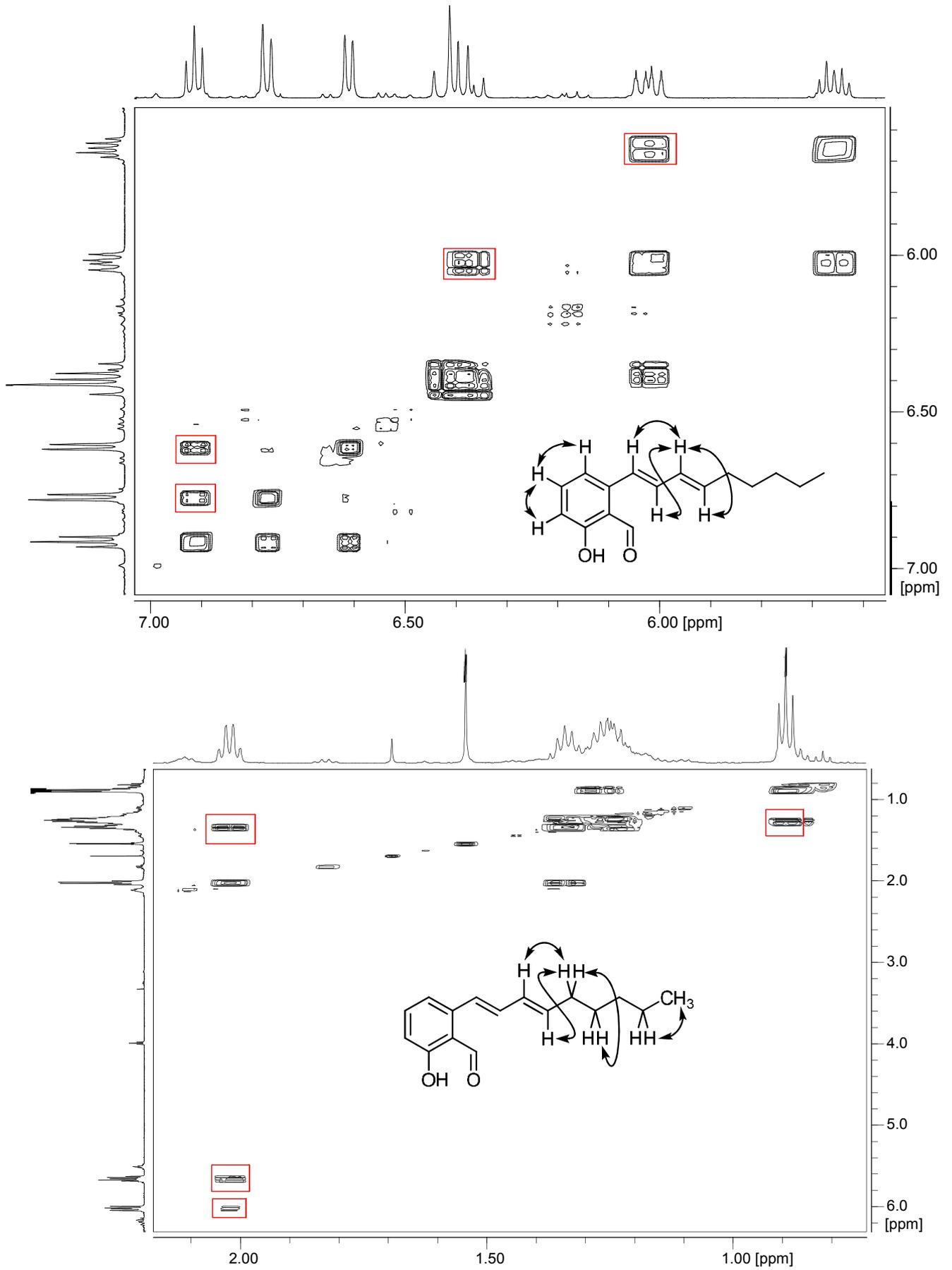


Abbildung 112: Ausschnitte aus dem HH-COSY Spektrum des fraktionierten Hintertibienextraktes von *E. viridissima* Männchen (3D)

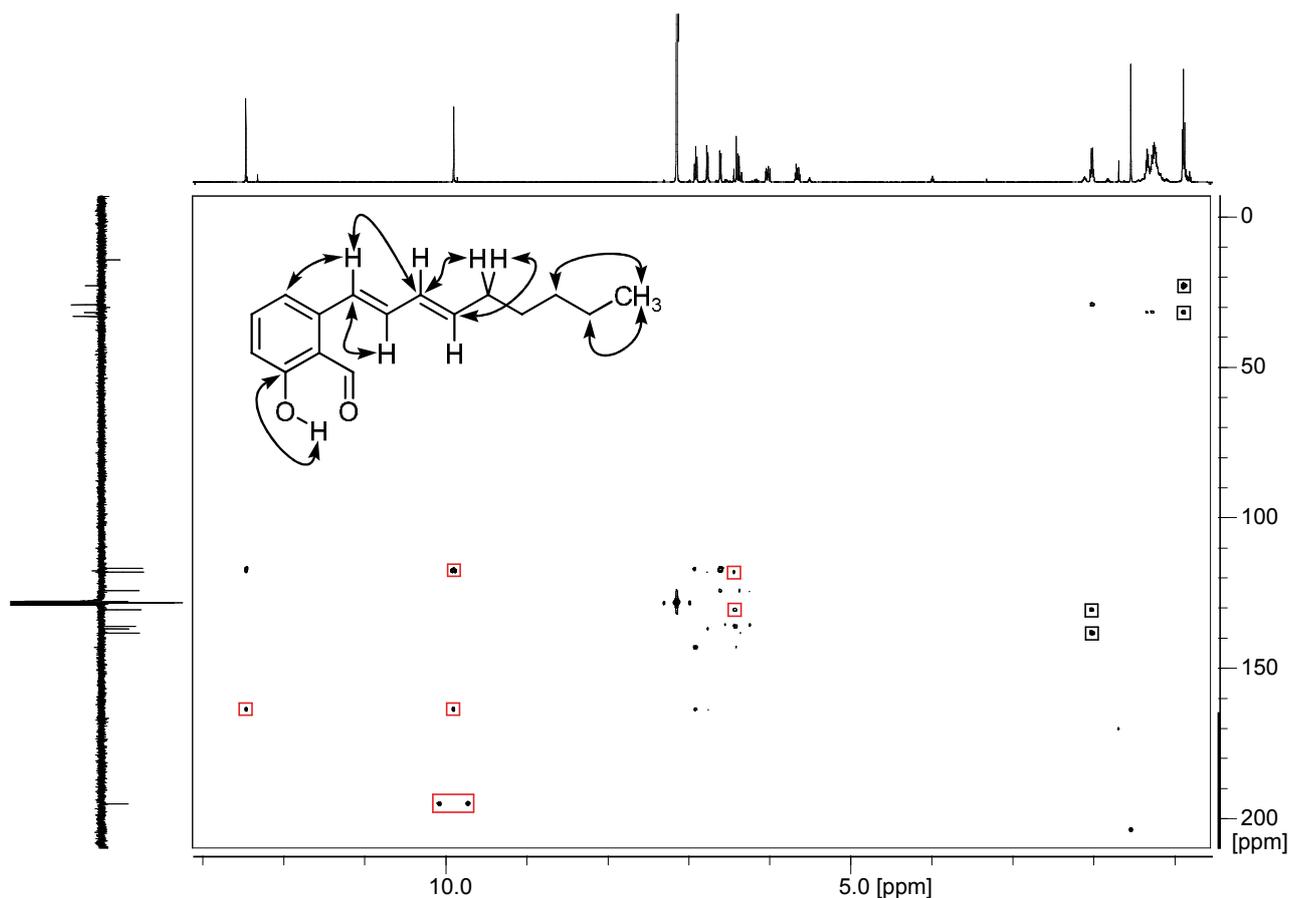


Abbildung 113: HMBC-Spektrum fraktionierten Hintertibienextraktes von *E. viridissima* Männchen (3D)

Im Anschluss an die Strukturaufklärung erfolgte die unabhängige Synthese von HNDB 4 (*1E,3E*)-(**138**) zur Absicherung der Struktur und zur Bereitstellung von Referenzmaterial für Verhaltens-tests.

Abbildung 114 zeigt den retrosynthetischen Ansatz zur Darstellung des Zielmoleküls (*1E,3E*)-(**138**). HNDB 4 kann durch Knüpfung der C1-C2 Bindung via Carbonyl-olefinierung und einer *functional group interconversion* aus den Vorstufen **139** und **140** erhalten werden.

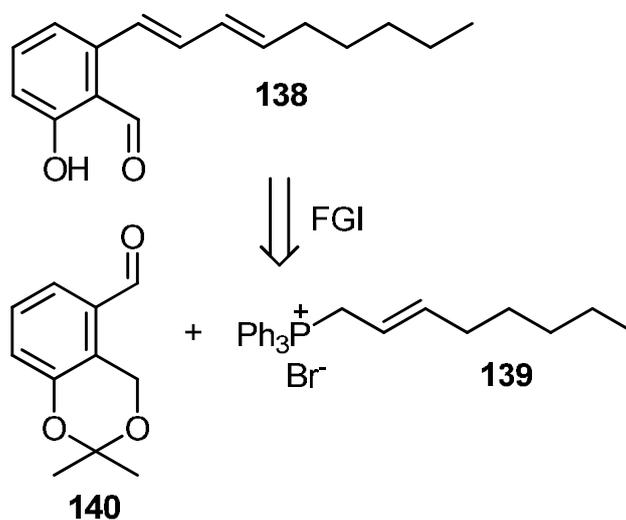
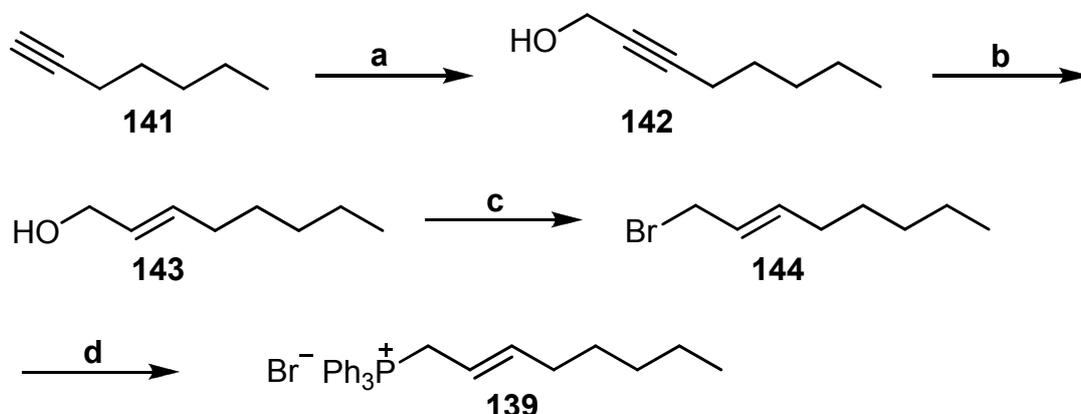


Abbildung 114: Retrosynthetische Überlegung zur Darstellung von HNDB 4

Die Synthese der Seitenkette ging von 1-Heptin (**141**) aus, das mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit Paraformaldehyd umgesetzt wurde. Das 2-Octin-1-ol (**142**) wurde anschließend mit LiAlH₄ stereoselektiv zum (*E*)-konfigurierten Allylalkohol **143** reduziert. Dieser wurde mit PBr₃ in THF in befriedigender Ausbeute zum Allylbromid **144** umgesetzt. Die Reaktion von (*E*)-1-Bromoct-2-en (**144**) mit Triphenylphosphin in Benzol ergab quantitativ das WITTIG-Salz **139**.

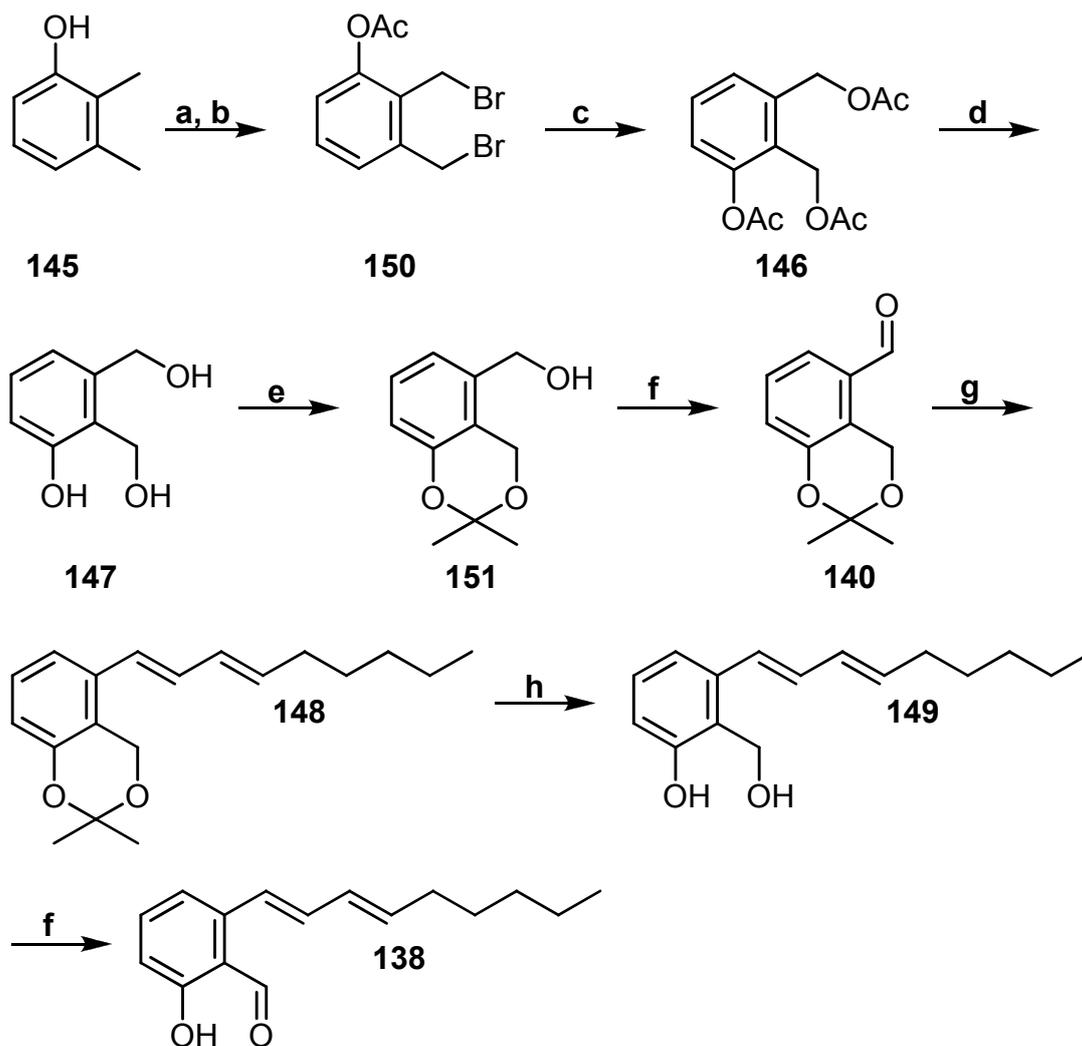


a: *n*-BuLi, Paraformaldehyd, THF
b: LiAlH₄, Et₂O

c: PBr₃, THF
d: PPh₃, Benzol

Abbildung 115: Syntheschema der Seitenkette von (1*E*,3*E*)-**138**

Für die Synthese des aromatischen Teils der Zielverbindung wurde 2,3-Dimethylphenol (**145**) acetyliert und anschließend mit NBS an beiden benzylicischen Positionen bromiert. Die Darstellung des Triacetats **146** gelang unter Verwendung von frisch geschmolzenem Kaliumacetat in Eisessig. Die Reduktion des Triacetats **146** mit LiAlH₄ in THF lieferte das Triol **147** in präparativ nützlichen Ausbeuten. Anschließend wurden die phenolische OH-Gruppe sowie die benachbarte Hydroxymethylgruppe als cyclisches Acetal geschützt. Die verbleibende Hydroxylgruppe wurde mit PDC zum Aldehyd **140** oxidiert (SUZUKI *et al.* 1986, 1987, SUGIYAMA *et al.* 1983). Die anschließende WITTIG-Reaktion des Aldehyds mit dem WITTIG-Salz **139** führte zur Verbindung **148**, die in wässrigem THF unter Säurekatalyse deblockiert wurde. Die nun folgende Oxidation der Hydroxymethylgruppe von **149** mit PDC ergab die gewünschte Zielverbindung HNDB 4 (Abb. 116).



a: Ac₂O, 4-DMAP, Pyridin
b: NBS, Benzoylperoxid, CCl₄
c: AcOK, AcOH
d: LiAlH₄, THF

e: *p*-TsOH, Aceton
f: PDC, CH₂Cl₂
g: *n*-BuLi, **139**, THF
h: *p*-TsOH, wässr. THF

Abbildung 116: Syntheschema von HNDB 4

Ein anschließender Retentionszeitvergleich des Syntheserohproduktes mit dem Naturextrakt ergab, dass nicht nur die gewünschte Zielverbindung HNDB 4, sondern auch ein erheblicher Anteil an HNDB 1 entstanden war (HNDB 1: HNDB 4 = 1:3; GC). Nach erfolgter säulenchromatographischer Fraktionierung an Kieselgel konnte eine Anreicherung von HNDB 4 beobachtet werden. Diese Beobachtung deutet auf eine Umlagerung während der chromatographischen Reinigung zur thermodynamisch stabileren (*E,E*)-Verbindung hin. Eine ähnliche Umlagerung wurde bei einem Strukturanalogen mit einer 1,3,5-undecatrienyl Seitenkette beobachtet: Die Autoren berichten die Bildung des thermodynamisch stabileren (*E,E,E*)-Isomers aus dem (*Z,E,E*)-Isomer (BERKAEV *et al.* 2008). Aufgrund dieser Ergebnisse kann der zuerst eluierenden Verbindung HNDB 1 die (*Z,E*)-Konfiguration zugeordnet werden, während es sich bei HNDB 2 und HNDB 3 um die (*Z,Z*)- bzw. (*E,Z*)-Isomere handeln sollte.

Elektrophysiologische Experimente wurden von den Kooperationspartnern mit synthetischem HNDB, mit „natürlichem“ HNDB (fraktionierter Naturstoffextrakt von 3D Männchen) sowie Hinterbeinextrakten von 3D-Männchen durchgeführt. Es wurden sowohl Antennen von 2D- als auch von 3D-Männchen verwendet.

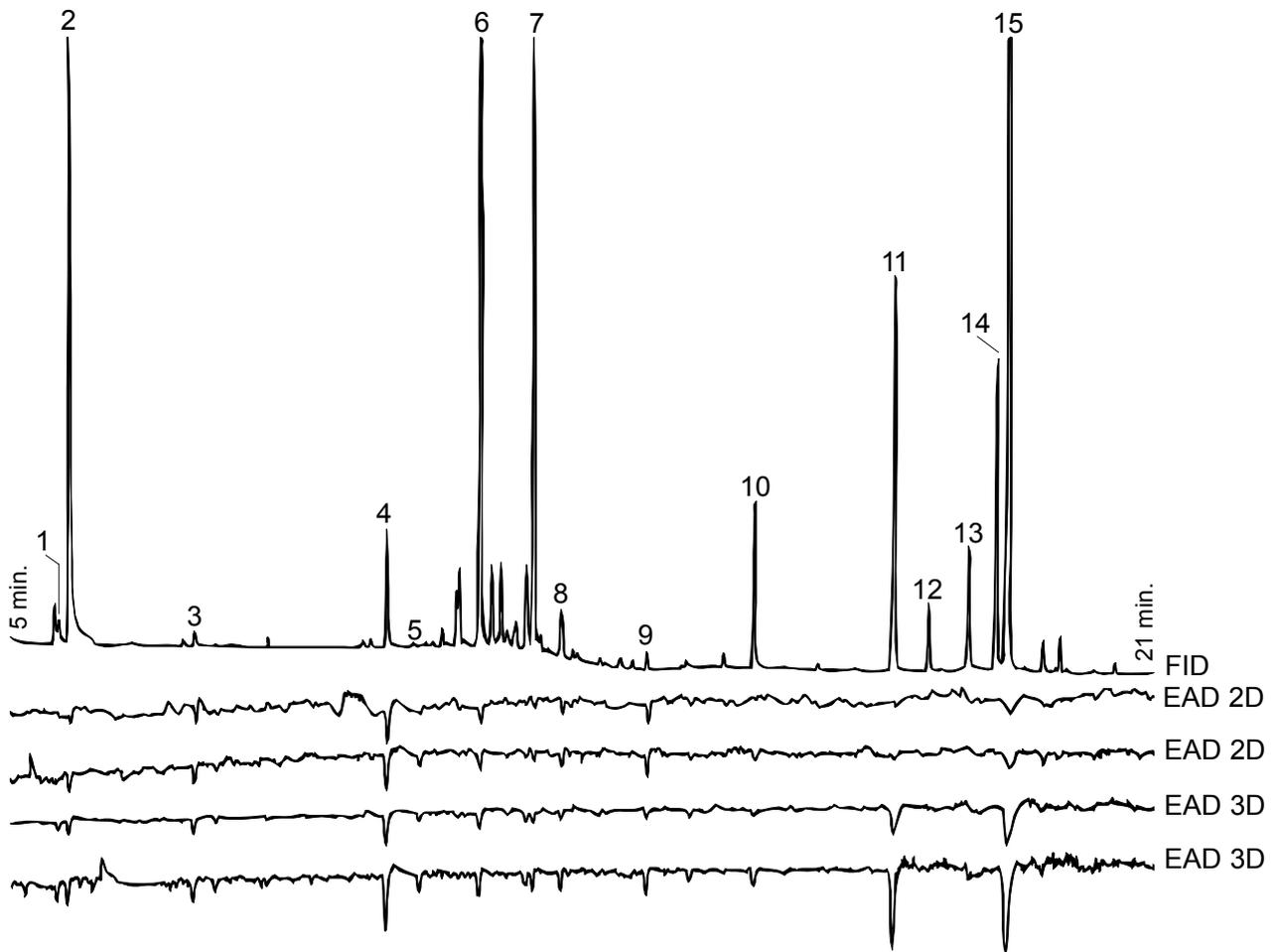


Abbildung 117: Simultane Aufzeichnung eines Gaschromatogramms (FID) eines Hintertibienextraktes von *E. viridissima* Männchen (3D) und Elektroantennogrammen (EAD) unter Benutzung von 2D- und 3D-Männchenantennen von *E. viridissima* (30 m DB-5, 60-0-10-300)

Tabelle 42: Identifizierte Verbindungen aus Hintertibienextrakten von *E. viridissima* Männchen (3D). Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 117

1	1,8-Cineol	9	Phenylpropanoid, M ⁺ 208
2	(<i>E</i>)- β -Ocimen	10	Benzyl benzoat
3	<i>p</i> -Dimethoxybenzol	11	HNDB 1
4	Eugenol	12	HNDB 2
5	Methyl cinnamat	13	HNDB 3
6	(<i>E</i>)- β -Farnesen	14	Benzyl cinnamat
7	β -Bisabolen	15	HNDB 4
8	Phenylpropanoid, M ⁺ 208		

Die durchgeführten elektroantennographischen Experimente zeigen deutlich, dass ausschließlich 3D-Männchenantennen eine Reaktion auf die verschiedenen Isomere von HNDB zeigen, während weitere, für *Euglossa* Männchen typische Inhaltsstoffe, sowohl bei 2D- als auch bei 3D-Männchen vergleichbare Reaktionen hervorrufen (Abb. 118 links). Bei den 3D-Männchen werden besonders

starke elektroantennographische Reaktionen von der (Z,E)- und der (E,E)-Verbindung ausgelöst (Abb. 118 rechts).

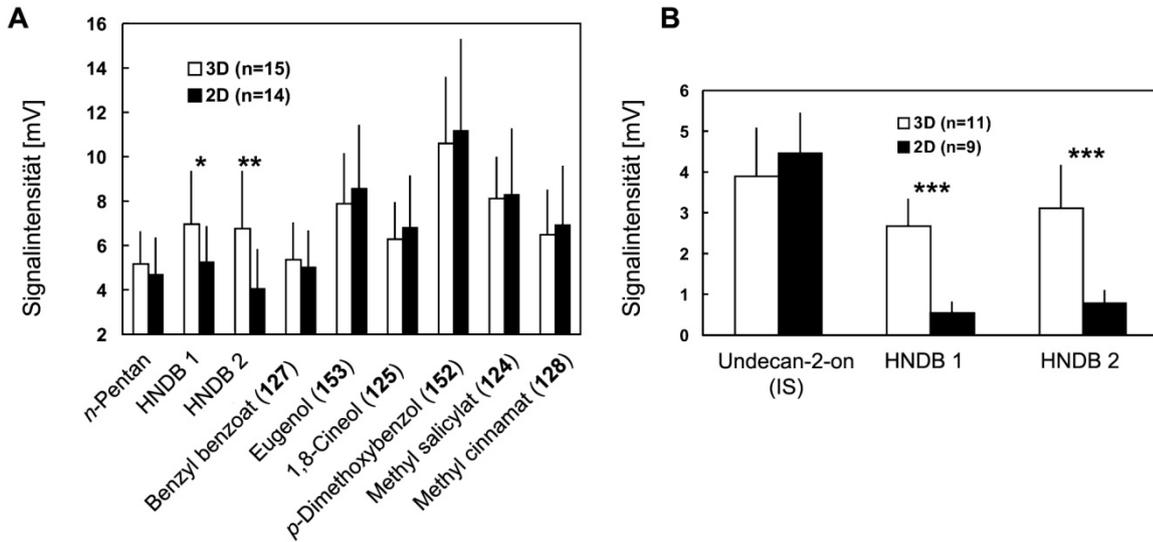


Abbildung 118: Signalintensitäten [mV] der männlichen Antennen bei den elektroantennographischen Versuchen. A: EADs verschiedener Verbindungen: Beide HNDB Isomere rufen bei den 2D- bzw. 3D-Männchen unterschiedlich starke Reaktionen hervor (t Test: *, $p < 0.05$; **, $p < 0.01$). B: Signalintensitäten aus GC/EAD Läufen. Beide HNDB Isomere rufen unterschiedlich starke Reaktionen der Männchen hervor, während die Referenzverbindung identische Reaktionen hervorruft (t Test: ***, $p < 0.0001$)

In verhaltensbiologischen Tests mit synthetischen und aus Hinterbeinextrakten isolierten HNDB konnte eine attraktive Wirkung ausschließlich auf 3D-Männchen festgestellt werden, während *p*-Dimethoxybenzol (152) vergleichbare Verhaltensantworten sowohl bei 2D- als auch bei 3D-Männchen ergibt (Abb. 119 links). Verhaltenstests mit Hinterbeinextrakten zeigten eine signifikante Präferenz der jeweiligen Männchen auf ihre „eigenen“ Extrakte (Abb. 119 rechts).

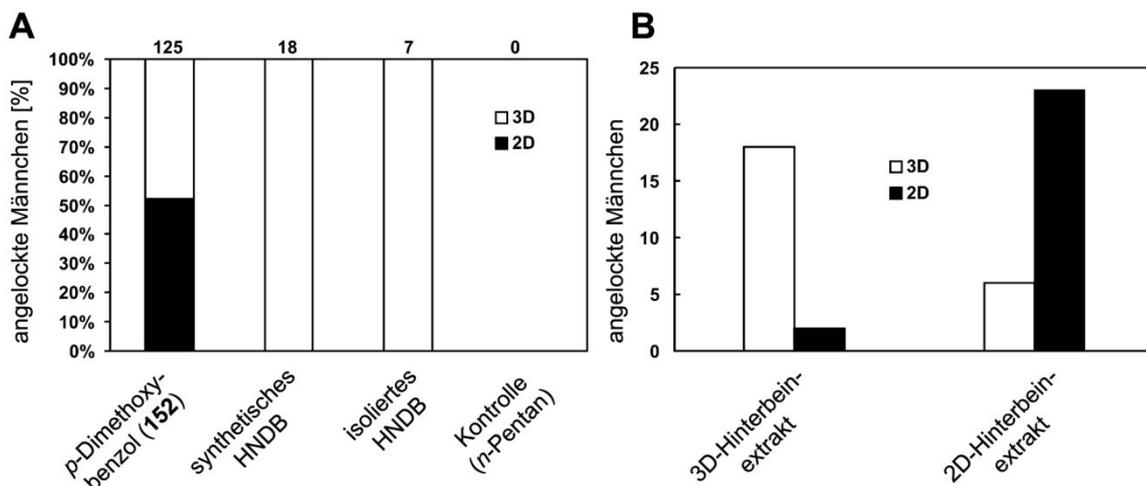


Abbildung 119: Attraktivität einzelner Verbindungen sowie von Hinterbeinextrakten auf 2D- bzw. 3D-Männchen

Die Strukturen der EAD-aktiven Phenylpropanoide (Verbindungen 8 und 9 in Abb. 117) mit der Masse 208 konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht zugeordnet werden. Durch Retentionszeitvergleich verschiedener Trimethoxyphenylpropanoide mit dem *E. viridissima* Hintertibienextrakt konnten lediglich (Z)-Isoelemicin (Z)-249, (E)-Isoelemicin (E)-249, β -Asaron (Z)-248, α -Asaron (E)-248 ausgeschlossen werden (Abb. 120).

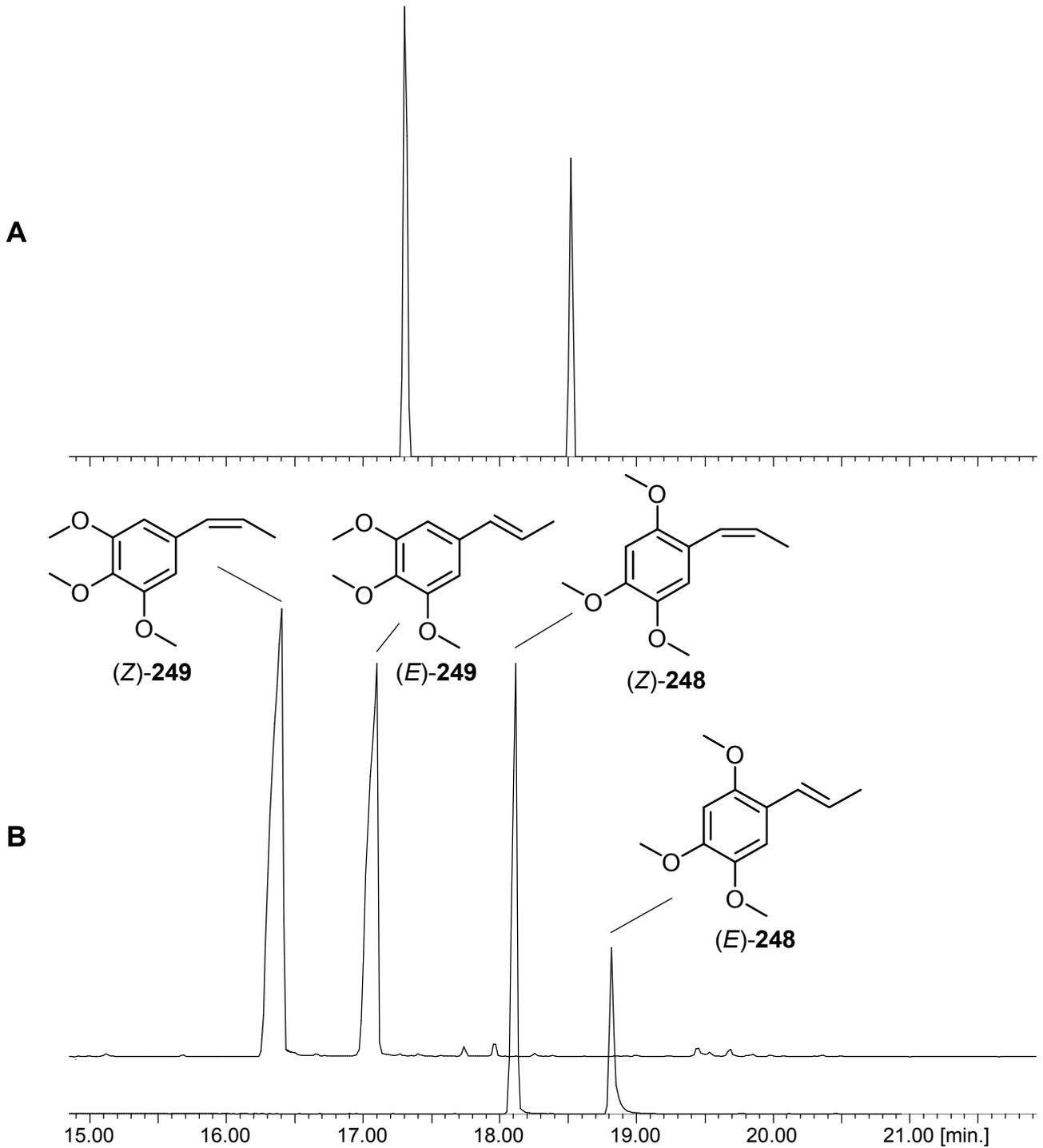


Abbildung 120: Retentionszeitvergleich verschiedener Trimethoxyphenylpropanoide mit dem Hintertibienextrakt von *E. viridissima*. A: Ionenspur m/z 208 des Naturlaufs, B: (Z)-Isoelemicin (Z)-249, (E)-Isoelemicin (E)-249, β -Asaron (Z)-248, α -Asaron (E)-248 (30 m VF-1 ms, 80-5-10-310)

4.3 Hummeln (Hymenoptera: Apidae)



Abbildung 121: *Bombus terrestris* Arbeiterin

Hummeln (*Bombus*) sind eine zu den echten Bienen gehörende Gattung sozial lebender Insekten. Weltweit sind bisher etwa 250 Arten beschrieben worden, die vor allem in den gemäßigten Zonen der Nordhalbkugel vorkommen. Von den 36 in Deutschland existierenden Arten stehen bereits 16 auf der sogenannten „Roten Liste“ für gefährdete Arten. Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Bestäubungsleistung haben Hummeln eine große ökologische sowie wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Im Vergleich zu anderen Bestäuberinsekten (Schmetterlingen und

Bienen) können Hummeln früher und bei geringeren Temperaturen sowie bei schlechtem Wetter ausfliegen. Aufgrund ihres hohen Energiebedarfs fliegen Hummeln täglich bis zu tausend Blüten an und bestäuben auf diese Art und Weise viele Nutzpflanzen. Aufgrund ihrer Blütenunspezifität werden sie auch in Gewächshäusern vermehrt als Bestäuber eingesetzt.

Im Unterschied zu den in der gleichen Familie (Apidae) vorkommenden hoch eusozialen Honigbienen und Stachellosen Bienen weisen die meisten Hummelarten lediglich eine primitiv eusoziale Organisationsstruktur auf. Die Nestgröße variiert in den einzelnen Hummelarten und reicht von ungefähr 60 bis zu 500 Individuen. In einem Hummelvolk existieren zwei morphologisch unterscheidbare Kasten: Arbeiterinnen und Königinnen. Arbeiterinnen sind kleiner als Königinnen. Sie haben eine geringere Lebenserwartung, können keine fertilen (diploiden) Eier legen und verpaaren sich nicht mit Drohnen. Die zumeist einjährigen Kolonien⁹ sind durch zwei deutlich voneinander unterscheidbare Sozialphasen gekennzeichnet. In der ersten Phase, der Gründungsphase, sucht sich die eben aus dem Winterschlaf (Diapause) erwachte Jungkönigin einen geeigneten Platz für das Nest aus, sammelt Nektar und Pollen und beginnt mit der Eiablage. Aus diesen Eiern entwickeln sich schließlich Arbeiterinnen, die sich um die verschiedenen Aufgaben innerhalb der Kolonie kümmern. Die Königin widmet sich ab diesem Zeitpunkt nur noch der Eiablage. Sie dominiert den Staat, hemmt die Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen und kontrolliert dadurch die Reproduktion der Arbeiterinnen. Ab einem bestimmten Punkt der Volksentwicklung, dem sogenannten „Switch Point“ beziehungsweise „Competition Point“, beginnt die Königin unfertile (haploide) Eier zu legen aus denen sich Drohnen entwickeln. Gleichzeitig werden von der Königin auch fertile (diploide) Eier gelegt die sich zu Jungköniginnen entwickeln. Bald darauf tritt das Volk in die zweite Sozialphase, die sogenannte „Competition Phase“ ein, die durch folgendes Verhalten gekennzeichnet ist:

- Arbeiterinnen agieren aggressiver, auch gegenüber der Königin.
- Arbeiterinnen beginnen, die Eier der Königin zum Teil zu verzehren.
- Arbeiterinnen beginnen eigene, unfertile (haploide) Eier zu legen.

In der „Competition Phase“ büßt die Königin ihre Dominanz ein, und muss sich mit mehreren dominanten Arbeiterinnen auseinandersetzen. Am Ende der Auseinandersetzungen wird die alte Königin aus dem Nest verbannt oder von den Arbeiterinnen getötet. Zu diesem Zeitpunkt begeben

⁹ In den Tropen sind auch mehrjährige Hummelkolonien beobachtet worden

sich die Jungköniginnen auf ihren Hochzeitsflug. Sie finden ihre Paarungsareale aufgrund eines Signalstoffes der von den Labialdrüsen der Männchen sezerniert wird.

4.3.1 Fertilitätssignalstoffe bei *B. terrestris*

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden, in Kooperation mit Prof. A. HEFETZ (Universität Tel Aviv), Dufourdrüsenextrakte von Königinnen und Arbeiterinnen aus verschiedenen Sozialphasen (Vor und nach der „Competition Phase“) gaschromatographisch/ massenspektrometrisch analysiert und die Inhaltsstoffe verglichen. Hierbei galt es herauszufinden, ob Dufourdrüsenextrakte von Königinnen bzw. dominanten, eierlegenden Arbeiterinnen Fertilitätssignalsstoffe enthalten. Potentielle Fertilitätssignalstoffe sollten in den Extrakten der Königin und in den Extrakten von dominanten, eierlegenden Arbeiterinnen, nicht jedoch in den Extrakten der „normalen“ Arbeiterinnen zu finden sein.

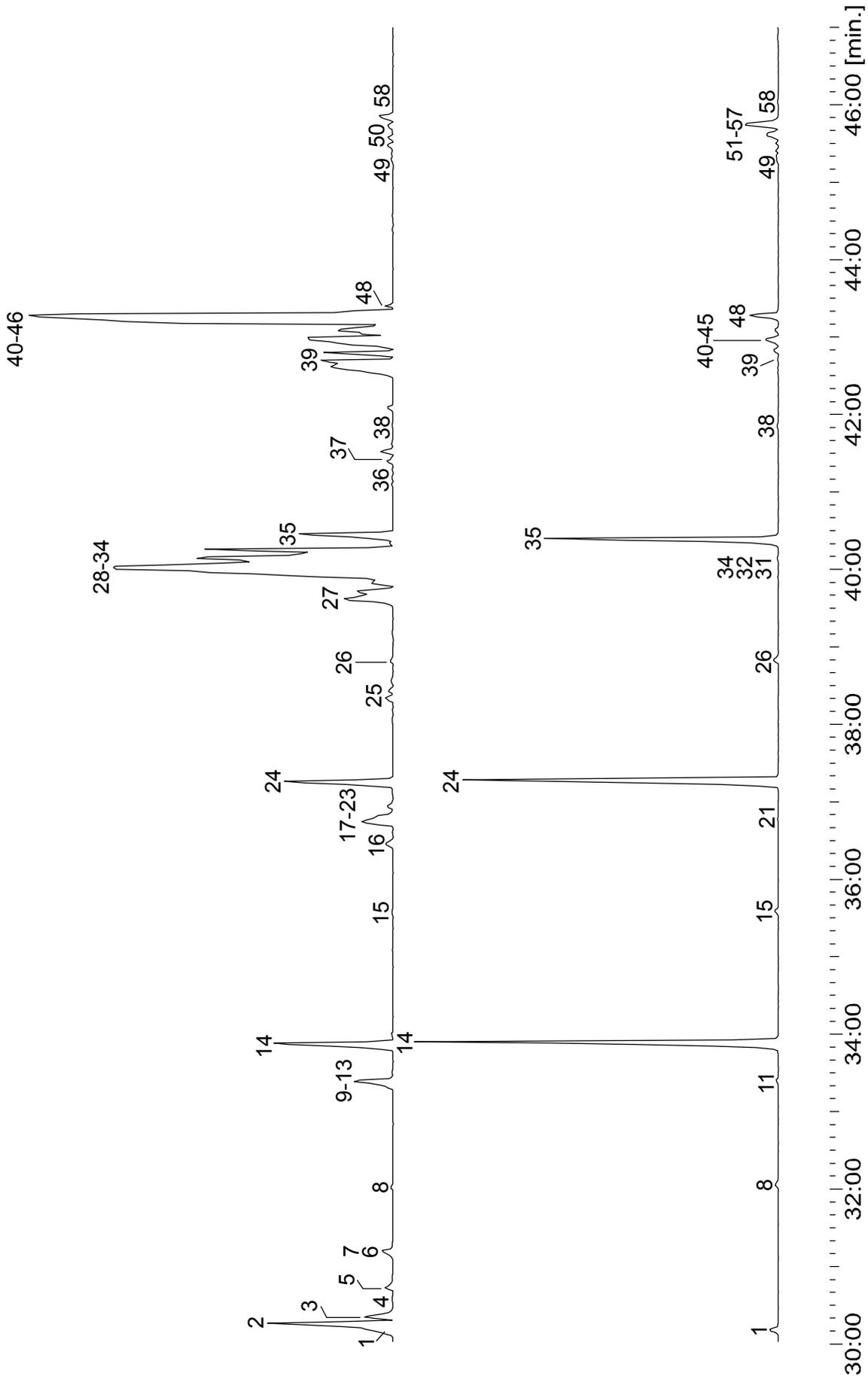


Abbildung 122: Vergleich zweier Chromatogramme (TIC) von *B. terrestris* Königinnen. Oben: Dufourdrüsenextrakt vor dem Competition Point. Unten: Dufourdrüsenextrakt nach dem Competition Point (30 m VF-5ms, 100-5-5-300)

Tabelle 43: Identifizierte Verbindungen aus *B. terrestris* Königinnen Dufourdrüsenextrakten. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 122. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Heneicosan	30	11-Heptacosen
2	Methyl (9Z)-octadecenoat	31	10-Heptacosen
3	Methyl (11Z)-octadecenoat	32	9-Heptacosen
4	Methyl octadecenoat *	33	8-Heptacosen
5	Methyl octadecanoat	34	7-Heptacosen
6	(9Z,12Z,15Z)-Octadecatriensäure	35	<i>n</i> -Heptacosan
7	(9Z)-Octadecensäure	36	Octacosadien *
8	<i>n</i> -Docosan	37	Octacosen *
9	11-Tricosen	38	<i>n</i> -Octacosan
10	10-Tricosen	39	Nonacosadien *
11	9-Tricosen	40	14-Nonacosen
12	8-Tricosen	41	13-Nonacosen
13	7-Tricosen	42	12-Nonacosen
14	<i>n</i> -Tricosan	43	11-Nonacosen
15	<i>n</i> -Tetracosan	44	10-Nonacosen
16	Pentacosadien *	45	9-Nonacosen
17	13-Pentaosen	46	8-Nonacosen
18	12-Pentaosen	47	7-Nonacosen
19	11-Pentaosen	48	<i>n</i> -Nonacosan
20	10-Pentaosen	49	Hentriacontadien *
21	9-Pentaosen	50	Hentriaconten *
22	8-Pentaosen	51	15-Hentriaconten
23	7-Pentaosen	52	14-Hentriaconten
24	<i>n</i> -Pentacosan	53	13-Hentriaconten
25	Hexacosen *	54	12-Hentriaconten
26	<i>n</i> -Hexacosan	55	11-Hentriaconten
27	Heptacosadien *	56	10-Hentriaconten
28	13-Heptacosen	57	9-Hentriaconten
29	12-Heptacosen	58	<i>n</i> -Hentriacontan

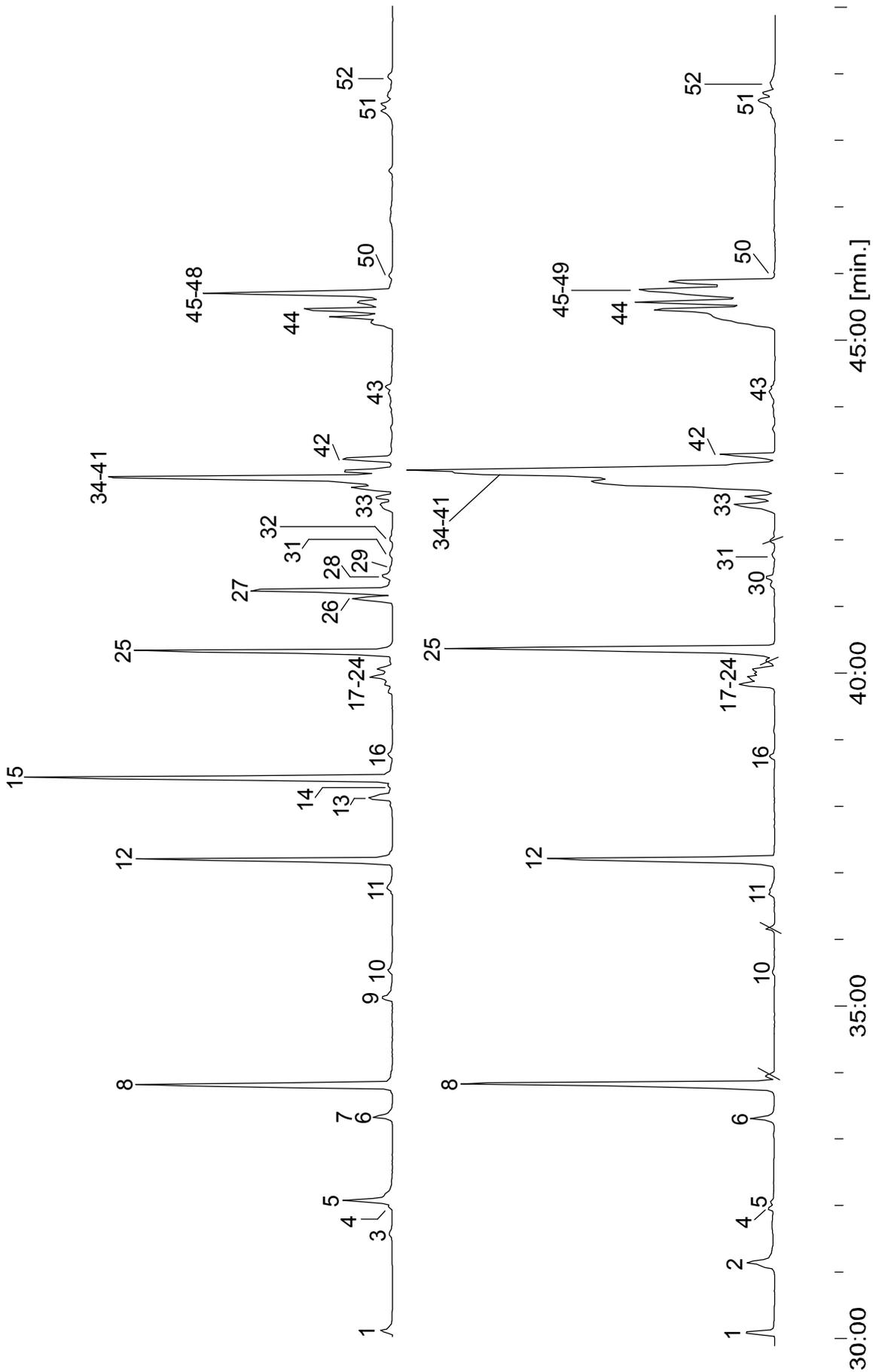


Abbildung 123: Vergleich zweier Chromatogramme (TIC) von *B. terrestris* Arbeiterinnen. Oben: Dufourdrüsenextrakt vor dem Competition Point. Unten: Dufourdrüsenextrakt nach dem Competition Point (30 m VF-5ms, 100-5-5-300)

Tabelle 44: Identifizierte Verbindungen aus *B. terrestris* Arbeiterinnen Dufourdrüsenextrakten. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 123. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Heneicosan	27	Octyl (11Z)-octadecenoat
2	(9Z)-Octadecensäure	28	Octyl octadecanoat
3	Octyl dodecanoat	29	9-Octacosen
4	<i>n</i> -Docosan	30	Octacosen *
5	Farnesyl hexanoat	31	<i>n</i> -Octacosan
6	9-Tricosen	32	Squalen
7	8-Tricosen	33	Nonacosadien *
8	<i>n</i> -Tricosan	34	14-Nonacosen
9	Octyl tetradecanoat	35	13-Nonacosen
10	<i>n</i> -Tetracosan	36	12-Nonacosen
11	9-Pentacosen	37	11-Nonacosen
12	<i>n</i> -Pentacosan	38	10-Nonacosen
13	Octyl (9Z)-hexadecenoat	39	9-Nonacosen
14	Octyl (11Z)-hexadecenoat	40	8-Nonacosen
15	Octyl hexadecanoat	41	7-Nonacosen
16	<i>n</i> -Hexacosan	42	<i>n</i> -Nonacosan
17	Heptacosadien *	43	Triacnten *
18	13-Heptacosen	44	Hentriacontadien *
19	12-Heptacosen	45	12-Hentriaconten
20	11-Heptacosen	46	11-Hentriaconten
21	10-Heptacosen	47	10-Hentriaconten
22	9-Heptacosen	48	9-Hentriaconten
23	8-Heptacosen	49	8-Hentriaconten
24	7-Heptacosen	50	<i>n</i> -Hentriacontan
25	<i>n</i> -Heptacosan	51	Trtriacontadien *
26	Octyl (9Z)-octadecenoat	52	Trtriaconten *

Tabelle 45: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *Bombus terrestris* Dufourdrüsen. [Q = Königin; A = Arbeiterin; C_p = Competition point; * = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkompente, X Restkomponente]

Substanz	Q vor C _p	Q nach C _p	A vor C _p	A nach C _p
Kohlenwasserstoffe				
Alkane				
<i>n</i> -Heneicosan	XXX	X	XX	XX
<i>n</i> -Docosan	X	X	X	X
<i>n</i> -Tricosan	XXX	XXXX	XXXX	XXXX
<i>n</i> -Tetracosan	X	X	X	X
<i>n</i> -Pentacosan	XXX	XXXX	XXXX	XXXX
11-Methylpentacosan	X			
<i>n</i> -Hexacosan	X	X	X	X
<i>n</i> -Heptacosan	XXX	XXXX	XXXX	XXXX
<i>n</i> -Octacosan	X	X	X	X
<i>n</i> -Nonacosan	X	XX	XX	XX
<i>n</i> -Triacontan			X	
<i>n</i> -Hentriacontan		X		X
<i>n</i> -Dotriacontan			X	
Alkene				
11-Tricosen	X			
10-Tricosen	XX			

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Q vor C _p	Q nach C _p	A vor C _p	A nach C _p
9-Tricosen	XX	X	XX	XX
8-Tricosen	X		XX	
7-Tricosen	XX			
12-Pentacosen	X			
11-Pentacosen	XX			
10-Pentacosen	XX			
9-Pentacosen	XX	X	X	X
8-Pentacosen	X			
7-Pentacosen	XX			
13-Heptacosen	X		X	X
12-Heptacosen	X		X	X
11-Heptacosen	XXX		X	X
10-Heptacosen	XX	X	X	X
9-Heptacosen	XXXX	X	XX	XX
8-Heptacosen	XX		X	X
7-Heptacosen	XXX	X	XX	XX
9-Octacosen			X	
14-Nonacosen		X	X	X
13-Nonacosen	XX	X	X	XX
12-Nonacosen	X	X	X	X
11-Nonacosen	X	X	XX	XX
10-Nonacosen	XXX	X	X	XX
9-Nonacosen	XXXX	XX	XX	XXX
8-Nonacosen	X		X	X
7-Nonacosen	XX		XX	XX
Triaconten *			X	
15-Hentriaconten		X		
14-Hentriaconten		X		
13-Hentriaconten		X		
12-Hentriaconten		X	X	X
11-Hentriaconten		XX	XX	XXX
10-Hentriaconten		X	X	XX
9-Hentriaconten		XX	XXX	XXX
8-Hentriaconten				X
Alkadiene				
Heptacosadien *	XX		X	XX
Nonacosadien *	XX	X	XX	XX
Hentriacontadien *		X	XX	XXX
Carbonylverbindungen				
Carbonsäuren				
Hexadecansäure	X			
(9Z)-Octadecensäure	X			XX
Octadecansäure	X			
Carbonsäureester				
Methyl (9Z)-octadecenoat	XX			
Methyl (11Z)-octadecenoat	X			
Methyl octadecanoat	X			
Octyl dodecanoat			X	
Farnesyl hexanoat			XX	X
Octyl tetradecanoat			X	

Substanz	Q vor C _p	Q nach C _p	A vor C _p	A nach C _p
Octyl (9Z)-hexadecenoat			XX	
Octyl (11Z)-hexadecenoat			X	
Octyl hexadecanoat			XXXX	
Octyl (9Z)-octadecenoat			XX	
Octyl (11Z)-octadecenoat			XXX	
Octyl octadecanoat			X	
Dodecyl hexadecanoat			X	

In den verschiedenen Dufourdrüsenextrakten konnten insgesamt 68 Verbindungen identifiziert werden. Die jeweiligen Dufourdrüsenextrakte weisen signifikante Unterschiede auf. Dufourdrüsenextrakte bestehen hauptsächlich aus *n*-Alkanen, Alkenen und Alkadienen und werden von Carbonsäureestern sowie Carbonsäuren begleitet.

n-Alkane mit einer ungeraden Kohlenstoffanzahl (C₂₃-C₂₇) stellen sowohl bei der Königin als auch bei den Arbeiterinnen die Hauptkomponenten dar. In dem Dufourdrüsenextrakt der Königin vor dem C_p konnte eine Vielzahl an Alkenen (C₂₃-C₂₉) nachgewiesen werden, wovon insbesondere 9-Heptacosen und 9-Nonacosen in höheren Konzentrationen auftreten. Nach dem C_p treten in dem Dufourdrüsenextrakt der Königin Positionsisomere von Hentriaconten auf, während die Konzentration der anderen Alkene stark abnimmt. Dufourdrüsenextrakte von Arbeiterinnen enthalten sowohl vor als auch nach dem C_p eine Vielzahl an Alkenen (C₂₃-C₂₉) im Spurenkomponentenbereich sowie 11- und 9-Hentriaconten in höheren Konzentrationen. Alkadiene sind in allen Dufourdrüsenextrakten in annähernd gleichen Konzentrationen enthalten. Eine Ausnahme bildet der Dufourdrüsenextrakt der Königin nach dem C_p: Hier sind ausschließlich geringe Mengen an Nonacosadien und Hentriacontadien nachweisbar. Während der Dufourdrüsenextrakt der Königin ausschließlich vor dem C_p die drei Carbonsäuren, Hexadecansäure (**65**), (9Z)-Octadecensäure (**68**) und Octadecansäure (**69**) im Restkomponentenbereich enthält, ist (9Z)-Octadecensäure (**68**) im Spurenkomponentenbereich in dem Dufourdrüsenextrakt der Arbeiterinnen nach dem C_p enthalten. Den deutlichsten Unterschied weisen die Dufourdrüsenextrakte bezüglich der Carbonsäureester auf: Der Dufourdrüsenextrakt der Königin enthält vor dem C_p drei Methylester, Methyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-**27**, Methyl (11Z)-octadecenoat (11Z)-**27** und Methyl octadecanoat (**154**), die nach dem C_p nicht mehr nachweisbar sind. In den Arbeiterinnenextrakten lassen sich diese Methylester weder vor noch nach dem C_p nachweisen. Dufourdrüsenextrakte von Arbeiterinnen vor dem C_p enthalten hingegen eine Vielzahl von gesättigten und ungesättigten Octylestern sowie Farnesyl hexanoat (**91**) in unterschiedlichen Konzentrationen. Octyl hexadecanoat (**155**) tritt als Hauptkomponente auf. Dufourdrüsenextrakte von Arbeiterinnen nach dem C_p hingegen enthalten keine Octylester mehr, sondern nur noch Farnesyl hexanoat (**91**) im Restkomponentenbereich.

4.3.2 Sozialparasitismus in der Gattung *Bombus*



Abbildung 124: *Psithyrus vestalis*

Kuckuckshummeln der Untergattung *Psithyrus* sind sogenannte Sozialschmarotzer der Hummeln (*Bombus*). Sie dringen in die Wirtskolonien ein, töten oder unterwerfen die *Bombus*-Königin und benutzen die Wirtsarbeiterinnen zur Aufzucht ihrer eigenen Brut. Anders als ihre Wirte haben Kuckuckshummeln keine Beinbehaarung zum Sammeln von Pollen, so dass sie auf die parasitäre Lebensweise angewiesen sind. Desweiteren fehlt in der Untergattung *Psithyrus* die Kaste der Arbeiterinnen. Ein *Psithyrus*-Volk besteht somit ausschließlich aus Drohnen und der Königin. Oft haben die Kuckucksarten eine große Ähnlichkeit mit ihren Wirten. So ähnelt die in dieser Arbeit untersuchte Art, *Bombus (Psithyrus) vestalis*, ihrem Wirt *Bombus terrestris*, ist aber zum Beispiel durch das Fehlen der zweiten gelben Querbinde von *Bombus terrestris* unterscheidbar. Über die Wirtsnestererkennung, das Nesteindringverhalten sowie das Erreichen der reproduktiven Dominanz ist bisher bei *Bombus vestalis* wenig bekannt. Beobachtungen zufolge zeigt das in das Wirtsnest eingedrungene *Psithyrus* Weibchen bereits nach kurzer Zeit ein auffälliges Verhalten: Mit den Hinterbeinen reibt sich das Weibchen am Abdomen und streicht sich anschließend mit den Hinterbeinen über die Flügel, Vorder- und Mittelbeine. Im Anschluss streicht sie sich mit den Mittelbeinen mehrmals über den Thorax und mit den Vorderbeinen über den Kopf und die Antennen (SRÁMKOVÁ *et al.* 2004). Bei diesem Vorgang, der auch bei *Bombus*-Königinnen beobachtet werden konnte, werden vermutlich Duftstoffe von abdominalen Drüsen auf dem ganzen Körper verteilt.

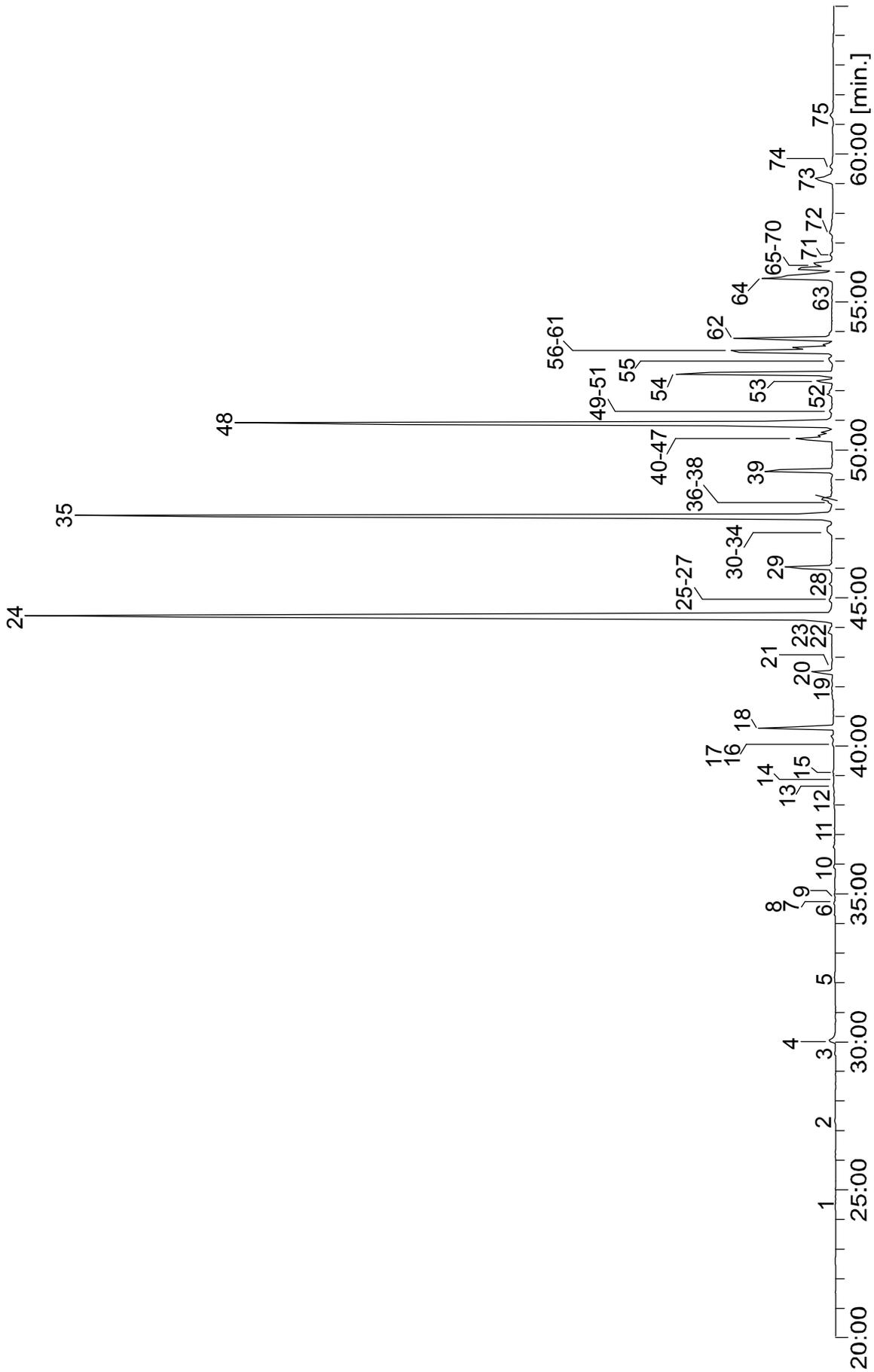


Abbildung 125: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Mandibeldrüsenextraktes eines *B. vestalis* Weibchens (30 m VF-5ms 50-5-5-300)

Tabelle 46: Identifizierte Verbindungen aus einem Mandibeldrüsenextrakt von *B. vestalis* Weibchen. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 125. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	1-Tetradecen	39	<i>n</i> -Hexacosan
2	Tridecan-2-on	40	13-Heptacosen
3	1-Hexadecen	41	12-Heptacosen
4	Dodecyl acetat	42	11-Heptacosen
5	<i>n</i> -Heptadecan	43	10-Heptacosen
6	Octadecen *	44	9-Heptacosen
7	<i>n</i> -Octadecan	45	8-Heptacosen
8	Tetradecyl acetat	46	7-Heptacosen
9	Isopropyl tetradecanoat	47	3-Heptacosen
10	<i>n</i> -Nonadecan	48	<i>n</i> -Heptacosan
11	Methyl hexadecanoat	49	13-Methylheptacosan
12	(7Z)-Hexadecenyl acetat	50	11-Methylheptacosan
13	Ethyl hexadecanoat	51	9-Methylheptacosan
14	<i>n</i> -Eicosan	52	Octacosen *
15	Isopropyl hexadecanoat	53	<i>n</i> -Octacosan
16	(10Z)-Heptadecenylacetat	54	Squalen
17	(8Z)-Heptadecenylacetat	55	Nonacosadien *
18	<i>n</i> -Heneicosan	56	14-Nonacosen
19	Ethyl heptadecanoat	57	13-Nonacosen
20	<i>n</i> -Docosan	58	12-Nonacosen
21	Octadecyl acetat	59	11-Nonacosen
22	9-Tricosen	60	10-Nonacosen
23	3-Tricosen	61	9-Nonacosen
24	<i>n</i> -Tricosan	62	<i>n</i> -Nonacosan
25	11-Methyltricosan	63	<i>n</i> -Triacontan
26	9-Methyltricosan	64	Hentriacontadien *
27	7-Methyltricosan	65	15-Hentriaconten
28	7,12-Dimethyltricosan	66	14-Hentriaconten
29	<i>n</i> -Tetracosan	67	13-Hentriaconten
30	12-Pentacosen	68	12-Hentriaconten
31	11-Pentacosen	69	11-Hentriaconten
32	10-Pentacosen	70	9-Hentriaconten
33	9-Pentacosen	71	<i>n</i> -Hentriacontan
34	3-Pentacosen	72	Tetradecyl hexadecenoat *
35	<i>n</i> -Pentacosan	73	Tritriacontadien *
36	13-Methylpentacosan	74	Tritriaconten *
37	11-Methylpentacosan	75	Tetradecyl (9Z)-octadecenoat
38	9-Methylpentacosan		

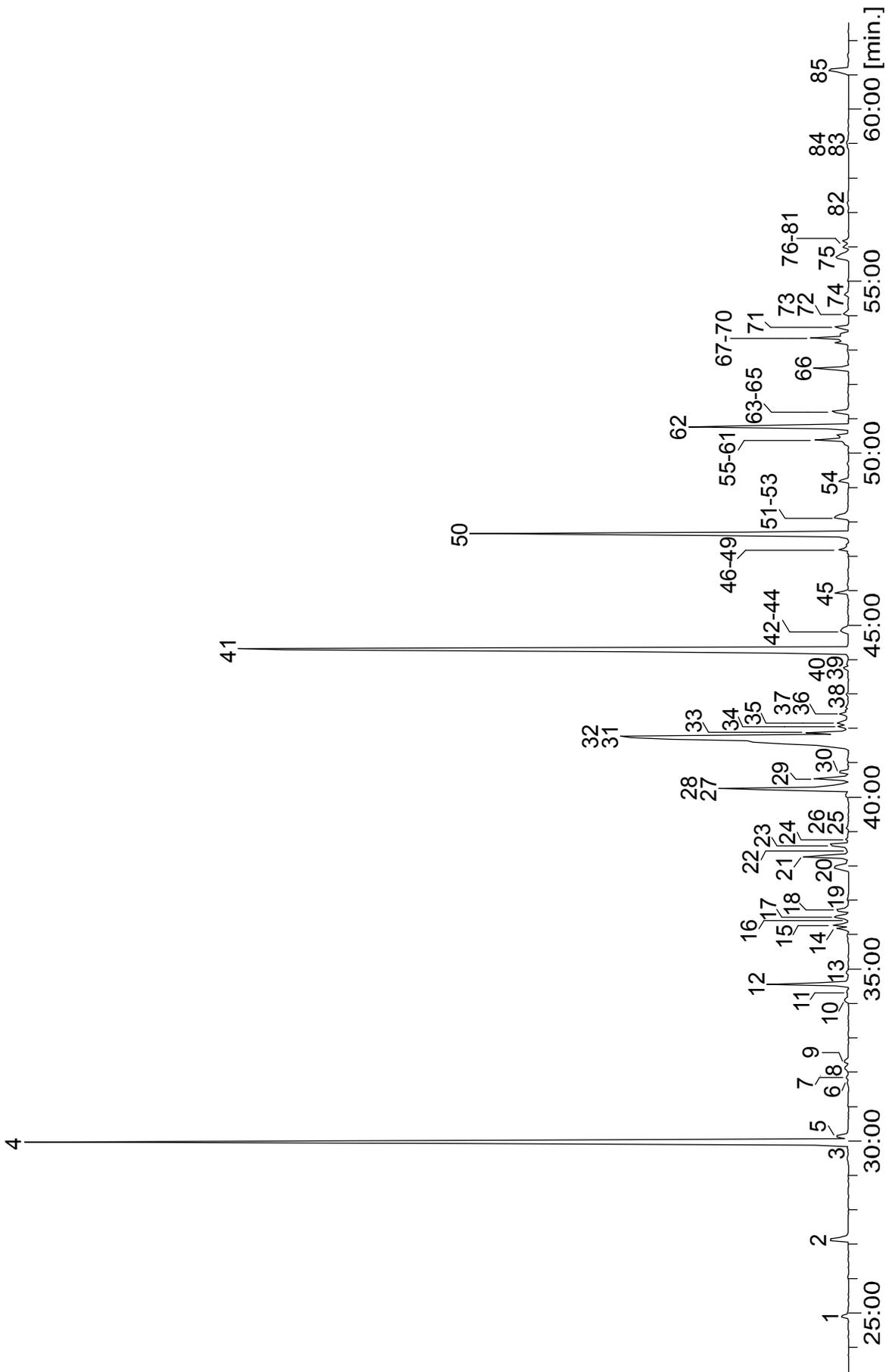


Abbildung 126: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Sternaldrüsenextraktes von einem *Bombus vestalis* Weibchen (30 m VF-5ms, 50-5-5-300)

Tabelle 47: Identifizierte Verbindungen aus einem Sternaldrüsenextrakt eines *B. vestalis* Weibchens. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 126. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Dodecanal	44	7-Methyltricosan
2	Tridecan-2-on	45	<i>n</i> -Tetracosan
3	Ethyl undecanoat	46	12-Pentacosen
4	Dodecyl acetat	47	(11Z)-Pentacosen
5	1-Tetradecanol	48	10- Pentacosen
6	4-Tridecenyl acetat	49	(9Z)-Pentacosen
7	<i>n</i> -Heptadecan	50	<i>n</i> -Pentacosan
8	Dodecyl propionat	51	11-Methylpentacosan
9	Tridecyl acetat	52	9-Methylpentacosan
10	(5Z)-Tetradecenyl acetat	53	7-Methylpentacosan
11	Ethyl tetradecanoat	54	<i>n</i> -Hexacosan
12	Tetradecyl acetat	55	13-Heptacosen
13	Isopropyl tetradecanoat	56	12-Heptacosen
14	(6Z)-Pentadecenyl acetat	57	11-Heptacosen
15	(8Z)-Pentadecenyl acetat	58	10-Heptacosen
16	Ethyl pentadecanoat	59	(9Z)-Heptacosen
17	8-Heptadecenal	60	8-Heptacosen
18	Pentadecyl acetat	61	7-Heptacosen
19	Heptadecanal	62	<i>n</i> -Heptacosan
20	Heptadecenol *	63	13-Methylheptacosan
21	(7Z)-Hexadecenyl acetat	64	11-Methylheptacosan
22	Ethyl hexadecanoat	65	7-Methylheptacosan
23	(9Z)-Octadecenal	66	Squalen
24	Hexadecyl acetat	67	14-Nonacosen
25	Isopropyl hexadecanoat	68	13-Nonacosen
26	Octadecanal	69	12-Nonacosen
27	(10Z)-Heptadecenyl acetat	70	11-Nonacosen
28	(8Z)-Heptadecenyl acetat	71	<i>n</i> -Nonacosan
29	<i>n</i> -Heneicosan	72	15-Methylnonacosan
30	Heptadecyl acetat	73	13-Methylnonacosan
31	(9Z,12Z)-Octadecadiensäure	74	Tetradecyl tetradecanoat
32	(9Z)-Octadecensäure	75	Hentriacontadien *
33	Ethyl (9Z)-octadecenoat	76	15-Hentriaconten
34	Octadecansäure	77	14-Hentriaconten
35	(9Z)-Octadecenyl acetat	78	13-Hentriaconten
36	Ethyl octadecanoat	79	12-Hentriaconten
37	<i>n</i> -Docosan	80	11-Hentriaconten
38	Eicosanal	81	9-Hentriaconten
39	9-Tricosen	82	Tetradecyl hexadecenoat *
40	7-Tricosen	83	Tritriacontadien *
41	<i>n</i> -Tricosan	84	Tritriaconten *
42	11-Methyltricosan	85	Tetradecyl (9Z)-octadecenoat
43	9-Methyltricosan		

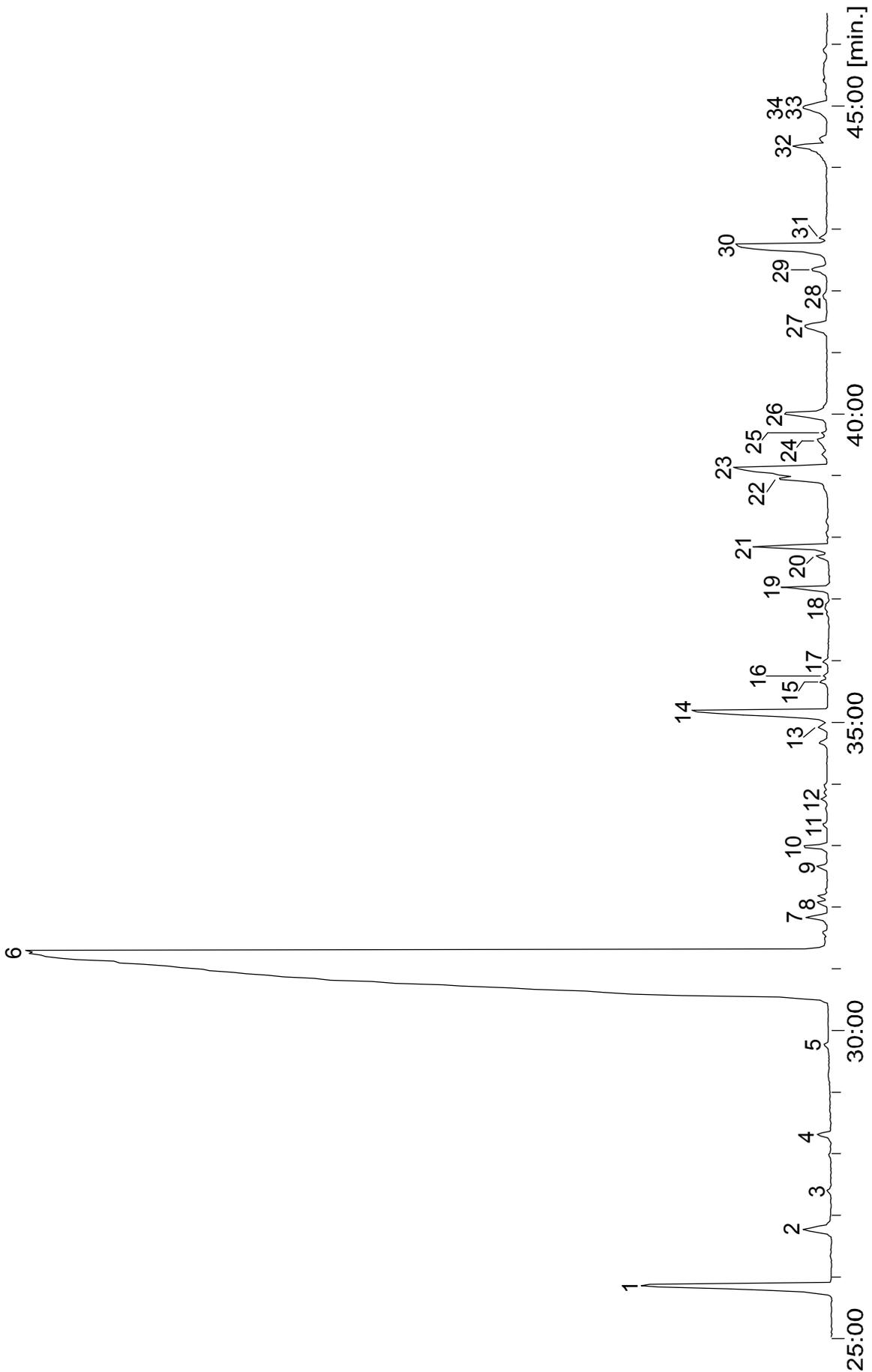


Abbildung 127: Ausschnitt aus einem Chromatogramms (TIC) eines Dufourdrüsenextraktes von einem *Bombus vestalis* Weibchen (50 m FFAP, 60-3-5-220)

Tabelle 48: Identifizierte Verbindungen aus einem *B. vestalis* Dufourdrüsenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 127. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Decyl acetat	18	<i>n</i> -Heneicosan
2	Dodecanal	19	Pentadecyl acetat
3	Decyl propionat	20	(6 <i>Z</i>)-Pentadecenyl acetat
4	Undecyl acetat	21	(8 <i>Z</i>)-Pentadecenyl acetat
5	1-Tetradecen	22	8-Heptadecenal
6	Dodecyl acetat	23	<i>n</i> -Tricosan
7	Tetradecanal	24	9-Methyltricosan
8	Dodecenyl acetat *	25	7-Methyltricosan
9	1-Dodecanol	26	(7 <i>Z</i>)-Hexadecenyl acetat
10	Tridecyl acetat	27	(9 <i>Z</i>)-Octadecenal
11	4-Tridecenyl acetat *	28	Heptadecyl acetat
12	Decyl butyrat	29	(9 <i>Z</i>)-Octadecenol
13	<i>n</i> -Nonadecan	30	(8 <i>Z</i>)-Heptadecenyl acetat
14	Tetradecyl acetat	31	(10 <i>Z</i>)-Heptadecenyl acetat
15	Tetradecenyl acetat *	32	<i>n</i> -Heptacosan
16	Tetradecenyl acetat *	33	13-Methylheptacosan
17	5-Tetradecenyl acetat	34	11-Methylheptacosan

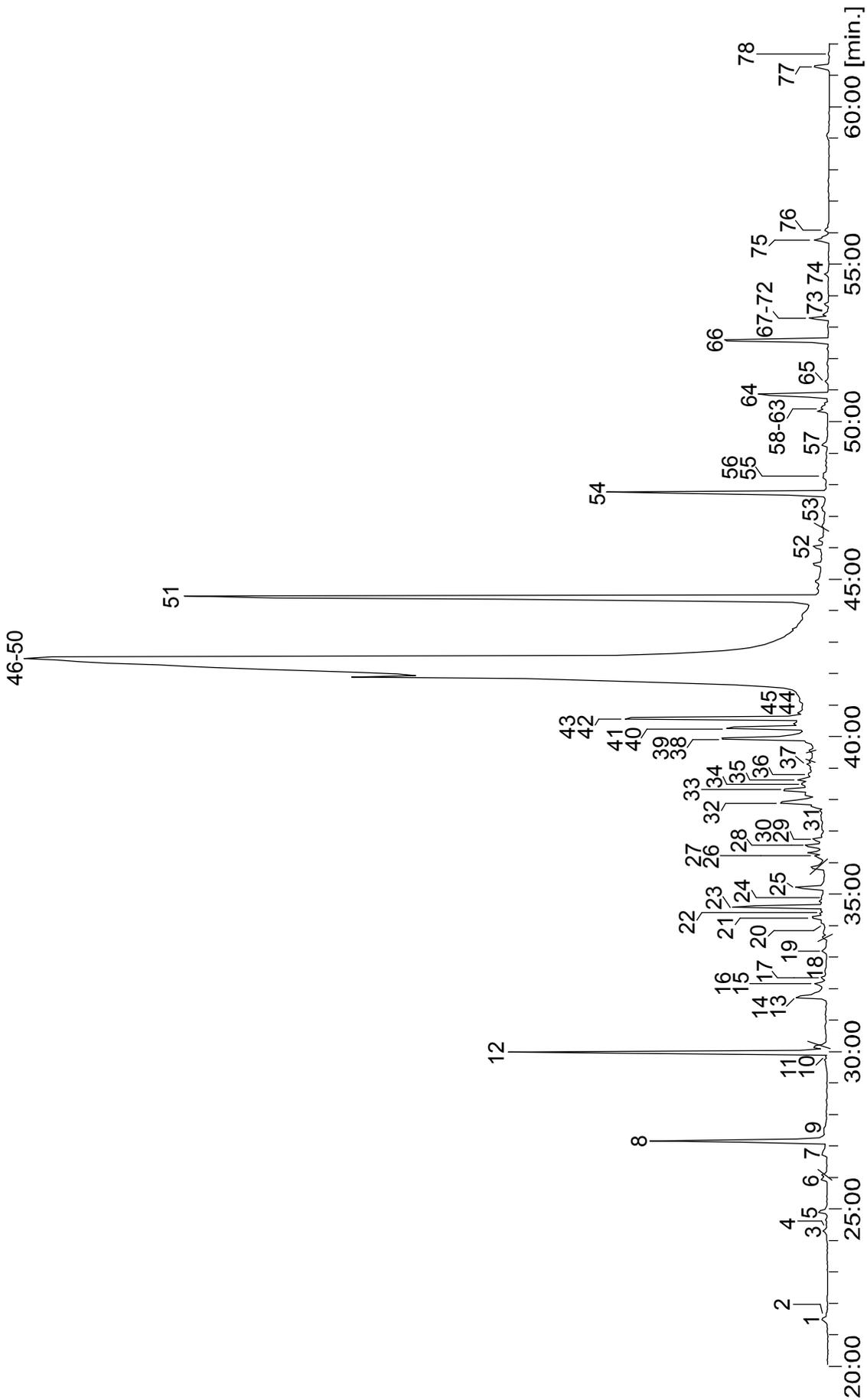


Abbildung 128: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) des Tergaldrüsenextraktes eines *B. vestalis* Weibchens (30 m VF-5ms, 50-3-3-300)

Tabelle 49: Identifizierte Verbindungen aus einem Tergaldrüsenextrakt eines *B. vestalis* Weibchens. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 128. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Undecan-2-on	40	(10Z)-Heptadecenyl acetat
2	<i>n</i> -Tridecan	41	(8Z)-Heptadecenyl acetat
3	Tetradecen *	42	<i>n</i> -Heneicosan
4	<i>n</i> -Tetradecan	43	Methyl (9Z)-octadecenoat
5	Dodecanal	44	Heptadecyl acetat
6	Geranylaceton	45	Methyl octadecanoat
7	1-Decanol	46	(9Z,12Z)-Octadecadiensäure
8	Tridecan-2-on	47	(9Z)-Octadecensäure
9	Tridecan-2-ol	48	Octadecensäure
10	Ethyl undecanoat	49	Ethyl (9Z)-octadecenoat
11	<i>n</i> -Hexadecan	50	Ethyl octadecanoat
12	Dodecyl acetat	51	<i>n</i> -Tricosan
13	1-Dodecanol	52	<i>n</i> -Tetracosan
14	Heptadecen *	53	Pentacosen *
15	<i>n</i> -Heptadecan	54	<i>n</i> -Pentacosan
16	Pentadecan-2-on	55	11-Methylpentacosan
17	Tridecyl acetat	56	9-Methylpentacosan
18	Methyl tetradecanoat	57	<i>n</i> -Hexacosan
19	Farnesal	58	13-Heptacosen
20	unbekannt	59	12-Heptacosen
21	Ethyl tetradecanoat	60	11-Heptacosen
22	<i>n</i> -Octadecan	61	10-Heptacosen
23	Tetradecyl acetat	62	9-Heptacosen
24	Isopropyl tetradecanoat	63	7-Heptacosen
25	Farnesylacetaldehyd	64	<i>n</i> -Heptacosan
26	(8Z)-Pentadecenyl acetat	65	13-Methylheptacosan
27	(6Z)-Pentadecenyl acetat	66	Squalen
28	<i>n</i> -Nonadecan	67	14-Nonacosen
29	Heptadecan-2-on	68	13-Nonacosen
30	Pentadecyl acetat	69	12-Nonacosen
31	Methyl hexadecanoat	70	11-Nonacosen
32	Heptadecenol *	71	10-Nonacosen
33	(7Z)-Hexadecenyl acetat	72	9-Nonacosen
34	Ethyl hexadecanoat	73	<i>n</i> -Nonacosan
35	Octadecenal	74	Tetradecyl tetradecanoat
36	Hexadecyl acetat	75	Hentriacontadien *
37	Octadecanal	76	Hentriaconten *
38	11-Octadecenol	77	Tetradecyl (9Z)-octadecenoat
39	9-Octadecenol	78	Tetradecyl octadecanoat

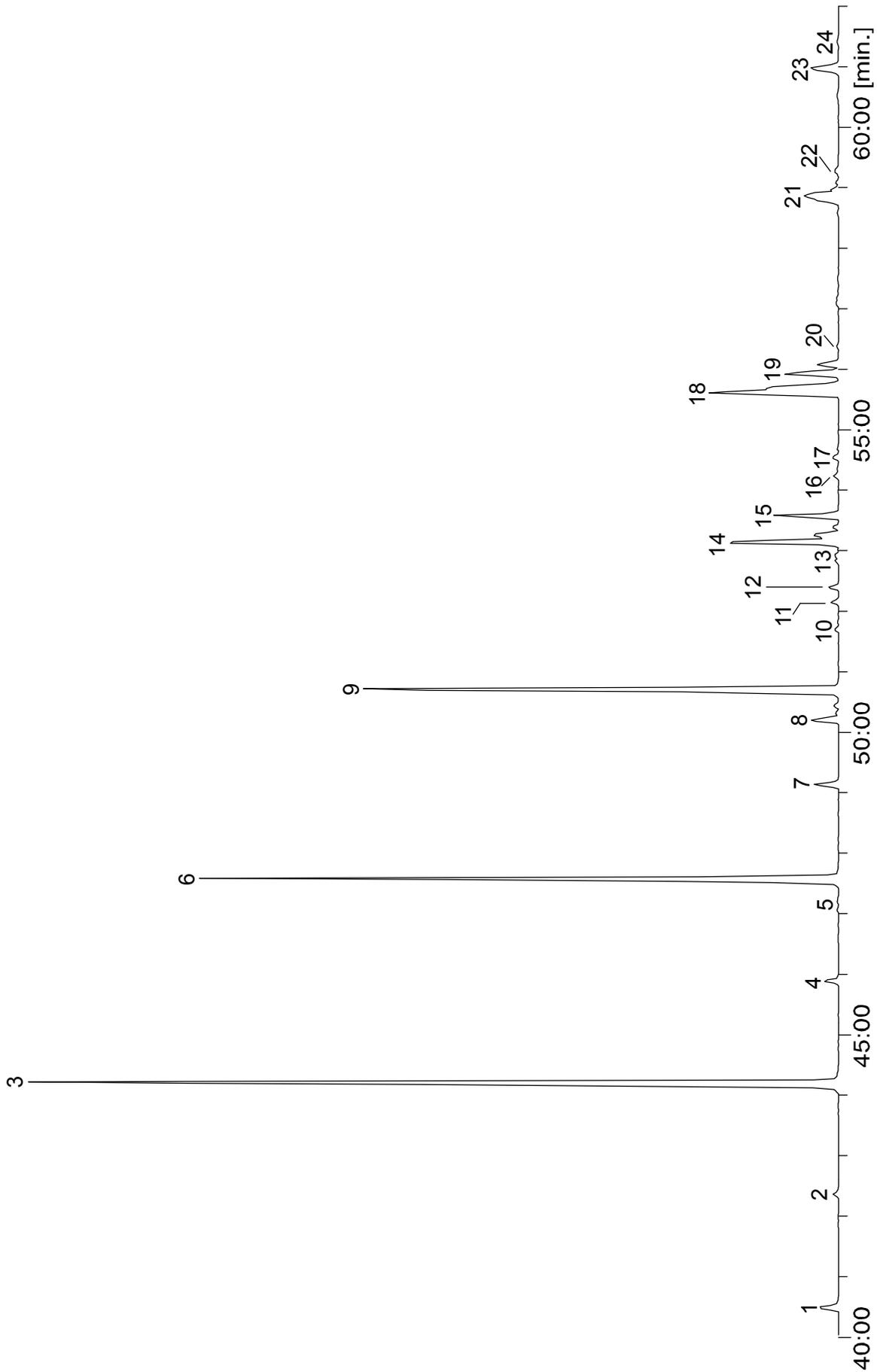


Abbildung 129: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) des Kutikulaextraktes eines *B. vestalis* Weibchens (30 m VF-5ms, 50-5-5-300)

Tabelle 50: Identifizierte Verbindungen aus einem Kutikulaextrakt eines *B. vestalis* Weibchens. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 129. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	<i>n</i> -Heneicosan	13	Nonacosadien *
2	<i>n</i> -Docosan	14	Nonacosen *
3	<i>n</i> -Tricosan	15	<i>n</i> -Nonacosan
4	<i>n</i> -Tetracosan	16	Triacotadien *
5	Pentacosen *	17	Triacoten *
6	<i>n</i> -Pentacosan	18	Hentriacotadien *
7	<i>n</i> -Hexacosan	19	Hentriacoten *
8	Heptacosen *	20	<i>n</i> -Hentriacotan
9	<i>n</i> -Heptacosan	21	Tritriacotadien *
10	Octacosen *	22	Tritriacoten *
11	<i>n</i> -Octacosan	23	Tetradecyl (9Z)-octadecenoat
12	Squalen	24	Tetradecyl octadecanoat

Tabelle 51: Vergleich der Inhaltsstoffe unterschiedlicher Drüsenextrakte bzw. Oberflächenextrakte (Kutikula) von brutaktiven *Psithyrus vestalis* Weibchen. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkomponente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	Mandibel- drüse	Sternal- drüse	Dufour- drüse	Tergal- drüse	Kutikula
Kohlenwasserstoffe					
Alkane					
<i>n</i> -Tridecan				X	
<i>n</i> -Tetradecan		X		X	
<i>n</i> -Hexadecan		X			
<i>n</i> -Heptadecan	X	X		X	
<i>n</i> -Octadecan	X	X		X	
<i>n</i> -Nonadecan	X	X	X	X	
<i>n</i> -Eicosan	X	X			
<i>n</i> -Heneicosan	XX	X	X	X	X
<i>n</i> -Docosan	X	X			X
<i>n</i> -Tricosan	XXXX	XXXX	XX	XXXX	XXXX
11-Methyltricosan	X	X			
9-Methyltricosan	X	X	X		
7-Methyltricosan	X	X	X		
7,12-Dimethyltricosan	X				
<i>n</i> -Tetracosan	XX	X			X
12-Methyltetracosan		X			
<i>n</i> -Pentacosan	XXXX	XXX		XXX	XXXX
13-Methylpentacosan	X	X			
11-Methylpentacosan	X	X		X	
9-Methylpentacosan	X	X			
7-Methylpentacosan		X			
5-Methylpentacosan		X			
<i>n</i> -Hexacosan	XX	X			X
<i>n</i> -Heptacosan	XXXX	XX	X	XX	XXXX
13-Methylheptacosan	X	X	X		
11-Methylheptacosan	X	X	X		
9-Methylheptacosan	X				
7-Methylheptacosan		X			
<i>n</i> -Octacosan	X	X			X

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Mandibel- drüse	Sternal- drüse	Dufour- drüse	Tergal- drüse	Kutikula
<i>n</i> -Nonacosan	XX	X			XX
15-Methylnonacosan		X			
13-Methylnonacosan		X			
<i>n</i> -Triacontan	X	X			
<i>n</i> -Hentriacontan	X				X
Alkene					
Dodecen *		X			
Tetradecen *		X			
1-Tetradecen	X		X		
Hexadecen *		X			
1-Hexadecen	X				
Octadecen *	X	X			
Tricosen *					
10-Tricosen				X	
9-Tricosen	X	X		X	
8-Tricosen				X	
7-Tricosen		X			
3-Tricosen	X				
Pentacosen *		X			X
12-Pentacosen	X	X		X	
(11Z)-Pentacosen EAD	X	X		X	
10-Pentacosen	X	X		X	
(9Z)-Pentacosen EAD	X	X		X	
8-Pentacosen				X	
Heptacosen *					X
13-Heptacosen	X	X		X	
12-Heptacosen		X		X	
11-Heptacosen	X	X		X	
10-Heptacosen	X	X		X	
(9Z)-Heptacosen	X	X		X	
8-Heptacosen	X	X			
7-Heptacosen	X	X		X	
3-Heptacosen	X				
Octacosen *	X				X
Nonacosen *					XX
14-Nonacosen	XX	X			
13-Nonacosen	XX	X			
12-Nonacosen	XX	X			
11-Nonacosen	XX	X			
10-Nonacosen	XX				
9-Nonacosen	X				
Triaconten *					X
Hentriaconten *				X	
15-Hentriaconten	X	X			
14-Hentriaconten	X	X			
13-Hentriaconten	X	X			
12-Hentriaconten	X	X			
11-Hentriaconten	X	X			
9-Hentriaconten	X	X			XX

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Mandibel- drüse	Sternal- drüse	Dufour- drüse	Tergal- drüse	Kutikula
Tritriaconten *	X	X			X
Alkadiene					
Nonacosadien *	X				X
Triaconten *					X
Hentriacontadien *	XX	X		X	XX
Tritriacontadien *	X	X			XX
Alkohole					
1-Dodecanol EAD			X	X	
(11Z)-Tetradecenol		X			
1-Tetradecanol		X			
(11Z)-Hexadecenol		X			
1-Hexadecanol		X			
Heptadecenol *		X			
(9Z)-Octadecenol			X	XX	
(11Z)-Octadecenol				XX	
Carbonylverbindungen					
Aldehyde					
Dodecanal EAD		X	X	X	
Tetradecanal EAD		X	X		
8-Heptadecenal		X	XX		
Heptadecanal EAD		X			
(9Z)-Octadecenal EAD		X	X		
Octadecanal		X			
Eicosanal		X			
Ketone					
Undecan-2-on				X	
Tridecan-2-on EAD	X	X		XXX	
Pentadecan-2-on				X	
Heptadecan-2-on	X			X	
Carbonsäuren					
Tetradecansäure	X			X	
(9Z)-Hexadecensäure	X				
Hexadecansäure	X	X			
(9Z,12Z)-Octadecadiensäure		XXX		XXXX	
(9Z)-Octadecensäure	X	XXX		XXXX	
Octadecansäure		X		XXX	
Carbonsäureester					
Ethyl decanoat		X			
Decyl acetat EAD		X	XXX		
Decyl propionat			X		
Ethyl undecanoat		X			
Undecyl acetat EAD		X	X		
Dodecanyl acetat *			X		
Dodecyl acetat EAD	X	XXXX	XXXX	XXX	
Decyl butyrat			X		
Dodecyl propionat		X			
4-Tridecanyl acetat		X	X		
Tridecyl acetat EAD		X	X	X	
(5Z)-Tetradecanyl acetat		X	X		

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Mandibel- drüse	Sternal- drüse	Dufour- drüse	Tergal- drüse	Kutikula
Methyl tetradecanoat				X	
Dodecyl butyrat		X			
Ethyl tetradecanoat EAD		X		X	
Tetradecyl acetat EAD	X	XX	XX	XX	
(6Z)-Pentadecenyl acetat EAD	X	X	X	X	
(8Z)-Pentadecenyl acetat EAD	X	X	XX	X	
Pentadecyl acetat EAD		X	XX	X	
Ethyl pentadecanoat		X			
Isopropyl tetradecanoat	X	X		X	
Methyl hexadecanoat	X			X	
(7Z)-Hexadecenyl acetat EAD	X	X	XX	X	
Ethyl hexadecanoat	X	X			
Hexadecyl acetat EAD		X	X	X	
(8Z)-Heptadecenyl acetat EAD	X	XX	XX	XX	
(10Z)-Heptadecenyl acetat EAD	X	XX	X	XX	
Ethyl heptadecanoat	X				
Heptadecyl acetat EAD	X	X	X		
Isopropyl hexadecanoat	X	X			
Methyl (9Z)-octadecenoat				XXX	
Methyl octadecanoat				XXX	
Ethyl (9Z)-octadecenoat		X		XXX	
(9Z)-Octadecenyl acetat		X			
Octadecyl acetat	X	X			
Ethyl octadecanoat		X		XXX	
Tetradecyl tetradecanoat		X		X	
Tetradecyl hexadecenoat *	X	X			
Tetradecyl hexadecanoat		X			
(9Z)-Octadecenyl tetradecanoat		X			
Tetradecyl (9Z)-octadecenoat	X	X			X
Tetradecyl octadecenoat *		X		X	
Tetradecyl octadecanoat		X			X
Isoprenoide					
Geranylaceton				X	
Farnesal				X	
Squalen	XX	X		XX	X

In den verschiedenen Extrakten konnten insgesamt 136 Verbindungen identifiziert werden. Unter den Verbindungen befinden sich 65 Kohlenwasserstoffe, 8 Alkohole, 7 Aldehyde, 4 Methylketone, 6 Carbonsäuren, 43 Ester und 3 Isoprenoide.

Gesättigte *n*-Alkane (C₁₃ - C₃₁) treten nahezu in allen Extrakten in unterschiedlichen Konzentrationen auf, wobei die ungeradzahigen Alkane *n*-Tricosan, *n*-Pentacosan und *n*-Heptacosan die Hauptkomponenten der jeweiligen Extrakte sind. Eine Ausnahme bildet hier der Dufourdrüsenextrakt, der vergleichsweise wenige *n*-Alkane in geringen Konzentrationen enthält. Methylverzweigte Alkane (C₂₃ - C₂₉), deren Verzweigungsposition sich fast ausschließlich an ungeraden Positionen befindet, sind im Mandibel- und im Sternaldrüsenextrakt im Restkomponentenbereich nachweisbar. Alkene sind in den Extrakten mit einer Vielzahl an Positionsisomeren vorhanden. Eine Ausnahme bildet auch hier der Dufourdrüsenextrakt, der 1-Tetradecen als einziges Alken enthält.

Vereinzelt lassen sich Alkadiene im Spuren- und Restkomponentenbereich nachweisen. Gesättigte und ungesättigte primäre Alkohole befinden sich im Sternaldrüsen-, sowie vereinzelt im Dufourdrüsen- und Tergaldrüsenextrakt. Der Kutikulaextrakt und der Mandibeldrüsenextrakt enthalten hingegen keine Alkohole. Carbonylverbindungen in Form von geradzahligen Aldehyden treten im Sternaldrüsenextrakt und vereinzelt im Dufourdrüsenextrakt auf, während Methylketone im Mandibel- und Sternaldrüsenextrakt identifiziert werden konnten. Während der Mandibeldrüsenextrakt Carbonsäuren im Restkomponentenbereich enthält, weisen Sternaldrüsen- und Tergaldrüsenextrakt hohe Konzentrationen an (9Z,12Z)-Octadecadiensäure (**67**) und (9Z)-Octadecensäure (**68**) auf. Die Carbonsäureester setzen sich aus Fettsäuren mit kurzkettigen primären Alkoholen (Methyl- und Ethylester), gesättigten und ungesättigten Acetaten und Wachsestern zusammen. Acetate konnten in allen Drüsenextrakten, nicht jedoch im Kutikulaextrakt nachgewiesen werden. Letzterer enthält auch nur zwei Wachsester, Tetradecyl (9Z)-octadecenoat (**156**) und Tetradecyl octadecanoat (**157**) im Restkomponentenbereich. Besonders bemerkenswert ist der hohe Anteil von Dodecyl acetat (250) im Sternal- (27 %) und insbesondere im Dufourdrüsenextrakt (85 %).

4.3.3 Wirtsnesterkennung bei Kuckuckshummeln

Für die erfolgreiche Reproduktion sind Hummeln der Untergattung *Psithyrus* auf ihre jeweiligen Wirte angewiesen. Das Auffinden ihrer Wirte, und insbesondere die Wirtsnesterkennung sind für die Kuckuckshummeln von existentieller Bedeutung. Kuckuckshummeln können entweder einen einzigen Wirt (spezialisierte Kuckuckshummeln¹⁰) oder verschiedene Wirte (generalistische Kuckuckshummeln¹¹) parasitieren. Flüchtige Verbindungen die von den Wirtsarbeiterinnen als Duftpfade bzw. Nesteingangsmarkierungen genutzt werden, ermöglichen den Kuckuckshummeln ihre Wirte zu finden und ihre Wirtsnester zu erkennen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden in Kooperation mit KIRSTEN KREUTER (AG AYASSE Universität Ulm) Nesteingangsmarkierungen der Wirtsart *B. terrestris*, die sowohl von dem Spezialisten *P. vestalis* als auch dem Generalisten *P. bohemicus* parasitiert wird, untersucht. Hierbei galt es herauszufinden, ob und mit welchen Duftstoffen *Psithyrus* Weibchen ihre Wirtsarten erkennen können und ob es bei der Wirtsnesterkennung Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede bei Spezialisten und Generalisten gibt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen dargestellt.

¹⁰ Spezialistensystem: *Psithyrus vestalis* parasitiert *B. terrestris*

¹¹ Generalistensystem: *Psithyrus bohemicus* parasitiert *B. terrestris*, *B. lucorum* und *B. cryptarum*

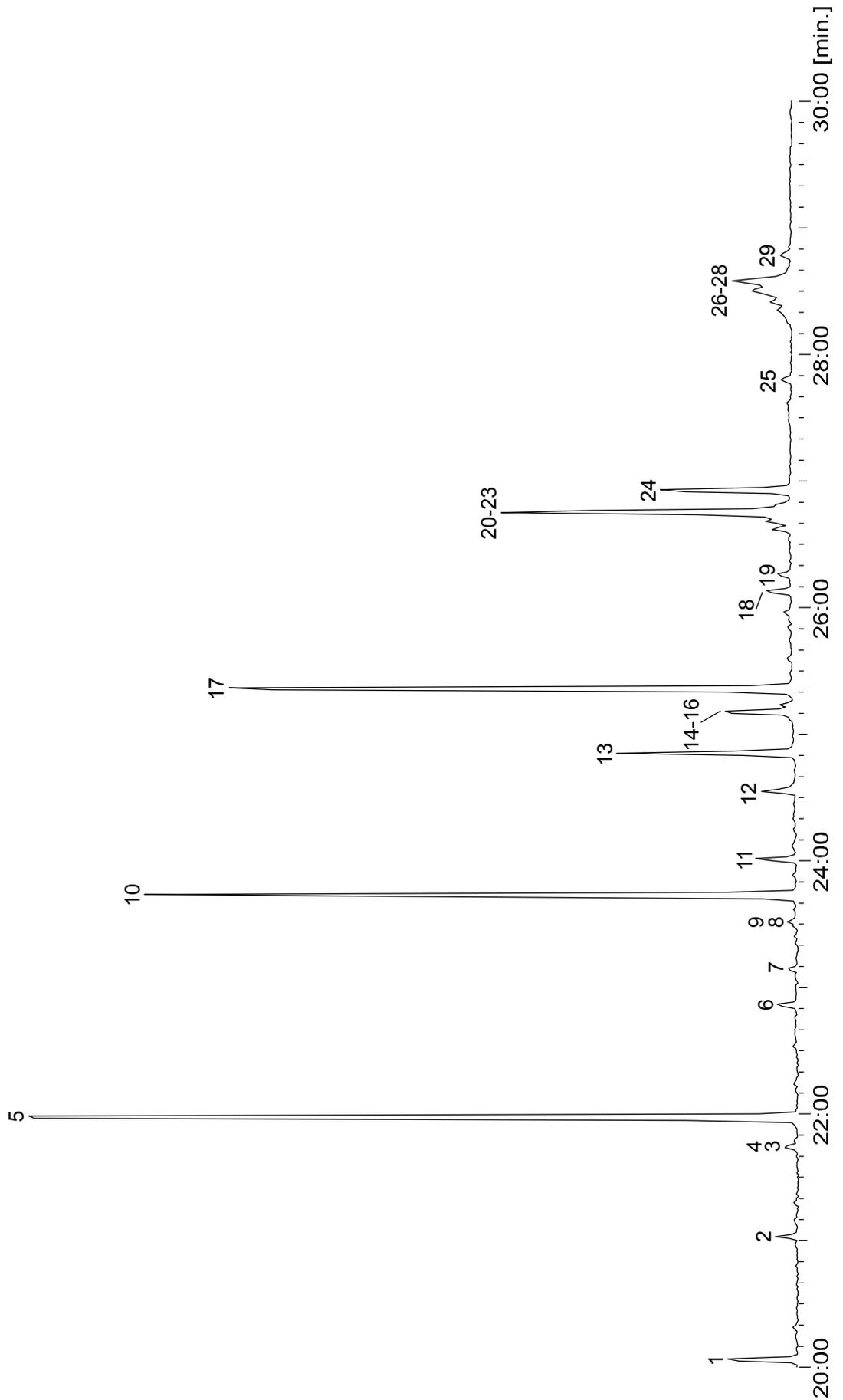


Abbildung 130: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) der gepoolten, unpolaren Fraktionen der Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris* (30 m VF-5ms, 100-5-10-310)

Tabelle 52: Identifizierte Verbindungen aus den gepoolten, unpolaren Fraktionen der Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris*. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 130

1	<i>n</i> -Heneicosan	16	(7Z)-Heptacosen
2	<i>n</i> -Docosan	17	<i>n</i> -Heptacosan
3	(11Z)-Tricosen	18	<i>n</i> -Octacosan
4	(9Z)-Tricosen	19	Squalen
5	<i>n</i> -Tricosan	20	(11Z)-Nonacosen
6	<i>n</i> -Tetracosan	21	(9Z)-Nonacosen
7	Docosanal	22	(7Z)-Nonacosen
8	(11Z)-Pentacosen	23	5-Nonacosen
9	(9Z)-Pentacosen	24	<i>n</i> -Nonacosan
10	<i>n</i> -Pentacosan	25	<i>n</i> -Triacontan
11	Tricosanal	26	(11Z)-Hentriaconten
12	<i>n</i> -Hexacosan	27	(9Z)-Hentriaconten
13	Tetracosanal	28	(7Z)-Hentriaconten
14	(11Z)-Heptacosen	29	<i>n</i> -Hentriacontan
15	(9Z)-Heptacosen		

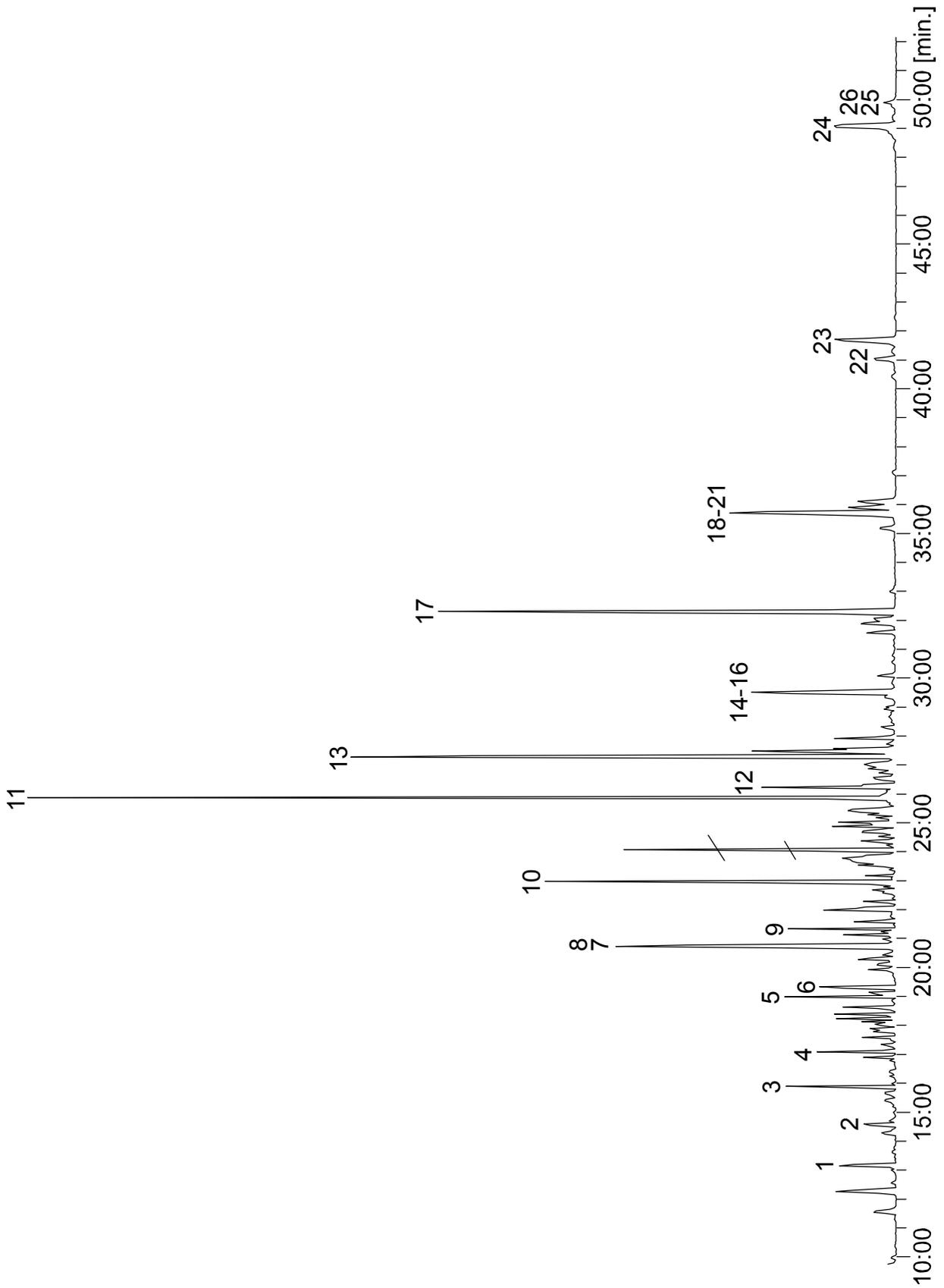


Abbildung 131: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) der gepoolten, polaren Fraktionen der Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris* (30 m VF-5ms, 100-5-10-310)

Tabelle 53: Identifizierte Verbindungen aus den gepoolten, polaren Fraktionen der Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris*. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 131. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	Tridecanal	14	unbekannt C, BP 69
2	Tetradecanal	15	Tetradecyl hexadecanoat
3	Pentadecanal	16	Hexadecyl tetradecanoat
4	Hexadecanal	17	Hexadecyl hexadecanoat
5	Ethyl hexadecanoat	18	Hexadecyl (9Z)-octadecenoat
6	Hexadecyl acetat	19	Hexadecyl octadecenoat *
7	Ethyl (9Z,12Z)-octadecadienoat	20	Octadecyl hexadecanoat
8	Ethyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienoat	21	Hexadecyl octadecanoat
9	Eicosanal	22	Octadecyl (9Z)-octadecenoat
10	Eicosyl acetat	23	Eicosyl hexadecanoat
11	unbekannt A, BP 69	24	Eicosyl (9Z)-octadecenoat
12	Tetracosyl acetat	25	Eicosyl octadecanoat
13	unbekannt B, BP 69	26	Docosyl hexadecanoat

Tabelle 54: Identifizierte Verbindungen aus Extrakten von Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris*. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkomponente, XX Spurenkomponente, X Restkomponente]

Substanz	
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
<i>n</i> -Heneicosan	XX
<i>n</i> -Docosan	X
<i>n</i> -Tricosan	XXXX
<i>n</i> -Tetracosan	X
<i>n</i> -Pentacosan	XXXX
<i>n</i> -Hexacosan	X
<i>n</i> -Heptacosan	XXXX
<i>n</i> -Octacosan	X
<i>n</i> -Nonacosan	XX
<i>n</i> -Triacontan	X
<i>n</i> -Hentriacontan	X
Alkene	
(11Z)-Tricosen	X
(9Z)-Tricosen	X
(11Z)-Pentacosen	X
(9Z)-Pentacosen	X
(11Z)-Heptacosen	X
(9Z)-Heptacosen	XX
(7Z)-Heptacosen	X
(11Z)-Nonacosen	XX
(9Z)-Nonacosen	XXX
(7Z)-Nonacosen	X
5-Nonacosen	X
(11Z)-Hentriaconten	X
(9Z)-Hentriaconten	XX
(7Z)-Hentriaconten	X
Carbonylverbindungen	
Aldehyde	
Tridecanal	XX
Tetradecanal	X
Pentadecanal	XX
Hexadecanal	XX
Heptadecanal	X
Octadecanal	X
Nonadecanal	X
Eicosanal	XX
Heneicosanal	X
Docosanal	X
Tricosanal	XX
Tetracosanal	XXX
Ketone	
Heptadecan-2-on	X
Nonadecan-2-on	X
Heneicosan-2-on	X
Pentacosan-2-on	X

Substanz	
Carbonsäureester	
Ethyl hexadecanoat	XX
Hexadecyl acetat	XX
Ethyl (9Z,12Z)-octadecadienoat	XXX
Ethyl (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienoat	XXX
Ethyl octadecanoat	X
Octadecyl acetat	X
Tetradecyl octadecanoat	X
Eicosyl acetat	XXX
Docosyl acetat	X
Tetracosyl acetat	XX
Hexadecyl dodecanoat	X
Hexacosyl acetat	X
Tetradecyl hexadecanoat	XX
Hexadecyl tetradecanoat	XX
Hexadecyl hexadecanoat	XXX
Hexadecyl (9Z)-octadecenoat	XXX
Hexadecyl octadecenoat *	XX
Octadecyl hexadecanoat	XX
Hexadecyl octadecanoat	XX
Octadecyl (9Z)-octadecenoat	X
Eicosyl hexadecanoat	XX
Eicosyl (9Z)-octadecenoat	XX
Eicosyl octadecanoat	X
Docosyl hexadecanoat	X
Übrige Verbindungen	
Farnesol	X
Ölsäureamid	X
Unbekannt A, BP 69	XXXX
Unbekannt B, BP 69	XXXX
Unbekannt C, BP 69	XX
Unbekannt D, BP 69	XX
Squalen	X

In den Extrakten konnten insgesamt 26 Kohlenwasserstoffe, 12 Aldehyde, 4 Methylketone, 24 Ester sowie Farnesol und Ölsäureamid identifiziert werden.

Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe setzt sich aus 11 *n*-Alkanen, 14 Alkenen und Squalen zusammen, wobei *n*-Tricosan, *n*-Pentacosan und *n*-Heptacosan die Hauptkomponenten der unpolaren Fraktion darstellen. Die (*Z*)-Geometrie der Doppelbindung konnte bei 13 der insgesamt 14 identifizierten Alkene durch Vergleich der Retentionszeit mit synthetischem Referenzmaterial ermittelt werden.

Die polare Fraktion enthält als Hauptkomponenten (Verbindung **A** und **B**) zwei unbekannte Verbindungen, deren Massenspektren einen Basispeak bei *m/z* 69 sowie ein intensives Signal bei *m/z* 81 aufweisen. Beide Ionen deuten auf eine terpenoide Substruktur hin. Zwei weitere unbekannte Verbindungen (Verbindung **C** und **D**) mit ähnlichen Massenspektren sind in geringeren Konzentrationen enthalten (Abb. 132).

4 Insekt-Insekt Interaktionen

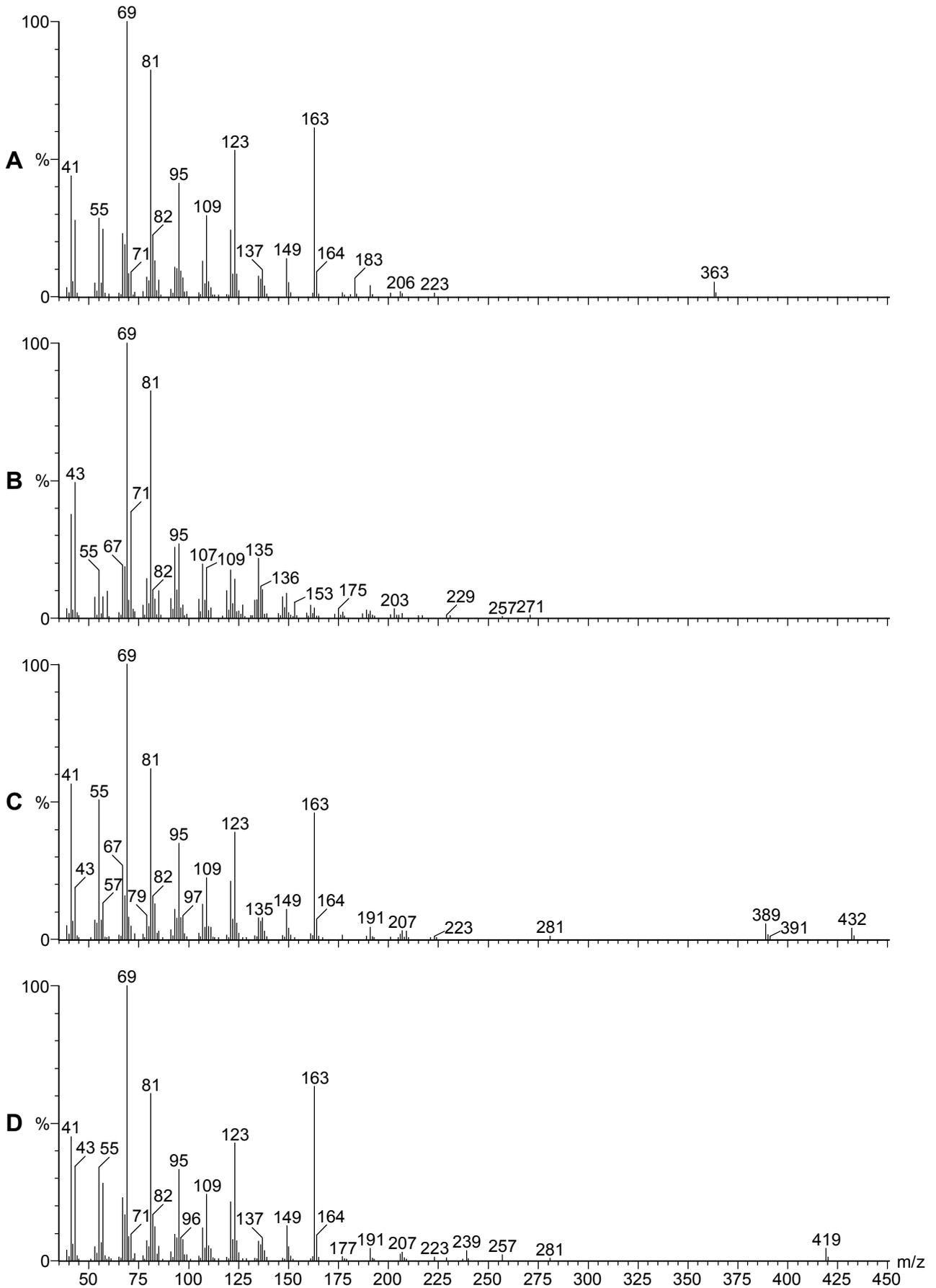


Abbildung 132: 70 eV Massenspektren der unbekannt Verbindungen aus der polaren Fraktion der Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris*

Des Weiteren wurden in der polaren Fraktion Carbonylverbindungen, Aldehyde von C₁₃ bis C₂₄ sowie vier Methylketone und 24 Ester nachgewiesen. Innerhalb der Gruppe der Ester dominieren gesättigte und ungesättigte Wachsester neben 6 Acetaten und 4 Ethylestern.

In verhaltensbiologischen Tests am Y-Rohr Olfaktometer wurde von den Kooperationspartnern zunächst die Attraktivität von Nesteingangsmarkierungen verschiedener Hummelarten auf *P. vestalis* getestet. Dabei konnte deutlich gezeigt werden, dass *P. vestalis* Weibchen auf ihren Wirt *B. terrestris* spezialisiert sind (Abb. 133).

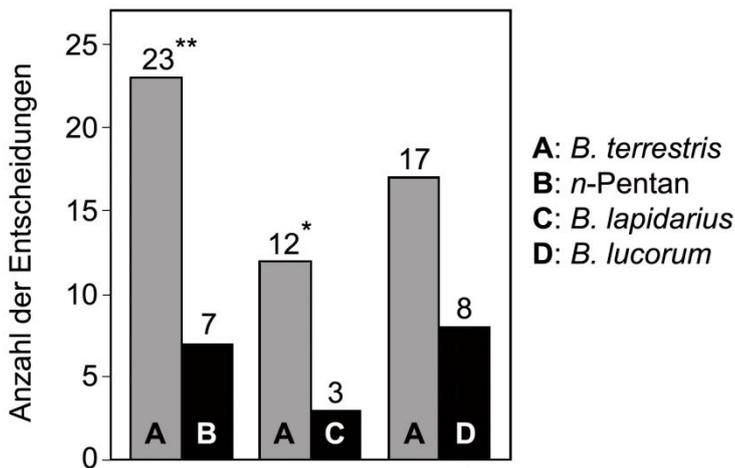


Abbildung 133: Anzahl der Entscheidungen von *P. vestalis* am Y-Rohr Olfaktometer auf verschiedene Extrakte von Nesteingangsmarkierungen

P. vestalis bevorzugt signifikant den Duft seines Wirts *B. terrestris* sowohl gegenüber *n*-Pentan (Chi²-Test, df = 1: χ^2 [*B. terrestris*/*n*-Pentan] = 8.52, $p < 0.01$, **) als auch gegenüber seines Nichtwirts *B. lapidarius* (χ^2 [*B. lapidarius*/*n*-Pentan] = 5.4, $p < 0.025$, *). Wird *P. vestalis* mit dem Duft des Nichtwirts *B. lucorum* konfrontiert, entscheidet sich das Weibchen ebenfalls für den Duft des Wirts *B. terrestris*. Im Unterschied zum vorherigen Versuch ist diese Präferenz eher tendenziell und nicht signifikant (χ^2 [*B. lucorum*/*n*-Pentan] = 5.4, $p > 0.05$, ns).

In einem zweiten Y-Rohr Test wurden fraktionierte Nesteingangsmarkierungen von *B. terrestris* auf ihre biologische Aktivität getestet. Abbildung 134 zeigt deutlich, dass der Spezialist *P. vestalis* weder die unpolare noch die polare Fraktion der Nesteingangsmarkierungen bevorzugt, wenn *n*-Pentan als Gegenprobe angeboten wird (Chi²-Test, df = 1: χ^2 [unpolar/*n*-Pentan] = 0.52, $p > 0.05$, ns; χ^2 [polar/*n*-Pentan] = 0.28, $p > 0.05$, ns). Im Falle der polaren Fraktion wird sogar die Gegenprobe *n*-Pentan tendenziell bevorzugt. Wird *P. vestalis* sowohl mit der polaren als auch der unpolaren Fraktion der Nesteingangsmarkierungen konfrontiert, entscheidet sich der Spezialist gleichermaßen für beide Seiten des Y-Rohrs (χ^2 [unpolar/polar] = 0.06, $p > 0.05$, ns). Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass der Spezialist *P. vestalis* zur Wirtserkennung sowohl polare als auch unpolare Verbindungen benötigt. Der Generalist *P. bohemicus* bevorzugt hingegen signifikant die unpolare Fraktion der Nesteingangsmarkierungen (χ^2 [unpolar/polar] = 4.26, $p = 0.039$, *). Für eine weitere Eingrenzung der biologisch aktiven Substanzen wurde die unpolare Fraktion nochmals über Kieselgel fraktioniert, das mit Silbernitrat imprägniert war (10 % AgNO₃ w/w). Dadurch konnten die Alkene von den Alkanen getrennt werden. Ein Y-Rohr Test mit den erhaltenen Fraktionen führte dazu, dass *P. bohemicus* keine Präferenz für eine der beiden Fraktionen zeigte (χ^2 [Alkane/Alkene] = 0.25, $p > 0.05$, ns). Dieses Ergebnis zeigt, dass der Generalist *P. bohemicus* sowohl Alkane als auch Alkene für die Wirtsnesterkennung benötigt.

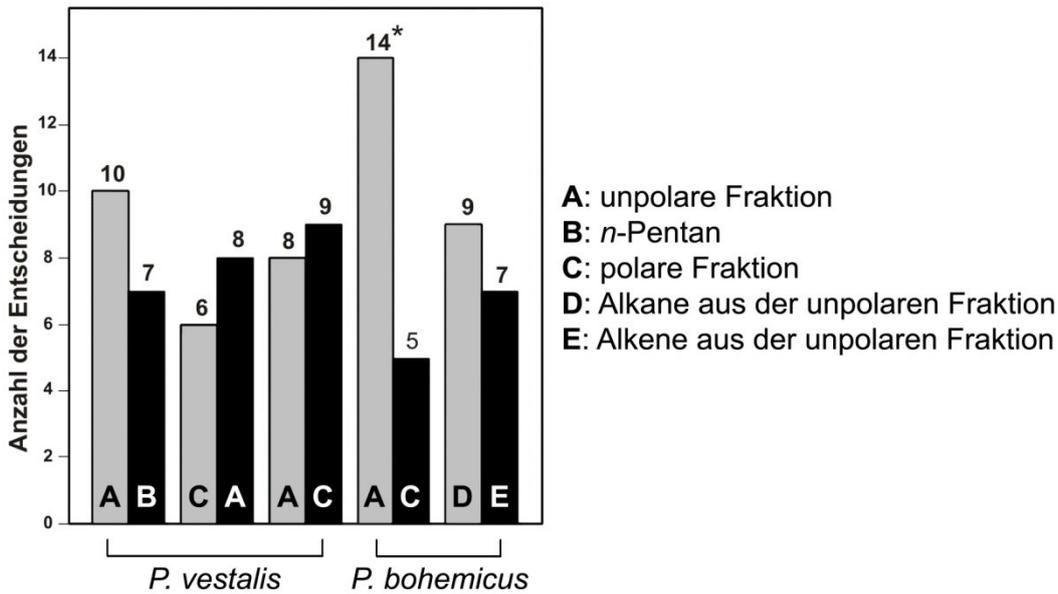


Abbildung 134: Anzahl der Entscheidungen von *P. vestalis* und *P. bohemicus* am Y-Rohr Olfaktometer auf verschiedene Fraktionen von Nestscentmarkierungen ihres Wirts *B. terrestris*.

Im weiteren Verlauf des Projekts müssen noch weitere Y-Rohr Verhaltenstests und insbesondere elektroantennographische Analysen zur Identifizierung der biologisch aktiven Verbindungen durchgeführt werden. Da bei dem Spezialisten *P. vestalis* sowohl polare als auch unpolare Verbindungen in der Wirtsnesterkennung eine Rolle spielen, müssen in weiteren Verhaltenstests auch polare Verbindungen getestet werden. Da die identifizierten Wachsester eine Funktion in der Wirtsnesterkennung haben könnten, wurden diese synthetisiert und den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt.

4.4 Knotenameisen (Hymenoptera: Formicidae)

Knotennameisen (Myrmecinae) stellen mit ihren derzeit etwa 6.000 bekannten Arten die größte Unterfamilie innerhalb der Ameisen (Formicidae) dar. Die Einteilung in Unterfamilien erfolgt bei Ameisen anhand der Anzahl der Hinterleibssegmente und des Stielchenglids (Petiolus), das Mesosoma und Gaster miteinander verbindet. Knotenameisen besitzen zwei knotenförmige Zwischenglieder die eine Beweglichkeit des Hinterleibs ermöglichen. Diese Beweglichkeit erlaubt den Ameisen das gezielte Verspritzen von Wehrsekreten sowie die Abgabe von Pheromonen.

Verhaltensmodifizierende Inhaltsstoffe von Knotenameisen unterschiedlichster Gattungen waren bereits Gegenstand intensiver Forschungen. TUMLINSON *et al.* (1971, 1972) isolierten und identifizierten Methyl 4-Methyl-1*H*-pyrrol-2-carboxylat (**158**) aus Giftdrüsen der Blattschneiderameise *Atta texana*. Die Verbindung **158** war das erste Spurpheromon überhaupt das bei Ameisen isoliert und identifiziert wurde.

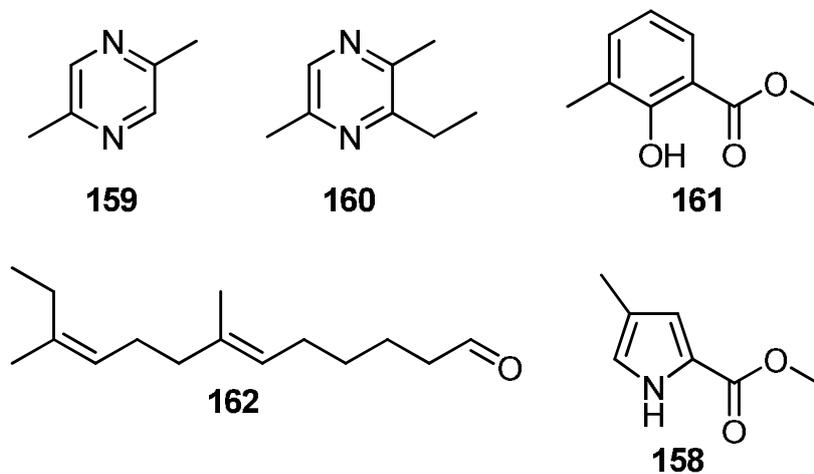


Abbildung 135: Ausgewählte Spurpheromone aus Knotenameisen: 2,5-Dimethylpyrazin (**159**) aus *T. caespitum*, 3-Ethyl-2,5-Dimethylpyrazin (**160**) aus *M. rubida*, *A. rubropilosa* und *A. sexdens*, Methyl 2-hydroxy-3-methylbenzoat (**161**) aus *T. impurum*, Faranal (**162**) aus *M. pharaonis* und Methyl 4-methyl-1*H*-pyrrol-2-carboxylat (**158**) aus *A. texana*

Neben den Spurpheromonen konnten Alarmpheromone in den Gattungen *Acromyrmex*, *Trachymyrmex* (CREWE & BLUM 1972), *Myrmica* (CREWE & BLUM 1970), *Crematogaster* (CREWE *et al.* 1969) und *Manica* (FALES *et al.* 1972) identifiziert werden.

4.4.1 *Myrmecina graminicola*



Abbildung 136: *Myrmecina graminicola* Arbeiterin

Myrmecina graminicola (Hymenoptera, Formicidae) ist eine in Mitteleuropa weit verbreitete Art die zu der Unterfamilie der Knotenameisen (*Myrmecinae*) gehört.

Im Vergleich zu anderen Ameisenarten sind die Völker von *M. graminicola* mit ungefähr 50 adulten Tieren relativ klein. Die Nester befinden sich meistens unter teilweise im Boden versunkenen, großen Steinen. Eine Besonderheit von *M. graminicola* ist das Vorhandensein eines Polymorphismus innerhalb der Königinnen-Kaste. Neben nor-

mal geflügelten, nach der Paarung entflügelten Weibchen kommen primär flügellose Intermorphe, mehr oder weniger den Arbeiterinnen ähnliche Individuen vor, die in etwa der Hälfte der Freilandvölker die Aufgaben der Königin übernehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Prof. A. HEFETZ (Universität Tel Aviv) Kopf- sowie Thorax- und Abdomenextrakte analysiert, die in einem Verhaltenstest Spurfolgeverhalten bei *M. graminicola* Arbeiterinnen ausgelöst haben. Ein Besonderes Interesse galt dabei den Hauptkomponenten der jeweiligen Extrakte, da diese vermutlich die Pheromonkomponenten darstellen (pers. Mitteilung A. HEFETZ).

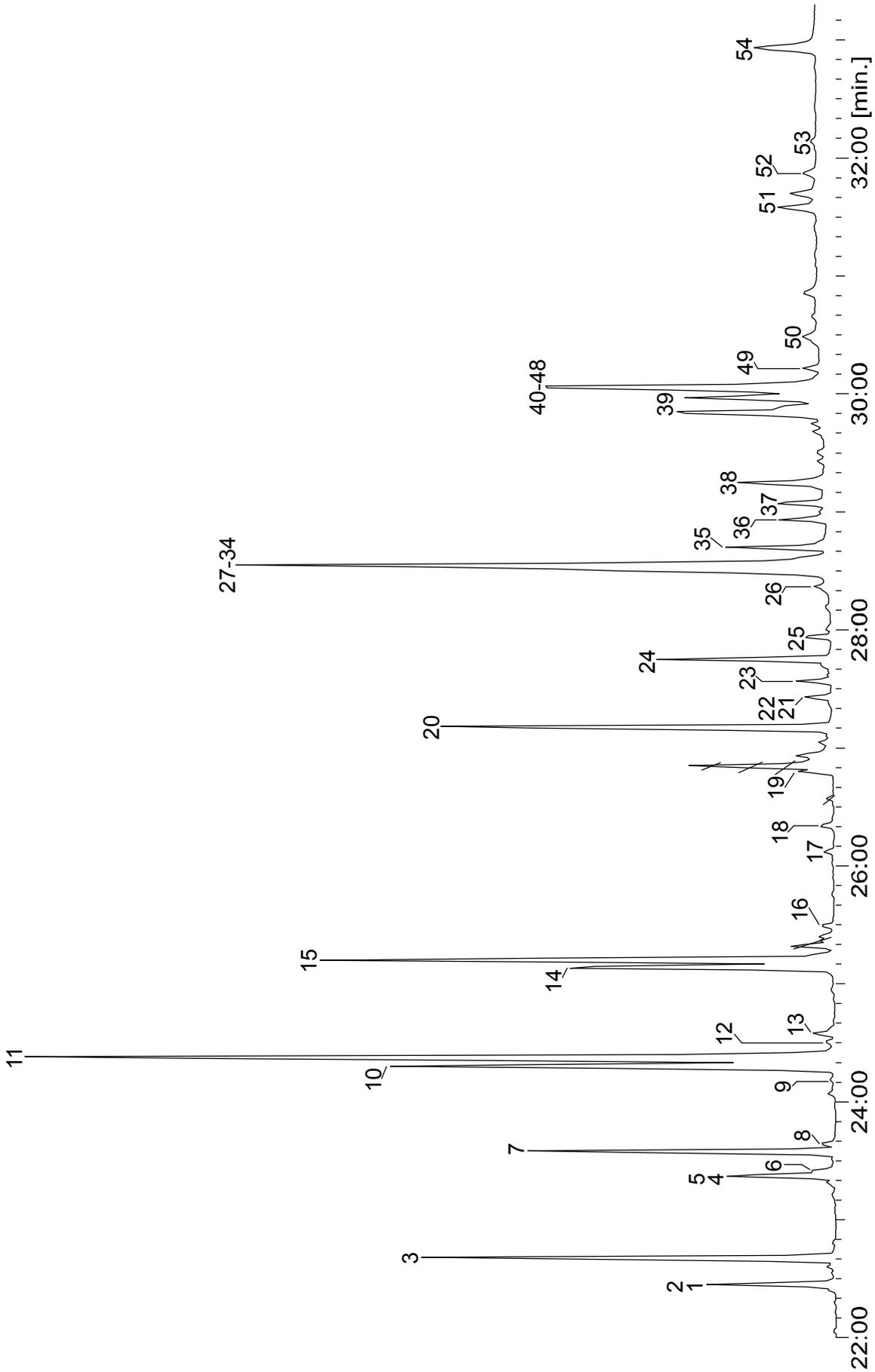


Abbildung 137: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Kopfextraktes von *M. graminicola* Arbeiterinnen (30 m VF1-ms, 60-5-10-300)

Tabelle 55: Identifizierte Verbindungen aus einem *M. graminicola* Arbeiterinnen Kopfextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 137. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	(9Z)-Hexadecenyl acetat	28	12-Heptacosen
2	(7Z)-Hexadecenyl acetat	29	11-Heptacosen
3	Hexadecyl acetat	30	10-Heptacosen
4	(9Z)-Hexadecenyl propionat	31	9-Heptacosen
5	(7Z)-Hexadecenyl propionat	32	8-Heptacosen
6	9-Heptadecenyl acetat	33	7-Heptacosen
7	Hexadecyl propionat	34	6-Heptacosen
8	Heptadecyl acetat	35	<i>n</i> -Heptacosan
9	9-Heptadecenyl propionat	36	13-Methylheptacosan
10	(9Z,12Z)-Octadecadienyl acetat	37	5-Methylheptacosan
11	(9Z)-Octadecenyl acetat	38	3-Methylheptacosan
12	Heptadecyl propionat	39	Nonacosadien *
13	Octadecyl acetat	40	14-Nonacosen
14	(9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat	41	13-Nonacosen
15	(9Z)-Octadecenyl propionat	42	12-Nonacosen
16	<i>n</i> -Tricosan	43	11-Nonacosen
17	3-Methyltricosan	44	10-Nonacosen
18	<i>n</i> -Tetracosan	45	9-Nonacosen
19	Butyl (9Z,12Z)-octadecadienoat	46	8-Nonacosen
20	<i>n</i> -Pentacosan	47	7-Nonacosen
21	13-Methylpentacosan	48	6-Nonacosen
22	11-Methylpentacosan	49	<i>n</i> -Nonacosan
23	5-Methylpentacosan	50	13-Methylnonacosan
24	3-Methylpentacosan	51	Hentriacontadien *
25	<i>n</i> -Hexacosan	52	Hentriaconten *
26	Heptacosadien *	53	<i>n</i> -Hentriacontan
27	13-Heptacosen	54	Cholesterol

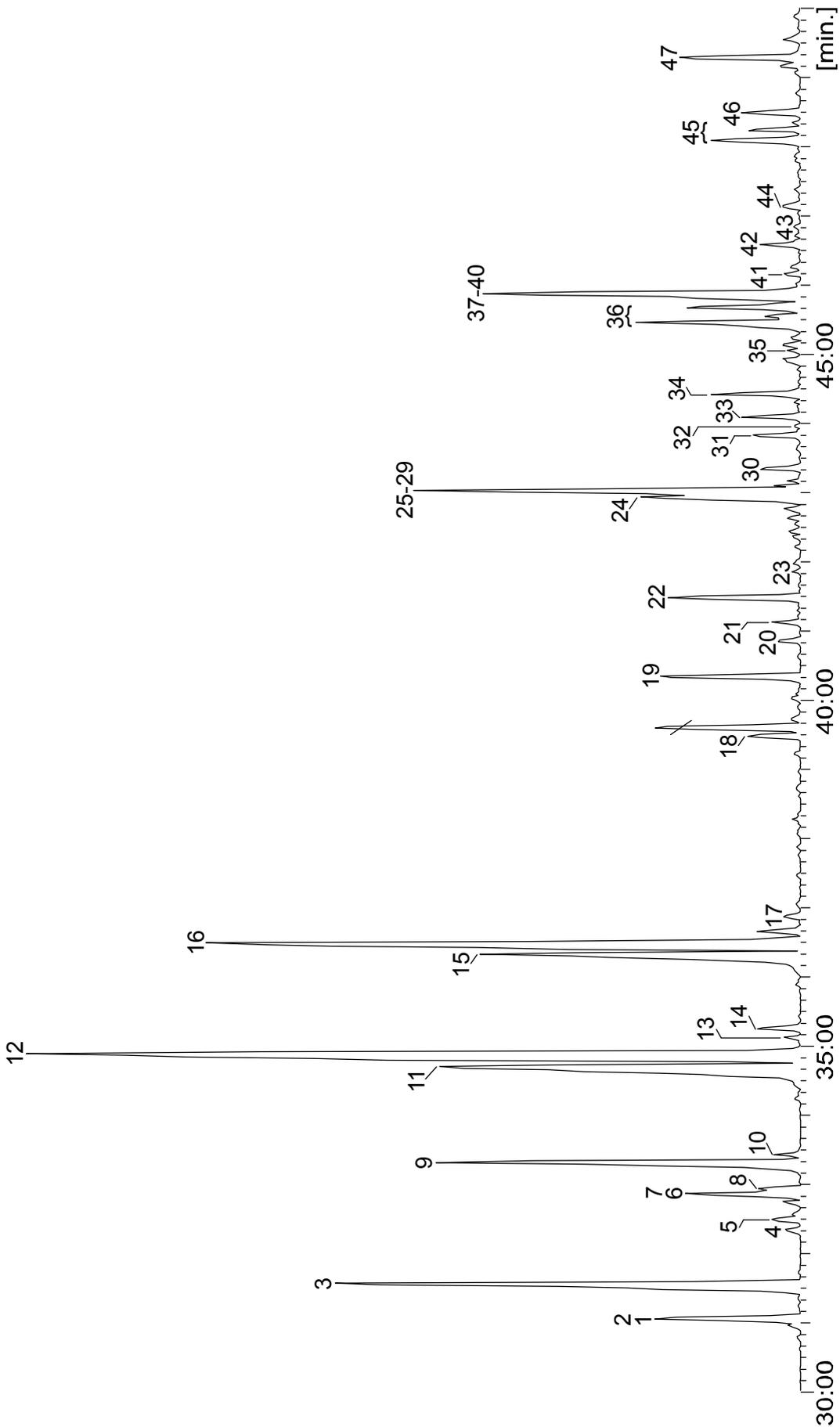


Abbildung 138: Ausschnitt aus einem Chromatogramm (TIC) eines Thorax- und Abdomenextraktes von *M. graminicola* Arbeiterinnen (30 m VF1-ms, 80-5-5-310)

Tabelle 56: Identifizierte Verbindungen aus einem *M. graminicola* Thorax- und Abdomenextrakt. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 138. [* = Doppelbindungsposition unbekannt]

1	(9Z)-Hexadecenyl acetat	25	12-Heptacosen
2	(7Z)-Hexadecenyl acetat	26	11-Heptacosen
3	Hexadecyl acetat	27	10-Heptacosen
4	(9Z,12Z)-Octadecadienol	28	9-Heptacosen
5	(9Z)-Octadecenol	29	7-Heptacosen
6	(9Z)-Hexadecenyl propionat	30	<i>n</i> -Heptacosan
7	(7Z)-Hexadecenyl propionat	31	6-Heptacosen
8	9-Heptadecenyl acetat	32	11-Methylheptacosan
9	Hexadecyl propionat	33	7-Methylheptacosan
10	Heptadecyl acetat	34	5-Methylheptacosan
11	(9Z,12Z)-Octadecadienyl acetat	35	Squalen
12	(9Z)-Octadecenyl acetat	36	Nonacosadien *
13	Heptadecyl propionat	37	11-Nonacosen
14	Octadecyl acetat	38	10-Nonacosen
15	(9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat	39	9-Nonacosen
16	(9Z)-Octadecenyl propionat	40	7-Nonacosen
17	Octadecyl propionat	41	<i>n</i> -Nonacosan
18	Butyl (9Z,12Z)-octadecadienoat	42	11-Methylnonacosan
19	<i>n</i> -Pentacosan	43	5-Methylnonacosan
20	11-Methylpentacosan	44	3-Methylnonacosan
21	5-Methylpentacosan	45	Hentriacontadien *
22	3-Methylpentacosan	46	Hentriaconten *
23	<i>n</i> -Hexacosan	47	Cholestenol
24	Heptacosadien *		

Tabelle 57: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *M. graminicola* Arbeiterinnen. [* = Doppelbindungsposition unbekannt; XXXX Hauptkomponente, XXX Nebenkompente, XX Spurenkompente, X Restkomponente]

Substanz	Kopfextrakt	Thorax- und Abdomenextrakt
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
<i>n</i> -Heptadecan	X	
<i>n</i> -Tricosan	X	
3-Methyltricosan	X	
<i>n</i> -Pentacosan	XXX	XX
13-Methylpentacosan	X	
11-Methylpentacosan	X	X
5-Methylpentacosan	X	X
3-Methylpentacosan	XXX	XX
<i>n</i> -Hexacosan	X	X
<i>n</i> -Heptacosan	XX	X
13-Methylheptacosan	X	
11-Methylpentacosan		XX
7-Methylpentacosan		X
5-Methylheptacosan	X	XX
3-Methylheptacosan	X	XX
<i>n</i> -Nonacosan	X	X
11-Methylnonacosan		XX
5-Methylnonacosan		X
3-Methylnonacosan		X

4 Insekt-Insekt Interaktionen

Substanz	Kopfextrakt	Thorax- und Abdomenextrakt
Alkene		
Heptadecen *	X	
13-Heptacosen	X	
12-Heptacosen	X	X
11-Heptacosen	X	X
10-Heptacosen	X	X
9-Heptacosen	XXXX	XXXX
8-Heptacosen	X	
7-Heptacosen	X	X
6-Heptacosen	X	
14-Nonacosen	X	
13-Nonacosen	X	
12-Nonacosen	X	
11-Nonacosen	X	X
10-Nonacosen	X	X
9-Nonacosen	XXX	XXX
8-Nonacosen	X	
7-Nonacosen	X	X
6-Nonacosen	X	
Hentriaconten *		X
Alkadiene		
Heptacosadien *	X	XXX
Nonacosadien *	XXX	XXX
Hentriacontadien *		XX
Alkohole		
(9Z,12Z)-Octadecadienol		X
(9Z)-Octadecenol		X
Carbonylverbindungen		
Carbonsäureester		
(9Z)-Hexadecenyl acetat	XX	XX
(7Z)-Hexadecenyl acetat	X	X
Hexadecyl acetat	XXXX	XXXX
(9Z)-Hexadecenyl propionat	XX	XX
(7Z)-Hexadecenyl propionat	X	X
9-Heptadecenyl acetat	X	
Hexadecyl propionat	XXX	XXX
Heptadecyl acetat	X	X
9-Heptadecenyl propionat	X	
(9Z,12Z)-Octadecadienyl acetat	XXXX	XXXX
(9Z)-Octadecenyl acetat	XXXX	XXXX
Heptadecyl propionat	X	X
Octadecyl acetat	X	X
(9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat	XXX	XXXX
(9Z)-Octadecenyl propionat	XXXX	XXXX
Octadecyl propionat		X
Butyl (9Z,12Z)-octadecadienoat		XX
Übrige Verbindungen		
Squalen		X
Cholesterol		X

In den verschiedenen Extrakten konnten insgesamt 62 Verbindungen identifiziert werden. Kohlenwasserstoffe bilden mit 41 Vertretern die größte Substanzklasse der Extrakte. Sie setzen sich in beiden Extrakten aus *n*-Alkanen, methylverzweigten Alkanen (C₂₃, C₂₅, C₂₇ und C₂₉), Alkenen (C₁₇, C₂₇, C₂₉ und C₃₁) und Alkadienen (C₂₇, C₂₉ und C₃₁) zusammen. Neben den Kohlenwasserstoffen konnten 17 Carbonsäureester nachgewiesen werden, die sich überwiegend aus Acetaten und Propionaten langkettiger Fettalkohole (C₁₆ bis C₁₈) zusammensetzen. Acetate bzw. Propionate der Fettalkohole (9Z)-Octadecenol (9Z)-**28** und (9Z,12Z)-Octadecadienol (**163**) stellen mit 41 % (Kopfextrakt) bzw. 62 % (Thorax- und Abdomenextrakt) die Hauptkomponenten beider Extrakte dar und könnten als Spurpheromonkomponenten in Frage kommen.

Die Massenspektren der vier Hauptkomponenten sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt (Abb. 139).

4 Insekt-Insekt Interaktionen

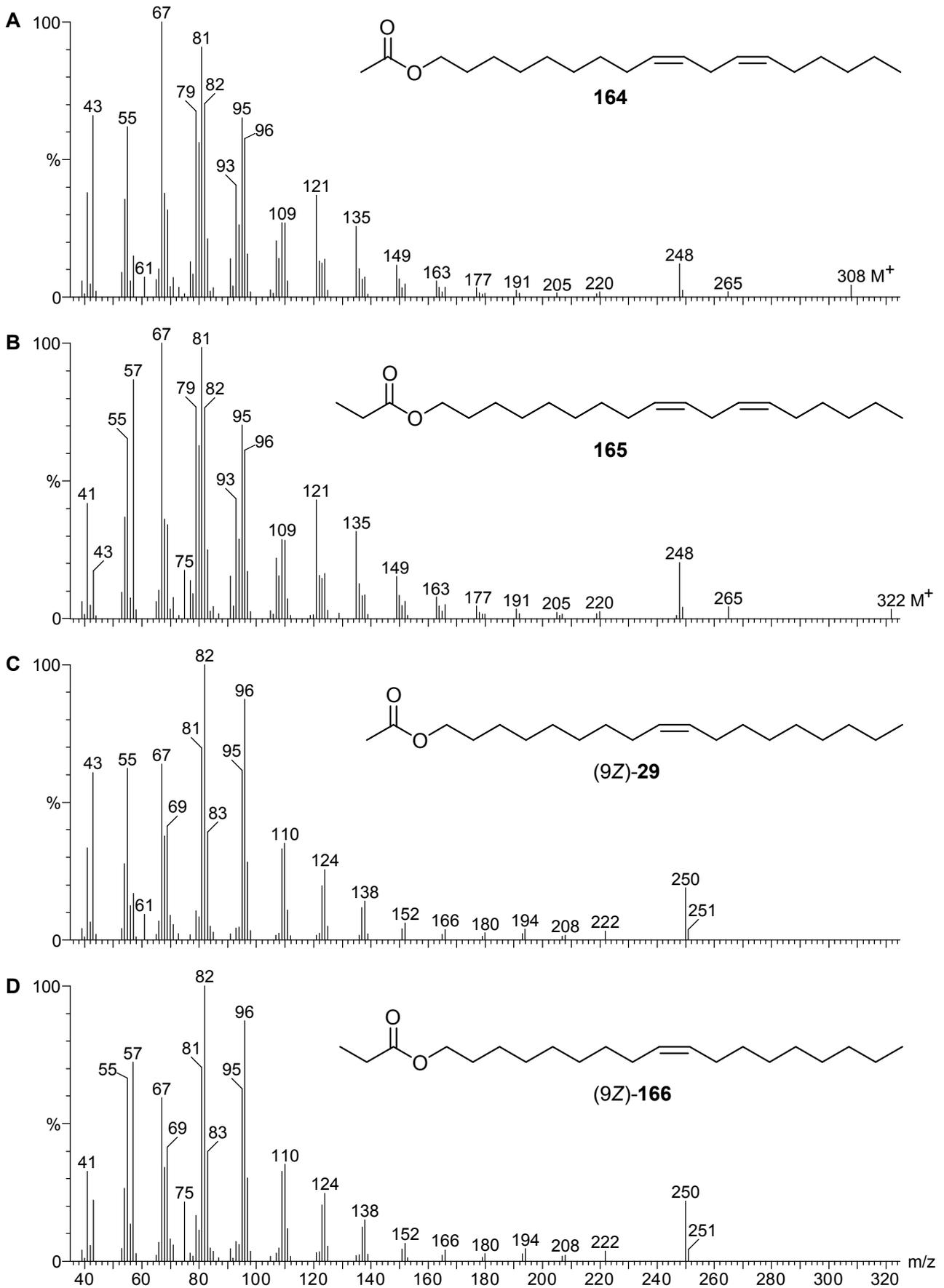


Abbildung 139: Massenspektren der in *M. graminicola* Kopf- sowie Thorax- und Abdomenextrakten identifizierte Hauptverbindungen. A: (9Z,12Z)-Octadecadienyl acetat (164), B: (9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat (165), C: (9Z)-Octadecenyl acetat (9Z)-29, D: (9Z)-Octadecenyl propionat (9Z)-166

Die vier Hauptkomponenten zeigen typische Fragmentierungen die für Acetate bzw. Propionate von langkettigen Fettalkoholen charakteristisch sind. So zeigen alle vier Verbindungen ein intensives Ion, das aus einer McLafferty-Umlagerung auf der Alkoholseite resultiert. Gemäß der STEVENSON-Regel dominiert nach der Wasserstoffumlagerung die Bildung von Alken-Ionen (bzw. Dien-Ionen), so dass ausschließlich die Ionen bei m/z 248 (**A** und **B**) bzw. m/z 250 (**C** und **D**) und nicht die Gegenionen im Massenspektrum auftreten.

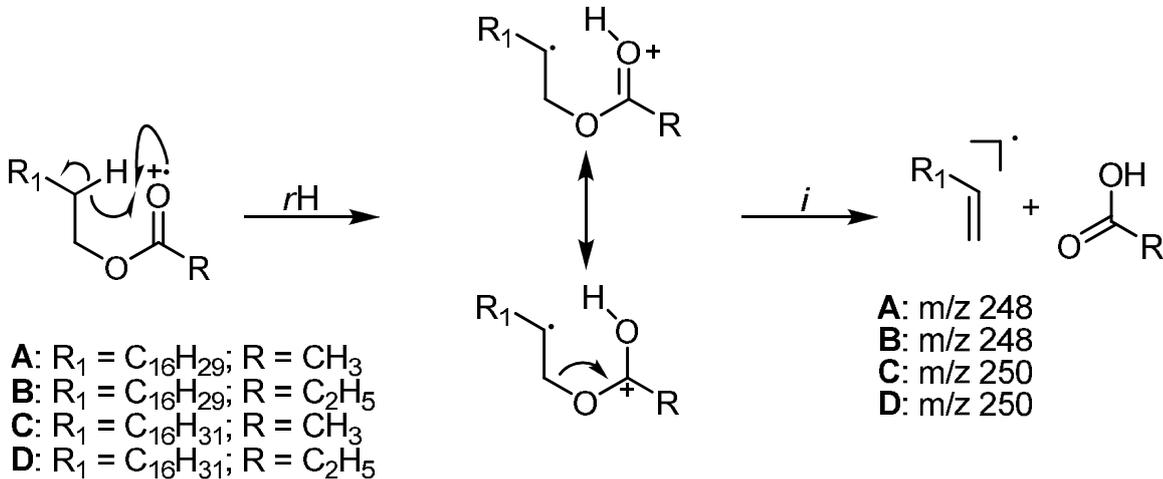


Abbildung 140: McLafferty-Umlagerung bei Acetaten bzw. Propionaten von langkettigen Fettalkoholen. A: (9Z,12Z)-Octadecadienyl acetat (164), B: (9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat (165), C: (9Z)-Octadecenyl acetat (9Z)-29, D: (9Z)-Octadecenyl propionat (9Z)-166

Das nach der ersten McLafferty-Umlagerung entstandene distonische Radikalkation kann in eine weitere Wasserstoffübertragungsreaktion eingehen und ein für Acetate und Propionate sehr charakteristisches Kation („protonierte Säure“) bilden.

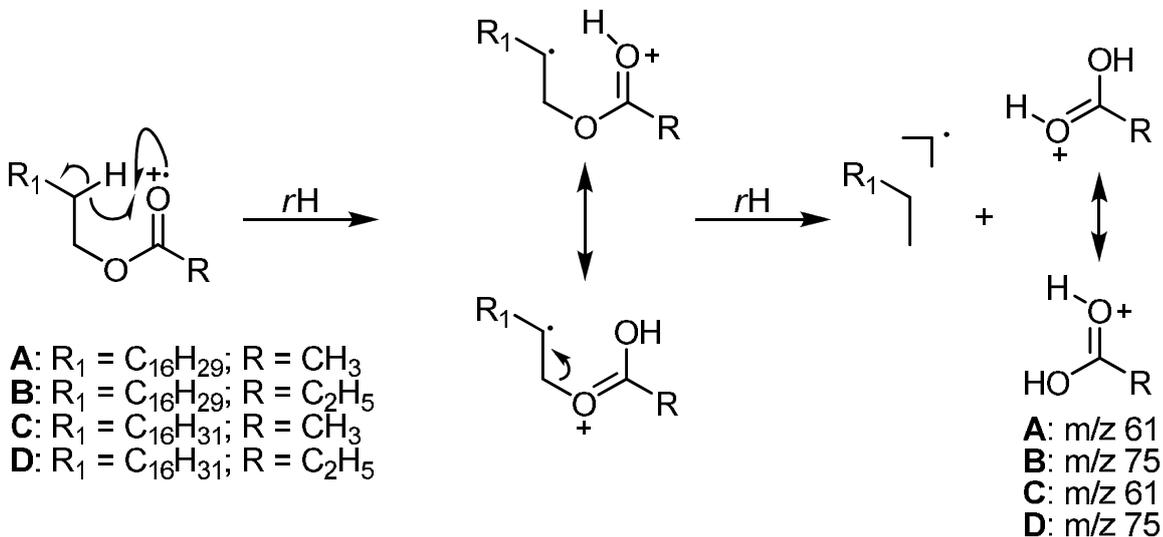


Abbildung 141: Doppelte Wasserstoffübertragung bei Acetaten und Propionaten unter Bildung diagnostischer Ionen. A: (9Z,12Z)-Octadecadienyl acetat (164), B: (9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat (165), C: (9Z)-Octadecenyl acetat (9Z)-29, D: (9Z)-Octadecenyl propionat (9Z)-166

Desweiteren bilden sowohl Acetate als auch Propionate nach Spaltung in α -Position intensive Acylium-Ionen, m/z 43 bei Acetaten bzw. m/z 57 bei Propionaten, die ebenfalls zur Charakterisierung beitragen.

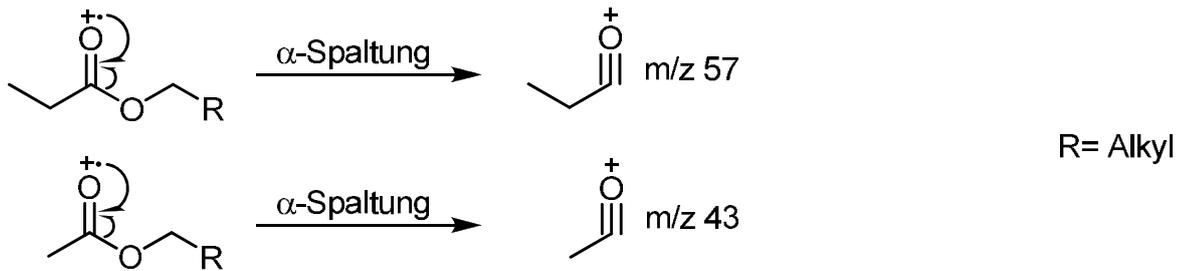
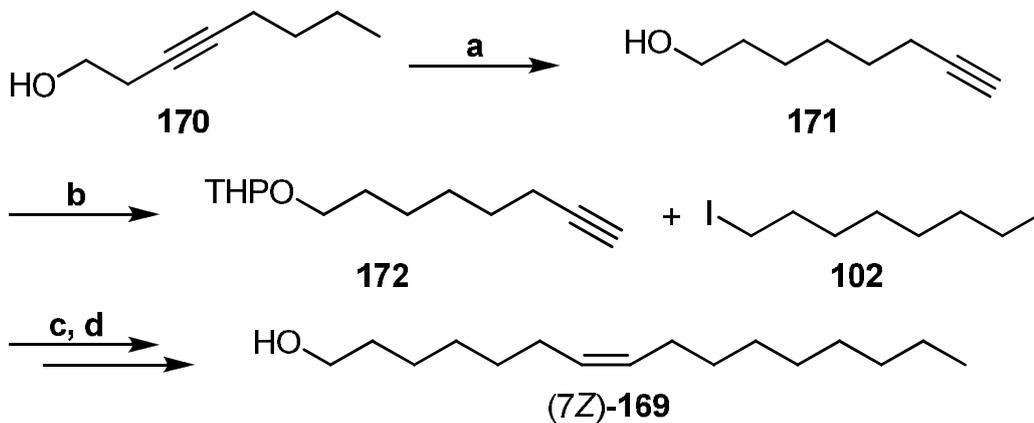


Abbildung 142: Bildung charakteristischer Acylium-Ionen bei Acetaten und Propionaten.

Die identifizierten Acetate und Propionate wurden im Anschluss an die Identifizierung synthetisiert und den Kooperationspartnern für Verhaltenstests zur Verfügung gestellt. Für die Darstellung der Acetate wurden die entsprechenden Alkohole unter Basenkatalyse mit Acetanhydrid umgesetzt, während für die Darstellung der Propionate, Propionsäurechlorid verwendet wurde. Für die Darstellung der ungesättigten (7Z)-Hexadecenylester, (7Z)-**167** und (7Z)-**168** wurde zunächst (7Z)-Hexadecenol (7Z)-**169** dargestellt (Abb. 143) und anschließend, wie oben beschrieben zu den Estern umgesetzt.



- a:** 1,3-Diaminopropan, Li, 70° C, KO^tBu, **170**, 20° C
b: DHP, *p*-TsOH, CH₂Cl₂
c: *n*-BuLi, THF, -80° C, *p*-TsOH, MeOH
d: H₂, LINDLAR, Chinolin, *n*-Hexan

Abbildung 143: Darstellung von (7Z)-Hexadecenol (7Z)-169.

Die Ergebnisse der Verhaltenstests lagen zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit noch nicht vor.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in Kooperation mit Biologen verhaltensmodifizierende, leichtflüchtige Inhaltsstoffe aus Insekten und Pflanzen verschiedener Gattungen unter dem Aspekt der chemischen Kommunikation untersucht.

Zur Identifizierung der biologisch aktiven Naturstoffe wurden hauptsächlich gekoppelte gaschromatographisch-massenspektrometrische Methoden (GC/MS, CI-MS, HR-MS) angewendet, sowie geeignete Mikroderivatisierungsreaktionen durchgeführt. Die dafür benötigten Extrakte wurden von den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt. Die identifizierten, kommerziell nicht erhältlichen Signalstoffe wurden synthetisch dargestellt und von den Kooperationspartnern auf ihre elektrophysiologische- und verhaltensmodifizierende Wirksamkeit getestet.

Gegenstand des ersten Teils der vorliegenden Arbeit ist die Analytik chemischer Interaktionen von Blütenpflanzen und ihren Bestäubern. Dabei werden verschiedene Formen der Mimikry u.a. das Phänomen der Sexualtäuschung behandelt. Sexualtäuschung ist eine ausschließlich bei Orchideen bekannte Strategie zur Bestäuberanlockung. Die Blüten von Sexualtäuschorchideen imitieren die Weibchen ihrer Bestäuberarten hinsichtlich Duft, Oberflächenbeschaffenheit und Aussehen und veranlassen so die Männchen zu „Pseudokopulationen“, wodurch die Bestäubung erfolgt.

Australische Sexualtäuschorchideen der Gattung *Chiloglottis* werden von parasitären Wespen der Gattung *Thyninae* bestäubt. Die Bestäuberanlockung bei den einzelnen Arten erfolgt dabei durch 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dione, deren massenspektrometrische Fragmentierung untersucht wurde. Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung wichtiger Fragmentationen von sieben synthetisch dargestellten 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dionen analysiert und aus diesen Daten ein allgemeines Fragmentierungsschema hergeleitet.

Europäische Sexualtäuschorchideen der Gattung *Ophrys* locken Männchen verschiedener Hymenopterenfamilien an. Die biologisch aktiven Duftstoffbouquets der untersuchten *Ophrys*-Arten waren komplex zusammengesetzt und bestanden überwiegend aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie oxygenierten aliphatischen Verbindungen. In dem untersuchten System *Ophrys iricolor* - *Andrena morio* konnten 27 biologisch aktive Verbindungen identifiziert werden, die sowohl in den Lippenextrakten als auch in den Oberflächenextrakten von attraktiven *A. morio* Weibchen in annähernd gleichen Konzentrationen enthalten sind. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei dem identifizierten Duftstoffbukett, bestehend aus aliphatischen Aldehyden und gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen um das Sexualpheromon von *A. morio*. Entsprechende verhaltensbiologische Tests werden von den Kooperationspartnern durchgeführt.

Die auf Sardinien sympatrisch vorkommenden Arten *Ophrys chestermanii* und *Ophrys normanii* werden von Hummelmännchen der Art *Bombus vestalis* bestäubt. Obwohl beide Orchideenarten das gleiche Habitat besetzen, die Blütezeiten sich überschneiden und die Pollinien jeweils am Kopf des Bestäuberinsekts angeheftet werden, kommt es zu keiner Kreuzbestäubung. Durch elektrophysiologische Untersuchungen von Lippenextrakten beider Orchideenarten unter Verwendung männlicher *Bombus vestalis* Antennen konnte gezeigt werden, dass beide Orchideen ein identisches Duftstoffbukett aus 46 Substanzen zur Bestäuberanlockung verwenden. In verhaltensbiologischen Tests erwiesen die *Ophrys*-Extrakte als attraktiv auf *B. vestalis* Männchen und lösten an

einem Dummy die Verhaltensweisen „Berühren“, „Aufsitzen“ und „Kopulieren“ aus. Bei Versuchen mit fraktionierten *Ophrys*-Lippenextrakten stellte sich heraus, dass polare Fraktionen identische Verhaltensweisen auslösen wie der unfraktionierte Extrakt. Unpolare Fraktionen veranlassten die Männchen hingegen lediglich zum „Aufsitzen“. Verhaltensbiologische Tests mit polaren, synthetischen Substanzen führten zu den Verhaltensweisen „Berühren“ und „Aufsitzen“, jedoch nicht zur Kopulation. Mittels Chemotaxonomie und entsprechenden molekularbiologischen Methoden (AFLPs, Plastid-Markern) konnte gezeigt werden, dass *O. chestermanii* und *O. normanii* nicht näher miteinander verwandt sind und sich aus verschiedenen Elternarten entwickelt haben. Die Anlockung des gleichen Bestäubers durch ein identisches Duftstoffbukett ist somit auf konvergente Evolution zurückzuführen.

Die im subtropischen Amerika beheimatete Sexualtäusorchidee *Geoblasta pennicillata* (Orchidaceae: Chloraeinae) wird von Männchen der Art *Campsomeris bistrimacula* (Hymenoptera: Scoliidae) bestäubt. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass sowohl Oberflächenextrakte von Weibchen als auch Blütenextrakte Isopentyl acetat (**32**) als Hauptkomponente enthalten. Bemerkenswerterweise handelt es sich bei **32** auch um die Hauptkomponente des Alarmpheromons einiger *Apis* Arten. Neben Isopentyl acetat (**32**) bestehen die Extrakte aus einer Reihe von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Zusätzlich zu den genannten Verbindungen enthält der Blütenextrakt weitere oxygenierte Verbindungen sowie Alkadiene.

Die auf der Insel Hainan endemisch vorkommende Orchidee *Dendrobium sinense* wird ausschließlich von der carnivoren Hornisse *Vespa bicolor* (Hymenoptera: Vespidae) bestäubt. Die Beobachtung, dass sich die Hornisse im Zick-Zack-Flug den Blüten nähert, könnte ein Hinweis dafür sein, dass Duftstoffe bei der Bestäuberanlockung eine entscheidende Rolle spielen. GC/EAD Analysen von Headspace- bzw. Blütenextrakten von *D. sinense* unter Verwendung einer Arbeiterinnenantenne von *V. bicolor* zeigten 10 Verbindungen, die von der Antenne wahrgenommen werden können. Benzylalkohol (**33**) sowie das entsprechende Acetat **34** sind in beiden Extrakten vorhanden, zeigen intensive elektroantennographische Reaktionen und sind bekannte Blüteninhaltsstoffe. Bei drei EAD-aktiven Substanzen, 1-Octadecanol (**48**), 1-Eicosanol (**239**) und (11Z)-Eicosenol (11Z)-**185** handelt es sich um Verbindungen, die auch in *A. cerana* Extrakten enthalten sind. (11Z)-**185** ist die Hauptkomponente des Alarmpheromons von *A. cerana*. Verhaltensbiologische Tests ergaben, dass Blütenextrakte von *D. sinense* und insbesondere (11Z)-**185** eine attraktive Wirkung auf *V. bicolor* ausüben. Offenbar betreibt *D. sinense* chemische Mimikry, um beutesuchende Hornissen anzulocken.

Bei der Orchideenart *Epipactis helleborine* (Orchidaceae: Epipactis) handelt es sich um eine typische Wespenblume, die ausschließlich von sozialen Wespen, *Vespula germanica* und *Vespula vulgaris* (Hymenoptera: Vespidae) bestäubt werden. Bei elektroantennographischen Untersuchungen und Verhaltenstests am Y-Rohr Olfaktometer erwies sich das Duftstoffbukett von *E. helleborine* als attraktiv für soziale Faltenwespen. Dies beweist, dass die Bestäuberanlockung hauptsächlich aufgrund olfaktorischer Signale erfolgt. Die elektrophysiologisch aktiven Verbindungen setzen sich aus Aldehyden, GLVs sowie drei Lactonen, Isoparaborsäure (*S*)-**38**, (5*R*,6*S*)-Osmundalacton (5*R*,6*S*)-**45** und (5*S*,6*S*)-Osmundalacton (5*S*,6*S*)-**45** zusammen. Verhaltenstests, die mit synthetischen Duftstoffbuketts durchgeführt wurden, zeigen eine dem Naturextrakt vergleichbare Attraktivität. Eine biologische Funktion der Lactone muss in zukünftigen Experimenten untersucht werden.

Der Schlauchpilz *Epichloë festucae*, bei dem es sich um einen Symbionten von *Festuca rubra* handelt, ist bei der sexuellen Reproduktion auf Fliegen der Gattung *Botanophila* (Diptera) angewiesen. Die Bestäuberanlockung erfolgt in diesem System durch olfaktorische Signale, die von *E. festucae* emittiert werden. Durch gaschromatographisch-massenspektrometrische Analysen eines Head-spaceextraktes von *E. festucae* konnten zwei EAD-aktive Verbindungen, Chokol K (**46**) und Methyl (2Z)-3-methyldodec-2-enoat (Z)-**71** identifiziert werden. Bei (Z)-**71** handelt es sich um einen bisher unbekanntes Naturstoff, dessen attraktive Wirkung auf *Botanophila* Fliegen in einem Biotest bestätigt werden konnte.

Die Bestäubungsökologie der Yuccas (Agavaceae) stellt ein typisches Beispiel für Koevolution zwischen Insekten und Pflanzen dar. Alle Vertreter dieser Pflanzengattung werden ausschließlich durch Weibchen der Yucca-Motten (Lepidoptera: Prodoxidae) bestäubt, die selektiv angelockt werden. Mittels NMR-spektroskopischer Methoden konnte die Hauptkomponente eines *Y. filamentosa* Headspaceextraktes aufgeklärt werden. Bei der Verbindung handelt es sich um (Z)-3-Allyliden-5-(2-methylprop-1-enyl)dihydro-3H-furan-2-on (**74**), ein bisher unbekanntes Homoterpenlacton.

Bei vier Arten Stachelloser Bienen aus zwei unterschiedlichen Gattungen sowie einer Ameisenart aus der Unterfamilie der Knotenameisen wurde der Mechanismus der Wegmarkierung durch Duftstoffe untersucht. Im Biotest konnte bei *T. spinipes* (Hymenoptera: Apidae) gezeigt werden, dass die Hauptkomponente des Labialdrüsensekretes, Octyl octanoat (**81**), von den Arbeiterinnen zur Wegmarkierung genutzt wird. Bei der nahe verwandten Art *T. corvina* (Hymenoptera: Apidae) hingegen ist ein Duftstoffbukett, bestehend aus verschiedenen gesättigten sowie terpenoiden Estern für das Auslösen des Duftspurfolgeverhaltens notwendig. Darüber hinaus konnte in Verhaltenstests bei *T. corvina* Arbeiterinnen eine Nestspezifität des Wegpheromons nachgewiesen werden. Die jeweiligen Duftstoffbuketts unterscheiden sich dabei nicht in der qualitativen sondern ausschließlich in der quantitativen Zusammensetzung. Die nahe verwandten Arten *S. pectoralis* (Hymenoptera: Apidae) und *S. mexicana* (Hymenoptera: Apidae) weisen ein nahezu identisches Duftstoffprofil bezüglich des Labialdrüsenextraktes auf. Auch bei diesen Arten sind hauptsächlich Ester vom Wachs-Typ elektrophysiologisch aktiv und stellen somit potentielle Kandidaten des Duftpfadpheromons dar. Abschließende Verhaltenstests mit synthetischen Verbindungen werden von den Kooperationspartnern noch durchgeführt. In verschiedenen Körperextrakten der Knotenameise *Myrmecina graminicola* (Hymenoptera: Formicidae) konnten, neben Kohlenwasserstoffen, gesättigte und ungesättigte Acetate und Propionate langkettiger Fettalkohole identifiziert werden. Letztgenannte Verbindungen könnten Bestandteile des Duftpfadpheromons von *M. graminicola* Arbeiterinnen darstellen. Verhaltenstests mit den dargestellten Referenzsubstanzen müssen von den Kooperationspartnern noch durchgeführt werden.

Über die Funktion chemischer Signalstoffe innerhalb der sozialen Organisation, insbesondere das Vorhandensein von Königinnenduftstoffen ist bei Stachellosen Bienen wenig bekannt. GC/EAD Untersuchungen der Oberflächenextrakte von physogastrischen Königinnen und Jungköniginnen der Stachellosen Biene *M. beecheii* (Hymenoptera: Apidae) ergaben die Anwesenheit von acht Verbindungen, die nicht in den Extrakten der Arbeiterinnen enthalten sind und elektrophysiologische Reaktionen an Arbeiterinnenantennen hervorrufen. Nach Identifizierung der elektrophysiologisch aktiven Verbindungen wurden Verhaltenstests sowohl mit Naturextrakten als auch mit synthetischen Verbindungen durchgeführt. Bei beiden ließ sich kein spezifisches Verhalten seitens der Arbeiterinnen beobachten. Es konnte lediglich beobachtet werden, dass sich die Arbeiterinnen

den mit Duftstoffen präparierten Attrappen näherten und mit ihren Fühlern und Vorderbeinen abtasteten.

Eine Besonderheit innerhalb der Gattung *Melipona* ist die verhältnismäßig große Anzahl (14-25 %) produzierter Jungköniginnen. Es wurde angenommen, dass die Kastendetermination einer genetischen Determination unterliegt, die durch trophogenische Faktoren modifizierbar ist. Faktoren, die die Königinnenentwicklung bei *Melipona* steuern könnten, sind bis heute nicht erforscht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Geraniol (**36**) aus den Labialdrüsen von Brutbienen bei *M. beecheii* bei Larven die Entwicklung zu Königinnen auslöst. Mit der Identifizierung von **36** konnte hier erstmalig ein Primer-Pheromon identifiziert werden, das als einzelne Verbindung für die Kastenentwicklung bei sozialen Insekten verantwortlich ist.

Männliche Prachtbienen (Hymenoptera: Apidae) sind in das so genannte „Parfümblumensyndrom“ involviert und spielen in der Bestäubungsbiologie vieler tropischer Orchideen und anderer Blütenpflanzen eine wichtige Rolle. Zur Gewinnung zusätzlicher Informationen über den Mechanismus des Duftstoffsammelns wurden deuterierte Mono- und Diacetate, die den Prachtbienen als Lösungsmittel für die gesammelten Duftstoffe dienen, synthetisiert. In einem Experiment bei dem (9Z)-Eicosen-1,20-diyl diacetat- d_6 d_6 -(9Z)-**136** in die Duftstofftaschen von *E. viridissima* Männchen appliziert wurde, wurde bewiesen, dass die zur Duftstoffsammlung benutzten Lipide nicht abgebaut werden, sondern recycelt werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass ein selektiver Transportmechanismus vorliegt, da ausschließlich deuterierte Mono- und Diacetate, nicht jedoch (9Z)-Tricosen (9Z)-**137** und Methyl salicylat- d_3 d_3 -(**124**) aufgenommen wurden. Die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen männlicher Hinterbeinextrakte zweier *E. viridissima* Geschwisterarten zeigten Unterschiede im Duftstoffprofil die im Wesentlichen auf die An- bzw. Abwesenheit von vier isomeren Verbindungen beruhen. Die Struktur der Hauptkomponente konnte nach Isolierung mittels NMR-spektroskopischen Methoden aufgeklärt werden. Es handelt sich dabei um 2-Hydroxy-6-[(1E,3E)-nona-1,3-dienyl] benzaldehyd (HNDB) (1E,3E)-**138**, einen bisher nicht beschriebenen Naturstoff.

Bei den drei anderen Verbindungen handelt es sich um Stereoisomere von (1E,3E)-**138**. Männchen, die kein HNDB in ihren Hinterbeinextrakten enthalten zeigen signifikant schwächere Reaktionen auf HNDB in elektroantennographischen (EAG) Versuchen, während andere EAD-aktive Verbindungen bei beiden Geschwisterarten identische Reaktionen hervorrufen.

Fertilitätssignalstoffe spielen eine wichtige Rolle innerhalb der sozialen Organisation der Hummel *Bombus terrestris*. Zur Identifizierung potentieller Fertilitätssignalstoffe wurden Dufourdrüsenextrakte von eierlegenden Königinnen und Arbeiterinnen aus verschiedenen Sozialphasen analysiert. Eierlegende Königinnen produzieren ein Kohlenwasserstoffbukett, während die Dufourdrüsenextrakte der Arbeiterinnen zusätzlich *n*-Octylester, vor allem Octyl hexadecanoat (**155**) und Octyl (9Z)-octadecanoat (9Z)-**215** enthalten. Die Aktivität der identifizierten Substanzen muss in zukünftigen Verhaltenstests überprüft werden.

Kuckuckshummeln der Untergattung *Psithyrus* sind obligate Sozialparasiten in Nestern verschiedener *Bombus* Arten. Das Auffinden ihrer Wirte, und insbesondere die Wirtsnesterkennung sind für die Kuckuckshummeln von existentieller Bedeutung. Kuckuckshummeln können entweder einen einzigen Wirt (Spezialisten) oder verschiedene Wirte (Generalisten) parasitieren. Flüchtige Verbindungen die von den Wirtsarbeiterinnen als Nesteingangsmarkierungen genutzt werden, ermöglichen den Kuckuckshummeln ihre Wirte zu finden und ihre Wirtsnester zu erkennen. Für

die Wirtsnesterkennung von *P. vestalis* scheinen sowohl unpolare als auch polare Substanzen verantwortlich zu sein. Der Generalist *P. bohemicus* hingegen nutzt ein bestimmtes Kohlenwasserstoffpattern zur Auffindung eines geeigneten Wirts.

6 Summary

This thesis deals with the structure elucidation and synthesis of volatile semiochemicals that play a role in insect-insect and insect-plant interactions.

In order to identify the biologically active compounds, coupled gas chromatography/ mass spectrometric methods (GS/ MS, CI-MS, HR-MS) as well as appropriate micro reactions to derivatise target compounds were methods and techniques of choice. Proposed structures were verified by independent synthesis and comparison of corresponding analytical data with those of the natural products. The identified, commercially not available compounds were synthesized and field tested by the cooperation partners with regard to their ability to mediate insect behavior.

Sexually deceptive orchids of the genus *Chiloglottis*, native to Australia, are predominantly pollinated by parasitic wasps of the genus Thyninae. The attraction of the specific pollinators of various species is based on various 2,5-dialkylcyclohexan-1,3-diones, whose mass spectrometric fragmentation was studied. Using high resolution mass spectrometry (HR-MS), the atomic composition of important fragment ions of seven 2,5-dialkylcyclohexan-1,3-diones was analyzed, and a general fragmentation pattern was developed.

Sexually deceptive orchids of the genus *Ophrys* are pollinated by male Hymenoptera. The species-specific bouquets of semiochemicals released by *Ophrys* flowers are complex and consist mainly of saturated and unsaturated aliphatic Hydrocarbons and oxygenated compounds. In *Ophrys iricolor* - *Andrena morio*, the first investigated system, 27 biologically active compounds could be identified by coupled gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS). The identified bouquet consists of alkanes and alkenes with 20 to 29 carbon atoms, aldehydes (C₉ to C₂₄) and two esters. Almost all of these compounds were found in similar proportions in both, the floral extracts of *O. iricolor* and cuticle surface extracts of *A. morio* females.

The two sympatrically occurring species *O. chestermanii* and *O. normanii* which are endemic to Sardinia are both pollinated upon sexual deceit by males of the bumblebee *Bombus (Psithyrus) vestalis*. Despite sympatry, pollinator sharing and overlapping blooming periods, no cross-pollination could be observed. Using electrophysiological and chemical analyses, floral volatiles from *O. chestermanii* and *O. normanii* are investigated. Both orchids contain 46 constituents that elicited EAD responses in male antennae of *B. vestalis*. Behavioral tests using fractionated Labelum extracts showed that polar fractions elicit a more pronounced behavior in males than non-polar fractions. Behavioral tests with synthetic, polar compounds elicited touching and mounting behavior but no copulation attempts. Chemotaxonomic and genetic analyses (AFLPs, plastid-markers) showed that *O. chestermanii* and *O. normanii* are not closely related and that both species evolved from different ancestors. The attraction of the same pollinator by an identical bouquet of polar compounds is due to convergent evolution of the species.

The terrestrial orchid *Geoblasta penicillata* (Orchidaceae: Chloraeinae) from subtropical South America is pollinated by male *Campsomeris bistrimacula* wasps (Hymenoptera: Scoliidae) by sexual deception. The main constituent of both cuticle surface extracts and Labelum extracts was found to be isopentyl acetate (**32**) which is also the main alarmpheromone of some *Apis* species. In addition to **32** both extracts contain a series of saturated and unsaturated hydrocarbons.

Besides the above constituents, the labellum extract contains oxygenated compounds and various alkadienes.

The orchid *Dendrobium sinense*, an endemic species of the isle Hainan, is exclusively pollinated by the hornet *Vespa bicolor* (Hymenoptera: Vespidae). Electroantennographic investigations of *D. sinense* headspace and labellum extracts revealed 10 compounds which elicited EAD responses in antennae of *v. bicolor* workers. Two common plant volatiles, benzylalcohol (**33**) and the corresponding acetate (**34**) are present in both extracts and show intense electroantennographic reactions. It could further be shown, that flowers of *D. sinense* produce (11*Z*)-eicosenol (11*Z*)-**185**, the major compound of the Asian (*A. cerana*) and European (*A. mellifera*) honeybees. Behavioral experiments demonstrated, that *D. sinense* mimic the alarm pheromone of honeybees in order to attract prey-hunting hornets for pollination.

The orchid *Epipactis helleborine* (Orchidaceae: Epipactis) is a typical wasp flower, exhibiting adaptations for the attraction of pollinating social wasps (Hymenoptera: Vespidae), primarily *Vespula vulgaris* and *Vespula germanica*. Electrophysiological investigations and behavioral experiments using a Y-tube olfactometer proved that *E. helleborine* flower scent is attractive to foragers of *V. germanica* and *V. vulgaris*. The electrophysiologically active constituents are represented by aldehydes, green leaf volatiles (GLVs) and three lactones, isoparasorbic acid (*S*)-**38**, (*5R,6S*)-osmundalactone (*5R,6S*)-**45** and (*5S,6S*)-osmundalactone (*5S,6S*)-**45**. A behavioral test with a synthetic fragrance bouquet has been carried out: The attractiveness of the synthetic blend is comparable to the natural flower extract.

The grass-infecting fungus *Epichloë festucae* depends on pollination by Botanophila flies (Diptera) during sexual reproduction. The attraction of the flies is caused by olfactory signals emitted by *E. festucae*. Electrophysiological Investigation of an *E. festucae* stromata extract revealed the presence of two compounds which elicited EAD responses in antennae of Botanophila flies. The compounds were identified as Chokol K (An4), an already known constituent of *E. typhina* and methyl (2*Z*)-3-methyldodecenoate (*Z*)-**71**, a previously unknown natural product. The proposed structure of (*Z*)-**71** was verified by independent synthesis, and the attractiveness of the compound to *Botanophila* flies could be confirmed in a field test.

The pollination ecology of yuccas (Agavaceae) is a typical example of coevolution between insects and plants. All representatives of this genus of plants are exclusively pollinated by female yucca-moths (Lepidoptera: Prodoxidae), which are selectively attracted by the flower scent. By means of NMR spectroscopic methods, the structure of the main constituent of a *Yucca filamentosa* headspace extract could be elucidated to be (*Z*)-3-allylidene-5-(2-methylprop-1-enyl)dihydro-3*H*-2-one (**74**), a previously unknown homoterpenelactone.

The mechanism of scent marking trails using chemical compounds was studied in four species of stingless social bees from two different genera and one ant species. Bioassays with *Trigona spinipes* (Hymenoptera: Apidae) workers showed that extracts of labial glands induce trail following behavior. It could further be demonstrated that the main constituent of the labial glands, octyl octanoate (**81**) acts as a single pheromone as it induces full trail following behavior. In the closely related species *Trigona corvina* (Hymenoptera: Apidae), however, a specific bouquet of compounds is necessary to induce trail following behavior. In addition, it could be demonstrated that a nest specific trail pheromone is only behavioral active. The respective fragrance bouquet differs not in quality but in quantitative composition. Chemical investigation of labial gland secretions of

the two closely related species *S. pectoralis* and *S. mexicana* (Hymenoptera: Apidae) revealed a nearly identical profile of volatile constituents. First electroantennographic investigations showed that esters are EAD active and, therefore, potential candidates as trail pheromone. Target compounds were synthesized. Various body extracts of the ant *Myrmecina graminicola* contain saturated and unsaturated acetates and propionates of long chain fatty alcohols. A potential function of the acetates and propionates as trail pheromones has to be tested in future bioassays.

In stingless bees, little is known about the function of volatile chemicals mediating insect behavior, particularly with regard to queen signals. Electroantennographic investigations of cuticle surface extracts of physogastric *Melipona beecheii* (Hymenoptera: Apidae) queens revealed, that the presence of eight constituents, which are not in the extracts of the workers cause EAD responses in antennae of *M. beecheii* workers. These compounds are potential candidates for a queen specific signal. The structures of the target compounds were identified and reference samples synthesized for bioassays.

A special feature within the genus *Melipona* is the relatively large number (14-25%) of young queens. The mechanism that triggers caste-development in the genus *Melipona* is still unknown. In this work we could show that an enrichment of larval food with geraniol (**36**), the main component in labial gland secretions of nurse bees, triggers queen development in *M. beecheii* larvae. This is the first identified single compound that triggers caste-development in social insects.

Male orchid bees (Hymenoptera: Apidae) are involved in the so called “flower perfume syndrome” and play an important role in the pollination biology. To obtain additional information about the mechanism of fragrance collection and concentration, isotopically labeled mono- and diacetates were synthesized. In the orchid bees, mono- and diacetates of long chain fatty alcohols are known to serve as solvents for the collected fragrances. In bioassays, it could be shown that deuterium-labeled compounds, which were directly applied to the hind-leg pockets of *E. viridissima* males, were relocated and transported to the labial glands and then reused for fragrance collection. A second biotest showed that the relocation mechanism is highly specific in *E. viridissima*. Coupled gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) analyses of hind leg extracts of two male morphotypes of *E. viridissima* revealed four compounds that were highly characteristic for 3D males but absent in 2D males. The main compound could be isolated and its structure was elucidated by NMR-spectroscopy to be 2-hydroxy-6-[(1*E*,3*E*)-nona-1,3-dienyl]benzaldehyde (HNDB 4) (1*E*,3*E*)-(**138**), a new natural product. The other mentioned 3D-specific compounds are the three stereoisomers of HNDB 4 (HNDB 1 to 3). Males that lack HNDB also exhibit significantly smaller responses to it in electroantennographic test, while showing identical responses to all other tested stimuli.

Reproductive competition in the genus *Bombus* is mediated through specific fertility pheromones. In order to identify these pheromones, Dufour gland secretions of queens and workers of *B. terrestris* of different social conditions were analyzed. It could be shown that egg-laying queens contain a series of alkanes and alkenes, while sterile workers produce additional octyl esters, mainly octyl hexadecanoate (**155**) and octyl oleate (9*Z*)-**215**.

Cuckoo bees of the subgenus *Psithyrus* are obligate social parasites in nests of different *Bombus* species. In this context, host finding is very important. Cuckoo bees can be either host specific (*P. vestalis*), or non host specific (*P. bohemicus*). Volatile compounds from the host workers at the nest entrance allow *Psithyrus* to find their hosts and their host nests. It was shown that in the case of *P. vestalis*, both nonpolar and polar substances are crucial for host nest recognition. The gene-

ralist *P. bohemicus* on the other hand uses a specific pattern of hydrocarbons to detect a suitable host.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasapparaturen mit Stickstoff bzw. Argon als Inertgas durchgeführt.

Diethylether wurde über Lithiumaluminiumhydrid destilliert und über Molsieb aufbewahrt. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid destilliert und über Molsieb gelagert. Tetrachlorkohlenstoff und Aceton wurden über Calciumchlorid destilliert und über Molsieb aufbewahrt. 1,3-Diaminopropan wurde über Bariumoxid destilliert und ebenfalls über Molsieb gelagert. Andere wasserfreie Lösungsmittel waren kommerziell erhältlich.

Feinchemikalien wurden von ACROS, ALDRICH, FLUKA, LANCASTER und MERCK bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Säulenchromatographische Fraktionierungen wurden an Kieselgel 60 Å, 32-63 mesh (MP EcoCHROM) bei Normaldruck oder einem Überdruck von 0.5 bar durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den jeweiligen Versuchsvorschriften angeführt. Silbernitrat-imprägniertes Kieselgel wurde durch Aufschlänmen einer Lösung, bestehend aus 10 % Silbernitrat (Gewichtsprozent, bezogen auf das oben genannte Kieselgel) in Methanol (bzw. Wasser) und anschließendem Abdestillieren des Methanols (bzw. Wassers) bis zur Trockene erhalten.

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden auf Kieselgelfolien 60, F₂₅₄ (MERCK) durchgeführt. Die Detektion der Spots erfolgte unter UV-Licht oder mit einem Tauchbad bestehend aus 20 % Molybdätophosphorsäure in Ethanol.

Gaschromatographische Analysen wurden mit folgenden Gaschromatographen durchgeführt:

- HP 6890 (AGILENT)
- GC 6000, Vega Series & HRGC 5300, Mega Series (CARLO ERBA)
- GC 8060, Satochrom (FISONS)

Die Detektion der Signale erfolgte mittels FID. Als Trägergas diente Wasserstoff. Als Trennsäulen wurden folgende fused-silica Kapillarsäulen verwendet:

- VF-1ms (30 m, i.d. 0.25 mm, film th. 0.25 µm) der Firma VARIAN
- VF-5ms (30 m, i.d. 0.25 mm, film th. 0.25 µm) der Firma VARIAN
- BPX-5 (30 m, i.d. 0.25 mm, film th. 0.33 µm) der Firma SGE
- Permabond FFAP (50 m, i.d. 0.25 mm, film th. 0.25 µm) der Firma MACHEREY-NAGEL

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen wurden an folgenden Kopplungen mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV durchgeführt:

- GC8008 (FISONS) / Quadrupol-Massenspektrometer MD800 (FISONS)
- HP6890 Gaschromatograph (AGILENT) / Sektorfeld-Massenspektrometer VG 70/250 SE (VG ANALYTICAL)

Als Trennsäulen wurden die oben genannten fused-silica Kapillarsäulen verwendet. Als Trägergas diente Helium. Hocho aufgelöste Massenspektren wurden mit PFK (Perfluorkerosen) als internen Standard gemessen.

Präparative Gaschromatographie wurde an einem modifizierten VARIAN Aerograph 1400 (VARIAN) durchgeführt. Als Trennsäule diente eine Edelstahlsäule (10 % Polydimethylsiloxan SE 30 auf Chromosorb W-HP, 1.85 m x 4.3 mm). Als Trägergas diente Helium (120 mL/ min.). Die eluierenden Verbindungen wurden mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlten Teflonröhren aufgefangen.

NMR-Experimente wurden an den Spektrometern AMX 400 (400 MHz ^1H ; 101 MHz ^{13}C), AV 400 (400 MHz ^1H ; 101 MHz ^{13}C) oder DRX 500 (500 MHz ^1H ; 126 MHz ^{13}C) der Firma BRUKER aufgenommen. Als interner Standard wurde TMS ($\delta = 0$) zugesetzt oder auf das entsprechende Lösungsmittel kalibriert.

7.2 Derivatisierungen

Derivatisierung mit Dimethyldisulfid (DMDS)

10-20 μL des Naturextraktes wurden mit 50 μL Dimethyldisulfid, 50 μL Schwefelkohlenstoff und 5 μL einer 5 %-igen Iodlösung in Diethylether versetzt und in einem gasdichten Schraubdeckelglas 24-48 h bei 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 300 μL *n*-Pentan zugefügt und das überschüssige Iod mit 50-100 μL 10 %-iger Natriumthiosulfat-lösung in Wasser reduziert. Anschließend wurde eine Spatelspitze Natriumchlorid zugegeben, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat filtriert und konzentriert.

Katalytische Hydrierung

Zur Hydrierung wurde der Naturextrakt in 0.5-1 mL *n*-Pentan aufgenommen und mit wenigen Milligramm 10 % Pd/C in ein mit Mikrorührstäbchen versehenes Gläschen überführt. Anschließend wurde der Extrakt bei einem Druck von 1 bar eine Stunde lang hydriert. Nach Ende der Reaktion wurde der Extrakt über Kieselgel filtriert, mit *n*-Pentan nachgespült und konzentriert.

Silylierung

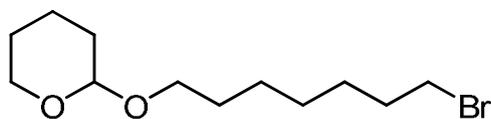
10 μL des Naturextraktes wurden mit 1-2 μL Bis-(trimethylsilyl)-acetamid versetzt und nach 30 min. Reaktionsdauer vorsichtig bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in 5 μL *n*-Pentan aufgenommen.

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

10 μL des Naturextraktes werden in ein Schraubdeckelgefäß überführt, mit 0.5 mL *n*-Pentan verdünnt und mit einem Tropfen einer Lithiumaluminiumhydridlösung (1M Lösung in Diethylether, ALDRICH) versetzt. Es wird intensiv geschüttelt und anschließend mit 1 mL entionisiertem Wasser hydrolysiert. Die Suspension wird dreimal mit je 0.5 mL *n*-Pentan versetzt, durchmischt und die organische Phase abgetrennt. Anschließend wird auf 5 μL eingeeengt.

7.3 Synthesen

2-(7'-Bromheptyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**173**)



Es werden 5 g (26 mmol) 7-Bromheptan-1-ol und 95 mg (0.5 mmol) *p*-TsOH in 40 mL absolutem Dichlormethan gelöst und unter Rühren auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden 2.187 g (26 mmol) 3,4-Dihydro-

2H-pyran langsam zugetropft und das Kältebad entfernt. Nach 12 stündigem Rühren bei RT wird mit 50 mL Petrolether 50/ 70 verdünnt und die Reaktionslösung mit 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 20 mL eines Gemisches aus 15 % Ethylacetat in Petrolether 50/ 70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

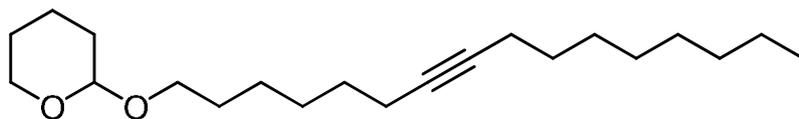
Man erhält 6.421 g (23 mmol; 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.58-4.55 (m, 1H, H-2), 3.86 (ddd, 1H, *J* = 3.4 Hz, 7.3 Hz, 11.1 Hz, H-6a), 3.73 (dt, 1H, *J* = 6.8 Hz, 9.6 Hz, H-1a'), 3.53-3.46 (m, 1H, H-6b), 3.43-3.34 (m, 3H, H-7'/ H-1b'), 1.88-1.75 (m, 3H, H-4a/ H-6'), 1.74-1.65 (m, 1H, H-3a), 1.64-1.45 (m, 6H, H-3b/ H-4b/ H-5/ H-2'), 1.44-1.16 (m, 6H, H-3' bis H-5')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 98.86 (d, C-2), 67.52 (t, C-6), 62.36 (t, C-1'), 33.95 (t, C-7'), 32.72 (t, C-6'), 30.76/ 29.61/ 28.58/ 28.09/ 26.06 (5 x t, C-3/ C-2' bis C-5'), 25.47 (t, C-5), 19.69 (t, C-4)

MS (EI, 70eV): *m/z* [%] = 280 (0.1), 278 (0.1), 101 (5), 97 (15), 86 (4), 85 (100), 84 (29), 83 (3), 69 (11), 68 (5), 67 (14), 57 (14), 56 (29), 55 (69), 53 (8), 43 (14), 42 (10), 41 (51), 39 (16)

Synthese von 2-(Hexadec-7'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**174**)

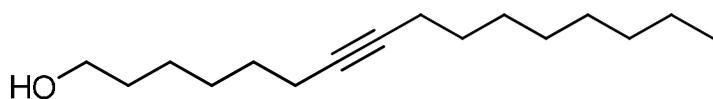


Zu einer Lösung von 3 g (22 mmol) 1-Decin in 80 mL absolutem THF werden 18.75 mL (30 mmol) einer 1.6 M

Lösung von *n*-BuLi (ALDRICH) bei -78 °C langsam zugetropft. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach der Zugabe von 5.3 g (20 mmol) 2-(6'-Bromhexyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**175**) wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung werden 50 mL gesättigte Ammoniumchlorid-lösung zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 4.193 g (13 mmol, 65 %) einer farblosen Flüssigkeit.

MS (EI, 70eV): *m/z* [%] = 322 (M⁺; 0.1), 123 (3), 109 (7), 107 (4), 101 (12), 98 (3), 97 (4), 96 (5), 95 (13), 94 (3), 93 (7), 91 (3), 86 (6), 85 (100), 84 (9), 83 (7), 82 (6), 81 (18), 80 (4), 79 (10), 77 (3), 69 (10), 68 (5), 67 (24), 57 (10), 56 (6), 55 (19), 54 (5), 53 (3), 43 (12), 41 (18), 39 (3)

Synthese von Hexadec-7-in-1-ol (**176**)

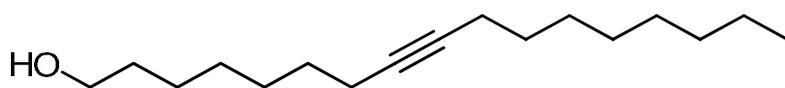
4 g (12 mmol) 2-(Hexadec-7'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**174**) werden in 50 mL absolutem Methanol gelöst und mit 50 mg *p*-TsOH versetzt. Anschließend wird unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nach 30 min. werden 5 g (60 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugefügt und weitere 30 min. bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 80 mL Diethylether/ Wasser 1:1 versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Eine weitere Reinigung war nicht notwendig.

Man erhält 2.857 g (12 mmol, 100 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.65 (t, 2H, ³J= 6.6 Hz, H-1), 2.18-2.11 (m, 4H, H-6/ H-9), 1.62-1.22 (m, 21H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-15, -OH), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-16)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 62.99 (t, C-1), 32.70 (t, C-2), 31.85 (t, C-14), 29.22/ 29.17/ 29.13/ 29.07/ 28.88/ 28.59 (6 x t, C-4/ C-5/ C-10 bis C-13), 25.28 (t, C-3), 22.66 (t, C-15), 18.76/ 18.69 (2 x t, C-6/ C-9), 14.09 (q, C-16)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 238 (M⁺; 0.1), 166 (6), 152 (5), 138 (5), 137 (3), 136 (4), 135 (3), 125 (3), 124 (8), 123 (6), 122 (13), 121 (12), 112 (4), 111 (11), 110 (10), 109 (14), 108 (6), 107 (26), 105 (4), 98 (20), 97 (16), 96 (34), 95 (42), 94 (20), 93 (53), 92 (3), 91 (17), 85 (6), 84 (10), 83 (20), 82 (48), 81 (81), 80 (42), 79 (73), 78 (7), 77 (18), 72 (6), 71 (12), 70 (14), 69 (36), 68 (48), 67 (100), 66 (11), 65 (10), 58 (7), 57 (18), 56 (9), 55 (62), 54 (43), 53 (16), 52 (6), 51 (3), 43 (37), 42 (7), 41 (66), 40 (3), 39 (13)

Synthese von Heptadec-8-in-1-ol (**177**)

Zu einer Lösung von 512 mg (0.7 mL; 3.7 mmol) 1-Decin in 15 mL absolutem THF werden 3 mL (4.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M

Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird 1 g (3.1 mmol) 2-(7'-Iodheptyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**178**) zugegeben und 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 15 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung zugefügt, und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und eingeeengt. Der Rückstand wird in 10 mL absolutem Methanol aufgenommen und mit 96 mg (0.5 mmol) *p*-TsOH versetzt. Anschließend wird unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nach 30 min. werden 840 mg (10 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 30 min. bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 20 mL Diethylether/ Wasser 1:1 versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 8:1).

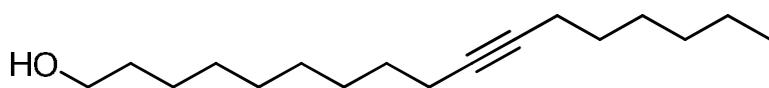
Man erhält 606 mg (2.4 mmol; 77 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.64 (t, 3H, ³J = 6.62 Hz, H-1), 1.20-1.62 (m, 22H, H-2 bis H-6/ H11-H16) 2.10 (m, 4H, H-7/ H-10), 0.88 (t, 3H, ³J = 6.87 Hz, H-17)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 80.26/ 80.15 (s, C-8/ C-9), 63.03 (t, C-1), 32.76/ 31.35/ 29.42/ 29.36/ 29.14/ 29.00/ 28.83/ 28.52/ 27.22/ 25.73 (10 x t, C-2 bis C-6 und C-11 bis C-15), 22.56 (t, C-16), 18.73 (2 x t, C-7/ C-10), 14.05 (q, C-17)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 234 (M⁺-18; 2), 166 (4), 152 (12), 150 (3), 138 (4), 137 (3), 136 (5), 135 (7), 125 (3), 124 (12), 123 (8), 122 (5), 121 (26), 112 (4), 111 (9), 110 (16), 109 (21), 108 (12), 107 (26), 105 (4), 98 (16), 97 (21), 96 (37), 95 (68), 94 (28), 93 (50), 91 (19), 86 (3), 85 (6), 84 (8), 83 (20), 82 (59), 81 (91), 80 (44), 79 (81), 77 (20), 72 (3), 71 (7), 70 (8), 69 (28), 68 (45), 67 (100), 65 (12), 57 (15), 56 (9), 55 (63), 54 (49), 53 (19), 52 (7), 51 (3), 43 (21), 42 (8), 41 (45), 39 (10)

Synthese von Heptadec-10-in-1-ol (**179**)



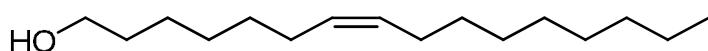
Zu einer Lösung von 2 g (8 mmol) 2-(Undec-10'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**180**) in 50 mL absolutem THF werden 7.5 mL (12 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C langsam zuge tropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden 1.697 g (8 mmol) 1-Iodhexan zugegeben und 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 40 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung zugefügt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 mL absolutem Methanol aufgenommen und mit 192 mg (1 mmol) *p*-TsOH versetzt. Anschließend wird unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nach 30 min. werden 1.680 g (20 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 30 min. bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 60 mL Diethylether/ Wasser 1:1 versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 8:1).

Man erhält 1.210 g (4.8 mmol; 60 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.64 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz, H-1), 2.17-2.1 (m, 4H, H-9/ H-12), 1.61-1.42 (m, 6H, H-2/ H-8/ H-13), 1.41-1.21 (m, 16H, H-3 bis H-7 und H-14 bis H-16), 0.88 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz, H-17)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 80.25/ 80.17 (s, C-10/ C-11), 63.04 (t, C-1), 32.77/ 31.36/ 29.47/ 29.36/ 29.12/ 29.07/ 28.8/ 28.52/ 27.22/ 25.7 (10 x t, C-2 bis C-8 und C-13 bis C-15), 22.56 (t, C-16), 18.73 (2 x t, C-9/ C-12), 14.04 (q, C-17)

Synthese von (7Z)-Hexedecen-1-ol (7Z)-**169**



Eine Lösung aus 2.5 g (11 mmol) Hexadec-7-in-1-ol (**176**) in 100 mL *n*-Hexan wird mit 800 mg LINDLAR-Katalysator (MERCK) und 904 mg (0.8 mL; 7 mmol) frisch destilliertem Chinolin (FLUKA) versetzt. Die Suspension wird 5 Stunden bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nach-

gewaschen. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1).

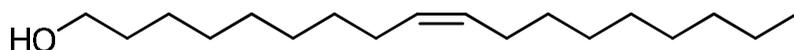
Man erhält 1.922 g (8 mmol, 73 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.28 (m, 2H, H-7/ H-8), 3.64 (t, 2H, ³J= 6.6 Hz, H-1), 2.08-1.93 (m, 4H, H-6/ H-9), 1.62-1.51 (m, 2H, H-2), 1.46-1.18 (m, 18H, H-3 bis H-5/ H-10 bis H-15), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-16)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 130.06/ 129.66 (2 x d, C-7/ C-8), 63.04 (t, C-1), 32.77 (t, C-2), 31.89 (t, C-14), 29.75/ 29.69/ 29.51/ 29.31/ 29.06/ 27.21/ 27.12/ 25.64 (9 x t, C-3 bis C-6/ C-9 bis C-13), 22.72 (t, C-15), 14.10 (q, C-16)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 240 (M⁺; 0.1), 222 (5), 166 (3), 138 (6), 137 (5), 124 (11), 123 (11), 111 (7), 110 (20), 109 (28), 98 (4), 97 (23), 96 (66), 95 (57), 94 (3), 93 (3), 85 (6), 84 (6), 83 (35), 82 (89), 81 (73), 80 (6), 79 (11), 71 (12), 70 (14), 69 (55), 68 (62), 67 (100), 66 (10), 65 (3), 57 (27), 56 (18), 55 (71), 54 (35), 53 (8), 44 (4), 43 (45), 42 (11), 41 (69), 39 (9)

Synthese von (9Z)-Octadecenol (9Z)-**28**



562 mg (15 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 80 mL absolutem THF suspendiert und auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt. Es werden 4.36 g (14.8 mmol) Methyl oleat (9Z)-**27** zugegeben und die Kühlung entfernt. Der Reaktionsansatz wird 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird erneut auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 1 mL Wasser und 1.4 mL 2M Natriumhydroxidlösung beendet. Daraufhin wird filtriert und der Rückstand dreimal mit jeweils 25 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie mit 200 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in den Folgereaktionen eingesetzt.

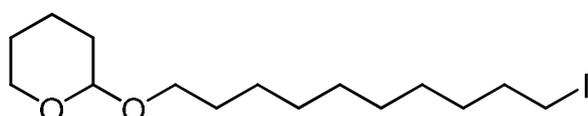
Man erhält 3.790 g (14.1 mmol, 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.39-5.29 (m, 2H, H-9/ H-10), 3.63 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.07-1.94 (m, 4H, H-8/ H-11), 1.55 (tt, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-2), 1.40-1.20 (m, 22H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-17), 0.87 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.92/ 129.78 (2 x d, C-9/ C10), 63.00 (t, C-1), 32.77 (t, C-2), 31.88 (t, C-16), 29.74/ 29.72/ 29.49/ 29.48/ 29.38/ 29.29/ 29.21 (8 x t, C-4 bis C-7/ C-12 bis C-15), 27.19 (2 x t, C-8/ C-11), 25.72 (t, C-3), 22.65 (t, C-17), 14.07 (q, C-18)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 268 (M⁺; 0.1), 250 (5), 152 (3), 138 (8), 137 (8), 125 (4), 124 (17), 123 (17), 111 (11), 110 (32), 109 (34), 98 (5), 97 (34), 96 (86), 95 (64), 94 (4), 93 (3), 85 (8), 84 (8), 83 (45), 82 (100), 81 (70), 80 (7), 79 (8), 71 (10), 70 (13), 69 (48), 68 (42), 67 (60), 66 (7), 57 (27), 56 (20), 55 (86), 54 (33), 53 (7), 43 (42), 42 (12), 41 (63), 39 (8)

Synthese von 2-(10'-Ioddecyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**181**)



Es werden 2.623 g (10 mmol) Triphenylphosphin und 681 mg (10 mmol) Imidazol in einem 1:1 Gemisch aus 40 mL absolutem Diethylether und absolutem Acetonitril gelöst. Bei 0 °C werden

2.538 g (10 mmol) Iod portionsweise zugegeben und 15 min. gerührt. Anschließend wird bei Raumtemperatur weitere 2 h gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0 °C werden 2.54 g (9.8 mmol) 10-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)decan-1-ol (**182**) zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach 2 stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden 75 mL Wasser zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

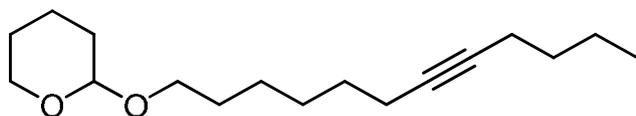
Man erhält 3.570 g (9.7 mmol; 99 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.58-4.53 (m, 1H, H-2), 3.85 (ddd, 1H, *J* = 3.4 Hz, 7.4 Hz, 11.1 Hz, H-6a), 3.71 (dt, 1H, *J* = 6.9 Hz, 9.6 Hz, H-1a'), 3.53-3.44 (m, 1H, H-6b), 3.36 (dt, 1H, *J* = 6.7 Hz, 9.6 Hz, H-1b'), 3.16 (t, 2H, ³*J* = 7.1 Hz, H-10'), 1.88-1.75 (m, 3H, H-4a/ H-9'), 1.74-1.65 (m, 1H, H-3a), 1.64-1.45 (m, 6H, H-3b/ H-4b/ H-5/ H-2'), 1.44-1.16 (m, 12H, H-3' bis H-8')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 98.73 (d, C-2), 67.56 (t, C-6), 62.23 (t, C-1'), 33.46 (t, C-9'), 30.69/ 30.40/ 29.65/ 29.37/ 29.33/ 29.26/ 28.43/ 26.13/ 25.43 (9 x t, C-3/ C-5 und C-2' bis C-8'), 19.61 (t, C-4), 7.21 (d, C-10')

MS (EI, 70eV): *m/z* [%] = 368 (M⁺; 0.6), 367 (4), 183 (6), 155 (4), 101 (14), 97 (9), 86 (6), 85 (100), 84 (14), 83 (26), 71 (4), 69 (21), 67 (8), 57 (13), 56 (16), 55 (33), 54 (3), 43 (11), 42 (4), 41 (24), 39 (5)

Synthese von 2-(dodec-7'-inyloxy)Tetrahydro-2*H*-pyran (**183**)



Zu einer Lösung von 1 g (4.7 mmol) 2-(Oct-7'-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**172**) in 20 mL absolutem THF werden 4.4 mL (7 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wird nach der Zugabe von 865 mg (4.7 mmol) 1-Iodbutan 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung zugefügt, und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

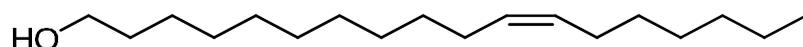
Man erhält 1.092 g (4.1 mmol; 87 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.57-4.52 (m, 1H, H-2), 3.84 (ddd, 1H, *J* = 3.3 Hz, 7.6 Hz, 11.1 Hz, H-6a), 3.70 (dt, 1H, *J* = 6.9 Hz, 9.5 Hz, H-1a), 3.51-3.42 (m, 1H, H-6b), 3.35 (dt, 1H, *J* = 6.6 Hz, 9.6 Hz, H-1b), 2.11 (t, 4H, ³*J* = 6.8 Hz, H-6'/ H-9'), 1.88-1.75 (m, 1H, H-4a), 1.74-1.64 (m, 1H, H-3a), 1.63-1.28 (m, 16H, H-3b/ H-4b/ H-5/ H-2' bis H-5'/ H-10'/ H-11'), 0.87 (t, 3H, ³*J* = 7.1 Hz, H-12')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 98.76 (d, C-2), 80.14/ 79.99 (2 x s, C-7'/ C-8'), 67.50 (t, C-6), 62.23 (t, C-1'), 31.20/ 30.72/ 29.61/ 29.05/ 28.62/ 25.75/ 25.46/ 21.86/ 19.62 (9 x t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-5' und C-10'/ C-11'), 18.64/ 18.36 (2 x t, C-6'/ C-9'), 13.55 (q, C-12')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 266 (M^+ ; 0.2), 209 (3), 123 (3), 109 (11), 107 (4), 101 (14), 96 (5), 95 (12), 93 (6), 91 (3), 86 (6), 85 (100), 84 (7), 83 (5), 82 (4), 81 (19), 80 (3), 79 (10), 77 (4), 69 (7), 68 (4), 67 (26), 57 (7), 56 (5), 55 (14), 54 (4), 53 (3), 43 (8), 41 (15)

Synthese von (11Z)-Octadecen-1-ol (11Z)-**28**



- a) 133 mg (3.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 10 mL absolutem Diethylether suspendiert und auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt. Es werden 300 mg (1 mmol) Methyl (11Z)-octadecenoat (11Z)-**27** zugegeben und die Kühlung entfernt. Der Reaktionsansatz wird 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird erneut auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 0.3 mL (17 mmol) Wasser und 1.8 mL (3.6 mmol) 2M Natriumhydroxidlösung beendet. Daraufhin wird filtriert und der Rückstand dreimal mit jeweils 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie mit 20 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in den Folgereaktionen eingesetzt.

Man erhält 250 mg (0.9 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

- b) Eine Lösung aus 3 g (11 mmol) 11-Octadecin-1-ol (**184**) in 100 mL *n*-Hexan wird mit 800 mg LINDLAR-Katalysator (MERCK) und 904 mg (0.8 mL; 7 mmol) frisch destilliertem Chinolin (FLUKA) versetzt. Die Suspension wird 3 Stunden bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nachgewaschen. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1).

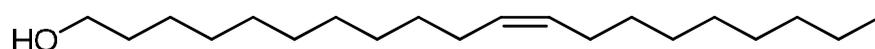
Man erhält 2.681 g (10 mmol, 91 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.30 (m, 2H, H-11/ H-12), 3.64 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.05-1.96 (m, 4H, H-10/ H-13), 1.61-1.51 (m, 2H, H-2), 1.39-1.24 (m, 22H, H-3 bis H-9/ H-14 bis H-17), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.90/ 129.86 (2 x d, C-11/ C-12), 63.07 (t, C-1), 32.80 (t, C-2), 31.77 (t, C-16), 29.75/ 29.73/ 29.59/ 29.55/ 29.52/ 29.42/ 29.28/ 28.98 (8 x t, C-4 bis C-9/ C-14/ C-15), 27.20/ 27.19 (2 x t, C-10/ C-13), 25.72 (t, C-3), 22.64 (t, C-17), 14.09 (q, C-18)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 268 (M^+ ; 0.1), 250 (7), 152 (4), 151 (3), 138 (8), 137 (8), 125 (3), 124 (15), 123 (14), 111 (8), 110 (24), 109 (26), 98 (4), 97 (25), 96 (66), 95 (52), 85 (6), 84 (8), 83 (47), 82 (100), 81 (70), 80 (6), 79 (8), 71 (11), 70 (17), 69 (66), 68 (47), 67 (61), 66 (6), 57 (20), 56 (21), 55 (97), 54 (33), 53 (7), 43 (37), 42 (12), 41 (56), 39 (7)

Synthese von (11Z)-Eicosen-1-ol (11Z)-**185**



152 mg (4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 5 mL absolutem Diethylether suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird 1 g (3.1 mmol) Methyl (11Z)-eicosenoat (11Z)-**186**, gelöst

5 mL absolutem Diethylether, langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz 8 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird die Reaktion durch die vorsichtige Zugabe von 288 mg (16 mmol) Wasser und 2 mL (4 mmol) 2M Natriumhydroxidlösung beendet. Es wird filtriert und das Filtrat dreimal mit jeweils 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung in den Folgereaktionen eingesetzt.

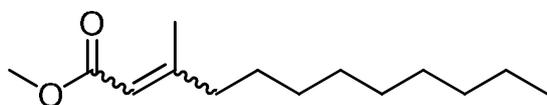
Man erhält 769 mg (2.9 mmol, 94 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.25 (m, 2H, H-11/ H-12), 3.59 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.20-2.1 (bs, 1H, -OH), 2.06-1.91 (m, 4H, H-10/ H-13), 1.58-1.48 (m, 2H, H-2), 1.38-1.15 (m, 26H, H-3 bis H-9/ H-14 bis H-19), 0.86 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-20)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.81/ 129.76 (2 x d, C-11/ C-12), 62.80 (t, C-1), 32.70 (t, C-2), 31.86 (t, C-18), 29.71/ 29.58/ 29.54/ 29.50/ 29.41/ 29.26 (10 x t, C-4 bis C-9/ C-14 bis C-17), 27.14 (2 x t, C-10/ C-13), 25.72 (t, C-3), 22.62 (t, C-19), 14.02 (q, C-20)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 296 (M⁺; 0.2), 278 (8), 166 (3), 152 (6), 151 (4), 138 (12), 137 (10), 125 (5), 124 (19), 123 (17), 112 (3), 111 (15), 110 (34), 109 (36), 98 (7), 97 (45), 96 (100), 95 (65), 94 (4), 93 (3), 85 (7), 84 (9), 83 (50), 82 (93), 81 (61), 80 (6), 79 (7), 71 (13), 70 (19), 69 (68), 68 (48), 67 (67), 66 (7), 57 (32), 56 (22), 55 (94), 54 (30), 53 (5), 43 (35), 42 (8), 41 (45), 39 (4)

Synthese von Methyl 3-methyldodec-2-enoat (**71**)



Zu einer paraffinfrei gewaschenen und auf -10 °C gekühlten Suspension von 730 mg (18 mmol; 60 %-ige Suspension in Paraffin) NaH in 5 mL absolutem THF werden 2.6 mL (18 mmol) Trimethylphosphonoacetat (ALDRICH) gegeben und intensiv gerührt. Nach 30 min. wird auf RT erwärmt und 2.4 mL (12 mmol) Undecan-2-on (MERCK), gelöst in 2.6 mL absolutem THF zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 36 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird der Ansatz auf Eiswasser gegossen und dreimal mit einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und anschließend gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt ((*Z*)- und (*E*)-Methyl 3-methyldodec-2-enoat; *Z/E* = 1:2, GC) wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: 10 % EE in *n*-Hexan). Die Trennung der Diastereomere erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie.

(*Z*)-Methyl 3-methyldodec-2-enoat (*Z*)-**71**:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.65 (bs, 1H, H-2), 3.67 (s, 3H, -OCH₃), 2.65-2.58 (m, 2H, H-4), 1.88 (s, 3H, -CCH₃), 1.51-1.40 (m, 2H, H-11), 1.38-1.19 (m, 12H, H-5/ H-6/ H-7/ H-8/ H-9/ H-10), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.8 Hz, H-12)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 166.79 (s, C-1), 161.23 (s, C-3), 115.49 (d, C-2), 50.69 (q, -OCH₃), 33.41 (t, C-4), 31.89/ 29.75/ 29.55/ 29.50/ 29.30 (5t, C-6/ C-7/ C-8/ C-9/ C-10), 28.22 (t, C-5), 25.13 (q, -CCH₃), 22.66 (t, C-11), 14.08 (q, C-12)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 226(M⁺, 12), 211(4), 196(3), 195(20), 166(3), 158(3), 153(4), 152(28), 151(3), 141(4), 137(3), 129(5), 128(9), 127(100), 125(4), 124(3), 123(4), 115(15), 114(72), 113(4),

112(5), 111(7), 110(11), 109(11), 101(16), 99(10), 98(9), 97(12), 96(17), 95(70), 94(3), 93(3), 87(5), 86(6), 85(11), 84(4), 83(31), 82(33), 81(21), 79(7), 77(3), 75(3), 74(7), 73(15), 71(9), 70(5), 69(28), 68(15), 67(32), 65(5), 59(14), 57(9), 56(8), 55(39), 54(7), 53(12), 45(3), 43(32), 42(8), 41(51), 40(4), 39(15)

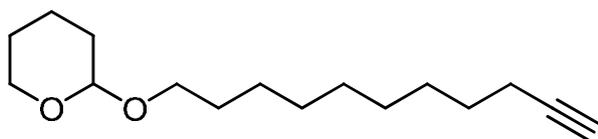
(*E*)-Methyl 3-methyldodec-2-enoat (*E*)-**71**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.68-5.63 (m, 1H, H-2), 3.68 (s, 3H, -OCH₃), 2.18-2.07 (m, 5H, H-4/ -CCH₃), 1.51-1.40 (m, 2H, H-11), 1.35-1.17 (m, 12H, H-5/ H-6/ H-7/ H-8/ H-9/ H-10), 0.88 (t, 3H, ³J = 6.8 Hz, H-12)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.31 (s, C-1), 160.81 (s, C-3), 114.94 (d, C-2), 50.76 (q, -OCH₃), 40.94 (t, C-4), 31.86 (t, C-10), 29.48/ 29.42/ 29.28/ 29.16/ 27.37 (5t, C-5/ C-6/ C-7/ C-8/ C-9), 22.66 (t, C-11), 18.73 (q, -CCH₃), 14.10 (q, C-12)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 226(M⁺, 2), 195(14), 194(4), 153(3), 152(20), 129(3), 128(3), 127(31), 115(15), 114(100), 113(4), 112(4), 111(4), 110(7), 109(6), 101(11), 99(8), 98(7), 97(8), 96(10), 95(32), 87(3), 86(7), 85(6), 84(3), 83(30), 82(34), 81(15), 79(4), 74(6), 73(18), 71(8), 70(5), 69(21), 68(11), 67(17), 65(3), 59(12), 57(7), 56(6), 55(29), 54(5), 53(9), 43(24), 42(6), 41(34), 40(3), 39(11)

Synthese von 2-(Undec-10'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**180**)



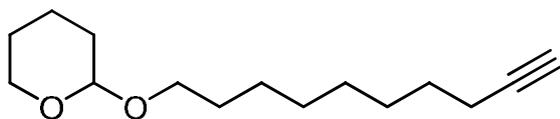
Es werden 10 g (59 mmol) 10-Undecin-1-ol (**187**) und 228 mg (1.2 mmol) *p*-TsOH in 80 mL absolutem Dichlormethan gelöst und unter Rühren auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden 4.963 g (59 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran

langsam zugetropft und das Kältebad entfernt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 80 mL Petrolether 50/ 70 verdünnt und mit 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 50 mL eines Gemisches aus 15 % Ethylacetat in Petrolether 50/ 70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1).

Man erhält 14.638 g (58 mmol; 98 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.54-4.59 (m, 1H, H-2), 3.87 (ddd, 1H, J = 3.4 Hz, 7.4 Hz, 11.1 Hz, H-6a), 3.72 (dt, 1H, J = 6.9 Hz, 9.6 Hz, H-1'b), 3.45-3.53 (m, 1H, H-6b), 3.37 (dt, 1H, J = 6.7 Hz, 9.6 Hz, H-1'a), 2.17 (dt, 2H, J = 7.1 Hz, 2.6 Hz, H-9'), 1.93 (t, 1H, J = 2.7 Hz, H-11'), 1.89-1.76 (m, 1H, H-4a), 1.75-1.65 (m, 1H, H-3a), 1.64-1.46 (m, 8H, H-3b/ H-4b/ H-5/ H-2'/ H-8'), 1.21-1.43 (m, 10H, H-3' bis H-7')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 98.82 (d, C-2), 84.76 (s, C-10'), 68.04 (d, C-11'), 67.65 (t, C-1'), 62.32 (t, C-6), 30.77/ 29.72/ 29.39/ 29.02/ 28.70/ 28.45/ 26.19/ 25.49 (10 x t, C-3/ C-5/ C-2' bis C-8'), 19.69 (t, C-4), 18.37 (t, C-9')

Synthese von 2-(Dec-9'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**188**)

Es werden 10 g (65 mmol) 9-Decin-1-ol und 247 mg (1.3 mmol) *p*-TsOH in 100 mL absolutem Dichlormethan gelöst und unter Rühren auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden 5.468 g (65 mmol)

3,4-Dihydro-2H-pyran langsam zugetropft und das Kältebad entfernt. Nach 12 stündigem Rühren bei RT wird mit 100 mL Petrolether 50/ 70 verdünnt und der Ansatz mit 80 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 50 mL eines Gemisches aus 15 % Ethylacetat in Petrolether 50/ 70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 8:1).

Man erhält 15.015 g (63 mmol; 97 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.6-4.54 (m, 1H, H-2), 3.87 (ddd, 1H, *J* = 3.5 Hz, 7.4 Hz, 11.1 Hz, H-6a), 3.72 (dt, 1H, *J* = 6.9 Hz, 9.6 Hz, H-1'b), 3.54-3.45 (m, 1H, H-6b), 3.38 (dt, 1H, *J* = 6.7 Hz, 9.6 Hz, H-1'a), 2.17 (dt, 2H, *J* = 2.7 Hz, 7.1 Hz, H-8'), 1.93 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz, H-10')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 98.83 (d, C-2), 84.74 (s, C-9'), 68.04 (d, C-10'), 67.63 (t, C-6), 62.34 (t, C-1'), 30.77/ 29.70/ 29.30/ 29.02/ 28.67/ 28.44/ 26.17 (7 x t, C-3/ C-2' bis C-7'), 25.49 (t, C-5), 19.69 (t, C-4), 18.36 (t, C-8)

MS (EI, 70eV): *m/z* [%] = 238 (M⁺; 0.2), 101 (32), 100 (5), 95 (13), 93 (4), 86 (6), 85 (100), 84 (6), 83 (4), 81 (16), 79 (7), 69 (5), 67 (19), 57 (9), 56 (19), 55 (20), 53 (4), 43 (11), 41 (25), 39 (5)

Synthese von (9Z,12Z)-Octadecadien-1-ol (**163**)

417 mg (11 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 75 mL absolutem THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 3 g (3.4 mL; 9.7 mmol) Ethyl linoleat (**57**, FLUKA), gelöst 5 mL absolutem THF, langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz 12 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird die Reaktion durch die vorsichtige Zugabe von 0.8 mL (44 mmol) Wasser und 5.5 mL (11 mmol) 2M Natriumhydroxidlösung beendet. Es wird filtriert und das Filtrat dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in den Folgereaktionen eingesetzt.

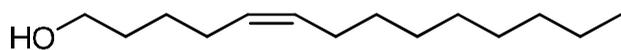
Man erhält 2.372 g (8.9 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.45-5.26 (m, 4H, H-9/ H-10/ H-12/ H-13), 3.62 (t, 2H, ³*J* = 6.7 Hz, H-1), 2.76 (t, 2H, ³*J* = 6.5 Hz, H-11), 2.04 (q, 4H, ³*J* = 6.7 Hz, H-8/ H-14), 1.60-1.49 (m, 2H, H-2), 1.40-1.20 (m, 16H, H-3 bis H-7/ H-15 bis H-17), 0.88 (t, 3H, ³*J* = 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 130.14/ 130.05 (2 x d, C-9/ C-13), 127.94/ 127.87 (2 x d, C-10/ C-12), 62.93 (t, C-1), 32.74 (t, C-2), 31.48 (t, C-16), 29.61/ 29.46/ 29.36/ 29.30/ 29.20 (5 x t, C-4 bis C-7/ C-15), 27.17 (2 x t, C-8/ C-14), 25.70/ 25.58 (2 x t, C-3/ C-11), 22.52 (t, C-17), 14.02 (q, C-18)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 266 (M^+ ; 2.3), 248 (0.9), 152 (3), 149 (4), 138 (5), 137 (4), 136 (5), 135 (11), 125 (3), 124 (10), 123 (9), 122 (6), 121 (19), 112 (3), 111 (8), 110 (22), 109 (24), 108 (9), 107 (12), 98 (11), 97 (14), 96 (47), 95 (60), 94 (15), 93 (25), 91 (11), 85 (5), 84 (5), 83 (17), 82 (61), 81 (85), 80 (33), 79 (50), 78 (5), 77 (12), 71 (7), 70 (5), 69 (28), 68 (42), 67 (100), 66 (9), 65 (6), 57 (9), 56 (5), 55 (60), 54 (37), 53 (10), 43 (15), 42 (4), 41 (43), 39 (7)

Synthese von (5Z)-Tetradecenol (**189**)



Eine Lösung aus 1.3 g (6.2 mmol) 5-Tetradecin-1-ol (**190**) in 10 mL *n*-Hexan wird mit 250 mg LINDLAR-Katalysator (MERCK) und 775 mg (6 mmol) frisch destilliertem Chinolin (FLUKA) versetzt. Die Suspension wird 8 Stunden bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nachgewaschen. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 8:1).

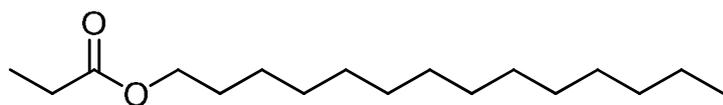
Man erhält 1.074 g (5.1 mmol; 82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.44-5.28 (m, 2H, H-5/ H-6), 3.63 (t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, H-1), 2.08-1.90 (m, 4H, H-4/ H-7), 1.64-1.50 (m, 4H, H-2/ H-3), 1.46-1.18 (m, 12H, H-8 bis H-13), 0.86 (t, 3H, $^3J = 6.6$ Hz, H-14)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 130.38/ 129.25 (2 x d, C-5/ C-6), 62.84 (t, C-1), 32.31 (t, C-2), 31.86 (t, C-12), 29.70/ 29.59/ 29.48/ 29.42 (4 x t, C-8 bis C-11), 27.21/ 26.87 (2 x d, C-4/ C-7), 25.82 (t, C-3), 22.64 (t, C-13), 14.06 (q, C-14)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 212 (M^+ ; 0.02), 194 (3), 138 (6), 137 (4), 124 (7), 123 (6), 111 (3), 110 (11), 109 (13), 97 (11), 96 (35), 95 (39), 93 (3), 85 (6), 84 (4), 83 (23), 82 (70), 81 (56), 80 (7), 79 (15), 77 (4), 71 (16), 70 (13), 69 (41), 68 (70), 67 (100), 66 (9), 65 (4), 57 (35), 56 (16), 55 (63), 54 (43), 53 (11), 44 (5), 43 (43), 42 (11), 41 (69), 39 (14)

Synthese von Tetradecyl propionat (**191**)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2.142 g (10 mmol) 1-Tetradecanol und 950 mg (0.97 mL; 12 mmol) Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan, werden 1.104 g (1 mL; 12 mmol) Propionsäurechlorid getropft. Nach 15 min. wird die Eiskühlung entfernt, die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 40:1).

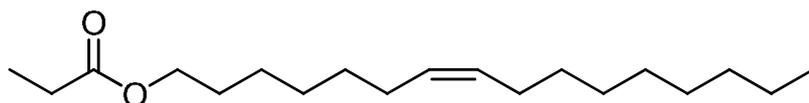
Man erhält 2.153 g (8 mmol, 80 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.8$ Hz, H-1), 2.31 (q, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.65-1.56 (m, 2H, H-2), 1.38-1.20 (m, 22H, H-3 bis H-13), 1.13 (t, 3H, $^3J = 7.6$ Hz, H-3'), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-14)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.52 (s, C-1'), 64.43 (t, C-1), 31.89 (t, C-12), 29.65/ 29.64/ 29.61/ 29.54/ 29.49/ 29.32/ 29.23 (8 x t, C-4 bis C-11), 28.62 (t, C-2), 27.57 (t, C-2'), 25.89 (t, C-3), 22.65 (t, C-13), 14.05 (q, C-14), 9.11 (q, C-3')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 270 (M^+ ; 0.02), 241 (3), 196 (4), 168 (5), 130 (4), 126 (4), 125 (8), 112 (8), 111 (19), 110 (4), 98 (10), 97 (35), 96 (8), 85 (12), 84 (20), 83 (46), 82 (21), 81 (5), 76 (3), 75 (83), 74 (12), 71 (22), 70 (32), 69 (40), 68 (12), 67 (9), 58 (4), 57 (100), 56 (29), 55 (42), 54 (6), 43 (40), 42 (9), 41 (30), 39 (3)

Synthese von (7Z)-Hexadecenyl propionat (7Z)-167



Eine Lösung von 200 mg (0.8 mmol) (7Z)-Hexadecen-1-ol (7Z)-169 und 79 mg (0.08 mL; 1 mmol) Pyridin in 5 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 92 mg (0.08 mL; 1 mmol) Propionsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethyl-ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natrium-chloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

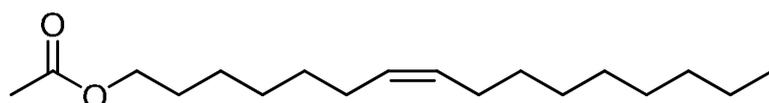
Man erhält 207 mg (0.7 mmol, 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.40-5.29 (m, 2H, H-7/ H-8), 4.06 (t, 2H, $^3J= 6.7$ Hz, H-1), 2.32 (q, 2H, $^3J= 7.6$ Hz, H-2'), 2.05-1.93 (m, 4H, H-6/ H-9), 1.66-1.58 (m, 2H, H-2), 1.40-1.22 (m, 18H, H-3 bis H-5/ H-10 bis H-15), 1.14 (t, 3H, $^3J= 7.6$ Hz, H-3'), 0.88 (t, 3H, $^3J= 6.9$ Hz, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.59 (s, C-1'), 130.11/ 129.59 (2 x d, C-7/ C-8), 64.45 (t, C-1), 31.89 (t, C-14), 29.75/ 29.59/ 29.51/ 29.30/ 28.88/ 28.62/ 27.62/ 27.21/ 27.08 (11 x t, C-2' / C-2/ C-4 bis C-6/ C-9 bis C-13), 25.84 (t, C-3), 22.66 (t, C-15), 14.09 (q, C-16), 9.16 (q, C-3')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 296 (M^+ ; 0.03), 222 (10), 166 (4), 152 (3), 138 (9), 137 (8), 125 (3), 124 (16), 123 (15), 111 (7), 110 (24), 109 (32), 98 (3), 97 (23), 96 (75), 95 (50), 94 (4), 93 (3), 85 (3), 84 (4), 83 (38), 82 (100), 81 (77), 80 (8), 79 (11), 75 (13), 71 (6), 70 (8), 69 (43), 68 (46), 67 (94), 66 (8), 65 (3), 58 (3), 57 (85), 56 (12), 55 (63), 54 (34), 53 (6), 43 (34), 42 (9), 41 (55), 39 (7)

Synthese von (7Z)-Hexadecenyl acetat (7Z)-168



Eine Lösung von 200 mg (0.7 mmol) (7Z)-Hexadecenol (7Z)-169 in 10 mL absolutem Pyridin wird auf 0 °C gekühlt. Nach

Zugabe einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) werden 510 mg (0.47 mL; 5 mmol) Acetanhydrid (MERCK) zugetropft. Nach dem Zutropfen wird langsam auf RT erwärmt und noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 10 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit Diethylether verdünnt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 5 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchlorid-

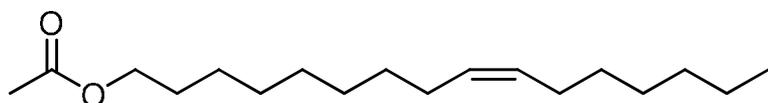
lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 168 mg (0.6 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.44-5.32 (m, 2H, H-7/ H-8), 4.05 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.04 (s, 3H, H-2'), 2.00-1.92 (m, 4H, H-6/ H-9), 1.67-1.57 (m, 2H, H-2), 1.49-1.18 (m, 18H, H-3 bis H-5/ H-10 bis H-15), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9Hz, H-16)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.24 (s, C-1'), 130.59/ 130.05(2 x d, C-7/ C-8), 64.63 (t, C-1), 32.59/ 32.46/ 31.89/ 29.63/ 29.47/ 29.30/ 29.17/ 28.71 28.56 (10 x t, C-2/ C-4 bis C-6/ C-9 bis C-14), 25.77 (t, C-3), 22.67 (t, C-15), 21.00 (q, C-2'), 14.09 (q, C-16)

Synthese von (9Z)-Hexadecenyl acetat (9Z)-192



Eine Lösung von 200 mg (0.7 mmol) (9Z)-Hexadecenol (9Z)-46 in 10 mL absolutem Pyridin wird auf 0 °C gekühlt. Nach

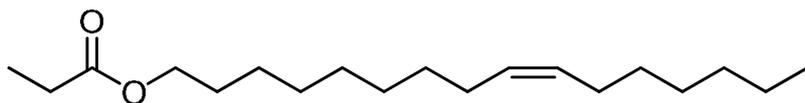
Zugabe einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) werden 510 mg (0.47 mL; 5 mmol) Acetanhydrid (MERCK) zugetropft. Nach dem Zutropfen wird langsam auf RT erwärmt und noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 10 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit Diethylether verdünnt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 5 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 181 mg (0.6 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.39-5.29 (m, 2H, H-9/ H-10), 4.04 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.04 (s, 3H, H-2'), 2.03-1.96 (m, 4H, H-8/ H-11), 1.66-1.56 (m, 2H, H-2), 1.39-1.19 (m, 18H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-15), 0.87 (t, 3H, ³J= 6.8 Hz, H-16)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.21 (s, C-1'), 129.95/ 129.77 (2 x d, C-9/ C-10), 64.63 (t, C-1), 31.76 (t, C-14), 29.70/ 29.37/ 29.20/ 29.17/ 28.96/ 28.59 (7 x t, C-2/ C-4 bis C-7/ C-12/ C-13), 27.20/ 27.15 (2 x t, C-8/ C-11), 25.88 (t, C-3), 22.62 (t, C-15), 20.96 (q, C-2'), 14.06 (q, C-16)

Synthese von (9Z)-Hexadecenyl propionat (9Z)-193



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 500 mg (2.1 mmol) (9Z)-Hexadecen-1-ol (9Z)-46 und 198 mg (0.2 mL; 2.5 mmol) Pyridin in 5 mL absolutem Dichlormethan, werden 230 mg (0.2 mL; 2.5 mmol) Propionsäurechlorid getropft. Nach 15 min. wird die Eiskühlung entfernt, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Diethylether verdünnt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat

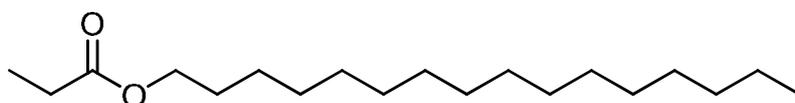
getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 563 mg (1.9 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.39-5.29 (m, 2H, H-9/ H10), 4.05 (t, 2H, 3J = 6.8 Hz, H-1), 2.31 (q, 2H, 3J = 7.6 Hz, H-2'), 2.06-1.95 (m, 4H, H-8/ H-11), 1.68-1.55 (m, 2H, H-2), 1.38-1.22 (m, 18H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-15), 1.13 (t, 3H, 3J = 7.6 Hz, H-3'), 0.88 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 175.02 (s, C-1'), 130.38/ 130.20 (2 x d, C-9/ C-10), 64.89 (t, C-1), 32.20 (t, C-14), 30.15/ 30.14 (2 x t, C-7/ C-12), 29.82/ 29.65/ 29.60/ 29.40/ 29.06/ 28.04/ 27.64/ 27.59/ 26.33 (9 x t, C-2'/ C-2 bis C-6/ C-8/ C-11/ C-13/ C-14), 23.07 (t, C-15), 14.51 (q, C-16), 9.58 (q, C-3')

Synthese von Hexadecyl propionat (**194**)



Eine Lösung von 500 mg (2.1 mmol) 1-Hexadecanol (**47**) und 198 mg (0.2 mL; 2.5 mmol) Pyridin in 10 mL absolutem

Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 230 mg (0.2 mL; 2.5 mmol) Propionsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/70:EE 50:1).

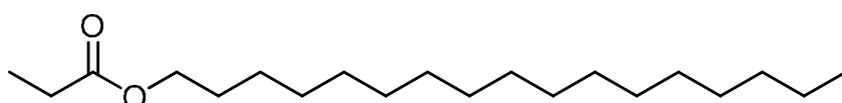
Man erhält 596 mg (2 mmol, 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, 3J = 6.8 Hz, H-1), 2.31 (q, 2H, 3J = 7.6 Hz, H-2'), 1.66-1.56 (m, 2H, H-2), 1.38-1.21 (m, 26H, H-3 bis H-15), 1.13 (t, 3H, 3J = 7.6 Hz, H-3'), 0.87 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.58 (s, C-1'), 64.47 (t, C-1), 31.91 (t, C-14), 29.67/ 29.65/ 29.64/ 29.63/ 29.56/ 29.50/ 29.35/ 29.24 (10 x t, C-4 bis C-13), 28.63 (t, C-2), 27.61 (t, C-2'), 25.91 (t, C-3), 22.67 (t, C-15), 14.09 (q, C-16), 9.14 (q, C-3')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 298 (M^+ ; 0.03), 269 (5), 224 (3), 196 (4), 140 (3), 139 (4), 130 (4), 126 (4), 125 (11), 124 (3), 112 (9), 111 (23), 110 (4), 99 (4), 98 (11), 97 (40), 96 (9), 95 (3), 85 (15), 84 (19), 83 (53), 82 (24), 81 (7), 76 (3), 75 (93), 74 (17), 71 (23), 70 (25), 69 (36), 68 (10), 67 (9), 58 (4), 57 (100), 56 (26), 55 (43), 54 (6), 43 (37), 42 (7), 41 (27)

Synthese von Heptadecyl propionat (**195**)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 500 mg (2 mmol) 1-Hepta-decanol und 190 mg (0.2 mL; 2.4 mmol) Pyridin in

20 mL absolutem Dichlormethan, werden 221 mg (0.2 mL; 2.4 mmol) Propionsäurechlorid getropft. Nach 15 min. wird die Eiskühlung entfernt, die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt

und noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

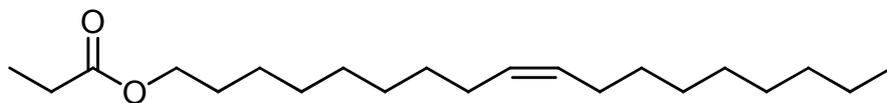
Man erhält 560 mg (1.8 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, 3J = 6.8 Hz, H-1), 2.31 (q, 2H, 3J = 7.6 Hz, H-2'), 1.65-1.55 (m, 2H, H-2), 1.37-1.2 (m, 28H, H-3 bis H-16), 1.13 (t, 3H, 3J = 7.6 Hz, H-3'), 0.87 (t, 3H, 3J = 6.8 Hz, H-17)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.53 (s, C-1'), 64.45 (t, C-1), 31.91 (t, C-15), 29.67/ 29.65/ 29.62/ 29.55/ 29.50/ 29.34/ 29.24 (11t, C-4 bis C-14), 28.63 (t, C-2), 27.59 (t, C-2'), 25.90 (t, C-3), 22.67 (t, C-16), 14.07 (q, C-17), 9.13 (q, C-3')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 312 (M^+ ; 0.8), 283 (6), 238 (3), 210 (4), 207 (3), 154 (3), 140 (4), 139 (5), 138 (4), 130 (4), 126 (5), 125 (11), 124 (5), 123 (3), 113 (3), 112 (9), 111 (26), 110 (7), 109 (5), 105 (3), 99 (4), 98 (11), 97 (41), 96 (15), 95 (9), 91 (3), 87 (3), 85 (17), 84 (18), 83 (53), 82 (33), 81 (15), 80 (3), 79 (6), 77 (3), 76 (4), 75 (94), 74 (18), 73 (4), 72 (3), 71 (28), 70 (28), 69 (46), 68 (17), 67 (17), 61 (3), 58 (5), 57 (100), 56 (26), 55 (50), 54 (9), 53 (3), 44 (5), 43 (56), 42 (10), 41 (38), 40 (4), 39 (5)

Synthese von (9Z)-Octadecenyl propionat (9Z)-166



Eine Lösung von 200 mg

(0.7 mmol) Oleyl Alkohol (9Z)-28 und 63 mg (0.06 mL; 0.8 mmol) Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 74 mg (0.07 mL; 0.8 mmol) Propionsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 225 mg (0.7 mmol; 100 %) einer farblosen Flüssigkeit.

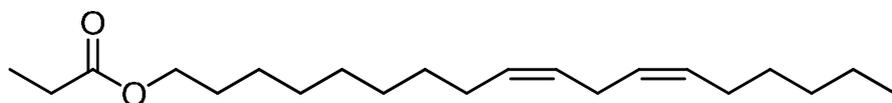
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.39-5.29 (m, 2H, H-9/ H-10), 4.06 (t, 2H, 3J = 6.8 Hz, H-1), 2.32 (q, 2H, 3J = 7.5 Hz, H-2'), 2.04-1.97 (m, 4H, H-8/ H-11), 1.65-1.57 (m, 2H, H-2), 1.39-1.21 (m, 22H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-17), 1.14 (t, 3H, 3J = 7.4 Hz, H-3'), 0.88 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz, H-18)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.60 (s, C-1'), 129.97/ 129.78 (2 x d, C-9/ C-10), 64.47 (t, C-1), 31.90 (t, C-16), 28.64 (t, C-2), 27.63/ 27.21/ 27.18 (3 x t, C-8/ C-11/ C-2'), 25.91 (t, C-3), 22.67 (t, C-17), 14.10 (q, C-18), 9.16 (q, C-3')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 324 (M^+ ; 0.2), 251 (4), 250 (19), 222 (3), 194 (4), 166 (4), 152 (6), 151 (4), 138 (14), 137 (12), 125 (5), 124 (23), 123 (19), 122 (3), 121 (3), 111 (11), 110 (33), 109 (31), 108 (5), 107 (3), 98 (3), 97 (29), 96 (83), 95 (60), 94 (6), 93 (8), 91 (5), 85 (3), 84 (5), 83 (40), 82 (100), 81

(72), 80 (12), 79 (18), 77 (3), 75 (22), 71 (6), 70 (8), 69 (42), 68 (34), 67 (61), 66 (7), 58 (3), 57 (76), 56 (14), 55 (71), 54 (30), 53 (5), 43 (24), 42 (6), 41 (35), 39 (4)

Synthese von (9Z,12Z)-Octadecadienyl propionat (**165**)



Eine Lösung von 500 mg (1.9 mmol) (9Z,12Z)-Octadecadien-1-ol (**163**) und 182 mg (0.19 mL; 2.3 mmol) Pyridin in 15 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 212 mg (0.2 mL; 2.3 mmol) Propionsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

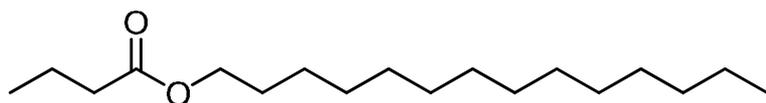
Man erhält 580 mg (1.8 mmol; 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.43-5.25 (m, 4H, H-9/ H-10/ H-12/ H-13), 4.05 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.76 (t, 2H, ³J= 6.5 Hz, H-11), 2.31 (q, 2H, ³J= 7.6 Hz, H-2'), 2.04 (q, 4H, ³J= 6.7 Hz, H-8/ H-14), 1.65-1.55 (m, 2H, H-2), 1.40-1.22 (m, 16H, H-3 bis H-7/ H-15 bis H-17), 1.13 (t, 3H, ³J= 7.6 Hz, H-3'), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.53 (s, C-1'), 130.14/ 130.02 (2 x d, C-9/ C-13), 127.97/ 127.87 (2 x d, C-10/ C-12), 64.41 (t, C-1), 31.49 (t, C-16), 29.59/ 29.37/ 29.31/ 29.19/ 29.17 (5 x t, C-4 bis C-7/ C-15), 28.61 (t, C-2), 27.57/ 27.16 (3 x t, C-2'/ C-8/ C14), 25.88/ 25.59 (2 x t, C-3/ C-11), 22.54 (t, C-17), 14.02 (q, C-18), 9.12 (q, C-3')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 322 (M⁺; 2.1), 265 (3), 249 (3), 248 (15), 177 (3), 166 (4), 164 (4), 163 (6), 152 (5), 151 (3), 150 (7), 149 (12), 138 (7), 137 (7), 136 (11), 135 (27), 124 (14), 123 (13), 122 (14), 121 (40), 111 (5), 110 (23), 109 (25), 108 (13), 107 (18), 97 (15), 96 (51), 95 (59), 94 (24), 93 (37), 92 (4), 91 (13), 85 (4), 83 (19), 82 (62), 81 (81), 80 (53), 79 (67), 78 (8), 77 (12), 75 (16), 71 (7), 70 (3), 69 (31), 68 (35), 67 (100), 66 (10), 65 (6), 58 (3), 57 (8), 56 (6), 55 (56), 54 (32), 53 (8), 43 (16), 42 (5), 41 (39), 39 (6)

Synthese von Tetradecyl butyrat (**116**)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 500 mg (2.3 mmol) 1-Tetradecanol und 221 mg (0.2 mL; 2.8 mmol) Pyridin in 15 mL absolutem Dichlormethan, werden 297 mg (0.3 mL; 2.8 mmol) Butansäurechlorid getropft. Nach 15 min. wird die Eiskühlung entfernt, die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/70:EE 50:1).

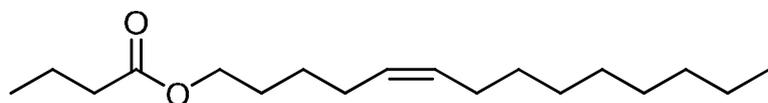
Man erhält 595 mg (2.1 mmol, 91 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.26 (t, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-2'), 1.68-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.35-1.22 (m, 22H, H-3 bis H-13), 0.93 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4'), 0.87 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-14)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.73 (s, C-1'), 64.33 (t, C-1), 36.24 (t, C-2'), 31.90 (t, C-12), 29.66/ 29.64/ 29.62/ 29.54/ 29.49/ 29.33/ 29.22 (8 x t, C-4 bis C-11), 28.64 (t, C-2), 25.91 (t, C-3), 22.66 (t, C-13), 18.46 (t, C-3'), 14.06 (q, C-14), 13.63 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 284 (M⁺; 0.04), 241 (4), 196 (7), 168 (5), 144 (4), 139 (3), 126 (5), 125 (8), 112 (7), 111 (18), 110 (4), 99 (3), 98 (10), 97 (33), 96 (8), 90 (5), 89 (100), 88 (11), 85 (11), 84 (17), 83 (39), 82 (17), 81 (5), 72 (3), 71 (66), 70 (23), 69 (39), 68 (9), 67 (7), 57 (34), 56 (22), 55 (36), 54 (5), 43 (56), 42 (8), 41 (28), 39 (3)

Synthese von (5Z)-Tetradecenyl butyrat (**94**)



Eine Lösung von 100 mg (0.5 mmol) (5Z)-Tetradecenol (**97**) und 0.05 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden

auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 64 mg (0.06 mL; 0.6 mmol) Buttersäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

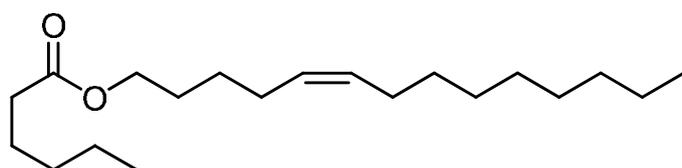
Man erhält 128 mg (0.45 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.44-5.29 (m, 2H, H-5/ H-6), 4.06 (t, 2H, ³J= 6.6 Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-2'), 2.10-1.93 (m, 4H, H-4/ H-7), 1.73-1.59 (m, 6H, H-3'/ H-2/ H-3), 1.45-1.19 (m, 12H, H-8 bis H-13), 0.94 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4'), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.8 Hz, H-14)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.79 (s, C-1'), 130.59/ 129.03 (2 x d, C-5/ C-6), 64.22 (t, C-1), 36.28 (t, C-2'), 31.89 (t, C-12), 29.72/ 29.51/ 29.32/ 29.29/ 28.28/ 27.24/ 26.74/ 26.05 (8 x t, C-2 bis C-4/ C-7 bis C-11), 22.66 (t, C-13), 18.48 (t, C-3'), 14.08 (q, C-14), 13.66 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 282 (M⁺; 0.1), 195 (3), 194 (21), 166 (14), 152 (3), 151 (3), 139 (3), 138 (21), 137 (12), 125 (3), 124 (19), 123 (13), 111 (6), 110 (20), 109 (19), 97 (18), 96 (68), 95 (52), 94 (4), 93 (4), 89 (6), 84 (4), 83 (30), 82 (100), 81 (61), 80 (8), 79 (13), 72 (3), 71 (61), 70 (6), 69 (28), 68 (50), 67 (63), 66 (7), 57 (14), 56 (7), 55 (43), 54 (38), 53 (6), 43 (57), 42 (7), 41 (40), 39 (6)

Synthese von (5Z)-Tetradecenyl hexanoat (**35**)



Eine Lösung von 100 mg (0.5 mmol) (5Z)-Tetradecenol (**97**) und 0.05 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden

81 mg (0.1 mL; 0.6 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und

über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/70:EE 20:1).

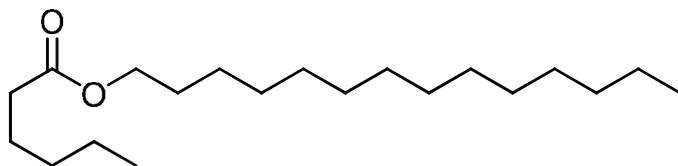
Man erhält 133 mg (0.43 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.41-5.38 (m, 2H, H-5/ H-6), 4.06 (t, 2H, $^3J= 6.6$ Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, $^3J= 7.6$ Hz, H-2'), 2.10-1.94 (m, 4H, H-4/ H-7), 1.70-1.56 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.45-1.20 (m, 18H, H-4'/ H-5'/ H-3/ H-8 bis H-13), 0.89 (t, 3H, $^3J= 6.5$ Hz, -CH₃), 0.88 (t, 3H, $^3J= 6.7$ Hz, -CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.97 (s, C-1'), 130.59/ 129.03 (2 x d, C-5/ C-6), 64.23 (t, C-1), 34.37 (t, C-2'), 31.90/ 31.33 (2 x t, C-4'/ C-12), 29.73/ 29.51/ 29.32/ 29.30/ 28.28/ 27.25/ 26.75/ 26.06/ 24.70 (9 x t, C-3'/ C-2 bis C-4/ C-7 bis C-11), 22.67/ 22.31 (2 x t, C-5'/ C-13), 14.08 (q, C-14), 13.88 (q, C-6')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 195 (3), 194 (16), 166 (13), 152 (3), 138 (19), 137 (11), 125 (3), 124 (19), 123 (12), 117 (5), 111 (6), 110 (19), 109 (16), 100 (3), 99 (36), 98 (3), 97 (18), 96 (63), 95 (44), 94 (4), 93 (3), 84 (4), 83 (32), 82 (100), 81 (58), 80 (8), 79 (11), 71 (29), 70 (6), 69 (31), 68 (47), 67 (61), 66 (7), 57 (16), 56 (9), 55 (50), 54 (34), 53 (5), 44 (3), 43 (63), 42 (9), 41 (46), 39 (7)

Synthese von Tetradecyl hexanoat (**196**)



Eine Lösung von 1 g (4.6 mmol) 1-Tetradecanol und 0.45 mL Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 81 mg (0.08 mL; 5.5 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem

Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

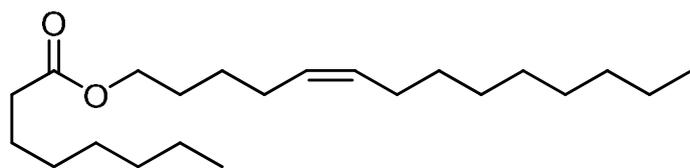
Man erhält 1.34 g (4.3 mmol, 93 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J= 6.7$ Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, $^3J= 7.6$ Hz, H-2'), 1.66-1.57 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.38-1.20 (m, 26H, H-4'/ H-5'/ H-3 bis H-13), 0.89 (t, 3H, $^3J= 6.6$ Hz, -CH₃), 0.87 (t, 3H, $^3J= 6.7$ Hz, -CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.01 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.37 (t, C-2'), 31.91/ 31.32 (2 x t, C-4'/ C-12), 29.68/ 29.66/ 29.64/ 29.56/ 29.52/ 29.35/ 29.24/ 28.64/ 25.92/ 24.71 (11 x t, C-3'/ C-2 bis C-11), 22.68/ 22.32 (2 x t, C-5'/ C-13), 14.10/ 13.89 (2 x q, C-6'/ C-14)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 241 (3), 196 (9), 168 (5), 140 (3), 139 (3), 126 (4), 125 (9), 118 (7), 117 (100), 116 (12), 112 (7), 111 (18), 110 (4), 99 (34), 98 (12), 97 (35), 96 (9), 89 (3), 87 (6), 85 (10), 84 (15), 83 (34), 82 (16), 81 (5), 73 (7), 71 (40), 70 (27), 69 (38), 68 (10), 67 (7), 61 (6), 60 (4), 57 (40), 56 (23), 55 (39), 54 (5), 44 (3), 43 (65), 42 (11), 41 (35), 39 (4)

Synthese von (5Z)-Tetradecenyl octanoat (**96**)



Eine Lösung von 100 mg (0.5 mmol) (5Z)-Tetradecenol (**97**) und 0.05 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 98 mg (0.1 mL;

0.6 mmol) Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

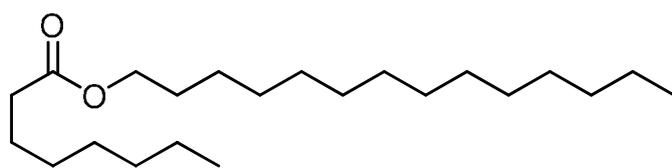
Man erhält 132 mg (0.39 mmol, 78 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.42-5.29 (m, 2H, H-5/ H-6), 4.06 (t, 2H, ³J= 6.6 Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, ³J= 7.6 Hz, H-2'), 2.09-1.93 (m, 4H, H-4/ H-7), 1.70-1.56 (m, 6H, H-3'/ H-2/ H-3), 1.46-1.20 (m, 20H, H-4' bis H-7'/ H-8 bis H-13)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.97 (s, C-1'), 130.59/ 129.03 (2 x d, C-5/ C-6), 64.22 (t, C-1), 34.40 (t, C-2'), 31.89/ 31.66 (2 x t, C-6'/ C-12), 29.73/ 29.51/ 29.32/ 29.30/ 29.12/ 28.92/ 28.28/ 27.24/ 26.75/ 26.06/ 25.03 (11 x t, C-3' bis C-5'/ C-2 bis C-4/ C-7 bis C-11), 22.67/ 22.58 (2 x t, C-7'/ C-13), 14.08/ 14.03 (2 x q, C-8'/ C-14)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 195 (3), 194 (17), 166 (14), 152 (4), 145 (4), 139 (3), 138 (20), 137 (12), 127 (23), 125 (4), 124 (20), 123 (12), 111 (6), 110 (19), 109 (16), 98 (3), 97 (19), 96 (61), 95 (39), 94 (3), 93 (3), 84 (4), 83 (35), 82 (100), 81 (52), 80 (8), 79 (10), 71 (5), 70 (5), 69 (27), 68 (41), 67 (51), 66 (7), 58 (3), 57 (66), 56 (9), 55 (56), 54 (31), 53 (4), 43 (39), 42 (8), 41 (45), 39 (5)

Synthese von Tetradecyl octanoat (**197**)



Eine Lösung von 1 g (4.6 mmol) 1-Tetradecanol und 0.45 mL Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 895 mg (0.9 mL; 5.5 mmol) Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung

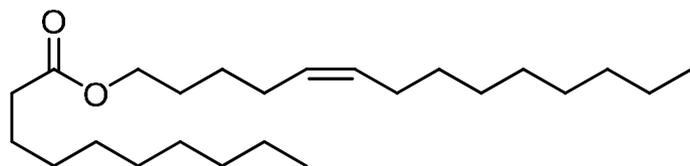
wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.426 g (4.2 mmol, 91 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.03 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.65-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.37-1.16 (m, 30H, H-4' bis H-7'/ H-3 bis H-13), 0.86 (t, 6H, ³J= 6.3 Hz, H-8'/ H-14)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.88 (s, C-1'), 64.32 (t, C-1), 34.35 (t, C-2'), 31.90/ 31.65 (2 x t, C-6'/ C-12), 29.66/ 29.64/ 29.62/ 29.55/ 29.50/ 29.33/ 29.23/ 29.09/ 28.91/ 28.64/ 25.91/ 25.00 (13 x t, C-3' bis C-5'/ C-2 bis C-11), 22.66/ 22.56 (2 x t, C-7'/ C-13), 14.05/ 13.99 (2 x q, C-8'/ C-14)

Synthese von (5Z)-Tetradecenyl decanoat (**198**)



Eine Lösung von 100 mg (0.5 mmol) (5Z)-Tetradecenol (**97**) und 0.05 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 114 mg (0.13 mL; 0.6 mmol) Decansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem

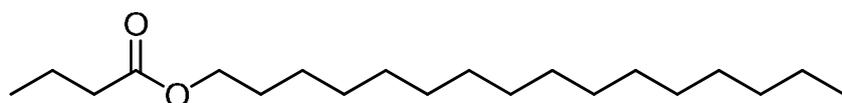
Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Diethylether wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 183 mg (0.5 mmol, 100 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.45-5.29 (m, 2H, H-5/ H-6), 4.06 (t, 2H, 3J = 6.6 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, 3J = 7.6 Hz, H-2'), 2.09-1.93 (m, 4H, H-4/ H-7), 1.70-1.56 (m, 6H, H-3'/ H-2/ H-3), 1.46-1.18 (m, 24H, H-4' bis H-9'/ H-8 bis H-13)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.99 (s, C-1'), 130.56/ 129.01 (2 x d, C-5/ C-6), 64.21 (t, C-1), 34.39 (t, C-2'), 31.89/ 31.85 (2 x t, C-8'/ C-12), 29.72/ 29.51/ 29.42/ 29.31/ 29.30/ 29.26/ 29.25/ 29.17/ 29.15/ 28.25/ 27.23/ 26.73/ 26.04/ 25.01/ 22.65 (15 x t, C-3' bis C-7'/ C-9'/ C-2 bis C-4/ C-7 bis C-13), 14.08 (2 x q, C-10'/ C-14)

Synthese von Hexadecyl butyrat (**198**)



Eine Lösung von 1 g (4 mmol) 1-Hexa-decanol und 380 mg (0.4 mL; 5 mmol) absolutem Pyridin in 30 mL absolutem

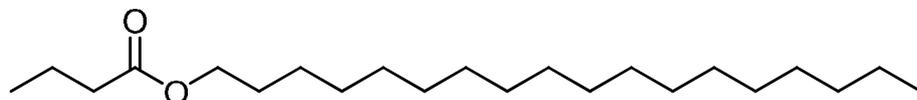
Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 511 mg (0.5 mL; 4.8 mmol) Buttersäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.155 g (3.7 mmol; 93 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 3H, 3J = 6.7 Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, 3J = 7.4 Hz, H-2'), 1.70-1.57 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.37-1.19 (m, 26H, H-3 bis H-15), 0.94 (t, 3H, 3J = 7.4 Hz, H-4'), 0.87 (t, 3H, 3J = 6.8 Hz, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.80 (s, C-1'), 64.38 (t, C-1), 36.30 (t, C-2'), 31.92 (t, C-14), 29.68/ 29.67/ 29.65/ 29.64/ 29.56/ 29.51/ 29.35/ 29.25 (10 x t, C-4 bis C-13), 28.67 (t, C-2), 25.93 (t, C-3), 22.68 (t, C-15), 18.48 (t, C3'), 14.09 (q, C-16), 13.66 (q, C-4')

Synthese von Octadecyl butyrat (**199**)



Eine Lösung von
500 mg (1.8 mmol)
1-Octadecanol (**48**) und
174 mg (0.18 mL; 2.2

mmol) Pyridin in 15 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 233 mg (0.2 mL; 2.2 mmol) Buttersäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

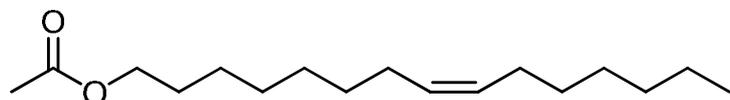
Man erhält 509 mg (1.5 mmol, 83 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H-2'), 1.70-1.56 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.38-1.20 (m, 30H, H-3 bis H-17), 0.94 (t, 3H, $^3J = 7.4$ Hz, H-4'), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-18)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.75 (s, C-1'), 64.36 (t, C-1), 36.27 (t, C-2'), 31.92 (t, C-16), 29.68/ 29.63/ 29.56/ 29.51/ 29.35/ 29.24 (12 x t, C-4 bis 15), 28.66 (t, C-2), 25.92 (t, C-3), 22.67 (t, C-17), 18.48 (t, C-3'), 14.08 (q, C-18), 13.65 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 340 (M^+ ; 0.8), 297 (7), 252 (4), 224 (3), 144 (3), 126 (4), 125 (10), 112 (6), 111 (21), 110 (4), 99 (4), 98 (8), 97 (33), 96 (8), 95 (3), 90 (5), 89 (100), 88 (14), 85 (11), 84 (10), 83 (32), 82 (15), 81 (5), 73 (3), 72 (3), 71 (59), 70 (17), 69 (30), 68 (9), 67 (8), 57 (43), 56 (19), 55 (39), 54 (6), 44 (3), 43 (69), 42 (9), 41 (35), 39 (4)

Synthese von (8Z)-Pentadecenyl acetat (8Z)-**200**



Eine Lösung aus 200 mg (0.8 mmol)
8-Pentadecenyl acetat (**201**) in 5 mL
n-Hexan wird mit 20 mg LINDLAR-
Katalysator (MERCK) und 65 mg

(0.5 mmol) frisch destilliertem Chinolin (FLUKA) versetzt. Die Suspension wird 5 Stunden bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nachgewaschen. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/70:EE 40:1).

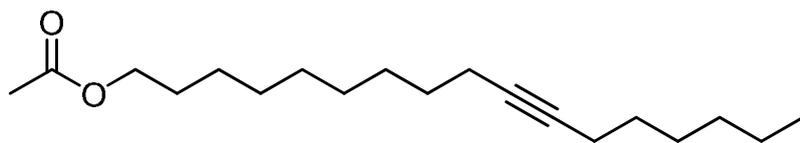
Man erhält 188 mg (0.7 mmol; 88 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.28-5.39 (m, 2H, H-8/H-9), 4.04 (t, 2H, $^3J = 6.8$ Hz, H-1), 2.03(s, 3H, H-2'), 2.04-1.97(m, 4H, H-7/ H-10), 1.65-1.56(m, 2H, H-2), 1.38-1.21 (m, 16H, H-3 bis H-6/ H-11 bis H-14), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-15)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.15 (s, C-1'), 129.96/ 129.65(2 x d, C-8/ C-9), 64.57 (t, C-1), 31.74 (t, C-13), 29.68/ 29.60/ 29.10/ 28.94/ 28.55 (6 x t, C-2/ C-4 bis C-6/ C-11/ C-12), 27.17/ 27.10 (2 x t, C-7/ C-10), 25.85 (t, C-3), 22.61 (t, C-14), 20.94 (q, C-2'), 14.04 (q, C-15)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 268 (M⁺; 0.03), 208 (5), 137 (3), 124 (6), 123 (6), 110 (10), 109 (12), 97 (7), 96 (28), 95 (30), 83 (15), 82 (48), 81 (52), 80 (6), 79 (9), 73 (6), 71 (3), 70 (5), 69 (33), 68 (33), 67 (68), 66 (10), 65 (3), 61 (8), 57 (7), 56 (9), 55 (53), 54 (38), 53 (10), 43 (100), 41 (45), 40 (5), 39 (11)

Synthese von 1-Acetoxyheptadec-10-in (**202**)



Es werden 200 mg (0.8 mmol) 10-Hepta-decin-1-ol (**179**) in 3 mL absolutem Pyridin auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe einer Spatelspitze 4-DMAP werden

572 mg (5.6 mmol) Essigsäureanhydrid (MERCK) langsam zugetropft. Anschließend wird das Kältebad entfernt und 2 Stunden h bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 30 mL einer eisgekühlten gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, mit 30 mL Diethylether verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 mL einer 2M HCl-Lösung und zweimal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

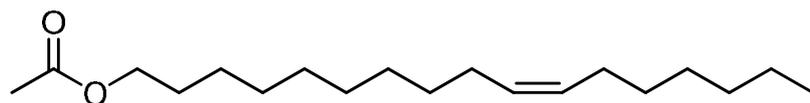
Man erhält 206 mg (0.7 mmol; 88 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.14 (tt, 4H, J= 7 Hz, H-9/ H-12), 2.04 (s, 3H, H-2'), 1.66-1.22 (m, 22H, H-2 bis H-8/ H-13 bis H-16), 0.88 (t, 3H, ³J= 7 Hz, H-17)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.25 (s, C-1'), 80.27/ 80.16 (2 x s, C-10/ C-11), 64.64 (t, C-1), 31.38/ 29.39/ 29.20/ 29.12/ 29.06/ 28.8/ 28.58/ 28.53/ 25.89 (10 x t, C-2 bis C-8 und C-13 bis C-15), 21.02 (q, C-2'), 18.75/ 18.74 (2 x t, C-9/ C-12), 14.05 (q, C-17)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 294 (0.2), 178 (8), 164 (5), 149 (9), 138 (10), 136 (8), 135 (22), 125 (5), 124 (46), 123 (6), 122 (10), 121 (31), 110 (17), 109 (26), 108 (14), 107 (23), 105 (3), 97 (13), 96 (60), 95 (69), 94 (26), 93 (45), 91 (13), 83 (17), 82 (70), 81 (83), 80 (32), 79 (52), 78 (4), 77 (10), 71 (4), 70 (4), 69 (38), 68 (49), 67 (85), 66 (9), 65 (7), 61 (8), 57 (8), 56 (6), 55 (59), 54 (47), 53 (12), 52 (4), 51 (2), 43 (100), 42 (9), 41 (50), 39 (8)

Synthese von (10Z)-Heptadecenyl acetat (10Z)-**203**



Eine Lösung aus 200 mg (0.7 mmol) 1-Acetoxyheptadec-10-in (**202**) in 7 mL *n*-Hexan wird mit 20 mg LINDLAR-

Katalysator (Merck) und 60 mg (0.5 mmol) frisch destilliertem Chinolin (FLUKA) versetzt. Die Suspension wird 12 Stunden bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nachgewaschen. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 40:1).

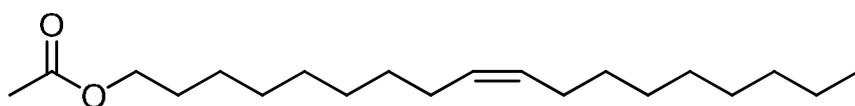
Man erhält 148 mg (0.5 mmol; 71 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.30 (m, 2H, H-10/ H-11), 4.05 (t, 2H, ³J= 6.78 Hz, H-1), 2.10-1.94 (m, 7H, H-2' / H-9/ H-12), 1.61 (tt, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2), 1.41-1.16 (m, 20H, H-3 bis H-8/ H-13 bis H-16), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-17)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.94/ 129.82 (2 x d, C-10/ C-11), 64.65 (t, C-1), 31.78 (t, C-15), 29.73/ 29.47/ 29.44/ 29.24/ 28.98/ 28.59 (8 x t, C-2/ C-4 bis C-8 und C-13/ C-14), 27.21/ 27.19 (2 x t, C-9/ C-12), 25.90 (t, C-3), 22.65 (t, C-16), 21.01 (q, C-2'), 14.10 (q, C-17)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 296 (M⁺; 0.2), 236 (16), 180 (4), 152 (6), 151 (4), 138 (14), 137 (11), 125 (4), 124 (26), 123 (19), 111 (10), 110 (38), 109 (34), 98 (4), 97 (29), 96 (100), 95 (67), 94 (4), 89 (4), 84 (5), 83 (35), 82 (94), 81 (66), 80 (6), 79 (7), 73 (4), 71 (6), 70 (10), 69 (56), 68 (48), 67 (71), 66 (7), 61 (12), 57 (15), 56 (16), 55 (80), 54 (40), 53 (6), 45 (12), 44 (6), 43 (90), 42 (12), 41 (51), 39 (6)

Synthese von (9Z)-Octadecenyl acetat (9Z)-29



Eine Lösung von 2 g (7 mmol) Oleyl Alkohol (9Z)-28 in 20 mL absolutem Pyridin wird auf 0 °C ge-

kühlt. Nach Zugabe einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) werden 5 g (4.6 mL; 49 mmol) Acetanhydrid (MERCK) zutropft. Nach dem Zutropfen wird langsam auf RT erwärmt und noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 30 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit Diethylether verdünnt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

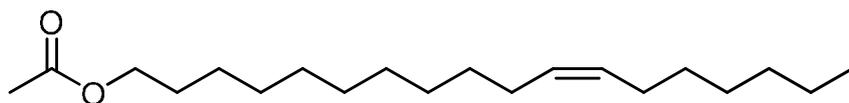
Man erhält 2.113 g (6.8 mmol, 97 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.4-5.28 (m, 2H, H-9/ H-10), 4.05 (t, 3H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.05-1.96 (m, 7H, H-2' / H-8/ H-11), 1.61 (tt, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-2), 1.39-1.20 (m, 22H, H-3 bis H-7 und H-12 bis H-17), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.20 (s, C-1'), 129.96/ 129.76 (2 x d, C-9/C-10), 64.62 (t, C-1), 31.89 (t, C-16), 29.75/ 29.71/ 29.50/ 29.39/ 29.30/ 29.21/ 29.18 (8 x t, C-4 bis C-7/ C-12 bis C-15), 28.59 (t, C-2), 27.20/ 27.16 (2 x t, C-8/ C-11), 25.89 (t, C-3), 22.66 (t, C-17), 20.99 (q, C-2'), 14.09 (q, C-18)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 310 (M⁺; 0.1), 251 (4), 250 (18), 222 (3), 194 (4), 166 (4), 152 (7), 151 (4), 138 (15), 137 (12), 125 (5), 124 (27), 123 (21), 111 (13), 110 (42), 109 (39), 98 (4), 97 (32), 96 (95), 95 (64), 94 (4), 93 (3), 85 (3), 84 (5), 83 (37), 82 (100), 81 (72), 80 (8), 79 (10), 71 (7), 70 (11), 69 (56), 68 (47), 67 (79), 66 (8), 61 (10), 57 (19), 56 (14), 55 (70), 54 (33), 53 (5), 43 (73), 42 (7), 41 (37), 39 (4)

Synthese von (11Z)-Octadecenyl acetat (11Z)-29



Eine Lösung von 500 mg (1.9 mmol) (11Z)-Octadecenol (11Z)-28 und einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) in 15 mL absolutem Pyridin wird auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.428 g (1.3 mL; 14 mmol) Acetanhydrid (MERCK) zutropft. Nach dem Zutropfen wird langsam auf RT erwärmt und noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 20 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit Diethylether verdünnt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

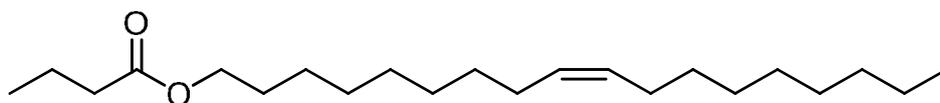
Man erhält 584 mg (1.9 mmol, 100 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.25 (m, 2H, H-11/ H-12), 4.04 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.05-1.96 (m, 7H, H-2'/ H-10/ H-13), 1.65-1.56 (m, 2H, H-2), 1.38-1.20 (m, 22H, H-3 bis H-9/ H-14 bis H-17), 0.87 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.20 (s, C-1'), 129.92/ 129.86 (2 x d, C-11/ C-12), 64.65 (t, C-1), 31.78 (t, C-16), 29.76/ 29.74/ 29.52/ 29.50/ 29.28/ 29.25/ 28.98/ 28.62 (9 x t, C-2/ C-4 bis C-9/ C-14/ C-15), 27.20 (2 x d, C-10/ C-13), 25.91 (t, C-3), 22.64 (t, C-17), 20.98 (q, C-2'), 14.07 (q, C-18)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 310 (M⁺; 0.2), 251 (4), 250 (20), 222 (3), 194 (4), 180 (3), 166 (4), 152 (6), 151 (4), 138 (15), 137 (12), 125 (5), 124 (25), 123 (20), 111 (11), 110 (36), 109 (33), 98 (4), 97 (29), 96 (90), 95 (60), 94 (3), 85 (3), 84 (5), 83 (41), 82 (100), 81 (69), 80 (6), 79 (7), 71 (6), 70 (9), 69 (50), 68 (41), 67 (58), 66 (6), 61 (12), 57 (13), 56 (13), 55 (71), 54 (31), 53 (4), 43 (81), 42 (10), 41 (43), 39 (4)

Synthese von (9Z)-Octadecenyl butyrat (9Z)-30



Eine Lösung von 400 mg (1.5 mmol) Oleyl Alkohol (9Z)-28 und 142 mg (0.15 mL; 1.8 mmol) Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 191 mg (0.18 mL; 1.8 mmol) Buttersäurechlorid zutropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

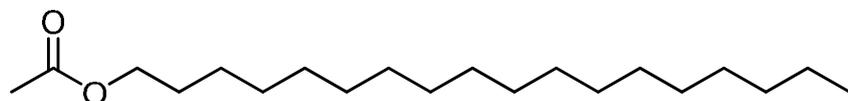
Man erhält 435 mg (1.3 mmol, 87 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.39-5.29 (m, 2H, H-9/ H-10), 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-2'), 2.05-1.94 (m, 4H, H-8/ H-11), 1.70-1.56 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.40-1.15 (m, 22H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-17), 0.94 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4'), 0.87 (t, 3H, ³J= 6.8 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.73 (s, C-1'), 129.93/ 129.75 (2 x d, C-9/ C-10), 64.32 (t, C-1), 36.25 (t, C-2'), 31.89 (t, C-16), 29.74/ 29.70/ 29.50/ 29.38/ 29.30/ 29.20/ 29.17 (8 x t, C-4 bis C-7/ C-12 bis 15), 28.64 (t, C-2), 27.19/ 27.16 (2 x t, C-8/ C-11), 25.90 (t, C-3), 22.65 (t, C-17), 18.46 (t, C-3'), 14.07 (q, C-18), 13.64 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 338 (M⁺, 0.3), 251 (4), 250 (19), 222 (3), 194 (4), 180 (3), 166 (4), 152 (7), 151 (4), 139 (3), 138 (16), 137 (14), 125 (6), 124 (28), 123 (21), 122 (3), 111 (11), 110 (34), 109 (30), 98 (3), 97 (29), 96 (86), 95 (53), 94 (3), 93 (3), 89 (33), 85 (3), 84 (5), 83 (41), 82 (100), 81 (68), 80 (8), 79 (9), 72 (3), 71 (56), 70 (10), 69 (48), 68 (41), 67 (64), 66 (7), 57 (19), 56 (12), 55 (69), 54 (31), 53 (5), 44 (3), 43 (63), 42 (9), 41 (43), 39 (5)

Synthese von Octadecyl acetat (**122**)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1 g (3.7 mmol) 1-Octadecanol (**48**) und einer Spatelspitze 4-DMAP

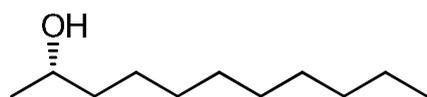
(ALDRICH) in 30 mL absolutem Pyridin werden 2.653 g (2.5 mL; 26 mmol) Acetanhydrid (MERCK) langsam zutropft. Nach dem Zutropfen wird auf RT erwärmt und noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 20 mL Diethylether verdünnt und mit 50 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.091 g (3.5 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.8 Hz, H-1), 2.04 (bs, 3H, H-2'), 1.66-1.56 (m, 2H, H-2), 1.39-1.20 (m, 30H, H-3 bis H-17), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.25 (s, C-1'), 64.68 (t, C-1), 31.92 (t, C-16), 29.69/ 29.66/ 29.64/ 29.57/ 29.51/ 29.36/ 29.25 (12 x t, C-4 bis C-15), 28.60 (t, C-2), 25.91 (t, C-3), 22.69 (t, C-17), 21.02 (q, C-2'), 14.11 (q, C-18)

Synthese von (2S)-Undecan-2-ol (**S**)-**103**



Aus 1.545 g (8 mmol; 1.4 mL) 1-Bromooctan (MERCK) und 267 mg (11 mmol) Magnesium-Spänen in 10 mL absolutem THF wird unter Argon zunächst bei RT, dann bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Die auf RT abgekühlte Lösung

wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 319 mg (5.5 mmol; 0.38 mL) (S)-Propylenoxid (FLUKA) und 114 mg (0.6 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 5 mL abs. THF getropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Zur Aufarbeitung werden 20 mL Ethylacetat zugefügt und die Reaktionslösung mit 20 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 20 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 80 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

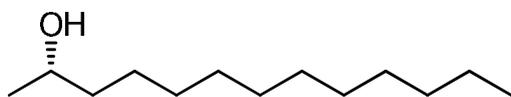
Man erhält 550 mg (3.2 mmol, 58 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.80 (sext., 1H, $^3J = 6.1$ Hz, H-2), 2.15-1.99 (bs, 1H, -OH), 1.52-1.21 (m, 16H, H-3 bis H-10), 1.18 (d, 3H, $^3J = 6.1$ Hz, H-1), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz, H-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 68.23 (d, C-2), 39.35 (t, C-3), 31.88 (t, C-9), 29.64/ 29.61/ 29.55/ 29.30 (4 x t, C-5 bis C-8), 25.75 (t, C-4), 23.42 (q, C-1), 22.65 (t, C-10), 14.06 (q, C-11)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 172 (M^+ ; 0.3), 157 (3), 126 (6), 125 (3), 112 (3), 111 (4), 98 (5), 97 (12), 85 (5), 84 (9), 83 (17), 84 (9), 83 (17), 82 (4), 71 (7), 70 (14), 69 (18), 67 (3), 58 (5), 57 (19), 56 (16), 55 (24), 45 (100), 44 (5), 43 (15), 42 (8), 41 (21), 39 (5)

Synthese von (2S)-Tridecan-2-ol (S)-104



Aus 1.769 g (8 mmol; 1.7 mL) 1-Bromdecan (FLUKA) und 267 mg (11 mmol) Magnesium-Spänen in 10 mL absolutem THF wird unter Argon zunächst bei RT, dann bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Die

auf RT abgekühlte Lösung wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 319 mg (5.5 mmol; 0.38 mL) (S)-Propylenoxid (FLUKA) und 114 mg (0.6 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 5 mL absolutem THF getropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und eine Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung werden 20 mL Ethylacetat zugefügt und die Reaktionslösung mit 20 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 20 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 80 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

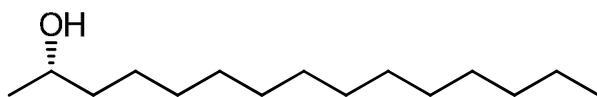
Man erhält 720 mg (3.6 mmol, 72 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.79 (sext., 1H, $^3J = 6.2$ Hz, H-2), 1.57 (bs, 1H, OH), 1.45-1.21 (m, 20H, H-3 bis H-12), 1.18 (d, 3H, $^3J = 6.2$ Hz, H-1), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-13)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 68.18 (d, C-2), 39.36 (t, C-3), 31.90 (t, C-11), 29.64/ 29.61/ 29.59/ 29.33 (6t, C-5 bis C-10), 25.76 (t, C-4), 23.45 (q, C-1), 22.67 (t, C-12), 14.09 (q, C-13)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 200 (M^+ ; 0.04), 185 (M-15, 2), 182 (3), 154 (4), 125 (5), 112 (4), 111 (11), 98 (6), 97 (18), 96 (3), 85 (7), 84 (8), 83 (17), 82 (5), 71 (11), 70 (11), 69 (18), 67 (3), 57 (25), 56 (13), 55 (23), 45 (100), 44 (6), 43 (24), 42 (5), 41 (18), 39 (3)

Synthese von (2S)-Pentadecan-2-ol (S)-105



Aus 1 g (4 mmol; 1 mL) 1-Bromdodecan (MERCK) und 131 mg (5.4 mmol) Magnesiumspänen in 10 mL absolutem THF wird zunächst bei RT, dann bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Die

auf RT abgekühlte Lösung wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 157 mg (2.7 mmol; 0.2 mL) (S)-Propylenoxid (FLUKA) und 57 mg (0.3 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 3 mL absolutem THF getropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und eine Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung werden 10 mL Ethylacetat zugefügt und die Reaktionslösung mit 10 mL einer gesättigten

Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 10 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 40 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

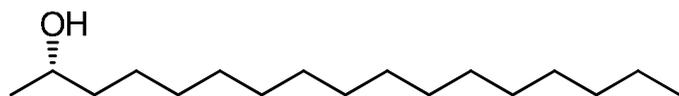
Man erhält 432 mg (1.9 mmol, 70 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.79 (sext., 1H, J = 6.1 Hz, H-2), 1.35-1.22 (m, 24H, H-3 bis H-14), 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, H-1), 0.88 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 68.19 (d, C-2), 39.39 (t, C-3), 31.90 (t, C-13), 29.64/ 29.61/ 29.59/ 29.33 (8t, C-5 bis C-12), 25.75 (t, C-4), 23.47 (q, C-1), 22.67 (t, C-14), 14.08 (q, C-15)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 228 (M^+ , 0.1), 213 (3), 210 (3), 182 (3), 139 (3), 126 (3), 125 (7), 112 (5), 111 (14), 110 (3), 99 (3), 98 (8), 97 (28), 96 (6), 85 (11), 84 (9), 82 (22), 82 (6), 81 (3), 71 (21), 70 (13), 69 (23), 68 (3), 67 (5), 59 (3), 58 (8), 57 (34), 56 (14), 55 (30), 54 (3), 45 (100), 44 (6), 43 (32), 42 (6), 41 (22)

Synthese von (2S)-Heptadecan-2-ol (S)-106



Aus 4.159 g (15 mmol; 4.5 mL) 1-Bromtetradecan (FLUKA) und 510 mg (21 mmol) Magnesiumspänen in 20 mL absolutem THF wird unter Argon zu-

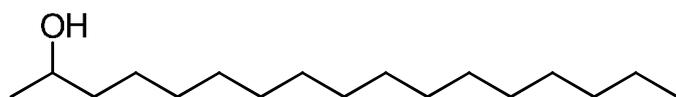
nächst bei RT, dann bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Die auf RT abgekühlte Lösung wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 610 mg (10.5 mmol; 0.7 mL) (S)-Propylenoxid (FLUKA) und 229 mg (1.2 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 10 mL absolutem THF getropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung werden 40 mL Ethylacetat zugefügt und die Reaktionslösung mit 40 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 40 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 100 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

Man erhält 2.177 g (8.5 mmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.79 (sext., 1H, J = 6.2 Hz, H-2), 1.46-1.22 (m, 28H, H-3 bis H-16), 1.18 (d, 3H, J = 6.2 Hz, H-1), 0.88 (t, 3H, 3J = 6.8 Hz, H-17)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 68.18 (d, C-2), 39.73 (t, C3), 31.92 (t, C-15), 29.68/ 29.67/ 29.65/ 29.62/ 29.60/ 29.35 (10 x t, C-5 bis C-14), 25.77 (t, C-4), 23.46 (q, C-1), 22.68 (t, C-16), 14.10 (q, C-17)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 256 (M^+ ; 0.05), 241 (M-15, 2), 238 (3), 210 (3), 126 (3), 125 (9), 112 (5), 111 (17), 110 (3), 99 (3), 98 (6), 97 (27), 96 (5), 85 (12), 84 (9), 83 (24), 82 (7), 81 (3), 71 (20), 70 (12), 69 (21), 68 (3), 67 (4), 57 (33), 56 (13), 55 (28), 54 (3), 45 (100), 44 (5), 43 (30), 42 (5), 41 (19)

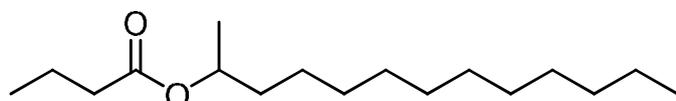
Synthese von Heptadecan-2-ol (**106**)

Aus 8.318 g (30 mmol; 9 mL) 1-Bromtetradeacan (FLUKA) und 1.02 g (42 mmol) Magnesiumspänen in 40 mL absolutem THF wird unter Argon zu-

nächst bei RT, dann bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Die auf RT abgekühlte Lösung wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 1.24 g (21 mmol; 1.4 mL) Propylenoxid (FLUKA) und 458 mg (2.4 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 20 mL absolutem THF getropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung werden 80 mL Ethylacetat zugefügt und die Reaktionslösung mit 80 mL einer ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 40 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 6:1) fraktioniert.

Man erhält 4.356 g (17 mmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (2S)-Heptadecan-2-ol (S)-**106**.

Synthese von 2-Tridecyl butyrat (**109**)

Eine Lösung von 1 g (5 mmol) 2-Tridecanol (**104**) und 475 mg (6 mmol) Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschlie-

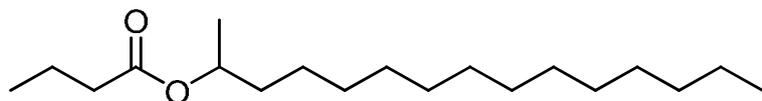
ßend werden 636 mg (0.6 mL; 6 mmol) Buttersäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/70:EE 50:1).

Man erhält 1.289 g (4.8 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.90 (sext., 2H, ³J= 6.2 Hz, H-2), 2.25 (t, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-2'), 1.70-1.60 (m, 2H, H-3'), 1.57-1.40 (m, 2H, H-3), 1.35-1.22 (m, 18H, H-4 bis H-12), 1.19 (d, 3H, ³J= 6.2 Hz, H-1), 0.94 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4'), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-13)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.38 (s, C-1'), 70.72 (d, C-2), 36.65 (t, C-3), 35.96 (t, C-2'), 31.91 (t, C-11), 29.63/ 29.62/ 29.55/ 29.53/ 29.44/ 29.33/ 25.40(7 x t, C-4 bis C-10), 22.68 (t, C-12), 20.02 (q, C-1), 18.57 (t, C-3'), 14.10 (q, C-13), 13.64 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 270 (M⁺; 0.1), 183 (5), 182 (10), 125 (4), 115 (16), 112 (4), 111 (7), 98 (6), 97 (13), 96 (3), 89 (16), 88 (5), 86 (4), 85 (7), 84 (9), 83 (14), 82 (5), 72 (4), 71 (100), 70 (15), 69 (16), 68 (4), 67 (3), 58 (3), 57 (25), 56 (16), 55 (22), 54 (3), 44 (3), 43 (48), 42 (8), 41 (24), 39 (4)

Synthese von 2-Pentadecyl butyrat (**110**)

Eine Lösung von 500 mg (2.2 mmol) 2-Pentadecanol (**105**) und 206 mg (2.6 mmol) Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan

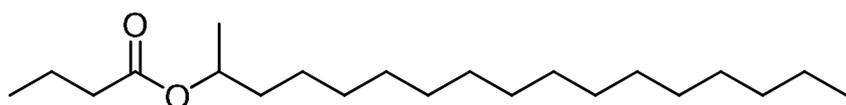
werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 276 mg (2.6 mmol) Buttersäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/70:EE 50:1)

Man erhält 565 mg (1.9 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.89 (sext., 2H, ³J= 6.2 Hz, H-2), 2.24 (t, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-2'), 1.69-1.59 (m, 2H, H-3'), 1.59-1.40 (m, 2H, H-3), 1.35-1.21 (m, 22H, H-4 bis H-14), 1.19 (d, 3H, ³J= 6.2 Hz, H-1), 0.94 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4'), 0.87 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-15)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.33 (s, C-1'), 70.69 (d, C-2), 36.62 (t, C-3), 35.95 (t, C-2'), 31.91 (t, C-11), 29.67/ 29.65/ 29.55/ 29.63/ 29.55/ 29.52/ 29.43/ 29.34/ 25.40 (9 x t, C-4 bis C-12), 22.67 (t, C-12), 20.00 (q, C-1), 18.55 (t, C-3'), 14.08 (q, C-13), 13.62 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 298 (M⁺; 0.02), 283 (0.03), 211 (4), 210 (5), 125 (4), 115 (14), 112 (3), 111 (10), 98 (4), 97 (15), 96 (4), 89 (29), 88 (5), 86 (4), 85 (7), 84 (6), 83 (14), 82 (5), 72 (4), 71 (100), 70 (13), 69 (18), 68 (3), 67 (4), 57 (21), 56 (11), 55 (20), 43 (47), 42 (7), 41 (21)

Synthese von 2-Heptadecyl butyrat (**111**)

Eine Lösung von 800 mg

(3.1 mmol) 2-Heptadecanol (**106**) und 0.3 mL Pyridin in 8 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 398 mg (0.39 mL; 3.7 mmol) Buttersäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 40:1)

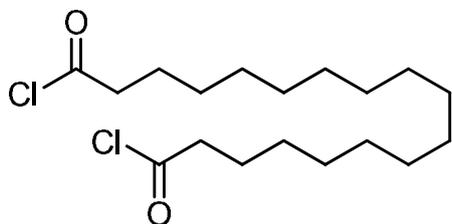
Man erhält 932 mg (2.9 mmol, 94%) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.95-4.85 (m, 1H, H-2), 2.25 (t, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-2'), 1.70-1.60 (m, 2H, H-3'), 1.50-1.40 (m, 2H, H-3), 1.32-1.23 (m, 26H, H-4 bis H-16), 1.19 (d, 3H, ³J= 6.3 Hz, H-1), 0.94 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4'), 0.88 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-17)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.41 (s, C-1'), 70.74 (d, C-2), 36.65/ 35.96 (2 x t, C-3/ C-2'), 31.92 (t, C-15), 29.68/ 29.66/ 29.64/ 29.56/ 29.53/ 29.44/ 29.35/ 25.41 (11 x t, C-4 bis 14), 22.68 (t, C-16), 20.02 (q, C-1), 18.57 (t, C-3'), 11.11 (q, C-17), 13.65 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 311 (M^+ -15; 0.1), 239 (5), 238 (7), 139 (3), 125 (7), 115 (17), 112 (4), 111 (13), 110 (3), 99 (3), 98 (5), 97 (21), 96 (5), 89 (31), 88 (7), 86 (4), 85 (9), 84 (7), 83(18), 82(6), 81(3), 72(5), 71(100), 70(13), 69(19), 68(4), 67(5), 57(26), 56(11), 55(21), 54 (3), 43 (47), 42 (6), 41 (21)

Synthese von Octadecandisäuredichlorid (**204**)

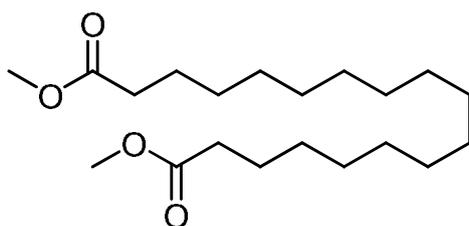


1 g (3.2 mmol) Octadecandisäure (ALDRICH) wird in 20 mL absolutem Dichlormethan gelöst und mit einer katalytischen Menge (2 μ L) Dimethylformamid versetzt. Unter Rühren werden zu dieser Lösung langsam 940 mg (0.65 mL; 7.4 mmol) Oxalylchlorid, gelöst in 0.35 mL absolutem Dichlormethan getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird noch 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung

unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel und überschüssigem Reagenz befreit. Das erhaltene Produkt wird ohne Charakterisierung und weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

Man erhält 949 mg (2.7 mmol, 85 %) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

Synthese von Dimethyl octadecandioat (**134**)



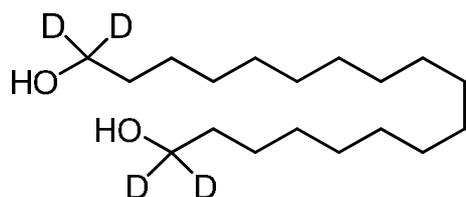
Eine Lösung von 237 mg (0.3 mL; 7.4 mmol) abs. Methanol und 585 mg (0.6 mL; 7.4 mmol) Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 949 mg (2.7 mmol) Octadecandisäuredichlorid (**204**) zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/70:EE 20:1).

Man erhält 800 mg (2.3 mmol, 85 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.66 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 2.30 (t, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2/ H-17), 1.66-1.55 (m, 4H, H-3/ H-16), 1.34-1.20 (m, 24H, H-4 bis H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.32 (2 x s, C-1/ C-18), 51.40 (2 x q, $-\text{OCH}_3$), 34.12 (2 x t, C-2/ C-17), 29.62/ 29.58/ 29.44/ 29.24/ 29.15 (12 x t, C-4 bis C-15), 24.96 (2 x t, C-3/ C-16)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 343 (M^+ ; 0.1), 312 (4), 311 (19), 278 (4), 269 (12), 254 (4), 237 (12), 236 (6), 219 (7), 196 (5), 195 (3), 194 (3), 172 (4), 168 (4), 163 (3), 158 (4), 154 (9), 153 (3), 152 (3), 149 (4), 144 (4), 143 (3), 140 (6), 139 (5), 137 (3), 135 (6), 130 (3), 129 (3), 126 (7), 125 (7), 123 (5), 122 (3), 121 (7), 115 (3), 113 (4), 112 (30), 111 (14), 110 (5), 109 (7), 108 (5), 107 (4), 101 (5), 99 (10), 98 (100), 97 (26), 96 (9), 95 (12), 94 (5), 93 (4), 88 (3), 87 (25), 84 (30), 83 (21), 82 (4), 81 (10), 80 (3), 79 (3), 75 (5), 74 (48), 73 (4), 71 (7), 70 (4), 69 (31), 68 (4), 67 (10), 59 (18), 57 (15), 56 (6), 55 (49), 54 (3), 43 (25), 42 (4), 41 (16)

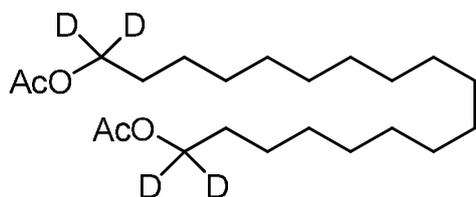
Synthese von 1,18-Octadecandiol- d_4 d_4 -(**135**)

105 mg (2.5 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid werden in 5 mL absolutem THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 400 mg (1.2 mmol) Dimethyl octadecandioat (**134**), gelöst 5 mL absolutem THF, langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird die

Reaktion durch die vorsichtige Zugabe von 450 mg (27.2 mmol) Wasser und 3.4 mL (6.8 mmol) 2M Natriumhydroxidlösung beendet. Es wird filtriert und das Filtrat dreimal mit jeweils 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 2:1).

Man erhält 128 mg (0.4 mmol, 33 %) eines farblosen Öls.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 291 (M^+ ; 0.3), 207 (3), 154 (4), 153 (3), 141 (3), 140 (9), 139 (11), 138 (6), 137 (3), 127 (6), 126 (14), 125 (18), 124 (10), 123 (7), 114 (3), 113 (10), 112 (17), 111 (22), 110 (12), 109 (10), 100 (5), 99 (26), 98 (54), 97 (77), 96 (54), 95 (34), 94 (3), 87 (10), 86 (10), 85 (44), 84 (79), 83 (100), 82 (76), 81 (47), 80 (4), 79 (3), 75 (3), 73 (11), 72 (11), 71 (37), 70 (43), 69 (58), 68 (34), 67 (34), 66 (3), 59 (11), 58 (19), 57 (69), 56 (71), 55 (96), 54 (24), 53 (5), 45 (11), 44 (14), 43 (51), 42 (26), 41 (48), 39 (4)

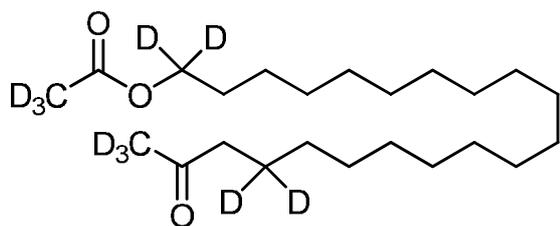
Synthese von 1,18-Diacetoxyoctadecan- d_4 d_4 -(**130**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 60 mg (0.2 mmol) 1,18-Octadecandiol- d_4 d_4 -(**135**) und einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) in 5 mL abs. Pyridin werden 306 mg (3 mmol) Acetanhydrid (MERCK) langsam zugetropft. Nach dem Zutropfen wird auf RT erwärmt und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 10 mL Diethylether verdünnt und

mit 20 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 64 mg (0.17 mmol, 85 %) eines farblosen Öls.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 374 (M^+ ; 0.1), 254 (12), 226 (3), 197 (3), 196 (4), 168 (3), 154 (5), 153 (4), 141 (3), 140 (13), 139 (13), 138 (7), 137 (4), 127 (6), 126 (19), 125 (19), 124 (11), 123 (8), 118 (4), 114 (4), 113 (15), 112 (29), 111 (27), 110 (16), 109 (15), 103 (3), 100 (9), 99 (28), 98 (57), 97 (61), 96 (47), 95 (27), 87 (4), 86 (6), 85 (26), 84 (49), 83 (61), 82 (51), 81 (32), 80 (4), 79 (3), 75 (6), 73 (8), 72 (10), 71 (35), 70 (45), 69 (52), 68 (33), 67 (34), 62 (8), 61 (42), 59 (10), 58 (12), 57 (35), 56 (27), 55 (45), 54 (14), 45 (5), 44 (8), 43 (100), 42 (13), 41 (18)

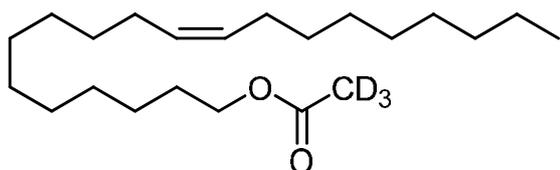
Synthese von 1,18-Diacetoxyoctadecan- d_{10} d_{10} -**(130)**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 88 mg (0.3 mmol) 1,18-Octadecandiol- d_4 d_4 -**(135)** und einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) in 5 mL absolutem Pyridin werden 216 mg (2 mmol) Acetanhydrid- d_6 (ALDRICH) langsam zutropft. Nach dem Zutropfen wird auf RT erwärmt und noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung

wird die Reaktionslösung mit 10 mL Diethylether verdünnt und mit 20 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 102 mg (0.27 mmol, 90 %) eines farblosen Öls.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 381 (M⁺; 0.3), 256 (3), 255 (8), 254 (19), 226 (6), 224 (4), 198 (3), 197 (5), 196 (6), 182 (4), 168 (5), 154 (7), 153 (4), 141 (5), 140 (16), 139 (14), 138 (7), 137 (4), 127 (8), 126 (21), 125 (20), 124 (12), 123 (8), 121 (4), 114 (5), 113 (16), 112 (30), 111 (29), 110 (17), 109 (16), 103 (4), 100 (8), 99 (38), 98 (74), 97 (77), 96 (58), 95 (35), 94 (3), 87 (4), 86 (8), 85 (32), 84 (60), 83 (76), 82 (64), 81 (41), 80 (5), 79 (3), 78 (7), 74 (3), 73 (7), 72 (11), 71 (39), 70 (54), 69 (61), 68 (41), 67 (44), 66 (5), 65 (11), 64 (43), 63 (5), 59 (10), 58 (12), 57 (42), 56 (34), 55 (56), 54 (16), 46 (100), 45 (9), 44 (7), 43 (21), 42 (12), 41 (22)

Synthese von (11Z)-1-Acetoxyeicosen- d_3 d_3 -(11Z)-**133**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 100 mg (0.3 mmol) (11Z)-Eicosen-1-ol (11Z)-**185** und einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) in 5 mL absolutem Pyridin werden 216 mg (2 mmol) Acetanhydrid- d_6 (ALDRICH) langsam zutropft. Nach dem Zutropfen

wird auf RT erwärmt und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 10 mL Diethylether verdünnt und mit 20 mL eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2M Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

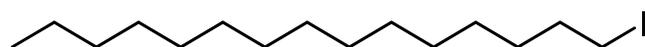
Man erhält 96 mg (0.28 mmol, 93 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.38-5.27 (m, 2H, H-11/ H-12), 4.02 (t, 2H, ³J = 6.8 Hz, H-1), 2.05-1.92 (m, 4H, H-10/ H-13), 1.65-1.53 (m, 2H, H-2), 1.42-1.18 (m, 26H, H-3 bis H-9/ H-14 bis H-19), 0.86 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz, H-20)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.14 (s, C-1'), 129.83/ 129.75 (2 x d, C-11/ C-12), 64.53 (t, C-1), 31.85 (t, C-18), 29.70/ 29.46/ 29.26/ 29.23/ 29.20 (10 x t, C-4 bis C-9/ C-14 bis C-17), 27.14 (2 x t, C-10/ C-13), 25.86 (t, C-3), 22.62 (t, C-19), 14.02 (q, C-20)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 341 (M^+ ; 0.1), 279 (4), 278 (17), 250 (3), 222 (3), 194 (3), 180 (3), 166 (5), 165 (3), 152 (8), 151 (4), 139 (3), 138 (15), 137 (11), 125 (5), 124 (25), 123 (20), 122 (3), 111 (13), 110 (38), 109 (36), 98 (4), 97 (32), 96 (89), 95 (55), 94 (4), 93 (3), 85 (3), 84 (6), 83 (47), 82 (100), 81 (68), 80 (8), 79 (9), 71 (8), 70 (12), 69 (60), 68 (45), 67 (65), 66 (6), 64 (11), 57 (17), 56 (12), 55 (57), 54 (23), 53 (3), 46 (35), 43 (24), 42 (6), 41 (35), 39 (4)

Synthese von 1-Iodpentadecan (205)



7.644 g (51 mmol) wasserfreies Natriumiodid (MERCK) und 10 g (34 mmol)

1-Brompentadecan (ALDRICH) werden in 150 mL absolutem Aceton gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Aceton im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 45 mL Petrolether 50-70/Wasser 1:1 versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 20 mL eines Petrolether 50/ 70/ Diethylether (1:1) Gemisches extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 mL einer 10 %-igen Natriumthiosulfatlösung, dreimal mit jeweils 20 mL Wasser und abschließend mit 25 mL gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt.

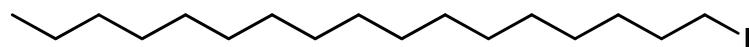
Man erhält 11.501 g (34 mmol; 100 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.19 (t, 2H, $^3J= 7.1$ Hz, H-1), 1.82 (tt, 2H, $^3J= 7.1$ Hz, H-2), 1.44-1.20 (m, 24H, H-3 bis H-14), 0.88 (t, 3H, $^3J= 6.9$ Hz, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 33.57 (t, C-2), 31.92 (t, C-13), 30.51 (t, C-3), 29.67/ 29.65/ 29.61/ 29.54/ 29.41/ 29.35/ 28.54 (9 x t, C-4 bis C-12), 22.69 (t, C-14), 7.36 (t, C-1)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 338 (M^+ ; 0.1), 211 (7), 169 (3), 155 (8), 141 (5), 127 (6), 113 (8), 99 (16), 86 (3), 85 (45), 83 (4), 72 (4), 71 (76), 70 (4), 69 (14), 67 (3), 58 (5), 57 (100), 56 (7), 55 (28), 43 (44), 42 (5), 41 (25), 39 (3)

Synthese von 1-Iodheptadecan (206)



1.950 g (13 mmol) wasserfreies Natriumiodid (MERCK) und 3 g (9 mmol)

1-Bromheptadecan (ALDRICH) werden in 80 mL absolutem Aceton gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Aceton im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 30 mL Petrolether 50/ 70/ Wasser 1:1 versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 20 mL eines Petrolether 50/ 70/ Diethylether (1:1) Gemisches extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 mL einer 10 %-igen Natriumthiosulfatlösung, dreimal mit jeweils 20 mL Wasser und abschließend mit 25 mL gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt.

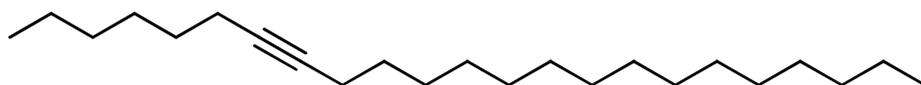
Man erhält 3.112 g (8.5 mmol; 94 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.19 (t, 2H, $^3J= 7.1$ Hz, H-1), 1.86-1.78 (m, 2H, H-2), 1.43-1.34 (m, 2H, H-16), 1.33-1.20 (m, 26H, H-3 bis H-15), 0.88 (t, 3H, $^3J= 6.9$ Hz, H-17)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 33.57 (t, C-2), 31.92 (t, C-15), 30.51 (t, C-3), 29.68/ 29.65/ 29.61/ 29.54/ 29.42/ 29.36 (10 x t, C-5 bis C-14), 28.54 (t, C-4), 22.69 (t, C-16), 14.12 (q, C-17), 7.33 (t, C-1)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 239 (M^+ -129; 3), 169 (3), 155 (6), 141 (3), 127 (5), 113 (8), 99 (14), 97 (3), 86 (3), 85 (44), 83 (5), 72 (4), 71 (79), 70 (4), 69 (14), 67 (3), 58 (5), 57 (100), 56 (7), 55 (29), 43 (62), 42 (7), 41 (35), 39 (3)

Synthese von 7-Tricosin (**207**)



Zu einer Lösung von 189 mg (1.72 mmol; 0.25 mL) 1-Octin (ALDRICH) in 10 mL absolutem THF werden 1.2 mL (1.92 mmol) *n*-BuLi (1.6M Lösung in *n*-Hexan) bei -78°C langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt und dann innerhalb von 3 h auf RT erwärmt. Anschließend werden 0.5 g (1.72 mmol) 1-Brompentadecan und 75 mg (0.5 mmol) NaI zugegeben und 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 90:1).

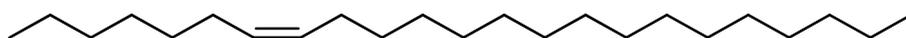
Man erhält 351 mg (1.1 mmol; 64 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.14 (t, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, H-6/ H-9), 1.51-1.42 (m, 4H, H-5/ H-10), 1.39-1.21 (m, 30H, H-2 bis H-4/ H-11 bis H-22), 0.89 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.88 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 80.22/ 80.19 (2 x s, C-7/ C-8), 31.89/ 31.39 (2 x t, C-3/ C-21), 29.67/ 29.65/ 29.63/ 29.58/ 29.34/ 29.21/ 29.17/ 29.14/ 28.89 (13 x t, C-4/ C-5/ C-10 bis C-20), 22.65/ 22.58 (2 x t, C-2/ C-22), 18.81 (2 x t, C-6/ C-9), 14.08/ 14.06 (2 x q, C-1/ C-23)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 320 (M^+ ; 0.3), 166 (5), 165 (6), 151 (3), 138 (4), 137 (5), 125 (3), 124 (7), 123 (16), 111 (8), 110 (17), 109 (47), 107 (3), 97 (24), 96 (57), 95 (79), 93 (9), 91 (5), 85 (4), 84 (4), 83 (37), 82 (66), 81 (100), 79 (24), 77 (6), 71 (11), 70 (6), 69 (45), 68 (35), 67 (97), 65 (6), 57 (33), 56 (9), 55 (63), 54 (44), 53 (10), 52 (3), 43 (82), 41 (65), 39 (8)

Synthese von (7Z)-Tricosin (7Z)-**137**



Eine Lösung aus 320 mg (1 mmol) 7-Tricosin (**207**) in 5 mL *n*-Hexan wird mit 70 mg LINDLAR-Katalysator (MERCK) und 194 mg (1.5 mmol) frisch destilliertem Chinolin (FLUKA) versetzt. Die Suspension wird 8 Stunden bei 20°C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nachgewaschen. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

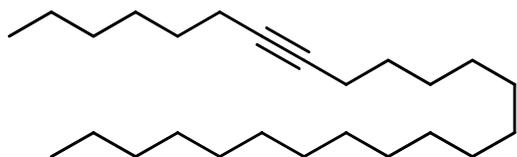
Man erhält 298 mg (0.92 mmol; 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.40-5.29 (m, 2H, H-7/ H-8), 2.01 (dd, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, 12.1 Hz, H-6/ H-9), 1.40-1.12 (m, 34H, H-2 bis H-5/ H-9 bis H-22), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-1/ H-23)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.91/ 129.90 (2 x d, C-7/ C-8), 31.93/ 31.79 (2 x t, C-3/ C-21), 29.78/ 29.76/ 29.70/ 29.66/ 29.57/ 29.54/ 29.36/ 29.32/ 29.17/ 29.00 (13 x t, C-4/ C-5/ C-10 bis C-20), 27.22 (2 x t, C-6/ C-9), 22.69/ 22.66 (2 x t, C-2/ C-22), 14.09/ 14.08 (2 x q, C-1/ C-23)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 322 (M^+ ; 0.9), 139 (4), 126 (4), 125 (12), 124 (3), 112 (6), 111 (27), 110 (4), 99 (4), 98 (9), 97 (46), 96 (10), 95 (5), 85 (16), 84 (17), 83 (54), 82 (17), 81 (12), 79 (3), 71 (37), 70 (37), 69 (77), 68 (12), 67 (25), 58 (3), 57 (86), 56 (46), 55 (100), 54 (22), 53 (6), 43 (98), 41 (65), 39 (7)

Synthese von 7-Pentacosin (**208**)



Zu einer Lösung von 378 mg (3.44 mmol; 0.5 mL) 1-Octin (ALDRICH) in 20 mL absolutem THF werden 2.2 mL (3.5 mmol) *n*-BuLi (1.6M Lösung in *n*-Hexan) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann

innerhalb von 3 h auf RT erwärmt. Anschließend werden 1.245 g (3.4 mmol) 1-Iodheptadecan (**206**) zugefügt und 72 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 90:1).

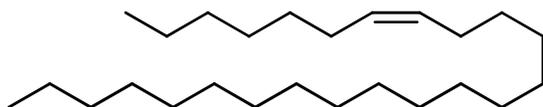
Man erhält 940 mg (2.7 mmol; 78 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.14 (t, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, H-6/ H-9), 1.51-1.42 (m, 4H, H-5/ H-10), 1.41-1.20 (m, 34H, H-2 bis H-4/ H-11 bis H-24), 0.89 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.88 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 80.24/ 80.23 (2 x s, C-7/ C-8), 31.93/ 31.39 (2 x t, C-3/ C-23), 29.69/ 29.65/ 29.63/ 29.56/ 29.36/ 29.17/ 29.14/ 28.86/ 28.54 (15 x t, C-4/ C-5/ C-10 bis C-22), 22.69/ 22.58 (2 x t, C-2/ C-24), 18.76 (2 x t, C-6/ C-9), 14.12/ 14.05 (2 x q, C-1/ C-25)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 348 (M^+ ; 1), 180 (3), 166 (8), 165 (8), 152 (3), 151 (5), 138 (7), 137 (9), 125 (5), 124 (12), 123 (24), 121 (3), 111 (13), 110 (26), 109 (59), 108 (3), 107 (4), 98 (3), 97 (32), 96 (70), 95 (85), 94 (6), 93 (9), 91 (5), 85 (6), 84 (4), 83 (39), 82 (67), 81 (96), 80 (11), 79 (20), 77 (5), 71 (13), 70 (7), 69 (47), 68 (35), 67 (100), 66 (7), 65 (5), 57 (42), 56 (11), 55 (66), 54 (42), 53 (9), 44 (3), 43 (86), 42 (11), 41 (64), 39 (6)

Synthese von (7Z)-Pentacosin (7Z)-**209**



Darstellung von Dicyclohexylboran: Eine Lösung von 1.01 mL (820 mg; 10 mmol) Cyclohexen in 14 mL *n*-Pentan wird unter Rühren auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wird über einen Zeitraum von

30 min. 5 mL (5 mmol) einer Lösung von Boran in THF (1M) zugetropft. Die milchige Lösung (0.25 M) wird noch 30 min. bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und ohne weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

Von der oben hergestellten 0.25 molaren Suspension werden 7 mL (1.75 mmol) entnommen und zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 500 mg (1.4 mmol) 7-Pentacosin (**208**) in 10 mL *n*-Hexan

zugetropft. Das Gemisch wird zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL absolutem THF und 0.7 mL (12.2 mmol) Eisessig wird das Gemisch 3 h bei 50 °C gerührt. Anschließend werden 2.8 mL einer 5M Natriumhydroxidlösung (14 mmol) zugegeben, 0.62 mL einer 30 %-igen Wasserstoffperoxydlösung langsam zugetropft und 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf 15 mL Eiswasser gegossen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit jeweils 15 mL PE 50/ 70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

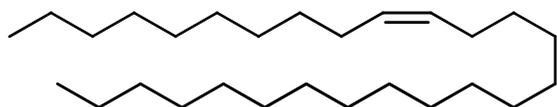
Man erhält 316 mg (0.9 mmol; 64 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.31 (m, 2H, H-7/ H-8), 2.02 (dd, 4H, ³J= 6.5 Hz, 12.1 Hz, H-6/ H-9), 1.40-1.14 (m, 38H, H-2 bis H-5/ H-9 bis H-24), 0.89 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-1/ H-25)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.91/ 129.90 (2 x d, C-7/ C-8), 31.93/ 31.79 (2 x t, C-3/ C-23), 29.78/ 29.76/ 29.70/ 29.66/ 29.57/ 29.54/ 29.36/ 29.32/ 29.17/ 29.00 (15 x t, C-4/ C-5/ C-10 bis C-22), 27.22 (2 x t, C-6/ C-9), 22.69/ 22.66 (2 x t, C-2/ C-24), 14.09/ 14.08 (2 x q, C-1/ C-25)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 350 (M⁺; 3), 167 (4), 154 (3), 153 (6), 152 (3), 140 (4), 139 (10), 138 (4), 127 (3), 126 (6), 125 (25), 124 (6), 113 (5), 112 (12), 111 (52), 110 (8), 109 (4), 99 (10), 98 (20), 97 (93), 96 (22), 95 (11), 86 (3), 85 (39), 84 (32), 83 (100), 82 (32), 81 (21), 79 (4), 72 (3), 71 (56), 70 (43), 69 (81), 68 (16), 67 (24), 58 (4), 57 (97), 56 (44), 55 (96), 54 (19), 53 (4), 44 (3), 43 (85), 42 (13), 41 (59), 39 (5)

Synthese von (10Z)-Heptacosen (10Z)-**210**



Es werden 2.417g (5 mmol) Decyltriphenylphosphoniumbromid in 80 mL absolutem THF gelöst und auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden 5.1 mL einer kommerziell (ALDRICH) erhältlichen, 1 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in absolutem THF zugegeben (entsprechend 5.1 mmol NaN(SiMe₃)₂) und 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden 1.272 g (5 mmol) Heptadecanal (**52**) zugefügt und das Kältebad entfernt. Nach 30 minütigem Rühren bei RT wird der Reaktionsansatz mit *n*-Hexan verdünnt und mit Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in *n*-Pentan aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine kleine Säule filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

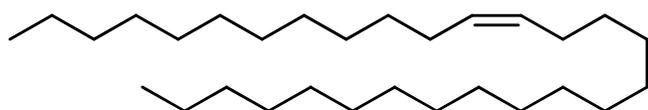
Man erhält 1.537 g (4.1 mmol; 82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.41-5.30 (m, 2H, H-10/ H-11), 2.03 (dd, 4H, ³J= 6.5 Hz, 12.1 Hz, H-9/ H-12), 1.39-1.20 (m, 42H, H-2 bis H-8/ H-13 bis H-26), 0.89 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-1/ H-27)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.86 (2 x d, C-10/ C-11), 31.94 (2 x t, C-3/ C-25), 29.79/ 29.72/ 29.68/ 29.64/ 29.59/ 29.38/ 29.37/ 29.36 (17 x t, C-4 bis C-8/ C-13 bis C-24), 27.22 (2 x t, C-9/ C-12), 22.69 (2 x t, C-2/ C-26), 14.06 (2 x q, C-1/ C-27)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 378 (M^+ ; 10), 350 (M-28; 1), 195 (3), 181 (4), 168 (3), 167 (5), 154 (4), 153(9), 152 (3), 141 (3), 140 (5), 139 (14), 138 (5), 127 (3), 126 (7), 125 (26), 124 (7), 123 (3), 113 (5), 112 (10), 111 (47), 110 (9), 109 (4), 99 (12), 98 (19), 97 (100), 96 (24), 95 (11), 85 (27), 84 (20), 83 (69), 82 (24), 81 (14), 79 (3), 71 (36), 70 (27), 69 (54), 68 (12), 67 (18), 58 (3), 57 (77), 56 (30), 55 (67), 54 (14), 43 (46), 42 (5), 41 (24)

Synthese von (12Z)-Nonacosen (12Z)-**211**



Es werden 767 mg (1.5 mmol) Dodecyltriphenylphosphoniumbromid in 30 mL absolutem THF gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 1.5 mL einer kommerziell (ALDRICH) erhältlichen, 1 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in absolutem THF zugegeben (entsprechend 1.5 mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) und 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden 381 mg (1.5 mmol) Heptadecanal (**52**) zugefügt und das Kältebad entfernt. Nach 30 minütigem Rühren bei RT wird der Reaktionsansatz mit *n*-Hexan verdünnt und mit Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in *n*-Pentan aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine kleine Säule filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

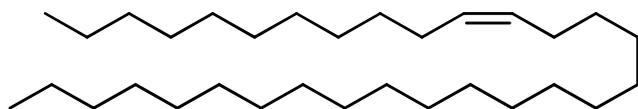
Man erhält 362 mg (0.9 mmol; 60 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.40-5.30 (m, 2H, H-12/ H-13), 2.02 (dd, 4H, $J = 6.5/ 12.1$ Hz, H-11/ H-14), 1.39-1.19 (m, 46H, H-2 bis H-10/ H-15 bis H-28), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-1/ H-29)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.91 (2 x d, C-12/ C-13), 31.94 (2 x t, C-3/ C-27), 29.79/ 29.71/ 29.67/ 29.58/ 29.37/ 29.33 (21 x t, C-2/ C-4 bis C-10/ C-15 bis C-26/ C-28), 27.22 (2 x t, C-11/ C-14)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 406 (M^+ ; 9), 378 (M-28; 1), 209 (3), 195 (4), 181 (5), 168 (3), 167 (6), 154 (4), 153 (9), 152 (4), 141 (3), 140 (5), 139 (15), 138 (6), 127 (4), 126 (6), 125 (26), 124 (7), 123 (3), 113 (6), 112 (10), 111 (48), 110 (9), 109 (4), 99 (12), 98 (18), 97 (100), 96 (25), 95 (11), 85 (27), 84 (19), 83 (66), 82 (22), 81 (13), 71 (38), 70 (25), 69 (52), 68 (11), 67 (16), 58 (3), 57 (76), 56 (27), 55 (64), 54 (12), 43 (46), 42 (5), 41 (21)

Synthese von (11Z)-Hentriaconten (11Z)-**212**



Es wird 1 g (2 mmol) Undecyltriphenylphosphoniumbromid in 50 mL absolutem THF gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 2 mL einer kommerziell (ALDRICH) erhältlichen, 1 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in absolutem THF zugegeben (entsprechend 2 mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) und 10 Minuten bei dieser

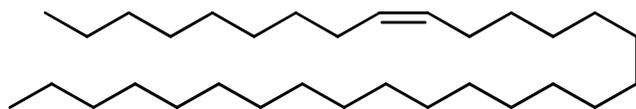
Temperatur gerührt. Dann werden 593 mg (2 mmol) Eicosanal zugefügt und das Kältebad entfernt. Nach 30 minütigem Rühren bei RT wird der Reaktionsansatz mit *n*-Hexan verdünnt und mit Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird in *n*-Pentan aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine kleine Säule filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

Man erhält 649 mg (1.5 mmol; 75 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.31 (m, 2H, H-11/ H-12), 2.08-1.94 (m, 4H, H-10/ H-13), 1.46-1.14 (m, 50H, H-2 bis H-9/ H-14 bis H-30), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-1/ H-31)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.90 (2 x d, C-11/ C12), 31.95 (2 x t, C-3/ C-29), 29.80/ 29.73/ 29.69/ 29.59/ 29.39/ 29.23 (21 x t, C-4 bis C-9/ C-14 bis C-28), 27.23 (2 x t, C-10/ C-13), 22.71 (2 x t, C-2/ C-30), 14.12 (2 x q, C-1/ C-31)

Synthese von (9Z)-Hentriaconten (9Z)-**212**



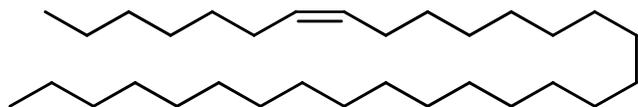
Es werden 1.303 g (2 mmol) Docosyltriphenylphosphoniumbromid in 80 mL absolutem THF gelöst und auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden 2.1 mL einer kommerziell (ALDRICH) erhältlichen, 1 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in absolutem THF zugegeben (entsprechend 2.1 mmol NaN(SiMe₃)₂) und 10 min. bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden 427 mg (3 mmol) Nonanal (**49**) zugefügt und das Kältebad entfernt. Nach 30 minütigem Rühren bei RT wird der Reaktionsansatz mit *n*-Hexan verdünnt und mit Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird in *n*-Pentan aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine kleine Säule filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

Man erhält 738 mg (1.7 mmol; 85 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.31 (m, 2H, H-9/ H-10), 2.01 (dd, 4H, ³J= 6.4 Hz, 12.1 Hz, H-8/ H-11), 1.46-1.14 (m, 50H, H-2 bis H-7/ H-12 bis H-30), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-1/ H-31)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.90 (2 x d, C-9/ C-10), 31.95 (2 x t, C-3/ C-29), 29.80/ 29.73/ 29.68/ 29.59/ 29.55/ 29.39/ 29.35 (21 x t, C-4 bis C-7/ C-12 bis C-28), 27.23 (2 x t, C-8/ C-11), 14.12 (2 x q, C-1/ C-31)

Synthese von (7Z)-Hentriaconten (7Z)-212



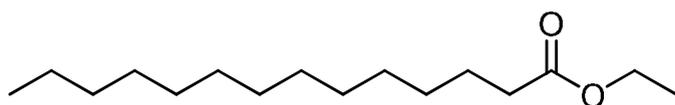
Es werden 265 mg (0.6 mmol) Heptyltriphenylphosphoniumbromid (LANCASTER) in 10 mL absolutem THF gelöst und auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden 0.6 mL einer kommerziell (ALDRICH) erhältlichen, 1 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilylamid) in absolutem THF zugegeben (entsprechend 0.6 mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) und 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden 199 mg (0.6 mmol) Tetracosanal zugefügt und das Kältebad entfernt. Nach 30 minütigem Rühren bei RT wird der Reaktionsansatz mit *n*-Hexan verdünnt und mit Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in *n*-Pentan aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine kleine Säule filtriert und mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70).

Man erhält 174 mg (0.4 mmol; 67 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.37-5.32 (m, 2H, H-7/ H-8), 2.01 (dd, 4H, $^3J = 6.2$ Hz, 12.1 Hz, H-6/ H-9), 1.38-1.20 (m, 50H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-30), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-1/ H-31)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.92 (2 x d, C-7/ C-8), 31.93/ 31.62 (2 x t, C-3/ C-29), 29.69/ 29.66/ 29.55/ 29.42/ 29.55/ 29.36/ 29.31/ 27.22/ 26.72/ 26.68 (23 x t, C-4 bis C-6/ C-9 bis C-28), 22.69/ 22.55 (2 x t, C-2/ C-30), 14.10/ 14.02 (2 x q, C-1/ C-31)

Synthese von Ethyl tetradecanoat (70)



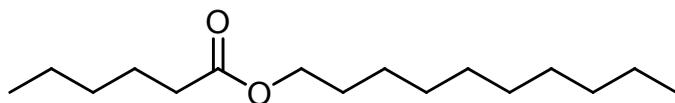
Eine Lösung von 500 mg (11 mmol) absolutem Ethanol und 950 mg (12 mmol) Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend

werden 2.952 mg (12 mmol) Tetradecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 2.484 g (9.7 mmol, 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.10 (q, 2H, $^3J = 7.1$ Hz, H-1), 2.26 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.60 (tt, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, H-3'), 1.34-1.17 (m, 23H, H-2/ H-4' bis H-13'), 0.86 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-14')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 256 (M^+ ; 8), 213 (13), 211 (10), 199 (5), 171 (5), 157 (20), 143 (6), 129 (4), 115 (9), 102 (5), 101 (54), 97 (6), 89 (14), 88 (100), 85 (4), 83 (9), 73 (21), 71 (8), 70 (21), 69 (12), 61 (10), 60 (8), 57 (13), 56 (4), 55 (19), 45 (4), 43 (21), 42 (4), 41 (15)

Synthese von Decyl hexanoat (**87**)

Eine Lösung von 500 mg (0.6 mL; 3.2 mmol) 1-Decanol und 0.3 mL Pyridin in 10 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 511 mg

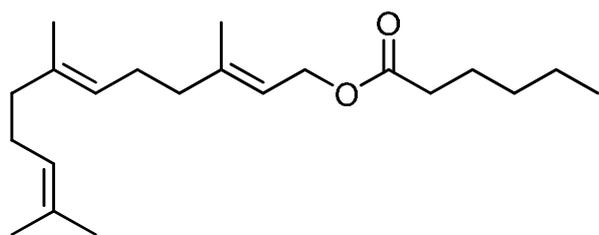
(0.54 mL; 3.8 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 769 mg (3 mmol, 94 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.01 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz, H-1), 2.24 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, H-2'), 1.64-1.52 (m, 4H, H-3' / H-2), 1.36-1.14 (m, 18H, H-4' / H-5' und H-3 bis H-9), 0.85/ 0.84 (2 x t, 6H, ³J = 6.7/ 6.8 Hz, H-6' / H-10)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.03 (s, C-1'), 64.40 (t, C-1), 34.38 (t, C-2'), 31.88/ 31.32/ 29.51/ 29.29/ 29.24 (7 x t, C-3' / C-4' / C-4 bis C-8), 28.64 (t, C-2), 25.93 (t, C-3), 22.67/ 22.32 (2 x t, C-5' / C-9), 14.10 (q, C-10), 13.90 (q, C-6')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 256 (M⁺; 0.1), 185 (2), 140 (23), 118 (7), 117 (100), 116 (10), 112 (17), 111 (19), 99 (31), 98 (11), 97 (23), 96 (6), 87 (8), 85 (12), 84 (23), 83 (32), 82 (17), 73 (8), 71 (33), 70 (34), 69 (26), 68 (7), 67 (4), 61 (8), 60 (4), 57 (21), 56 (21), 55 (28), 43 (45), 42 (9), 41 (23)

Synthese von (*E,E*)-Farnesyl hexanoat (**91**)

Eine Lösung von 300 mg (1.3 mmol) (*E,E*)-Farnesol (**213**) und 127 mg (0.13 mL; 1.6 mmol) Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 215 mg (0.22 mL; 1.6 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere

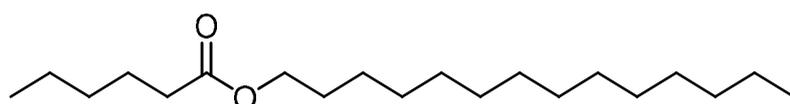
5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 385 mg (1.2 mmol; 92 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.34 (t, 1H, ³J = 7.1 Hz, H-2), 5.14-5.05 (m, 2H, H-6/ H-10), 4.58 (d, 2H, ³J = 7.1 Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz, H-2'), 2.16-1.94 (m, 8H, H-4/ H-5/ H-8/ H-9), 1.72-1.56 (m, 14H, 2 x CH₃ an C11, CH₃ an C-3, CH₃ an C-7, H-3'), 1.36-1.24 (m, 4H, H-4' / H-5'), 0.89 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.89 (s, C-1'), 142.07 (s, C-3), 135.43 (s, C-7), 131.28 (s, C-11), 124.32 (d, C-6), 123.65 (d, C-10), 118.48 (d, C-2), 61.16 (t, C-1), 39.69/ 39.52 (2 x t, C-8/ C-4), 34.35 (t, C-2'), 31.32 (t, C-3'), 26.72/ 26.21 (2 x t, C-5/ C-9), 25.65 (q, CH_3 an C-11), 24.69 (t, C-4'), 22.30 (t, C-5'), 17.65 (q, CH_3 an C-11), 16.44/ 15.99 (2 x q, CH_3 an C-3/ CH_3 an C-7), 13.88 (q, C-6')

Synthese von Tetradecyl hexanoat (196)



Eine Lösung von 500 mg (2.3 mmol) 1-Tetra-decanol und 0.3 mL Pyridin in 15 mL absolutem Dichlormethan werden auf

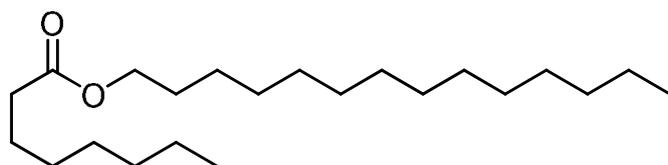
0 °C gekühlt. Anschließend werden 377 mg (2.8 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 687 mg (2.2 mmol; 96 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.66-1.57 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.38-1.20 (m, 26H, H-4'/ H-5'/ H-3 bis H-13), 0.89 (t, 3H, $^3J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.01 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.37 (t, C-2'), 31.91/ 31.32 (2 x t, C-4'/ C-12), 29.68/ 29.66/ 29.64/ 29.56/ 29.52/ 29.35/ 29.24/ 28.64/ 25.92/ 24.71 (11 x t, C-3'/ C-2 bis C-11), 22.68/ 22.32 (2 x t, C-5'/ C-13), 14.10/ 13.89 (2 x q, C-6'/ C-14)

Synthese von Tetradecyl octanoat (197)



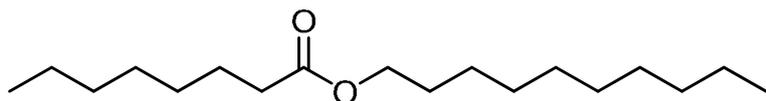
Eine Lösung von 1 g (4.6 mmol) 1-Tetradecanol und 435 mg (0.45 mL) Pyridin in 20 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 895 mg (0.9 mL; 5.5 mmol) Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 min. Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.5 g (4.4 mmol; 96 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.03 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.65-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.37-1.16 (m, 30H, H-4' bis H-7'/ H-3 bis H-13), 0.86 (t, 6H, ³J= 6.3 Hz, H-8'/ H-14)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.88 (s, C-1'), 64.32 (t, C-1), 34.35 (t, C-2'), 31.90/ 31.65 (2 x t, C-6'/ C-12), 29.66/ 29.64/ 29.62/ 29.55/ 29.50/ 29.33/ 29.23/ 29.09/ 28.91/ 28.64/ 25.91/ 25.00 (13 x t, C-3' bis C-5'/ C-2 bis C-11), 22.66/ 22.56 (2 x t, C-7'/ C-13), 14.05/ 13.99 (2 x q, C-8'/ C-14)

Synthese von Decyl octanoat (**82**)



Eine Lösung von 1 g (6.3 mmol) 1-Decanol und 0.6 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend

werden 1.232 g (1.08 mL; 7.6 mmol) Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

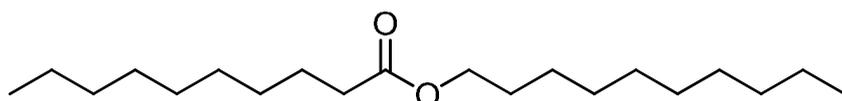
Man erhält 1.647 g (5.8 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.66-1.58 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.36-1.23 (m, 22H, H-4' bis H-7'/ H-3 bis H-9), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-8'/ H-10)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.04 (s, C-1'), 64.40 (t, C-1), 34.42 (t, C-2'), 31.88/ 31.67 (2 x t, C-6'/ C-8), 29.52/ 29.29/ 29.24/ 29.11/ 28.92/ 28.65 (7 x t, C-4'/ C-5'/ C-2/ C-4 bis C-7), 25.94/ 25.03 (2 x t, C-3'/ C-3), 14.1 (2 x q, C-8'/ C-10)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 284 (M⁺; 3), 174 (11), 173 (100), 172 (15), 157 (4), 156 (4), 155 (33), 143 (4), 129 (19), 116 (3), 115 (6), 113 (8), 112 (79), 111 (5), 110 (3), 103 (5), 101 (4), 98 (6), 97 (12), 95 (6), 89 (5), 87 (7), 85 (14), 84 (48), 83 (55), 82 (21), 81 (8), 73 (19), 72 (3), 71 (49), 70 (45), 69 (38), 68 (12), 67 (8), 61 (28), 60 (13), 58 (3), 57 (60), 56 (35), 55 (58), 54 (6), 53 (4), 44 (4), 43 (90), 42 (26), 41 (74), 40 (4), 39 (11)

Synthese von Decyl decanoat (**89**)



Eine Lösung von 1 g (6.3 mmol) 1-Decanol und 1 mL Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.444 g (7.6 mmol) Decansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 50/ 70:Ethylacetat 50:1).

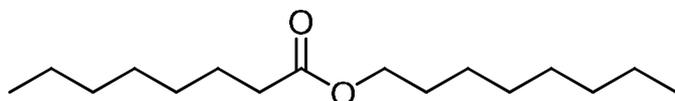
Man erhält 1.903 g (6.1 mmol, 97 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.03 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 2.26 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.64-1.54 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.35-1.16 (m, 26H, H-3 bis H-9 und H-4' bis H-9'), 0.85 (t, 6H, $^3J = 6.6$ Hz, H-10/ H-10')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.82 (s, C-1'), 64.27 (t, C-1), 34.32 (t, C-2'), 31.85 (2 x t, C-8'/ C-8), 25.90/ 24.97 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.61 (2 x t, C-9/ C-9'), 29.48/ 29.38/ 29.21/ 28.62 (8 x t, C-4' bis C-7' und C-4 bis C-7)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 312 (M^+ ; 2), 185 (5), 174 (11), 173 (100), 172 (15), 156 (3), 155 (25), 143 (3), 141 (4), 140 (37), 129 (13), 116 (4), 115 (5), 113 (3), 112 (26), 111 (31), 110 (6), 103(5), 101 (4), 99 (3), 98 (21), 97 (38), 96 (10), 95 (6), 89 (4), 87 (5), 85 (21), 84 (23), 83 (33), 82 (18), 81 (7), 73 (14), 71 (37), 70 (38), 69 (41), 68 (12), 67 (9), 61 (19), 60 (8), 58 (3), 57 (54), 56 (29), 55 (47), 54 (5), 43 (51), 42 (10), 41 (29), 39 (3)

Synthese von Octyl octanoat (**81**)



Eine Lösung von 1 g (7.7 mmol) 1-Octanol und 1 mL Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.496 g (9.2 mmol)

Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

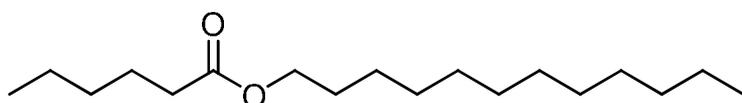
Man erhält 1.895 g (7.4 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-8/ H-8'), 1.18-1.38 (m, 18H, H-3 bis H-7/ H-4' bis H-7'), 1.61 (m, 4H, H-2/ H-3'), 2.28 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.37 (s, C-1'), 64.77 (t, C-1), 34.81/ 32.16/ 32.05/ 29.59/ 29.56/ 29.50/ 29.31/ 29.06/ 26.33/ 25.43/ 23.01/ 22.97 (12 x t, C-2 bis C-7/ C-2' bis C-7'), 14.44/ 14.42 (2 x q, C-8/ C-8')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 256 (M^+ ; 2), 157 (3), 146 (6), 145 (72), 144 (7), 128 (3), 127 (38), 116 (3), 115 (3), 113 (4), 112 (46), 111 (3), 109 (3), 103 (4), 101 (11), 98 (3), 97 (8), 89 (8), 87 (7), 85 (6), 84 (42), 83 (49), 82 (19), 81 (4), 79 (3), 73 (15), 71 (28), 70 (48), 69 (31), 68 (10), 67 (9), 61 (26), 60 (13), 58 (5), 57 (99), 56 (43), 55 (68), 54 (5), 53 (7), 44 (4), 43 (95), 42 (34), 41 (100), 39 (17)

Synthese von Dodecyl hexanoat (**114**)



Eine Lösung von 1 g (5.4 mmol) 1-Dodecanol und 1 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 875 mg (6.5 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei

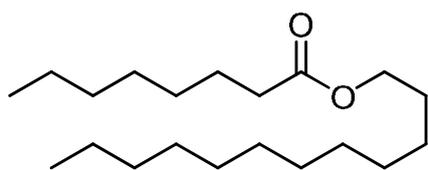
dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.450 g (5.1 mmol; 94 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J= 7.6 Hz, H-2'), 1.64-1.54 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.36-1.21 (m, 22H, H-4'/ H-5'/ H-3 bis H-11), 0.85 (t, 6H, ³J = 6.6 Hz, H-12/ H-6')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.96 (s, C-1'), 64.37 (t, C-1), 34.36 (t, C-2'), 31.90/ 31.32/ 30.36 (3t, C-3'/ C-4'/ C-10), 29.63/ 29.61/ 29.55/ 29.51/ 29.32/ 29.23 (6 x t, C-4 bis C-9), 28.65 (t, C-2), 25.92 (t, C-3), 22.64/ 22.30 (2 x t, C-5'/ C-11'), 14.07/ 13.88 (2 x q, C-6'/ C-12)

Synthese von Dodecyl octanoat (**115**)

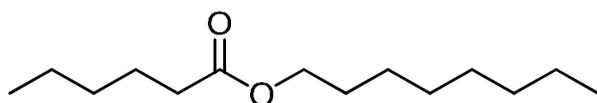


Eine Lösung von 1 g (5.4 mmol) 1-Dodecanol und 1 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.057 g (6.5 mmol) Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.590 g (5.1 mmol, 94 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.65-1.56 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.40-1.19 (m, 26H, H-3 bis H11/ H-4' bis H-7'), 0.87 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-12/ H-8')

Synthese von Octyl hexanoat (**85**)



Eine Lösung von 1 g (7.7 mmol) 1-Octanol und 1 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 808 mg (9.2 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

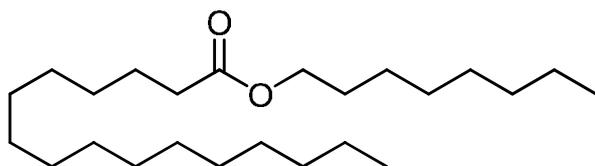
Man erhält 1.642 g (7.2 mmol, 93 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, ³J = 6.8 Hz, H-8/ H-6'), 1.30 (m, 14H, H-3 bis H-7/ H-4' bis H-5'), 1.61 (m, 4H, H-2/ H-3'), 2.28 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz, H-2'), 4.05 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz, H-1)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.28/ 14.45 (C-8/ C-6'), 22.70/ 23.01/ 25.11/ 26.33/ 29.05/ 29.56/ 29.59/ 31.72/ 32.16/ 34.77 (C-2 bis C-7/ C-2' bis C-5'), 64.78 (C-1), 174.38 (C-1')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 228 (M⁺; 0.1), 157 (3), 118 (7), 117 (100), 116 (10), 113 (4), 112 (41), 100 (5), 99 (68), 97 (8), 89 (5), 87 (12), 84 (44), 83 (48), 82 (16), 73 (12), 71 (49), 70 (52), 69 (31), 68 (9), 67 (4), 61 (19), 60 (11), 57 (37), 56 (42), 55 (43), 54 (4), 43 (73), 42 (23), 41 (49), 39 (10)

Synthese von Octyl hexadecanoat (155)



Eine Lösung von 500 mg (3.8 mmol) 1-Octanol und 1 mL Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.264 g (4.6 mmol) Hexadecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren

bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

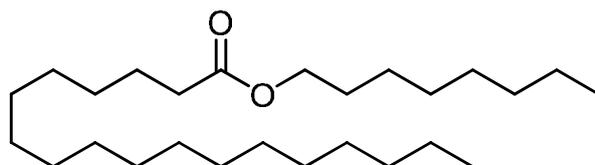
Man erhält 1.213 g (3.3 mmol, 87 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, ³J = 6.7 Hz, H-8/ H-16'), 1.27 (m, 34H, H-3 bis H-7/ H-4' bis H-15'), 1.61 (m, 4H, H-2/ H-3'), 2.28 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz, H-2'), 4.05 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz, H-1)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.98 (s, C-1'), 64.38 (t, C-1), 34.43 (t, C-2'), 31.92/ 31.78 (2 x t, C-14'/ C-6), 29.68/ 29.65/ 29.60/ 29.47/ 29.35/ 29.27/ 29.21/ 29.17/ 28.67 (13 x t, C-4' bis C-13'/ C-2/ C-4/ C-5), 25.95/ 25.05 (2 x t, C-3'/ C-3), 22.68/ 22.63 (2 x t, C-15'/ C-7), 14.09/ 14.06 (2 x q, C-16'/ C-8)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 368 (M⁺; 11), 258 (10), 257 (56), 256 (14), 239 (12), 213 (4), 157 (4), 129 (5), 129 (5), 113 (4), 112 (31), 111 (5), 98 (5), 97 (11), 85 (7), 84 (21), 83 (30), 82 (10), 81 (4), 73 (9), 71 (26), 70 (24), 69 (29), 68 (7), 67 (7), 61 (13), 60 (8), 57 (70), 56 (34), 55 (62), 54 (7), 53 (5), 43 (100), 42 (26), 41 (73)

Synthese von Octyl octadecanoat (214)



Eine Lösung von 500 mg (3.8 mmol) 1-Octanol und 1 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.393 g (4.6 mmol) Octadecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT er-

wärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesät-

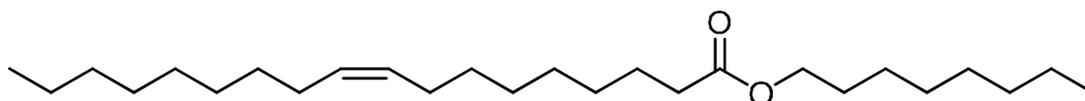
tiger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.426 g (3.6 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, ³J = 6.8 Hz, H-8/ H-18'), 1.21-1.33 (m, 38H, H-3 bis H-7/ H-4' bis H-17'), 1.57-1.62 (m, 4H, H-2/ H-3'), 2.28 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, H-2'), 4.06 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz, H-1)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 396 (M⁺; 19), 286 (18), 285 (93), 284 (26), 267 (16), 241 (11), 185 (9), 173 (6), 157 (6), 129 (13), 116 (4), 115 (5), 113 (10), 112 (71), 111 (19), 101 (4), 99 (4), 98 (8), 97 (19), 95 (6), 87 (6), 85 (15), 84 (33), 83 (45), 82 (16), 81 (7), 73 (17), 71 (46), 70 (34), 69 (37), 68 (9), 67 (9), 61 (23), 60 (11), 58 (4), 57 (81), 56 (34), 55 (58), 54 (7), 53 (4), 44 (4), 43 (100), 42 (24), 41 (62), 39 (8)

Synthese von Octyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-215



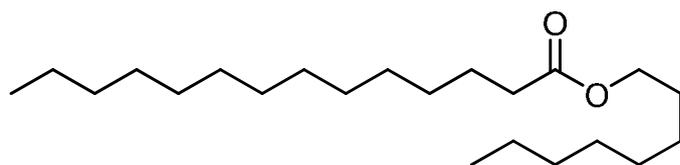
Eine Lösung von 78 mg (0.6 mmol) 1-Octanol und 0.6 mL Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 200 mg (0.7 mmol) (9Z)-Octadecenylchlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 197 mg (0.5 mmol, 83 %) eines leicht gelblichen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.42-5.28 (m, 2H, H-9'/ H-10'), 4.05 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, H-2'), 2.08-1.92 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 1.67-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.42-1.19 (m, 30H, H-4' bis H-7'/ H-12' bis H-17' und H-3 bis H-7), 0.88 (t, 6H, ³J = 6.7 Hz, H-18'/ H-8)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.93 (s, C-1'), 129.98/ 129.74 (2 x d, C-9'/ C-10'), 64.38 (t, C-1), 34.40 (t, C-2'), 31.90/ 31.78 (2 x t, C-6/ C-16'), 29.77/ 29.64/ 29.60/ 29.52/ 29.47/ 29.43/ 29.31/ 29.27/ 29.21 (10 x t, C-4/ C-5/ C-4' bis C-7'/ C-12' bis C-15'), 28.67 (t, C-2), 27.22/ 27.16 (2 x t, C-8'/ C-11'), 25.94/ 25.02 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.67/ 22.62 (2 x t, C-7/ C-17'), 14.07/ 14.05 (2 x q, C-8/ C-18')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 394 (M⁺; 1.9), 283 (5), 265 (16), 264 (32), 263 (4), 222 (9), 221 (4), 220 (5), 180 (9), 179 (4), 166 (6), 165 (6), 153 (4), 152 (7), 151 (7), 139 (6), 138 (7), 137 (9), 135 (5), 134 (4), 133 (4), 127 (8), 126 (4), 125 (11), 124 (8), 123 (12), 121 (5), 115 (4), 114 (6), 113 (5), 112 (14), 111 (25), 110 (16), 109 (13), 108 (4), 107 (4), 101 (5), 99 (5), 98 (30), 97 (45), 96 (27), 95 (23), 94 (5), 93 (6), 87 (4), 85 (11), 84 (36), 83 (61), 82 (23), 81 (32), 80 (6), 79 (11), 73 (8), 71 (58), 70 (33), 69 (78), 68 (21), 67 (37), 61 (4), 58 (4), 57 (87), 56 (37), 55 (100), 54 (23), 53 (7), 43 (90), 42 (21), 41 (73), 39 (8)

Synthese von Octyl tetradecanoat (**216**)

Eine Lösung von 1 g (7.7 mmol) 1-Octanol und 1.5 mL Pyridin in 50 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 2.270 g (9.2 mmol) Tetradecansäurechlorid zugetropft. Nach

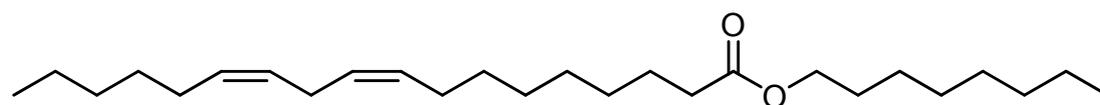
15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 2.552 g (7.5 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, ³J = 6.8 Hz, H-8/ H-14'), 1.22-1.36 (m, 30H, H-3 bis H-7/ H-4' bis H-13'), 1.55-1.66 (m, 4H, H-2/ H-3'), 2.28 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, H-2'), 4.05 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz, H-1)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.97 (s, C-1), 64.38 (t, C-1), 34.42 (t, C-2'), 31.92/ 31.78 (2 x t, C-12'/ C-6), 29.67/ 29.64/ 29.60/ 29.47/ 29.34/ 29.27/ 29.21/ 29.17/ 28.67 (11 x t, C-4' bis C-11'/ C-2/ C-4/ C-5), 25.94/ 25.04 (2 x t, C-3'/ C-3), 22.67/ 22.62 (2 x t, C-13'/ C-7), 14.08/ 14.05 (2 x q, C-14'/ C-8)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 340 (M⁺; 5), 230 (11), 229 (73), 228 (16), 211 (18), 185 (12), 173 (4), 157 (6), 143 (4), 129 (16), 116 (4), 115 (6), 113 (11), 112 (92), 111 (9), 109 (4), 101 (4), 99 (4), 98 (10), 97 (20), 95 (7), 87 (8), 85 (18), 84 (54), 83 (65), 82 (25), 81 (8), 73 (32), 72 (5), 71 (70), 70 (56), 69 (51), 68 (15), 67 (10), 61 (51), 60 (18), 58 (5), 57 (100), 56 (46), 55 (67), 54 (7), 44 (4), 43 (99), 42 (22), 41 (61), 39 (6)

Synthese von Octyl (9Z,12Z)-octadecadienoat (**217**)

Eine Lösung von 100 mg (0.8 mmol) 1-Octanol und 0.5 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 299 mg (1 mmol) (9Z,12Z)-Octadecadiensäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 275 mg (0.7 mmol, 88 %) eines leicht gelblichen Öls.

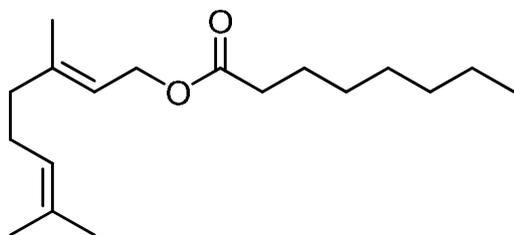
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (m, 6H, H-8/H-18'), 1.22-1.40 (m, 24H, H-3 bis H-7/H-4' bis H-7'/H-15' bis H-17'), 1.57-1.66 (m, 4H, H-2/H-3'), 2.05 (dt, 4H, ³J = 6.8 Hz, H-8'/H-14'),

2.28 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.77 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz, H-11'), 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 5.29-5.42 (m, 4H, H-9'/H-10'/H-12'/H-13')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.93 (s, C-1'), 130.20/ 130.04 (2 x d, C-9'/ C-13'), 128.05/ 127.92 (2 x d, C-10'/ C-12'), 64.39 (t, C-1), 34.40 (t, C-2'), 31.77/ 31.52 (2 x t, C-6/ C-16'), 29.59/ 29.34/ 29.20/ 29.17/ 29.13/ 29.11 (7 x t, C-4/ C-5/ C-4' bis C-7'/ C-15'), 28.67 (t, C-2), 27.19 (2 x t, C-8'/ C-14'), 25.94 (t, C-3), 25.63 (t, C-11'), 25.01 (t, C-3'), 22.62/ 22.56 (2 x t, C-7/ C-17'), 14.05 (2 x q, C-8/ C-18')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 392 (M^+ ; 5), 280 (4), 279 (9), 263 (11), 262 (18), 220 (6), 179 (4), 178 (10), 177 (4), 167 (4), 165 (5), 164 (11), 163 (6), 153 (4), 152 (6), 151 (9), 150 (14), 149 (10), 139 (4), 138 (9), 137 (13), 136 (12), 135 (13), 133 (4), 125 (5), 124 (15), 123 (22), 122 (9), 121 (12), 111 (10), 110 (29), 109 (36), 108 (11), 107 (10), 98 (6), 97 (19), 96 (45), 95 (67), 94 (16), 93 (16), 91 (10), 85 (5), 84 (8), 83 (28), 82 (53), 81 (87), 80 (26), 79 (38), 78 (4), 77 (9), 73 (4), 71 (45), 70 (14), 69 (55), 68 (41), 67 (100), 66 (7), 65 (5), 57 (68), 56 (20), 55 (85), 54 (34), 53 (9), 43 (74), 42 (16), 41 (67), 39 (8)

Synthese von Geranyl octanoat (**86**)



Eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) Geraniol (**36**) (ALDRICH) und 0.6 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 618 mg (3.8 mmol) Octansäurechlorid zuge-
tropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt.
Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydro-

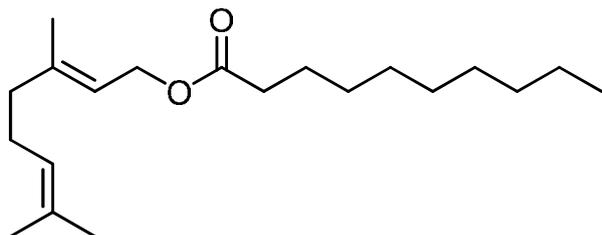
gencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 839 mg (3 mmol, 94 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.33 (dt, 1H, $J = 7.1$ Hz, H-6), 5.08 (dt, 1H, $J = 7.2$ Hz, H-2), 4.58 (d, 2H, $^3J = 7.1$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.99-2.14 (m, 4H, H-4/ H-5), 1.55-1.71 (m, 11H, H-3'/ H-8/ H-9/ H-10), 1.22-1.35 (m, 8H, H-4' bis H-7'), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-8')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.64 (s, C-1'), 141.81 (s, C-3), 131.56 (s, C-7), 123.69 (d, C-6), 118.48 (d, C-2), 60.99 (t, C-1), 39.43 (t, C-4), 34.25 (t, C-2'), 31.57 (t, C-6'), 29.01/ 28.83 (2 x t, C-4'/ C-5'), 26.22 (t, C-5), 25.50 (q, CH_3 an C-7), 24.92 (t, C-3'), 22.48 (t, C-7'), 17.51 (q, C-8), 16.29 (q, CH_3 an C-3), 13.90 (q, C-8')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 280 (M^+ ; 0.1), 136 (15), 127 (19), 123 (4), 123 (4), 121 (32), 109 (4), 107 (10), 95 (4), 94 (12), 93 (62), 92 (16), 91 (7), 81 (12), 80 (29), 79 (8), 77 (5), 70 (6), 69 (100), 68 (59), 67 (27), 57 (36), 55 (16), 53 (12), 43 (20), 42 (8), 41 (69), 40 (5), 39 (11)

Synthese von Geranyl decanoat (**90**)

Eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) Geraniol (**36**) (ALDRICH) und 0.6 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 725 mg (3.8 mmol) Decansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 5 h gerührt. Zur Aufarbeitung

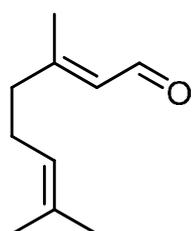
wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 925 mg (3 mmol, 94 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.32 (tq, 1H, ³J= 7.1 Hz, ⁴J= 1.2 Hz, H-2), 5.10-5.02 (m, 1H, H-6), 4.57 (d, 2H, ³J= 7.1 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J= 7.6 Hz, H-2'), 2.14-1.98 (m, 4H, H-4/ H-5), 1.67 (d, 6H, J= 8.8 Hz, -CH₃ an C-3/ -CH₃ an C-7), 1.64-1.55 (m, 5H, -CH₃ an C-7 und H-3'), 1.34-1.17 (m, 12H, H-4' bis H-9'), 0.86 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-10')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.80 (s, C-1'), 141.96 (s, C-3), 131.69 (s, C-7), 123.71 (d, C-6), 118.42 (d, C-2), 61.08 (t, C-1), 39.48 (t, C-4), 34.32 (t, C-2'), 31.82 (t, C-8'), 29.38/ 29.22/ 29.10 (4t, C-4' bis C-7'), 26.26 (t, C-5), 25.60 (q, -CH₃ an C-7), 24.97 (t, C-3'), 22.61 (t, C-9'), 17.59 (q, -CH₃ an C-7), 16.38 (q, -CH₃ an C-3), 14.10 (q, C-10')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 308 (M⁺; 0.2), 155 (11), 137 (4), 136 (17), 123 (5), 122 (4), 121 (44), 108 (5), 107 (13), 95 (8), 94 (13), 93 (59), 92 (17), 85 (8), 81 (17), 80 (37), 79 (5), 71 (16), 70 (7), 69 (100), 68 (58), 67 (19), 57 (11), 55 (9), 53 (5), 43 (16), 41 (30)

Synthese von (*E*)-3,7-Dimethyl-2-6-octadienal (Geranial) (**37**)

Eine Lösung von 10 g (65 mmol) Geraniol (**36**) (ALDRICH), 20.936 g (65 mmol) 1,1-Diacetoxiodbenzol (BAIB) und 1.016 g (6.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) in 100 mL Dichlormethan wird 2.5 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 50 mL Dichlormethan verdünnt und mit 50 mL gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 60:1) fraktioniert.

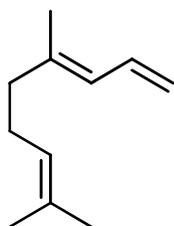
Man erhält 9.438 g (62 mmol; 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.99 (d, 1H, ³J= 8.1 Hz, H-1), 5.88 (d, 1H, ³J= 8.0 Hz, H-2), 5.12-5.00 (m, 1H, H-6), 2.27-2.18 (m, 4H, H-4/ H-5), 2.16 (s, 3H, -CH₃ an C-3), 1.68 (s, 3H, -CH₃ an C-7), 1.61 (s, 3H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 191.14 (d, C-1), 164.23 (s, C-3), 133.36 (s, C-7), 127.83 (d, C-2), 122.97 (d, C-6), 33.05 (t, C-5), 26.15 (t, C-4), 26.05 (q, $-\text{CH}_3$ an C-7), 18.14/ 18.00 (2 x q, C-8/ $-\text{CH}_3$ an C-3)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 152 (M^+ ; 4), 137 (8), 123 (9), 119 (3), 109 (10), 95 (5), 94 (16), 91 (3), 84 (35), 83 (15), 82 (5), 81 (7), 79 (4), 77 (3), 70 (7), 69 (100), 68 (3), 67 (9), 65 (3), 59 (5), 56 (4), 55 (6), 53 (9), 51 (3), 43 (4), 41 (77), 40 (3), 39 (18)

Synthese von (*E*)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien (DMNT) (**35**)



19 g (47 mmol) Methyltriphenylphosphoniumiodid werden in 250 mL absolutem THF suspendiert und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Suspension werden über einen Zeitraum von 10 min. 25 mL (45 mmol) einer 1.8M Lösung von Phenyllithium in Dibutylether (ALDRICH) getropft. Die orangefarbene Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min. gerührt. Nach erneuter Kühlung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ werden 7.153 g (47 mmol) Geranial (**37**), gelöst in 30 mL absolutem THF zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und der Reaktionsansatz 2 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit einer 1:1 Mischung aus PE/EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 100:1).

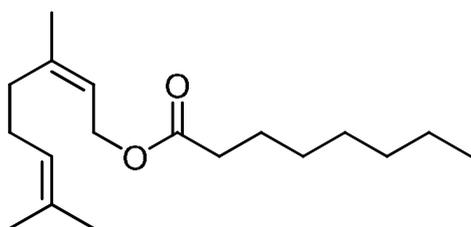
Man erhält 3.215 g (21 mmol; 45 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.58 (dt, 1H , $^3J= 10.5\text{ Hz}$, 16.8 Hz , H-2), 5.86 (d, 1H , $^3J= 10.9\text{ Hz}$, H-3), 5.14-5.05 (m, 2H , H-1_B/ H-7), 4.98 (dd, 1H , $^2J= 1.5\text{ Hz}$, $^3J= 10.2\text{ Hz}$, H-1_A), 2.15-2.04 (m, 4H , H-5/ H-6), 1.76 (s, 3H , $-\text{CH}_3$ an C-4), 1.68 (s, 3H , $-\text{CH}_3$ an C-8), 1.61 (s, 3H , H-9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.98 (s, C-4), 133.83 (d, C-2), 132.14 (s, C-8), 125.81 (d, C-3), 124.37 (d, C-7), 115.95 (t, C-1), 40.28 (t, C-5), 26.93 (t, C-6), 26.11 (q, $-\text{CH}_3$ an C-8), 18.09 (q, C-9), 17.08 (q, $-\text{CH}_3$ an C-4)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 150 (M^+ ; 6), 135 (7), 122 (3), 121 (3), 107 (9), 94 (4), 91 (3), 82 (9), 81 (15), 79 (14), 77 (5), 70 (6), 69 (100), 67 (9), 65 (3), 53 (9), 41 (51), 39 (11)

Synthese von Neryl octanoat (**88**)



Eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) Nerol (**218**) (ALDRICH) und 0.6 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 618 mg (3.8 mmol) Octansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach

Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

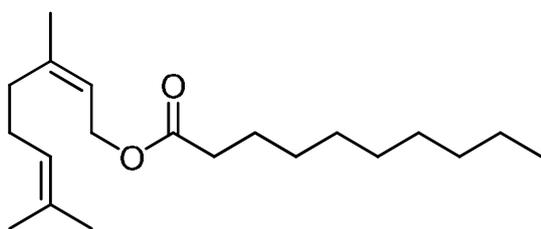
Man erhält 783 mg (2.8 mmol; 88 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.34 (dt, 1H, J = 7.1 Hz, 1.1 Hz, H-6), 5.09-5.00 (m, 1H, H-2), 4.55 (t, 2H, 3J = 7.3 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, 3J = 7.6 Hz, H-2'), 2.15-2.01 (m, 4H, H-4/ H-5), 1.78-1.56 (m, 11H, H-3'/ -CH₃ an C-3/ H-8/ -CH₃ an C-7), 1.35-1.19 (m, 8H, H-4' bis H-7'), 0.87 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz, H-8')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.99 (C-8'), 17.59 (C-10), 22.55 (C-7'), 23.44 (C-9), 24.99 (C-3'), 25.61 (C-8), 26.65 (C-5), 28.88/ 29.09 (C-4' und C-5'), 31.63 (C-6'), 32.16 (C-4), 34.38 (C-3'), 60.84 (C-1), 119.35/ 123.61 (C-2 und C-6), 132.05 (C-7), 142.34 (C-3), 173.79 (C-1')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 280 (M^+ ; 0.2), 211 (0.7), 154 (3), 137 (4), 136 (20), 127 (19), 123 (4), 122 (4), 121 (42), 109 (4), 108 (4), 107 (13), 95 (6), 94 (17), 93 (100), 92 (25), 91 (8), 84 (4), 83 (4), 81 (20), 80 (46), 79 (8), 77 (5), 70 (6), 69 (91), 68 (59), 67 (26), 57 (38), 55 (16), 53 (11), 43 (23), 42 (8), 41 (68), 40 (5), 39 (10)

Synthese von Neryl decanoat (**219**)



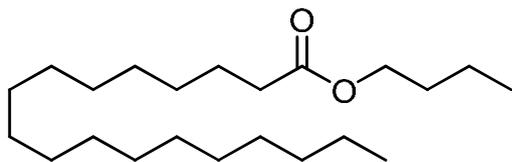
Eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) Nerol (**218**) (ALDRICH) und 0.6 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 725 mg (3.8 mmol) Decansäurechlorid zugegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 863 mg (2.8 mmol; 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.32 (dt, 1H, 3J = 6.8 Hz, H-2), 5.10-5.00 (m, 1H, H-6), 4.53 (d, 2H, 3J = 7.2 Hz, H-1), 2.25 (t, 2H, 3J = 7.6 Hz, H-2'), 2.12-2.0 (m, 4H, H-4/ H-5), 1.75-1.54 (m, 11H, H-3'/ -CH₃ an C-3/ H-8/ -CH₃ an C-7), 1.33-1.16 (m, 12H, H-4' bis H-9'), 0.85 (t, 3H, 3J = 6.8 Hz, H-10')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.66 (s, C-1'), 142.20 (s, C-3), 131.92 (s, C-7), 123.51 (d, C-6), 119.28 (d, C-2), 60.74 (t, C-1), 34.26 (t, C-2'), 32.07/ 31.78 (2t, C-4/ C-8'), 29.33/ 29.17/ 29.06 (4t, C-4' bis C-7'), 26.57 (t, C-5), 25.54 (q, -CH₃ an C-7), 24.90 (t, C-3'), 23.35 (q, -CH₃ an C-3), 22.57 (t, C-9'), 17.49 (q, -CH₃ an C-7), 13.97 (q, C-10')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 308 (M^+ ; 0.2), 155 (10), 154 (4), 137 (5), 136 (19), 123 (4), 122 (5), 121 (50), 108 (5), 107 (14), 95 (10), 94 (18), 93 (94), 92 (26), 91 (5), 85 (9), 84 (4), 81 (30), 80 (63), 79 (8), 77(4), 71 (17), 70 (7), 69 (100), 68 (62), 67 (23), 57 (11), 55 (10), 53 (5), 43 (20), 42 (4), 41 (38), 39 (4)

Synthese von Butyl octadecanoat (**59**)

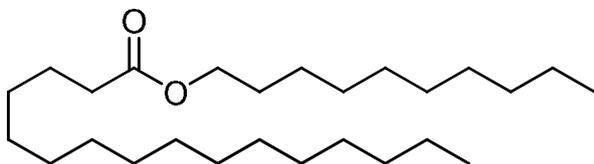
Eine Lösung von 500 mg (7 mmol) 1-Butanol und 712 mg (9 mmol) Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 2.575g (8.5 mmol) Octadecansäurechlorid (FLUKA) zugegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 50/ 70:Ethylacetat 50:1).

Man erhält 2.314 g (6.8 mmol; 97 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.04 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.26 (t, 2H, ³J= 7.6 Hz, H-2'), 1.64-1.54 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.45-1.17 (m, 30H, H-4' bis H-17'/ H-3), 0.91 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-4), 0.85 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-18')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.01 (s, C-1'), 64.08 (t, C-1), 34.42 (t, C-2'), 31.92 (t, C-16'), 30.73 (t, C-2), 29.68/ 29.65/ 29.59/ 29.46/ 29.35/ 29.26/ 29.16 (12 x t, C-4' bis C-15'), 25.03 (t, C-3'), 22.68 (t, C-17'), 19.15 (t, C-3), 14.09 (q, C-18'), 13.69 (q, C-4)

Synthese von Decyl hexadecanoat (**220**)

Eine Lösung von 500 mg (3 mmol) 1-Decanol und 316 mg (4 mmol) Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 990 mg (3.6 mmol) Hexadecansäurechlorid zugegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

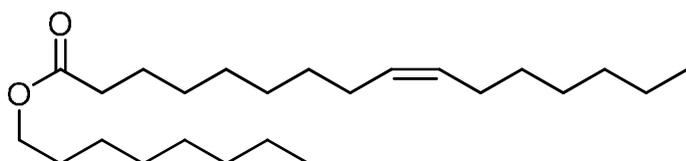
Man erhält 1.110 g (2.8 mmol; 93 %) eines farblosen Festoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.66-1.55 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.39-1.19 (m, 38H, H-4' bis H-15'/ H-3 bis H-9), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-10/ H-16')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.00 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.43 (t, C-2'), 31.92/ 31.89 (2 x t, C-8/ C-14'), 29.68/ 29.65/ 29.60/ 29.52/ 29.47/ 29.35/ 29.29/ 29.27/ 29.25/ 29.17 (14 x t, C-4 bis C-7/ C-4' bis C-13'), 28.67 (t, C-2), 25.94/ 25.04 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.68 (2 x t, C-9/ C-15'), 14.08 (2 x q, C-10/ C-16')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 396 (M^+ ; 8), 258 (16), 257 (92), 256 (24), 240 (3), 239 (17), 227 (3), 213 (10), 201 (6), 199 (3), 185 (12), 171 (6), 157 (6), 143 (3), 141 (12), 140 (94), 139 (4), 129 (18), 125 (6), 116 (7), 115 (9), 113 (6), 112 (41), 111 (47), 110 (9), 109 (5), 101 (6), 99 (11), 98 (35), 97 (66), 96 (18), 95 (9), 87 (8), 86 (4), 85 (48), 84 (40), 83 (62), 82 (30), 81 (10), 74 (3), 73 (28), 72 (4), 71 (56), 70 (45), 69 (53), 68 (17), 67 (12), 61 (36), 60 (16), 58 (6), 57 (99), 56 (36), 55 (61), 54 (7), 53 (3), 44 (4), 43 (100), 42 (18), 41 (50), 39 (4)

Synthese von Octyl (9Z)-hexadecenoat (9Z)-221



Eine Lösung von 100 mg (0.8 mmol) 1-Octanol und 80 mg (1 mmol) Pyridin in 5 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 273 mg (1 mmol) (9Z)-Hexadecensäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 50/ 70:Ethylacetat 30:1).

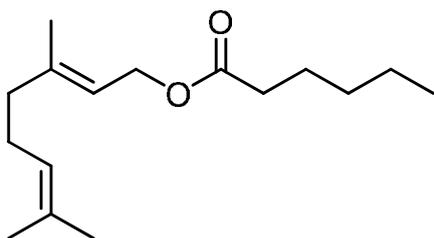
Man erhält 341 mg (0.93 mmol; 93 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.89 (t, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, H-8/ H-16'), 1.21-1.40 (m, 26H, H-3 bis H-7/ H-4' bis H-7'/ H-12' bis H-14'), 1.56-1.67 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.97-2.06 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 2.29 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.06 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 5.29-5.40 (m, 2H, H-9'/ H-10')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.11 (s, C-1'), 130.38/ 130.15 (2 x d, C-9/ C-10), 64.78 (t, C-1), 34.80 (t, C-2'), 32.16/ 30.12/ 30.08/ 29.59/ 29.55/ 29.52/ 29.50/ 29.36/ 29.06 (11 x t, C-4' bis C-7'/ C-12' bis C-14'/ C-2/ C-4 bis C-6), 27.61/ 27.55 (2 x t, C-8'/ C-11'), 26.33 (t, C-3), 25.41 (t, C-3'), 23.02 (2 x t, C-7/ C-15'), 14.45/ 14.44 (2 x t, C-8/ C-16')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 366 (M^+ ; 3), 255 (8), 237 (22), 236 (41), 235 (4), 218 (5), 217 (5), 207 (4), 194 (14), 193 (6), 192 (8), 179 (4), 166 (4), 165 (6), 153 (7), 152 (19), 151 (10), 148 (5), 147 (8), 141 (4), 139 (8), 138 (11), 137 (12), 135 (6), 134 (5), 133 (5), 127 (10), 126 (5), 125 (12), 124 (9), 123 (14), 121 (6), 119 (4), 115 (5), 114 (8), 113 (6), 112 (17), 111 (27), 110 (18), 109 (13), 108 (4), 107 (4), 101 (7), 100 (4), 99 (6), 98 (39), 97 (47), 96 (29), 95 (20), 94 (5), 93 (5), 87 (4), 85 (9), 84 (38), 83 (55), 82 (18), 81 (26), 80 (4), 79 (8), 73 (14), 71 (49), 70 (29), 69 (78), 68 (18), 67 (29), 61 (4), 57 (71), 56 (35), 55 (100), 54 (22), 53 (7), 43 (86), 42 (24), 41 (77), 39 (9)

Synthese von Geranyl hexanoat (92)



Eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) Geraniol (**36**) und 316 mg (4 mmol) Pyridin in 20 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 511 mg (3.8 mmol) Hexansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe

von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

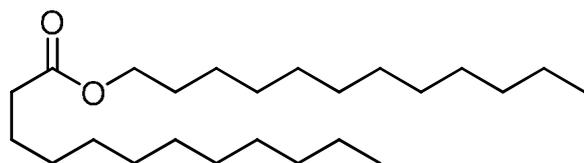
Man erhält 706 mg (2.8 mmol; 89 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.32 (dt, 1H, $J = 7.1$ Hz, 1.2 Hz, H-6), 5.08 (dt, 1H, $J = 6.8$ Hz, H-2), 4.57 (d, 2H, $^3J = 7.1$ Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2'), 2.11-1.97 (m, 4H, H-4/ H-5), 1.68 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ an C-3), 1.65 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ an C-7), 1.57 (s, 3H, H-8), 1.34-1.23 (m, 4H, H-4'/ H-5'), 0.87 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.74 (s, C-1'), 141.92 (s, C-3), 131.65 (s, C-7), 123.72 (d, C-6), 118.47 (d, C-2), 61.06 (t, C-1), 39.46 (t, C-4), 34.27 (t, C-2'), 31.26 (t, C-4'), 26.26 (t, C-5), 25.55 (q, CH_3 an C-7), 24.64 (t, C-3'), 22.25 (t, C-5'), 17.56 (q, C-8), 16.35 (q, CH_3 an C-3), 13.80 (q, C-6')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 252 (M^+ ; 0.1), 137 (3), 136 (14), 123 (4), 122 (3), 121 (29), 108 (3), 107 (9), 99 (37), 95 (4), 94 (10), 93 (57), 92 (14), 91 (5), 81 (11), 80 (27), 79 (6), 77 (3), 71 (21), 70 (6), 69 (100), 68 (58), 67 (19), 55 (8), 53 (8), 43 (27), 42 (5), 41 (43), 40 (3), 39 (7)

Synthese von Dodecyl dodecanoat (**222**)



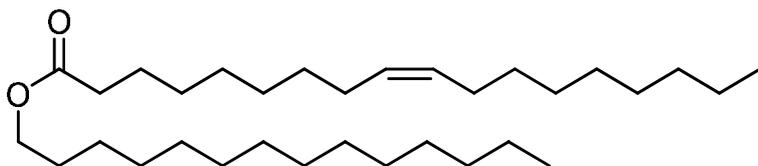
Eine Lösung von 500 mg (2.7 mmol) 1-Dodecanol und 253 mg (3.2 mmol) Pyridin in 15 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 700 mg (3.2 mmol) Dodecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt

und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 885 mg (2.4 mmol; 89 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.69-1.54 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.37-1.19 (m, 34H, H-4' bis H-11'/ H-3 bis H-11), 0.87 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-12/ H-12')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.96 (s, C-1'), 64.37 (t, C-1), 34.41 (t, C-2'), 31.91/ 29.64/ 29.62/ 29.60/ 29.57/ 29.52/ 29.46/ 29.33/ 29.27/ 29.25/ 29.16 (14 x t, C-4' bis C-10' und C-4 bis 10), 28.66 (t, C-2), 25.94/ 25.03 (2 x t, C-3'/ C-3), 22.67 (2 x t, C-11'/ C-11), 14.08 (2 x q, C-12'/ C-12)

Synthese von Tetradecyl (9Z)-octadecenoat (**156**)

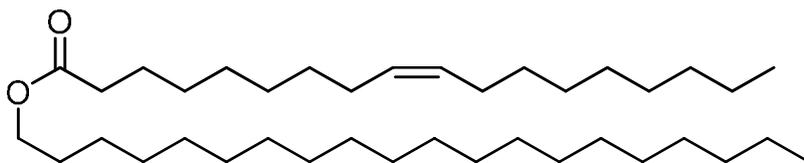
Eine Lösung von 200 mg (0.9 mmol)

1-Tetradecanol und 87 mg (1.1 mmol) Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 331 mg (1.1 mmol) Ölsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 287 mg (0.6 mmol; 67 %) eines leicht gelblichen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.44-5.27 (m, 2H, H-9'/ H-10'), 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 2.09-1.92 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 1.68-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.39-1.20 (m, 42H, H-4' bis H-7'/ H-12' bis H-17' und H-3 bis H-13), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-18'/ H-14)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.92 (s, C-1'), 129.96/ 129.72 (d, C-9'/ C-10'), 64.37 (t, C-1), 34.38 (t, C-2'), 31.92/ 29.76/ 29.73/ 29.69/ 29.68/ 29.65/ 29.60/ 29.58/ 29.53/ 29.48/ 29.44/ 29.36/ 29.32/ 29.26/ 29.17/ 29.13/ 29.10/ 28.98/ 28.66 (21 x t, C-2/ C-4 bis C-13/ C-4' bis C-7'/ C-12' bis C-17'), 27.21/ 27.16 (2 x t, C-8'/ C-11'), 25.94/ 25.01 (2 x t, C-3/ C-3'), 14.09 (2 x q, C-14/ C-18')

Synthese von Eicosyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-**223**

Eine Lösung von 100 mg

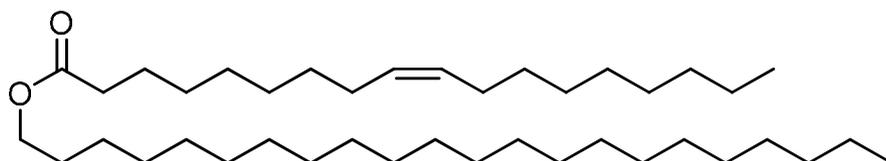
(0.34 mmol) 1-Eicosanol und 0.5 mL Pyridin in 5 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 123 mg (0.41 mmol) Ölsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 163 mg (0.29 mmol, 85 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.40-5.28 (m, 2H, H-9'/ H-10'), 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 2.14-1.92 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 1.68-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.38-1.17 (m, 54H, H-4' bis H-7'/ H-12' bis H-17' und H-3 bis H-19), 0.87 (t, 6H, ³J= 6.8 Hz, H-18'/ H-20)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.90 (s, C-1'), 129.95/ 129.71 (2 x d, C-9'/ C-10'), 64.36 (t, C-1), 34.37 (t, C-2'), 31.93/ 29.76/ 29.70/ 29.66/ 29.58/ 29.53/ 29.36/ 29.32/ 29.26/ 29.17/ 29.13/ 29.10/ 28.65/ 27.21/ 25.94/ 25.00/ 22.68 (17 x t, C-3'bis C-8'/ C-11' bis C-17' und C-2 bis C-19), 14.09 (2 x q, C-18'/ C-20)

Synthese von Docosyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-224



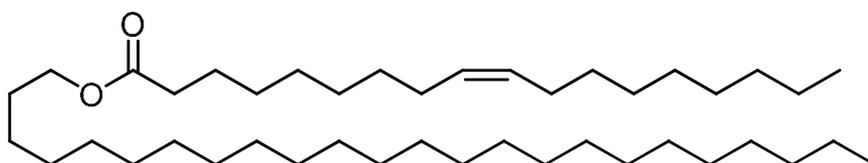
Eine Lösung von 100 mg (0.3 mmol) 1-Docosanol und 0.5 mL Pyridin in 10 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 108 mg (0.36 mmol) Ölsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 170 mg (0.29 mmol, 97%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.40-5.28 (m, 2H, H-9'/ H-10'), 4.05 (t, 2H, $^3J= 6.7$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J= 7.5$ Hz, H-2'), 2.10-1.94 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 1.67-1.55 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.44-1.20(m, 58H, H-4'bis H-7'/ H-12'bis H-17' und H-3 bis H-21), 0.88 (t, 6H, $^3J= 6.8$ Hz, H-18'/ H-22)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.95 (s, C-1'), 129.99/ 129.75(2 x d, C-9'/ C-10'), 64.40 (t, C-1), 34.41 (t, C-2'), 31.92 (2 x t, C-16'/ C-20), 29.77/ 29.70/ 29.65/ 29.58/ 29.53/ 29.36/ 29.32/ 29.26/ 29.17/ 29.14(24 x t, C-4' bis C-7'/ C-12' bis C-15'/ C-4 bis C-19), 28.67 (t, C-2), 27.22/ 27.17 (2 x t, C-8'/ C-11'), 25.95/ 25.02 (2 x t, C-3'/ C-3), 22.68 (2 x t, C-17'/ C-21), 14.09 (2 x q, C-18'/ C-22)

Synthese von Tetracosyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-225



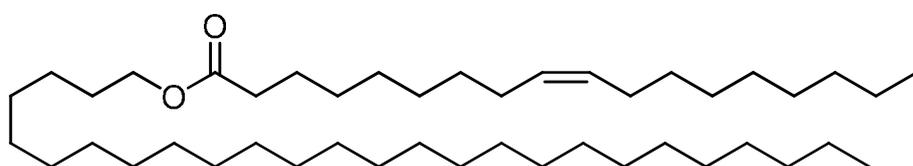
Eine Lösung von 100 mg (0.3 mmol) 1-Tetracosanol und 0.5 mL Pyridin in 10 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 108 mg (0.36 mmol) Ölsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 40:1).

Man erhält 172 mg (0.28 mmol, 93 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.40-5.29 (m, 2H, H-9'/ H-10'), 4.05 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.08-1.97 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 1.67-1.56 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.43-1.19 (m, 62H, H-4' bis H-7'/ H-12' bis H-17' und H-3 bis H-23), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-18'/ H-24)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.94 (s, C-1'), 129.99/ 129.75 (2 x d, C-9'/ C-10'), 64.39 (t, C-1), 34.41 (t, C-2'), 31.93 (2 x t, C-16'/ C-22), 29.77/ 29.70/ 29.66/ 29.58/ 29.53/ 29.36/ 29.33/ 29.32/ 29.26/ 29.17/ 29.14/ 29.11 (26 x t, C-4' bis C-7'/ C-12' bis C-15'/ C-4 bis C-21), 28.68 (t, C-2), 27.22/ 27.17 (2 x t, C-8'/ C-11'), 25.95/ 25.02 (2 x t, C-3'/ C-3), 22.68 (2 x t, C-17'/ C-23), 14.09 (2 x q, C-18'/ C-24)

Synthese von Hexacosyl (9Z)-octadecenoat (9Z)-226



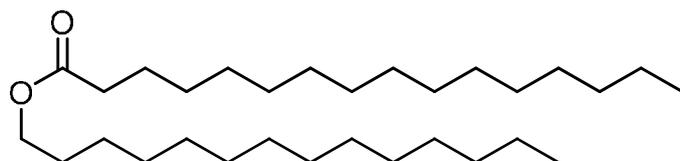
Eine Lösung von 50 mg (0.13 mmol) 1-Hexacosanol und 0.5 mL Pyridin in 8 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 48 mg (0.16 mmol) Ölsäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 40:1).

Man erhält 64 mg (0.1 mmol, 77 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.42-5.29 (m, 2H, H-9'/ H-10'), 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.08-1.95 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 1.67-1.57 (m, 4H, H-3'/ H-2), 1.43-1.20 (m, 66H, H-4' bis H-7'/ H-12' bis H-17' und H-3 bis H-25), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-18'/ H-26)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.98 (s, C-1'), 129.98/ 129.74 (2 x d, C-9'/ C-10'), 64.40 (t, C-1), 34.40 (t, C-2'), 31.93 (2 x t, C-16'/ C-24), 29.77/ 29.36/ 29.32/ 29.26/ 29.17/ 29.13/ 29.11 (28 x t, C-4' bis C-7'/ C-12' bis C-15'/ C-4 bis C-23), 28.65 (t, C-2), 27.22/ 27.16 (2 x t, C-8'/ C-11'), 25.02 (2 x t, C-3'/ C-3), 22.69 (2 x t, C-17'/ C-25), 14.12 (2 x q, C-18'/ C-26)

Synthese von Tetradecyl hexadecanoat (227)



Eine Lösung von 100 mg (0.47 mmol) 1-Tetradecanol und 0.5 mL Pyridin in 10 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 154 mg (0.56 mmol) Hexadecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei

dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die

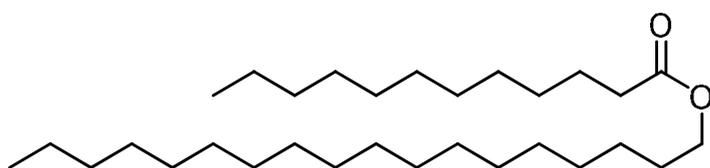
Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 204 mg (0.45 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.68-1.51 (m, 4H, H-3'/H-2), 1.37-1.19 (m, 48H, H-4'bis H-15'/ H-3 bis H-14), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.9 Hz, H-16'/ H-14)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 64.39 (t, C-1), 34.43 (t, C-2'), 31.92/ 29.69/ 29.65/ 29.60/ 29.57/ 29.53/ 29.47/ 29.36/ 29.27/ 29.25/ 29.16/ 28.65/ 25.94 25.04/ 22.69 (25 x t, C-2 bis C-13/ C-3'bis C-15'), 14.12 (2 x q, C-14/ C-16')

Synthese von Octadecyl dodecanoat (**228**)



Eine Lösung von 100 mg (0.37 mmol) 1-Octadecanol (**48**) und 0.5 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 97 mg (0.44 mmol) Dodecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

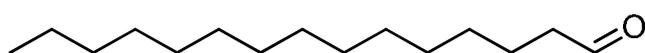
Man erhält 139 mg (0.31 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffs.

Man erhält 139 mg (0.31 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.04 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.65-1.55 (m, 4H, H-2/ H-3'), 1.37-1.17 (m, 46H, H-3 bis H-17/ H-4' bis H-11'), 0.87 (t, 6H, ³J= 6.9 Hz, H-18/ H-12')

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.91 (s, C-1'), 64.34 (t, C-1), 34.38 (t, C-2'), 31.92/ 29.69/ 29.65/ 29.60/ 29.57/ 29.52/ 29.47/ 29.35/ 29.33/ 29.27/ 29.25/ 29.15/ 28.65/ 25.02/ 22.67 (26 x t, C-3' bis C-11'/ C-2 bis C-17), 14.07 (2 x q, C-12'/ C-18)

Synthese von Pentadecanal (**50**)



Es werden 50 mg pulverisiertes Molekularsieb 4Å in einer Lösung von 200 mg (0.9 mmol) 1-Pentadecanol in 5 mL absolutem Dichlormethan suspendiert und unter Rühren auf 0 °C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 542 mg (1.4 mmol) PDC zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und 12 h bei RT gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1) fraktioniert.

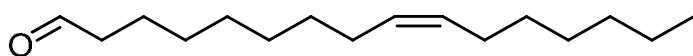
Man erhält 181 mg (0.8 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.76 (t, 1H, ³J = 1.9 Hz, H-1), 2.41 (dt, 2H, J = 1.9 Hz, 7.4 Hz, H-2), 1.62 (tt, 2H, J = 7.3 Hz, H-3), 1.37-1.18 (m, 22H, H-4 bis H-14), 0.87 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz, H-15)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 203.50 (s, C-1), 43.95 (t, C-2), 31.92/ 29.68/ 29.64/ 29.58/ 29.42/ 29.35/ 29.16/ 22.68/ 22.08 (12 x t, C-3 bis C-14), 14.11 (q, C-15)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 226 (M⁺; 0.3), 208 (2), 182 (6), 180 (5), 152 (7), 151 (4), 137 (7), 126 (4), 125 (6), 124 (14), 123 (11), 112 (6), 111 (14), 110 (20), 109 (19), 99 (6), 98 (11), 97 (38), 96 (68), 95 (41), 85 (21), 84 (16), 83 (49), 82 (93), 81 (43), 80 (4), 79 (4), 72 (9), 71 (41), 70 (28), 69 (46), 68 (51), 67 (44), 66 (10), 58 (7), 57 (100), 56 (32), 55 (70), 54 (15), 53 (5), 45 (12), 44 (30), 43 (87), 42 (16), 41 (72), 39 (9)

Synthese von (9Z)-Hexadecenal (9Z)-51



Eine Lösung von 200 mg (0.8 mmol) (9Z)-Hexadecenol (9Z)-46, 257 mg (0.8 mmol)

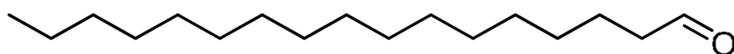
1,1-Diacetoxiodbenzol (BAIB) und 15 mg (0.1 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) in 5 mL Dichlormethan wird 2.5 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 15 mL Dichlormethan verdünnt und mit 20 mL ges. Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1) fraktioniert.

Man erhält 158 mg (0.7 mmol, 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.76 (t, 1H, ³J = 1.8 Hz, H-1), 5.39-5.29 (m, 2H, H-9/ H-10), 2.42 (dt, 2H, ³J = 1.8 Hz, 7.4 Hz, H-2), 2.01 (q, 2H, ³J = 6.4 Hz, H-8/ H-11), 1.68-1.57 (m, 2H, H-3), 1.38-1.22 (m, 16H, H-4 bis H-7/ H-12 bis H-15), 0.88 (t, 3H, ³J = 6.8 Hz, H-16)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 202.82 (d, C-1), 130.04/ 129.69 (2 x d, C-9/ C-10), 43.89 (t, C-2), 31.77 (t, C-14), 29.72/ 29.65/ 29.24/ 29.13/ 29.04/ 22.64/ 22.08 (7 x t, C-4 bis C-7/ C-12/ C-13/ C-15), 28.97 (t, C-3), 27.22/ 27.14 (2 x t, C-8/ C-11), 14.07 (q, C-16)

Synthese von Heptadecanal (52)



Eine Lösung von 1.935 g (7.5 mmol) 1-Heptadecanol, 2.673 g (8.3 mmol) 1,1-Diacetoxiodbenzol (BAIB) und

117 mg (0.75 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) in 10 mL Dichlormethan wird 3 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 40 mL Dichlormethan verdünnt und mit 40 mL gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 60:1) fraktioniert.

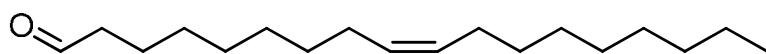
Man erhält 1.804 g (7.1 mmol; 95 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.76 (t, 1H, $^3J = 1.8$ Hz, H-1), 2.42 (dt, 2H, $^3J = 1.8$ Hz, 7.4 Hz, H-2), 1.65-1.59 (m, 2H, H-3), 1.35-1.20 (m, 26H, H-4 bis H-16), 0.88 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz, H-17)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.91 (d, C-1), 43.91 (t, C-2), 31.92 (t, C-15), 29.68/ 29.65/ 29.63/ 29.57/ 29.42/ 29.35/ 29.28/ 29.23/ 29.17/ 29.06/ 28.93/ 22.68/ 22.10 (13 x t, C-3 bis C-14/ C-16), 14.09 (q, C-17)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 236 (M-18; 2), 208 (3), 180 (3), 152 (4), 138 (8), 137 (7), 125 (6), 124 (12), 123 (10), 112 (4), 111 (16), 110 (19), 109 (17), 99 (5), 98 (7), 97 (32), 96 (55), 95 (33), 86 (3), 85 (21), 84 (14), 83 (52), 82 (100), 81 (45), 80 (4), 79 (4), 72 (9), 71 (44), 70 (24), 69 (47), 68 (51), 67 (41), 66 (10), 58 (6), 57 (96), 56 (25), 55 (62), 54 (11), 53 (4), 45 (10), 44 (29), 43 (93), 42 (15), 41 (73), 39 (9)

Synthese von (9Z)-Octadecenal (9Z)-31



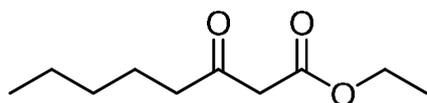
Eine Lösung von 200 mg (0.7 mmol) (9Z)-Octadecenol (9Z)-28, 257 mg (0.8 mmol) 1,1-

Diacetoxiodbenzol (BAIB) und 15 mg (0.1 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) in 5 mL Dichlormethan wird 2.5 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 15 mL Dichlormethan verdünnt und mit 20 mL gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 40:1) fraktioniert.

Man erhält 159 mg (0.6 mmol; 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 266 (M^+ ; 1), 248 (3), 166 (3), 152 (3), 149 (5), 138 (4), 137 (4), 136 (5), 135 (12), 126 (3), 125 (7), 124 (7), 123 (7), 122 (7), 121 (19), 112 (12), 111 (21), 110 (11), 109 (16), 108 (8), 107 (9), 99 (5), 98 (42), 97 (35), 96 (33), 95 (32), 94 (12), 93 (17), 91 (4), 85 (11), 84 (27), 83 (54), 82 (46), 81 (55), 80 (18), 79 (24), 77 (5), 72 (3), 71 (16), 70 (35), 69 (64), 68 (30), 67 (62), 66 (6), 65 (5), 58 (4), 57 (45), 56 (28), 55 (99), 54 (31), 53 (11), 44 (18), 43 (64), 42 (15), 41 (100), 40 (7), 39 (17)

Synthese von Ethyl 3-oxooctanoat (229)



- a) 3 g (75 mmol) einer 60 %-igen Natriumhydridsuspension werden zunächst paraffinfrei gewaschen und anschließend in 50 mL absolutem THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 7.809 g (7.7 mL; 60 mmol) Acetessigester bei 0 °C getropft. Nach 30 minütigem Rühren werden 41 mL (65 mmol) einer 1.6M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und noch 1 h gerührt. Anschließend werden 11.041 g (6.9 mL; 60 mmol) 1-Iodbutan in 3.1 mL absolutem THF zugetropft und die Reaktionslösung für weitere 1.5 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 50 mL 2M Salzsäure und 50 mL Diethylether versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten orga-

nischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1) fraktioniert.

Man erhält 6.439 g (35 mmol, 58 %) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

- b) Es werden 3 g (75 mmol) einer 60%-igen NaH-Suspension (MERCK) paraffinfrei gewaschen und anschließend in 30 mL absolutem THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 9.1 mL (8.86 g; 75 mmol) Diethylcarbonat zugetropft und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 5.3 mL (4.339 g; 38 mmol) 2-Heptanon (MERCK), gelöst in 15 mL THF, langsam zugetropft und die Reaktionslösung für weitere 2.5 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 50 mL Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1) fraktioniert

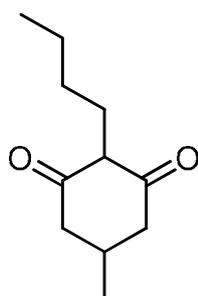
Man erhält 5.021 g (27 mmol, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.13 (q, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, H-1), 3.36 (bs, 2H, H-2'), 2.47 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H-4'), 1.53 (tt, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H-5'), 1.30-1.16 (m, 4H, H-6'/ H-7'), 1.21 (t, 3H, $^3J = 7.2$ Hz, H-2), 0.82 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, H-8')

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.81 (s, C-3'), 167.11 (s, C-1'), 61.09 (t, C-1), 49.11 (t, C-2'), 42.79 (t, C-4'), 30.99 (t, C-6'), 22.96/ 22.23 (2 x t, C-5'/C-7'), 13.91 (2 x q, C-2/ C-8')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 186 (M^+ ; 3), 168 (4), 144 (7), 143 (14), 141 (4), 131 (9), 130 (74), 115 (21), 102 (15), 100 (5), 99 (79), 98 (7), 97 (13), 88 (49), 87 (13), 85 (5), 84 (41), 83 (4), 72 (5), 71 (85), 70 (17), 69 (29), 61 (4), 60 (7), 58 (6), 56 (13), 55 (23), 45 (4), 43 (100), 42 (23), 41 (26), 39 (10)

Synthese von 2-Butyl-5-methylcyclohexan-1,3-dion (**2**)



1.448 g (12.9 mmol) Kalium-*tert.* Butanolat werden in 30 mL absolutem THF gelöst. Zu dieser Lösung werden langsam 2.4 g (12.9 mmol) Ethyl 3-oxooctanoat (**229**) getropft und über Nacht bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 1.473 g (1.6 mL; 12.9 mmol) Ethyl crotonat wird der Reaktionsansatz 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in einer 20 %-igen Kaliumhydroxidlösung gelöst und 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Die auf RT abgekühlte Reaktionslösung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH 2) und erneut 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird

fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 4:1) fraktioniert.

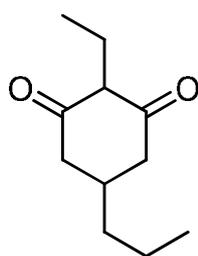
Man erhält 1.13 g (6.2 mmol; 48 %) eines weißen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ [ppm] = 2.42 (dd, 2H, ²J= 12.5 Hz, H-4_{eq.}/ H-6_{eq.}), 2.23 (q, 2H, ³J= 7.1 Hz, H-1''), 2.18-2.08 (m, 3H, H-4_{ax.}/ H-5/ H-6_{ax.}), 1.33-1.24 (m, 4H, H-2''/ H-3''), 1.06 (d, 3H, ³J= 5.8 Hz, H-1'), 0.89 (t, 3H, ³J= 7.0 Hz, H-4')

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD): δ [ppm] = 176.77 (s, C-1/ C-3), 116.76 (s, C-2), 32.05 (t, C-2''), 29.88 (d, C-5), 23.77 (t, C-3''), 22.45 (t, C-1''), 21.18 (q, C-1'), 14.46 (q, C-4')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 182 (M⁺; 18), 153 (22), 140 (32), 139 (22), 127 (34), 126 (34), 125 (15), 112 (8), 111 (42), 98 (30), 97 (30), 93 (4), 85 (5), 84 (66), 83 (9), 81 (4), 79 (5), 70 (15), 69 (100), 68 (4), 67 (4), 56 (11), 55 (37), 53 (5), 43 (14), 42 (13), 41 (31), 40 (4), 39 (16)

Synthese von 2-Ethyl-5-propylcyclohexan-1,3-dion (**1**)



2.244 g (20 mmol) Kalium-*tert.* Butanolat werden in 30 mL absolutem THF gelöst. Zu dieser Lösung werden langsam 3.164 g (20 mmol) Ethyl 3-oxohexanoat getropft und über Nacht bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 2.844 g (20 mmol) Ethyl (2*E*)-Hexenoat (**6**) wird der Reaktionsansatz 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand in einer 20 %-igen Kaliumhydroxidlösung gelöst und 30 min. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die auf RT abgekühlte Reaktionslösung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH 2) und

erneut 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 4:1) fraktioniert.

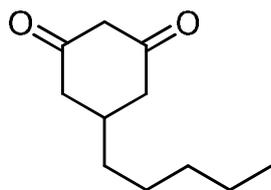
Man erhält 2.017 g (11 mmol; 55 %) eines weißen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, MeOD): δ [ppm] = 2.45 (dd, 2H, ²J= 16.7 Hz, ³J= 4.1 Hz, H-4_{eq.}/ H-6_{eq.}), 2.23 (q, 2H, ³J= 7.4 Hz, H-1''), 2.13 (dd, 2H, ²J= 16.3 Hz, ³J= 11.5 Hz, H-4_{ax.}/ H-6_{ax.}), 2.07-1.97 (m, 1H, H-5), 1.42-1.30 (m, 4H, H-1'/ H-2'), 0.94 (t, 3H, ³J= 6.9 Hz, H-3'), 0.89 (t, 3H, ³J= 7.4 Hz, H-2')

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD): δ [ppm] = 176.77 (s, C-1/ C-3), 118.26 (s, C-2), 39.42 (t, C-4/ C-6), 38.89 (t, C-1'), 34.51 (d, C-5), 20.77 (t, C-2'), 16.00 (t, C-1''), 14.45 (q, C-3'), 13.57 (q, C-2')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 182 (M⁺; 14), 167 (2), 154 (6), 139 (10), 125 (26), 112 (16), 111 (26), 98 (7), 97 (92), 96 (10), 95 (4), 93 (3), 85 (4), 84 (36), 83 (7), 81 (3), 79 (3), 77 (3), 71 (4), 70 (12), 69 (46), 68 (6), 67 (7), 65 (4), 57 (3), 56 (10), 55 (100), 54 (4), 53 (9), 51 (3), 43 (17), 42 (22), 41 (54), 40 (7), 39 (31)

Synthese von 5-Pentylcyclohexan-1,3-dion (**9**)



Zu einer Lösung aus 1.08 g (20 mmol) Natriummethanolat und 3 g (23 mmol) Dimethyl malonat in 20 mL absolutem Methanol werden 2.6 mL (2.244 g; 16 mmol) 3-Nonen-2-on (**7**), gelöst in 2.4 mL absolutem Methanol langsam zugetropft. Die Lösung wird über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL 20 %-iger Natronlauge

gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird zweimal mit jeweils 10 mL Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wird mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert (pH 2) und anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-

ridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus *n*-Pentan/ Ethylacetat (40:1) umkristallisiert.

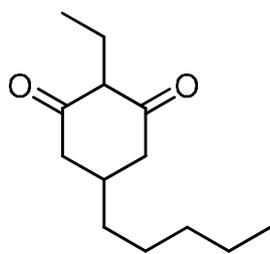
Man erhält 1.156 g (6.3 mmol; 39 %) eines leicht gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, MeOD): δ [ppm] = 5.49 (s, 1H, H-2), 2.42 (dd, 2H, $^2J= 16.2$ Hz, $^3J= 3.2$ Hz, H-4_{eq.}/ H-6_{eq.}), 2.16-2.01 (m, 3H, H-4_{ax.}/ H-5/ H-6_{ax.}), 1.44-1.26 (m, 8H, H-1'-H-4'), 0.92 (t, 3H, $^3J= 7.0$ Hz, H-5')

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD): δ [ppm] = 181.97 (s, C-1/ C-3), 104.35 (d, C-2), 44.02 (t, C-4/ C-6), 36.56 (t, C-1'), 35.25 (d, C-5), 33.09 (t, C-3'), 27.45 (t, C-2'), 23.71 (t, C-4'), 14.46 (q, C-5')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 182 (M⁺; 0.9), 139 (1), 126 (5), 125 (45), 124 (15), 112 (9), 111 (61), 110 (5), 98 (3), 97 (11), 96 (7), 95 (6), 94 (4), 85 (3), 84 (31), 83 (70), 82 (14), 81 (8), 79 (4), 71 (3), 70 (13), 69 (27), 68 (15), 67 (8), 58 (3), 57 (11), 56 (26), 55 (100), 54 (8), 53 (8), 43 (37), 42 (33), 41 (64), 40 (7), 39 (28)

Synthese von 2-Ethyl-5-pentylcyclohexan-1,3-dion (**3**)



1 g (5.5 mmol) 5-Pentylcyclohexan-1,3-dion (**9**) werden in 20 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2.75 mL einer 2M NaOH-Lösung (5.5 mmol) gegeben. Die gelbliche Lösung wird mit 1.716 g (11 mmol) frisch destilliertem 1-Iodethan versetzt und 36 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird die Lösung mit 30 mL Diethylether versetzt und mit 10 %-iger Salzsäure angesäuert. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1) fraktioniert.

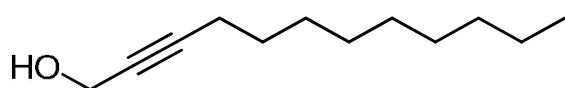
Man erhält 547 mg (2.6 mmol; 48 %) eines weißen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, MeOD): δ [ppm] = 2.45 (dd, 2H, $^2J= 16.7$ Hz, $^3J= 4.2$ Hz, H-4_{eq.}/ H-6_{eq.}), 2.24 (q, 2H, $^3J= 7.4$ Hz, H-1'), 2.13 (dd, 2H, $^2J= 16.6$ Hz, $^3J= 11.3$ Hz, H-4_{ax.}/ H-6_{ax.}), 2.05-1.96 (m, 1H, H-5), 1.42-1.26 (m, 4H, H-1'-H-4'), 0.91 (t, 3H, $^3J= 7.1$ Hz, H-5'), 0.90 (t, 3H, $^3J= 7.5$ Hz, H-2')

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD): δ [ppm] = 118.24 (s, C-2), 44.03 (t, C-4/ C-6), 36.61 (t, C-1'), 34.79 (d, C-5), 33.08 (t, C-3'), 27.39 (t, C-2'), 23.69 (t, C-4'), 16.01 (t, C-1'), 14.42 (q, C-5'), 13.59 (q, C-2')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 210 (M⁺; 10), 195 (2), 182 (2), 170 (6), 167 (5), 154 (3), 153 (25), 140 (4), 139 (23), 126 (7), 125 (66), 124 (16), 123 (3), 112 (18), 111 (40), 99 (3), 97 (15), 95 (5), 85(4), 84 (29), 83 (8), 82 (6), 81 (7), 79 (4), 71 (6), 70 (11), 69 (32), 68 (6), 67 (6), 57 (12), 56 (9), 55 (100), 54 (3), 53 (5), 43 (19), 42 (11), 41 (44), 40 (4), 39 (15)

Synthese von 2-Dodecin-1-ol (**20**)



Eine Lösung von 1 g (6.6 mmol) 1-Undecin (**19**) in 10 mL absolutem THF wird auf -78 °C gekühlt. Innerhalb von 30 min. werden 5 mL (8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan, ALDRICH) zuge tropft. Nach 30 min. werden 219 mg (7.3 mmol) Paraformaldehyd, suspendiert in 3 mL THF zuge

fügt. Der Ansatz wird über Nacht auf RT erwärmt und anschließend mit 30 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Der Ansatz wird dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

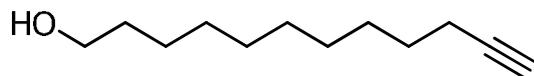
Man erhält 984 mg (5.4 mmol; 82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.24 (t, 2H, $^5J= 2.2\text{Hz}$, H-1), 2.20 (tt, 2H, $^3J= 7.2\text{Hz}$, $^5J= 2.2\text{Hz}$, H-4), 2.04 (s, 1H, -OH), 1.54-1.45 (m, 2H, H-5), 1.40-1.20 (m, 12H, H-6 bis H-11), 0.87 (t, 3H, $^3J= 6.9\text{Hz}$, H-12)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 86.62 (s, C-3), 78.24 (s, C-2), 51.39 (t, C-1), 31.85 (t, C-10), 29.45/ 29.25/ 29.12 (3 x t, C-5/ C-8/ C-9), 28.85/ 28.59 (2 x t, C-6/ C-7), 22.64 (t, C-11), 18.71 (t, C-4), 14.07 (q, C-12)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 182 (M^+ ; 0.04), 151 (3), 135 (10), 122 (3), 121 (14), 112 (3), 111 (21), 110 (5), 109 (12), 108 (7), 107 (15), 97 (12), 96 (11), 95 (44), 94 (20), 93 (59), 92 (3), 91 (18), 84 (11), 83 (50), 82 (29), 81 (80), 80 (19), 79 (73), 78 (5), 77 (17), 71 (13), 70 (69), 69 (60), 68 (23), 67 (85), 66 (9), 65 (8), 57 (35), 56 (20), 55 (100), 54 (18), 53 (20), 52 (9), 51 (7), 44 (3), 43 (71), 42 (22), 41 (92), 40 (8), 39 (34)

Synthese von 11-Dodecin-1-ol (**21**)



90 mL getrocknetes 1,3-Diaminopropan werden mit 1.125 g (162 mmol) Lithium versetzt und bis zur vollständigen Auflösung bei RT gerührt. Anschließend

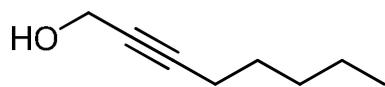
wird die Lösung über Nacht auf 70 °C erhitzt. Die weiße Suspension wird auf RT gekühlt und anschließend mit 12.120 g (108 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Die orange gefärbte Suspension wird noch 30 min. bei RT gerührt. 5 g (27 mmol) 2-Dodecin-1-ol (**20**) werden so zugegeben, dass die Temperatur im Reaktionskolben nicht über 30 °C steigt. Nach der Zugabe wird weitere 30 min. gerührt, auf Eiswasser gegossen und fünfmal mit PE/ EE (4:1) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 10 %-iger Salzsäure und abschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

Man erhält 3.53 g (19 mmol; 71 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.57 (t, 2H, $^3J= 6.7\text{ Hz}$, H-1), 2.13 (dt, 2H, $J= 7.1\text{ Hz}$, 2.7 Hz, H-10), 1.90 (t, 1H, $J= 2.7\text{ Hz}$, H-12), 1.49 (tt, 4H, $J= 14.4\text{ Hz}$, 7.0 Hz, H-2/ H-9), 1.40-1.16 (m, 12H, H-3 bis H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 84.63 (s, C-11), 67.99 (d, C-12), 62.77 (t, C-1), 32.66 (t, C-2), 29.43/ 29.31/ 28.97/ 28.63/ 28.38/ (6 x t, C-4 bis C-9), 25.66 (t, C-3), 18.28 (t, C-10)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 182 (M^+ ; 0.04), 121 (6), 109 (9), 108 (5), 107 (17), 97 (7), 96 (13), 95 (40), 94 (14), 93 (34), 91 (8), 85 (4), 83 (9), 82 (27), 81 (72), 80 (18), 79 (48), 77 (7), 71 (12), 70 (4), 69 (27), 68 (35), 67 (100), 66 (8), 65 (7), 57 (11), 56 (10), 55 (81), 54 (28), 53 (18), 43 (18), 42 (8), 41 (51), 39 (13)

Synthese von 2-Octin-1-ol (**142**)

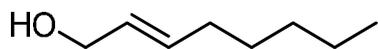
Eine Lösung von 3.845 g (5.3 mL; 40 mmol) 1-Heptin in 20 mL absolutem THF wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Innerhalb von 30 min. werden 25 mL (40 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan, ALDRICH) zugetropft. Nach 30 min. werden 1.32 g (40 mmol) Paraformaldehyd portionsweise zugefügt. Der Ansatz wird über Nacht auf RT erwärmt und anschließend mit 50 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Der Ansatz wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingengt. Das Rohprodukt wird anschließend mittels Vakuumdestillation gereinigt.

Man erhält 4.668 g (37 mmol; 93 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.22 (t, 2H, J = 2.2 Hz, H-1), 2.18 (tt, 2H, J = 7.2 Hz, 2.2 Hz, H-4), 2.03 (bs, 1H, -OH), 1.53-1.44 (m, 2H, H-5), 1.38-1.24 (m, 4H, H-6/ H-7), 0.88 (t, 3H, 3J = 7.1 Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 86.42 (s, C-3), 78.24 (s, C-2), 51.18 (t, C-1), 30.96 (t, C-6), 28.23 (t, C-5), 22.11 (t, C-7), 18.61 (t, C-4), 13.86 (q, C-8)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 126 (M^+ ; 0.05), 111 (8), 97 (10), 96 (4), 95 (47), 94 (4), 93 (41), 91 (11), 84 (8), 83 (47), 82 (12), 81 (14), 80 (9), 79 (38), 78 (3), 77 (17), 71 (9), 70 (71), 69 (45), 68 (18), 67 (70), 66 (8), 65 (13), 63 (3), 57 (20), 56 (19), 55 (96), 54 (12), 53 (29), 52 (30), 51 (17), 50 (7), 44 (3), 43 (30), 42 (33), 41 (100), 40 (16), 39 (61), 38 (4)

Synthese von (2*E*)-Octen-1-ol (**143**)

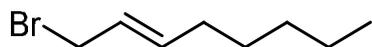
911 mg (24 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 20 mL absolutem THF suspendiert und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 2.5 g (20 mmol) 2-Octin-1-ol (**142**), gelöst in 10 mL absolutem THF, langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz über Nacht bei RT gerührt. Nach erneuter Kühlung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird vorsichtig mit 2M Salzsäure hydrolysiert und filtriert. Das Produkt wird zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird anschließend mittels Vakuumdestillation gereinigt.

Man erhält 2.178 g (17 mmol; 85 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.74-5.59 (m, 2H, H-2/ H-3), 4.09 (dd, 2H, J = 0.8 Hz, 5.5 Hz, H-1), 2.04 (dd, 2H, J = 6.5, 13.8 Hz, H-4), 1.50-1.22 (m, 6H, H-5 bis H-7), 0.89 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 133.61 (d, C-3), 128.78 (d, C-2), 63.85 (t, C-1), 32.16 (t, C-4), 31.36 (t, C-6), 28.79 (t, C-5), 22.50 (t, C-7), 14.01 (q, C-8)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 128 (M^+ ; 0.5), 110 (4), 99 (3), 95 (8), 85 (5), 82 (15), 81 (21), 79 (3), 72 (4), 71 (11), 70 (6), 69 (16), 68 (26), 67 (23), 66 (5), 58 (8), 57 (100), 56 (17), 55 (37), 54 (17), 53 (7), 45 (5), 44 (17), 43 (40), 42 (19), 41 (54), 40 (4), 39 (23)

Synthese von (2E)-Octenylbromid (**144**)

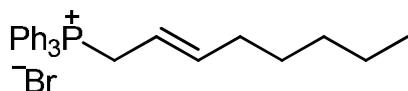
Eine Lösung von 6.09 g (2.1 mL; 22.5 mmol) PBr_3 in 5 mL absolutem Tetrahydrofuran wird auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 1.156 g (9 mmol) (2E)-Octen-1-ol (**143**), gelöst in 2 mL absolutem THF, zugetropft und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL PE 50/ 70:EE (1:1) versetzt. Anschließend wird mit 20 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 20 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1).

Man erhält 1.527 g (8 mmol; 89%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.82-5.64 (m, 2H, H-2/ H-3), 3.95 (dd, 2H, $J = 7.4$ Hz, 0.5 Hz, H-1), 2.09-2.02 (m, 2H, H-4), 1.43-1.36 (m, 2H, H-7), 1.33-1.23 (m, 4H, H-5/ H-6), 0.89 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 136.78 (d, C-2), 126.25 (d, C-3), 33.61 (t, C-1), 32.02 (t, C-4), 31.30 (t, C-6), 28.48 (t, C-5), 22.46 (t, C-7), 13.98 (q, C-8)

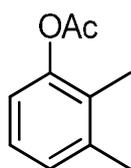
MS (EI, 70eV): m/z [%] = 192 ($\text{M}^+ + 2$, 0.6), 190 (M^+ , 0.6), 135 (0.9), 133 (0.8), 111 (19), 70 (6), 69 (100), 67 (8), 57 (8), 56 (4), 55 (49), 54 (18), 53 (13), 43 (9), 42 (5), 41 (49), 40 (3), 39 (20)

Synthese von (2E)-Octenyltriphenylphosphoniumbromid (**139**)

1.5 g (7.8 mmol) (2E)-Octenylbromid (**144**) und 2.046 g (7.8 mmol) Triphenylphosphin (MERCK) werden in 15 mL absolutem Benzol gelöst und 36 h bei RT gerührt. Das ausgefallene WITTIG-Salz wird filtriert und mit mehreren kleinen Portionen kaltem Benzol gewaschen. Das Produkt wird 12 h im Ölpumpenvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

Man erhält 3.447 g (7.6 mmol; 97%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 7.46-7.42 (m, 15H, H-Ar), 5.48 (m, 2H, H-2/ H-3), 2.19 (dt, 2H, $J = 15.1$ Hz, 7.3 Hz, H-4), 2.01 (dd, 2H, $J = 7.6$ Hz, H-1), 1.31-1.29 (m, 6H, H-5 bis H-7), 14.89 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz, H-8)

Synthese von 2,3-Dimethylphenyl acetat (**230**)

Es werden 20.0 g (164 mmol) 2,3-Dimethylphenol (**145**, ALDRICH), gelöst in 92 mL absolutem Pyridin unter Argon-Atmosphäre auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe einer Spatelspitze 4-DMAP (ALDRICH) werden 101 mL (1.15 mol) Essigsäureanhydrid (MERCK) langsam zugetropft. Anschließend wird das Kältebad entfernt und 1.5 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit eisgekühlter gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, mit Diethylether verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 2M Salzsäure, zweimal mit Wasser und abschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

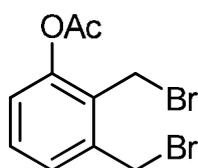
Man erhält 10.70 g (69.4 mmol, 40 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.13-7.02 (m, 2H, H-4/ H-5), 6.88-6.84 (m, 1H, H-6), 2.33 (s, 3H, -COCH₃), 2.30 (bs, 3H, -CH₃ an C-3), 2.08 (bs, 3H, CH₃ an C-2)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 169.47 (s, -C(=O)CH₃), 149.20 (s, C-1), 138.48 (s, C-3), 128.63 (s, C-2), 127.49 (d, C-4), 126.04 (d, C-5), 119.37 (d, C-6), 20.82 (q, -COCH₃), 20.03 (q, -CH₃ an C-3), 12.37 (q, CH₃ an C-2)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 164 (M⁺; 17), 123 (9), 122 (100), 121 (14), 108 (5), 107 (59), 94 (3), 91 (12), 79 (7), 78 (5), 77 (16), 65 (4), 53 (3), 51 (4), 43 (16), 39 (6)

Synthese von 2,3-Bis(brommethyl)phenyl acetat (**150**)



10.098 g (61 mmol) 2,3-Dimethylphenylacetat (**230**), 136 mg (0.6 mmol) Benzoylperoxid und 25.079 g (141 mmol) frisch umkristallisiertes N-Bromsuccinimid (MERCK) werden in 50 mL abs. Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das gebildete Succinimid über eine Glasfritte filtriert und der Filterkuchen mit wenig Benzol gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedunstet und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert.

Man erhält 15.456 g (48 mmol, 78 %) blassgelbe Kristalle.

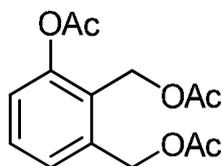
Man erhält 15.456 g (48 mmol, 78 %) blassgelbe Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.33 (t, 1H, ³J = 7.9 Hz, H-5), 7.26 (dd, 1H, J = 7.7 Hz, 1.2 Hz, H-4), 7.10 (dd, 1H, J = 8.1 Hz, 1.3 Hz, H-6), 4.62 (s, 4H, 2 x -CH₂Br), 2.39 (s, 3H, -COCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 168.66 (s, -C(=O)CH₃), 149.71 (s, C-1), 138.11 (s, C-3), 129.71 (d, C-5), 128.79 (s, C-2), 128.29 (d, C-4), 123.69 (d, C-6), 29.32 (t, CH₂Br an C-3), 22.40 (t, -CH₂Br an C-2), 20.94 (q, -COCH₃)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 320 (M⁺; 2), 319 (9), 278 (6), 277 (37), 276 (19), 260 (4), 259 (8), 235 (7), 234 (15), 218 (9), 217 (30), 216 (9), 207 (3), 200 (4), 189 (3), 188 (9), 179 (3), 178 (29), 172 (4), 171 (6), 165 (9), 163 (3), 162 (29), 161 (3), 160 (7), 147 (3), 146 (3), 137 (10), 136 (100), 135 (36), 134 (17), 133 (34), 132 (4), 123 (17), 121 (3), 118 (3), 113 (11), 108 (4), 107 (9), 106 (5), 105 (5), 104 (3), 100 (10), 91 (7), 79 (6), 78 (5), 77 (10), 65 (5), 56 (3), 55 (16), 51 (3), 44 (3), 43 (66), 39 (3)

Synthese von 2,3-Bis(acetoxymethyl)phenyl acetat (**146**)



10.286 g (32 mmol) 2,3-Bis(bromomethyl)phenyl acetat (**150**) und 15.7 g (160 mmol) frisch geschmolzenes Kaliumacetat werden in 60 mL Eisessig (ACROS) gelöst. Der Ansatz wird über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird der Ansatz auf Eiswasser gegossen, mit 5N Kaliumhydroxidlösung neutralisiert und dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 30 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedunstet. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

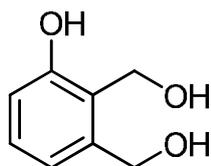
Man erhält 5.667 g (20 mmol, 63%) eines gelblichen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 (t, 1H, ³J = 7.9 Hz, H-5), 7.32 (dd, 1H, J = 7.7 Hz, 1.2 Hz, H-4), 7.09 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, 1.3 Hz, H-6), 5.26 (bs, 2H, -CH₂OAc an C-2), 5.18 (bs, 2H, -CH₂OAc an C-3), 2.33 (s, 3H, -OCOCH₃), 2.09 (s, 3H, -OCOCH₃), 2.02 (s, 3H, -OCOCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.53 (2 x s, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$ an C-2/ $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$ an C-3), 169.45 (s, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$ an C-1), 150.07 (s, C-1), 137.25 (s, C-3), 129.80 (d, C-5), 127.52 (d, C-4), 126.82 (s, C-2), 123.17 (d, C-6), 63.53 (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OAc}$ an C-3), 57.28 (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OAc}$ an C-2), 20.90/ 20.83/ 20.71 (3 x q, $-\text{CO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 280 (M^+ ; 0.1), 238 (3), 220 (3), 179 (6), 178 (38), 160 (17), 137 (12), 136 (90), 135 (22), 134 (3), 120 (3), 119 (13), 118 (5), 109 (4), 108 (32), 107 (15), 91 (9), 90 (3), 79 (5), 78 (4), 77 (10), 65 (5), 51 (3), 44 (3), 43 (100), 39 (3)

Synthese von 2,3-Bis(hydroxymethyl)phenol (**147**)



3.8 g (100 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 20 mL absolutem THF suspendiert und auf -10°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden 14 g (50 mmol) 2,3-Bis(acetoxymethyl)phenyl acetat (**146**), gelöst in 100 mL absolutem THF vorsichtig zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 8 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend erneut auf -10°C gekühlt. Der Ansatz wird vorsichtig mit 20 mL Wasser hydrolysiert und anschließend auf Eiswasser gegossen.

Es wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und bis zur Sättigung mit festem Natriumchlorid versetzt. Anschließend wird fünfmal mit jeweils 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 2:1) fraktioniert.

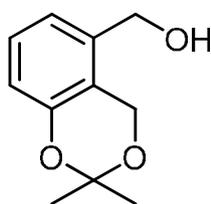
Man erhält 2.314 g (15 mmol, 30 %) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 8.65 (s, 1H, $-\text{OH}$), 7.07 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H-5), 6.86 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, H-4), 6.78 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, H-6), 4.88 (d, 2H, $J = 5.3$ Hz, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ an C-2), 4.63 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ an C-3), 4.57 (t, 1H, $J = 5.3$ Hz, $-\text{OH}$), 4.28 (t, 1H, $J = 5.6$ Hz, $-\text{OH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 158.08 (s, C-1), 143.27 (s, C-3), 129.90 (d, C-5), 126.81 (s, C-2), 121.63 (d, C-4), 117.07 (d, C-6), 64.53 (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ an C-3), 58.91 (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ an C-2)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 123 (8), 122 (82), 121 (27), 108 (8), 107 (100), 105 (3), 104 (4), 103 (8), 94 (4), 93 (4), 92 (3), 91 (19), 79 (21), 78 (13), 77 (29), 73 (6), 71 (3), 66 (3), 65 (8), 63 (5), 62 (3), 60 (3), 57 (12), 56 (9), 55 (5), 53 (7), 52 (4), 51 (9), 50 (4), 43 (13), 42 (6), 41 (16), 40 (5), 39 (16), 38 (3)

Synthese von 5-Hydroxymethyl-2,2-dimethyl-4H-1,3-benzodioxin (**151**)



Zu einer Lösung von 1.5 g (10 mmol) 2,3-Bis(hydroxymethyl)phenol (**147**) in 50 mL absolutem Aceton wird eine katalytische Menge *p*-TsOH gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in eine eisgekühlte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 5:1) fraktioniert.

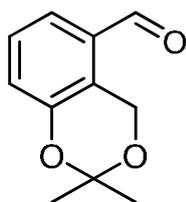
Man erhält 1.323 g (7 mmol, 70%) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.15 (t, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, H-7), 6.90 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, H-6), 6.78 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, H-8), 4.92 (s, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ an C-5), 4.56 (s, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OR}$), 1.55-1.53 (bs, 6H, 2 x $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151.43 (s, C-8a), 136.51 (s, C-5), 127.91 (d, C-7), 119.71 (d, C-6), 118.00 (s, C-4a), 116.98 (d, C-8), 99.03 (s, C-2), 62.67 (t, CH_2OH an C-5), 59.17 (t, CH_2OR), 24.70 (2 x q, CH_3)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 194 (M^+ ; 28), 176 (8), 164 (7), 137 (19), 136 (68), 135 (17), 118 (4), 109 (8), 108 (69), 107 (100), 105 (5), 94 (3), 91 (15), 90 (24), 89 (6), 81 (4), 80 (32), 79 (60), 78 (11), 77 (42), 66 (3), 65 (7), 63 (5), 59 (9), 55 (3), 53 (6), 52 (6), 51 (20), 50 (4), 43 (15), 41 (5), 39 (13)

Synthese von 5-Formyl-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-benzodioxin (**140**)

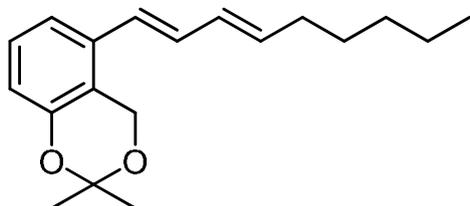


880 mg (4.5 mmol) 5-Hydroxymethyl-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-benzodioxin (**151**) und 650 mg Molsieb werden in 10 mL absolutem Dichlormethan suspendiert und auf 0° C gekühlt. Nach der Zugaben von 2.558 g (6.8 mmol) PDC wird langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird mehrmals mit kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird eingeeengt und säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 20:1) fraktioniert.

Man erhält 623 mg (3 mmol, 67 %) als gelbliches Öl.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 192(M^+ ; 39), 174(4), 164(13), 162(3), 150(3), 149(4), 135(17), 134(39), 107(10), 106(100), 105(22), 79(7), 78(76), 77(36), 76(4), 65(3), 63(4), 59(6), 53(3), 52(10), 51(32), 50(8), 43(18), 41(3), 39(12)

Synthese von 2,2-Dimethyl-5-((1*E*,3*E*)-nona-1,3-dienyl)-4*H*-benzo[*d*][1,3]dioxin (**148**)

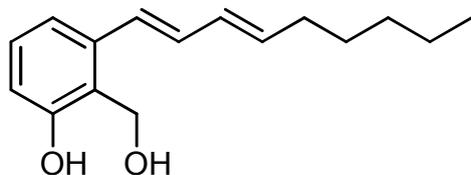


Es werden 300 mg (0.66 mmol) (2*E*)-Octenyl-triphenylphosphoniumbromid (**139**) in 5 mL absolutem THF gelöst und auf -78° C gekühlt. Anschließend werden 0.4 mL (0.64 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugetropft und der Reaktionsansatz langsam auf -20° C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 127 mg (0.66 mmol) 5-Formyl-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-benzodioxin

(**140**), gelöst in 2 mL THF, zugetropft und 30 min. intensiv gerührt. Nach Erwärmung auf RT werden 100 μL Wasser und eine Spatelspitze Magnesiumsulfat zugefügt und der Ansatz über eine Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und mit wenig *n*-Pentan versetzt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine kleine Säule filtriert und mehrmals mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70 30:1) fraktioniert.

Man erhält 123 mg (0.43 mmol, 65 %) als gelbliches Öl.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 286 (M^+ ; 0.2), 229 (8), 228 (41), 199 (6), 186 (3), 185 (14), 173 (3), 172 (14), 171 (53), 170 (4), 169 (3), 159 (12), 158 (69), 157 (88), 155 (3), 153 (7), 152 (6), 146 (9), 145 (35), 144 (100), 143 (10), 142 (5), 141 (15), 133 (7), 132 (52), 131 (14), 130 (14), 129 (41), 128 (49), 127 (15), 117 (6), 116 (24), 115 (40), 104 (3), 103 (6), 102 (5), 97 (3), 91 (9), 89 (3), 79 (3), 78 (4), 77 (10), 67 (3), 65 (7), 59 (4), 57 (3), 55 (24), 51 (3), 43 (25), 41 (16), 39 (7)

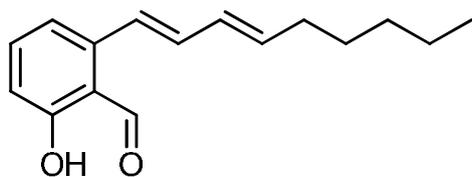
Synthese von 2-(Hydroxymethyl)-3-[(1E,3E)-nona-1,3-dienyl] phenol (**149**)

100 mg (0.35 mmol) 2,2-Dimethyl-5-((1E,3E)-nona-1,3-dienyl)-4H-benzo[d][1,3]dioxin (**148**) werden in 5 mL THF gelöst, mit 100 μ L Wasser und einer katalytischen Menge *p*-TsOH versetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz 8 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird eine Spatelspitze Magnesiumsulfat zugefügt und über eine

kleine Säule filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70 2:1) fraktioniert.

Man erhält 68 mg (0.28 mmol, 80 %) als leicht gelbliches Öl.

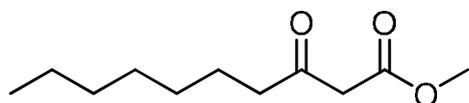
MS (EI, 70eV): m/z [%] = 228 (M^+ -18; 5), 199 (3), 185 (5), 172 (12), 171 (28), 159 (7), 158 (49), 157 (100), 156 (3), 153 (4), 152 (4), 146 (4), 145 (23), 144 (75), 143 (6), 142 (3), 141 (10), 132 (10), 131 (7), 130 (8), 129 (29), 128 (35), 127 (12), 117 (5), 116 (19), 115 (30), 103 (4), 102 (4), 91 (7), 78 (3), 77 (7), 65 (5), 59 (3), 55 (12), 51 (3), 43 (21), 41 (12), 39 (5)

Synthese von 2-Hydroxy-6-[(1E,3E)-nona-1,3-dienyl] benzaldehyd (1E,3E)-(**138**)

Es werden 5 mg pulverisiertes Molekularsieb 4Å in einer Lösung von 68 mg (0.28 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-3-[(1E,3E)-nona-1,3-dienyl] phenol (**149**) in 2 mL abs. Dichlormethan suspendiert und unter Rühren auf 0 °C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 150 mg (0.4 mmol) PDC zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1) fraktioniert.

Man erhält 4 mg (0.02 mmol, 7 %) als gelbliches Öl.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 244 (M^+ ; 12), 226 (3), 215 (4), 201 (4), 197 (3), 188 (6), 187 (32), 183 (6), 174 (9), 173 (18), 170 (6), 169 (15), 165 (3), 162 (7), 161 (26), 160 (19), 159 (9), 158 (4), 157 (8), 156 (4), 155 (5), 152 (3), 149 (10), 148 (100), 147 (88), 146 (9), 145 (35), 144 (19), 142 (3), 141 (16), 139 (4), 134 (9), 133 (6), 132 (8), 131 (24), 130 (13), 129 (10), 128 (16), 127 (18), 119 (3), 118 (5), 117 (8), 116 (11), 115 (35), 114 (3), 107 (4), 106 (3), 105 (5), 103 (7), 102 (6), 92 (3), 91 (14), 89 (5), 79 (4), 78 (6), 77 (18), 67 (4), 65 (10), 63 (6), 57 (3), 55 (17), 53 (6), 51 (7), 43 (13), 42 (3), 41 (28), 39 (16)

Synthese von Methyl 3-oxodecanoat (**231**)

1.8 g (44 mmol) einer 60 %-igen Natriumhydridsuspension werden zunächst paraffinfrei gewaschen und anschließend in 50 mL absolutem THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 4.625 g (40 mmol) Methyl acetoacetat

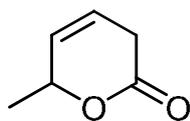
bei 0 °C getropft. Nach 30 minütigem Rühren werden 26.3 mL (42 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und noch 1 h gerührt. Anschließend werden 6.5 mL (9.331 g; 44 mmol) 1-Iodhexan in 3.5 mL absolutem THF zugetropft und die Reaktionslösung für weitere 1.5 h bei RT gerührt. Dann wird der Reaktionsansatz mit 50 mL 2M Salzsäure und 50 mL Diethylether versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 10:1) fraktioniert.

Man erhält 3.664 g (18 mmol, 45%) als leicht gelbliche Flüssigkeit.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.01 (s, 0.08H, -OH [Enol]), 4.98 (s, 0.08H, H-2 [Enol]), 3.73 (s, 3H, -OCH₃), 3.44 (s, 2H, H-2), 2.52 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz, H-4), 1.63-1.54 (m, 2H, H-5), 1.34-1.21 (m, 8H, H-6 bis H-9), 0.87 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz, H-10)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 202.88 (s, C-3), 167.70 (s, C-1), 52.31 (q, -OCH₃), 49.00 (t, C-2), 43.07 (t, C-4), 31.61 (t, C-8), 28.98/ 28.93 (2 x t, C-6/ C-7), 23.44 (t, C-5), 22.57 (t, C-9), 14.04 (q, C-10)

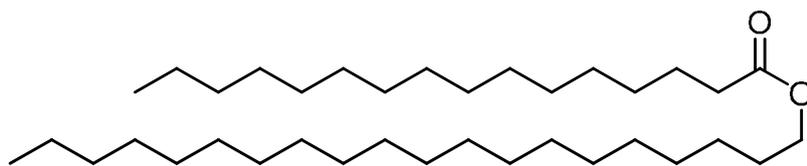
Synthese von 6-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**38**)



Eine Lösung aus 2.5 g (23 mmol) Sorbinsäure (FLUKA) und 11.5 g (67 mmol) einer 48 %-igen Lösung von HBr in Wasser werden in 20 mL Eisessig gelöst und 7 Tage bei RT intensiv gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 50 mL Dichlormethan verdünnt und mit 50 mL Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 1:1) fraktioniert.

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 112 (M⁺; 0.2), 111 (1), 110 (0.1), 97 (21), 85 (4), 84 (79), 83 (3), 69 (33), 68 (27), 67 (37), 66 (3), 65 (4), 55 (10), 53 (23), 52 (3), 51 (6), 50 (5), 44 (4), 43 (100), 42 (23), 41 (51), 40 (18), 39 (62), 38 (12), 37 (5)

Synthese von Eicosyl hexadecanoat (**232**)



Eine Lösung von 1 g (3.3 mmol) 1-Eicosanol und 0.3 mL Pyridin in 20 mL abs. Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.1 g (1.2 mL; 4 mmol) Hexadecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesium-

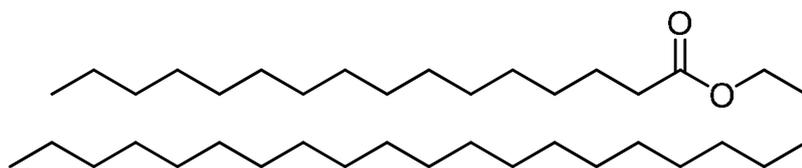
sulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 1.611 g (3 mmol, 91 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J= 6.7$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J= 7.5$ Hz, H-2'), 1.66-1.54 (m, 4H, H-3', H-2), 1.40-1.18 (m, 58H, H-4' bis H-15', H-3 bis H-19), 0.88 (t, 6H, $^3J= 6.9$ Hz, H-20, H-16')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.11 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.44 (t, C-2'), 31.92 (2 x t, C-18/ C-14'), 29.70/ 29.65/ 29.61/ 29.58/ 29.53/ 29.48/ 29.36/ 29.27/ 29.26/ 29.17 (24 x t, C-4' bis C-13'/ C-4 bis C-17), 28.68 (t, C-2), 25.95/ 25.05 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.68 (2 x t, C-19/ C-15'), 14.09 (2 x q, C-20/ C-16')

Synthese von Docosyl hexadecanoat (**233**)



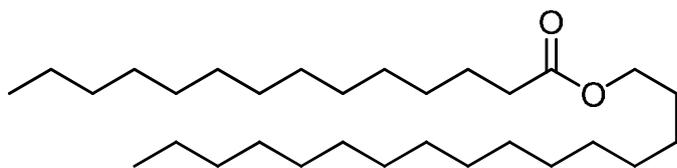
Eine Lösung von 1.078 g (3.3 mmol) 1-Docosanol und 0.3 mL Pyridin in 30 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.1 g (1.2 mL; 4 mmol) Hexadecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.639 g (2.9 mmol, 88 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J= 6.7$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J= 7.5$ Hz, H-2'), 1.65-1.58 (m, 4H, H-3', H-2), 1.38-1.18 (m, 62H, H-4' bis H-15', H-3 bis H-21), 0.88 (t, 6H, $^3J= 6.9$ Hz, H-22, H-16')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.13 (s, C-1'), 64.40 (t, C-1), 34.44 (t, C-2'), 31.93 (2 x t, C-20/ C-14'), 29.70/ 29.66/ 29.60/ 29.58/ 29.53/ 29.48/ 29.36/ 29.33/ 29.31/ 29.27/ 29.17 (26 x t, C-4' bis C-13'/ C-4 bis C-19), 28.68 (t, C-2), 25.95/ 25.05 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.68 (2 x t, C-21/ C-15'), 14.09 (2 x q, C-22/ C-16')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 564 (M^+ ; 19), 353 (3), 341 (3), 325 (3), 313 (6), 312 (3), 286 (4), 285 (15), 284 (4), 280 (3), 267 (4), 264 (3), 258 (5), 257 (17), 256 (5), 255 (3), 241 (3), 239 (6), 237 (4), 236 (5), 213 (4), 207 (4), 194 (3), 185 (4), 181 (3), 173 (3), 171 (3), 167 (3), 163 (3), 157 (3), 155 (3), 153 (4), 152 (4), 151 (3), 150 (3), 149 (4), 147 (3), 143 (3), 141 (3), 140 (3), 139 (5), 138 (4), 137 (4), 136 (4), 135 (6), 133 (3), 129 (5), 127 (4), 126 (3), 125 (8), 124 (4), 123 (5), 122 (5), 121 (6), 119 (3), 116 (3), 115 (4), 113 (4), 112 (5), 111 (15), 110 (6), 109 (7), 108 (8), 107 (5), 105 (4), 101 (4), 99 (5), 98 (9), 97 (24), 96 (10), 95 (15), 94 (5), 93 (9), 91 (7), 87 (4), 85 (20), 84 (10), 83 (32), 82 (13), 81 (16), 80 (7), 79 (15), 78 (3), 77 (4), 73 (11), 72 (3), 71 (40), 70 (16), 69 (46), 68 (12), 67 (25), 66 (3), 65 (3), 61 (7), 60 (8), 58 (5), 57 (90), 56 (25), 55 (70), 54 (11), 53 (6), 44 (5), 43 (100), 42 (18), 41 (56), 40 (3), 39(9)

Synthese von Hexadecyl tetradecanoat (**234**)

Eine Lösung von 1 g (4 mmol) 1-Hexadecanol (**47**) und 0.5 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.234 g (1.3 mL; 5 mmol) Tetradecansäurechlorid

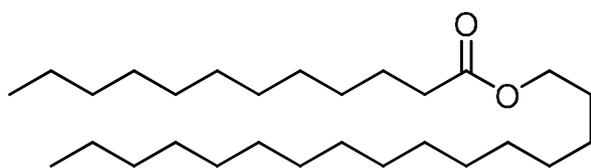
zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.585 g (3.5 mmol, 88 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, ³J= 6.7 Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz, H-2'), 1.65-1.58 (m, 4H, H-3', H-2), 1.38-1.20 (m, 46H, H-4' bis H-13', H-3 bis H-15), 0.88 (t, 6H, ³J= 6.9 Hz, H-26, H-14')

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.00 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.43 (t, C-2'), 31.92 (2 x t, C-14/ C-12'), 29.69/ 29.65/ 29.60/ 29.58/ 29.53/ 29.47/ 29.35/ 29.27/ 29.17 (18 x t, C-4' bis C-11'/ C-4 bis C-13), 28.68 (t, C-2), 25.95/ 25.04 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.68 (2 x t, C-15/ C-13'), 14.09 (2 x q, C-16/ C-14')

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 452 (M⁺; 7), 269 (3), 258 (5), 257 (30), 256 (7), 239 (4), 230 (5), 229 (31), 228 (8), 224 (5), 211 (5), 207 (4), 196 (8), 185 (4), 171 (3), 168 (3), 163 (3), 139 (4), 135 (3), 129 (7), 126 (3), 125 (9), 124 (4), 123 (5), 121 (3), 116 (3), 115 (4), 113 (3), 112 (6), 111 (19), 110 (6), 109 (6), 107 (3), 101 (3), 99 (5), 98 (12), 97 (32), 96 (12), 95 (10), 93 (3), 87 (3), 85 (18), 84 (12), 83 (31), 82 (14), 81 (13), 79 (3), 73 (11), 71 (34), 70 (16), 69 (44), 68 (10), 67 (13), 61 (11), 60 (8), 58 (5), 57 (84), 56 (23), 55 (67), 54 (8), 53 (4), 44 (4), 43 (100), 42 (15), 41 (53), 39 (5)

Synthese von Hexadecyl dodecanoat (**235**)

Eine Lösung von 1 g (4 mmol) 1-Hexadecanol (**47**) und 0.5 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.094 g (1.2 mL; 5 mmol) Dodecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT

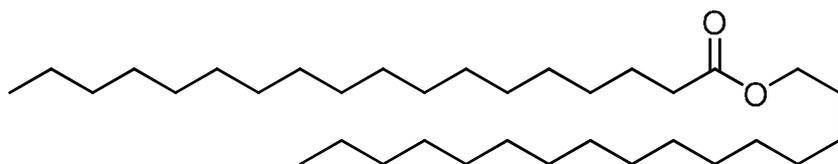
erwärmt und 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.572 g (3.7 mmol, 93 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 2.29 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.65-1.57 (m, 4H, H-3', H-2), 1.37-1.20 (m, 42H, H-4' bis H-11', H-3 bis H-15), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.9$ Hz, H-16, H-12')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.00 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.44 (t, C-2'), 31.92 (2 x t, C-14/ C-10'), 29.69/ 29.67/ 29.65/ 29.60/ 29.57/ 29.53/ 29.47/ 29.35/ 29.33/ 29.27/ 29.17 (16 x t, C-4' bis C-9'/ C-4 bis C-13), 28.68 (t, C-2), 25.95/ 25.05 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.68 (2 x t, C-15/ C-11'), 14.09 (2 x q, C-16/ C-12')

Synthese von Hexadecyl octadecanoat (**236**)



Eine Lösung von 1 g (4 mmol)

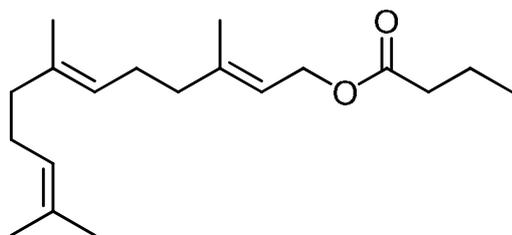
1-Hexadecanol (**47**) und 0.5 mL Pyridin in 10 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.454 g (4.8 mmol) Octadecansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 50:1).

Man erhält 1.730 g (3.4 mmol, 85 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H-1), 2.28 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.66-1.54 (m, 4H, H-3', H-2), 1.36-1.20 (m, 54H, H-4' bis H-17', H-3 bis H-15), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, H-16, H-18')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.00 (s, C-1'), 64.39 (t, C-1), 34.43 (t, C-2'), 31.93 (2 x t, C-14/ C-16'), 29.69/ 29.65/ 29.61/ 29.58/ 29.53/ 29.48/ 29.36/ 29.27/ 29.26/ 29.17 (22 x t, C-4' bis C-15'/ C-4 bis C-13), 28.68 (t, C-2), 25.95/ 25.04 (2 x t, C-3/ C-3'), 22.68 (2 x t, C-15/ C-17'), 14.09 (2 x q, C-16/ C-18')

Synthese von (*E,E*)-Farnesyl butyrat (**237**)



Eine Lösung von 100 mg (0.45 mmol) (*E,E*)-Farnesol (**213**) und 0.2 mL Pyridin in 3 mL absolutem Dichlormethan werden auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 58 mg (0.54 mmol) Butansäurechlorid zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

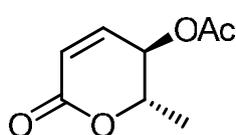
Nach Zugabe von Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: PE 50/ 70:EE 30:1).

Man erhält 125 mg (0.43 mmol, 95 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.34 (dt, 1H, $^4J= 1.4$ Hz, $^3J= 7.1$ Hz, H-2), 5.14-5.05 (m, 2H, H-6, H-10), 4.58 (d, 2H, $^3J= 7.1$ Hz, H-1), 2.27 (t, 2H, $^3J= 7.4$ Hz, H-2'), 2.14-1.93 (m, 8H, H-4, H-5, H-8, H-9), 1.73-1.57 (m, 14H, 2 x CH_3 an C11, CH_3 an C-3, CH_3 an C-7, H-3'), 0.94 (t, 3H, $^3J= 7.4$ Hz, H-4')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.66 (s, C-1'), 142.02 (s, C-3), 135.40 (s, C-7), 131.25 (s, C-11), 124.31 (d, C-10), 123.63 (d, C-6), 118.49 (d, C-2), 61.12 (t, C-1), 39.67 (t, C-8), 39.50 (t, C-4), 36.24 (t, C-2'), 26.71 (t, C-5), 26.18 (t, C-9), 25.63 (q, C-12), 18.46 (t, C-3'), 17.63 (q, $-\text{CH}_3$ an C-11), 16.42 (q, $-\text{CH}_3$ an C-7), 15.97 (q, $-\text{CH}_3$ an C-3) 13.62 (q, C-4')

Synthese von (2*S*,3*R*)-2-methyl-6-oxo-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl acetat (2*S*,3*R*)-**44**



Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 2.863 g (13.4 mmol) 3,4-Di-O-Acetyl-L-Rhamnal (ALDRICH) und 3 g (13.4 mmol) MCPBA (77 % w/w), gelöst in 50 mL Dichlormethan werden 300 μL Bortrifluorid-Etherat getropft. Nach 20 min. wird der Reaktionsansatz zu einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, die 50 mg Natriumthiosulfat enthält, gegossen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: DCM:EE 10:1).

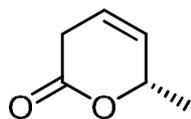
Man erhält 2.010 g (11.8 mmol, 88 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.76 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_4/\text{H}_3}= 3.3$ Hz, $^3J_{\text{H}_4/\text{H}_5}= 9.9$ Hz, H-4), 6.11 (dd, 1H, $^4J_{\text{H}_5/\text{H}_3}= 1.4$ Hz, $^3J_{\text{H}_5/\text{H}_4}= 9.9$ Hz, H-5), 5.27 (ddd, 1H, $^4J_{\text{H}_3/\text{H}_5}= 1.4$ Hz, $^3J_{\text{H}_3/\text{H}_4}= 3.3$ Hz, $^3J_{\text{H}_3/\text{H}_2}= 6.9$ Hz, H-3), 4.59 (quin., 1H, $^3J= 6.6$ Hz, H-2), 2.13 (s, 3H, $-\text{OCOCH}_3$), 1.43 (d, 3H, $^3J= 6.6$ Hz, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.18 (s, $-\text{OCOCH}_3$), 169.89 (s, C-6), 142.74 (d, C-5), 122.87 (d, C-4), 76.42 (d, C-2), 67.76 (d, C-3), 20.72 (q, OCOCH_3), 18.27 (q, $-\text{CH}_3$ an C-2)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 171 ($\text{M}^+ + 1$; 0.1), 127 (3), 126 (39), 85 (6), 84 (100), 82 (5), 68 (3), 56 (8), 55 (13), 54 (4), 44 (3), 43 (99), 42 (3), 39 (11)

Synthese von (S)-6-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-on (S)-**38**



Zu einer Suspension aus 15.960 g (60 mmol) Zink-Amalgam und 1 g (6 mmol) (2*S*,3*R*)-2-methyl-6-oxo-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl acetat (2*S*,3*R*)-**44** in 15 mL absolutem Diethylether werden bei einer Temperatur von 0°C 4.5 mL (9 mmol) einer 2 M Lösung von HCl in Diethylether langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wird filtriert und der Filterkuchen mehrmals mit kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser, 10 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Rohprodukt eingeengt und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: PE:EE 5:1).

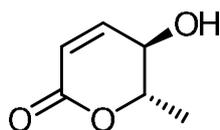
Man erhält 134 mg (1.2 mmol, 20 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.83-5.72 (m, 2H, H-4, H-5), 5.11-5.06 (m, 1H, H-6), 3.06-3.04 (m, 2H, H-3), 1.46 (d, 3H, ³J= 6.4 Hz, -CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 168.30 (s, C-2), 128.04 (d, C-5), 121.36 (d, C-4), 76.24 (d, C-6), 29.91 (t, C-3), 22.00 (q, -CH₃)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 112 (M⁺; 0.3), 97 (21), 85 (5), 84 (82), 83 (3), 69 (30), 68 (26), 67 (37), 66 (3), 65 (4), 55 (9), 53 (22), 52 (3), 51 (6), 50 (5), 43 (100), 42 (23), 41 (54), 40 (19), 39 (63)

Synthese von Osmundalacton (5*R*,6*S*)-**45**



Eine Lösung von 100 mg (0.6 mmol) (2*S*,3*R*)-**44** in 5 mL absolutem Methanol werden mit einer katalytischen Menge HÜNIG-Base versetzt und 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: PE:EE 1:3).

Man erhält 28 mg (0.2 mmol, 33 %) eines leicht gelblichen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.83 (dd, 1H, ³J= 9.6 Hz, 2.1 Hz, H-4), 5.98 (dd, 1H, ³J= 9.6 Hz, 2.0 Hz, H-3), 4.38 (dq, 1H, ³J= 8.8 Hz, 6.4 Hz, H-6), 4.24 (dt, 1H, ³J= 8.8 Hz, 2 Hz, H-5), 1.49 (d, 3H, ³J= 6.4 Hz, -CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162.93 (s, C-2), 148.29 (d, C-4), 121.00 (d, C-3), 78.93 (d, C-6), 67.78 (d, C-5), 18.26 (q, -CH₃)

MS (EI, 70eV): m/z [%] = 128 (M⁺; 0.1), 110 (0.1), 85 (6), 84 (100), 57 (4), 56 (30), 55 (52), 54 (3), 53 (3), 43 (10), 39 (8)

8 Sicherheitsdaten

Im Folgenden sind die Chemikalien aufgeführt, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden. Soweit vorhanden, sind die Gefahrstoffe mit den jeweiligen Gefahrensymbolen und den R- und S-Sätzen versehen worden. Eine Erklärung der Gefahrensymbole und der R- und S-Sätze findet sich im Anschluss an die Tabelle 58.

Neue oder nicht klassifizierte Verbindungen, für die keine Sicherheitshinweise existieren, sind als gefährlich einzustufen und entsprechend zu behandeln. Diese Verbindungen sind in der Tabelle nicht mit aufgeführt.

Tabelle 58: Risiko- und Sicherheitsratschläge für die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Chemikalien

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetessigester	Xi	36	24
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-26	16-36/37
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Bariumoxid	T	20-25-34	26-36/37/39-45
Benzol	F, T	45-46-11-36/38-8/23/24/25-65	53-45
Benzol- <i>d</i> ₆	F, T	45-11-E48/23/24/25	53-45
Benzoylperoxid	O, Xi	7-36/37/38	7-14-26-36/37/39-47
Boran THF-Komplex	F, Xi	11-14/15-20/21/22-36/37/38	16-26-36
1-Bromdodecan	Xi	36/37/38	26-36
1-Bromheptadecan	-	-	22-24/25
1-Bromoctan	-	-	23-24/25
1-Brompentadecan	-	-	23-24/25
N-Bromsuccinimid	C	22-34	26-36/37/39-45
1-Bromtetradecan	Xi	36/37/38	26-36
Bromwasserstoff (48%ige Lsg. in Essigsäure)	C	34-37	7/9-23.2-26-36/37/39-45
Butanol	Xn	10-22-37/38-41-67	13-26-37/39-46-7/9
Butansäurechlorid	F, C	11-34	16-23-26-36-45
<i>n</i> -Butyllithium (15%ige Lösung in <i>n</i> -Hexan)	F, C, N	14/15-17-34-48/20-62	6-26-33-36/37/39-45
Calciumchlorid	Xi	36	22-24
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Chinolin	Xn	21/22	36/37
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chloroform- <i>d</i> ₃	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chrom(VI)-oxid	O, C, T, N	49-8-25.1-35-43-50/53	53.1-45-60-61
Citronellol	Xi, N	38-43-51/53	24-37-61
Cyclohexan	F, Xn, N	11-38-50/53-65-67	9-16-25-33-60-61-62
Cyclohexen	F, Xn	11-21/22	16-23-33-36/37
1,3-Diaminopropan	T	10-22-24-35	23.2-26-36/37/39-45
DIAL-H	F, C	14/15-17-35	16-26-36/37/39-43-45
Diisopropylamin	F, C	11-20/22-34	16-26-36/37/39-45
2,3-Dimethylphenol	T, N	24/25-34-51/53	26-36/37/39-45-61
1-Decanol	Xi, N	36/38-51/53	26-61
Decansäurechlorid	C	34	26-36/37/39-45

8 Sicherheitsdaten

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
1-Decin	Xi	10-37/38-41-51/53	26-39-60-61
1,1-Diacetoxiodbenzol	-	-	22-24/25
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Diethylcarbonat	F	10	16-24/25
3,4-Dihydro-2H-pyran	F, Xn	11-19-36/38-20	9-16-29-43
4-N,N-Dimethylaminopyridin	T+	25-27-34	26-28.2-36/37/39-45
Dimethyldisulfid	F, Xn, N	11-20/22-36-51/53	16-26-60
N,N-Dimethylformamid	T	61-20/21-36	53-45
Dimethyl malonat	Xi	36/37/38	26-36
Dimethylsulfoxid	Xi	36/38	26
1-Dodecanol	Xi, N	38-50	61
Dodecansäurechlorid	C	22-34	26-36/37/39-45
Eisessig	C	10-35	23.2-26-45
Essigsäureanhydrid	C	10-20/22-34	26-36/37/39-45
Ethanol absolut	F	11	7-16
Ethylacetat	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33
Ethyl crotonat	F, C	11-34	16-26-36/37/39-45
Geraniol	Xi	36/37/38	-
Heptan-2-ol	Xn	21-36	36/37
Heptan-2-on	Xn	10-20/22	24/25
1-Heptin	F, Xn	11-36/37/38-65	16-26-36-62
1-Hexacosanol	-	-	22-24/25
1-Hexadecanol	Xi	38	-
n-Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
Hexansäurechlorid	C	14-34-37	26-36/37/39-45
Imidazol	C	22-34-63	22-26-36/37/39-45
Iod	Xn, N	20/21-50	23.2-25-61
1-Iodbutan	Xn	10-20	16-36
1-Ioddecan	Xi	36/37/38	26
1-Iodethan	Xi	10-36/37/38	23.2-26
1-Iodhexan	Xn, N	22-37/38-41-51/53	26-36/37/39-61
Kaliumhexamethyl-disilizan	C	14-34	26-36/37/39-43.11-45
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Kalium- <i>tert.</i> -butylat	F, C	11-14-22-35	8-16-26-36/37/39-43.3-45
Kupfer(I)-iodid	N	50/53	22-61
LINDLAR-Katalysator	T, N	61-20/22-62	53-45
Linolensäurechlorid	C	34	-
Lithium (Stangen in Paraffinöl)	F, C	14/15-34	8-43.7-45
Lithiumaluminiumhydrid	F, C	14/15-35	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Magnesium (Späne nach GRIGNARD)	F	11-15	7/8-43.6
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Methanol- <i>d</i> ₄	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Methyl acetoacetat	Xi	36	26
Methyltriphenylphosphoniumiodid	Xi	36/37/38	26-36

8 Sicherheitsdaten

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid (2.0 M Lsg. in THF)	F, C	11-34	16-26-29-33-36/37/39-45
Natriumhydrid Suspension (60%ige Lösung in Paraffinöl)	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Natriumhydrogensulfat-Monohydrat	Xi	41	24-26
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriummethoxid	F, C	11-14-34	8-16-26-43.6-45
Nerol	Xi	36/37/38	26
1-Octanol	Xi	36	26
Octansäurechlorid	C	14-22-34-37	26-36/37/39-45
1-Octin	F, Xi	11-36/37/38	16-26
Oleyl Alkohol	Xi	38	26-36
Oleoylchlorid	C	34	26-36/37/39-45
Oxalylchlorid	T	14-23-29-34-37	26-36/37/39-45
Palladium auf Aktivkohle	F, Xi	7-36/37/38	17-26-36
Palmitinsäurechlorid	C	14-34-37	26-36/37/39-45
Paraformaldehyd	Xn	20/22-37/38-40-41-43	26-36/37/39-45
<i>n</i> -Pentan	F+, Xn, N	12-51/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62
Petrolether	F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-62
Phenyllithium (1.8M Lösung in Dibutylether)	F, C	11-14-17-34-52/53	26-36/37/39-45-61
Phosphormolybdän-säure (20 %ige Lsg. in Ethanol)	F, C	11-34	26-36/37/39-45
Phosphortribromid	C	14-34-37	26-45
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
2-Propin-1-ol	T, N	10-23/24/25-34-43-51/53	24-26-28.1-36-45-61
Propionsäurechlorid	F, C	11-14-34	9-16-26-45
(S)-(-)-1,2-Propylenoxid	F+, T	45-12-E20/21/22-36/37/38	53-45
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Pyridiniumdichromat	T, N	49-43-50/53	53-45-60-61
Schwefelkohlenstoff	F, T	11-36/38-48/23-62-63	16-33-36/37-45
Silbernitrat	C, N	34-50/53	26-45-60-61
Sorbinsäure	Xi	36/37/38	22-24/25
Stearinsäurechlorid	Xi	36/38	-
Tetrachlorkohlenstoff	T, N	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23-36/37-45-59-61
1-Tetracosanol	-	-	22-24/25
1-Tetradecanol	Xi	38	-
Tetradecansäurechlorid	Xn, C	22-34-37	-
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy	C	34	26-36/37/39-45
Toluol	F, Xn	11-38-48/20-63-65-67	36/37-62-46
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Xi	36/37/38	26-37
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
Bis(trimethylsilyl)acet-amid	C	10-14-22-34	26-36/37/39-45
Triphenylphosphin	Xn	22-43-53	24-37-61
Triphenylphosphinoxid	Xn	22-36/37/38	-
Undecan-2-ol	-	-	23-24/25

8 Sicherheitsdaten

Substanz	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze
Undecan-2-on	N	51/53	61
Wasserstoff	F+	12	9-16-33
Wasserstoffperoxid 35 %	C	34	28.1-36/39-45

Liste der Hinweise auf besondere Risiken (R-Sätze)

- R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R 7 Kann Brand verursachen.
- R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R 10 Entzündlich.
- R 11 Leichtentzündlich.
- R 12 Hochentzündlich.
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser.
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase.
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft.
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger /leicht-entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
- R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R 23 Giftig beim Einatmen.
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R 25 Giftig beim Verschlucken.
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen.
- R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R 28 Sehr giftig beim Verschlucken.
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R 34 Verursacht Verätzungen.
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R 36 Reizt die Augen.
- R 37 Reizt die Atmungsorgane.
- R 38 Reizt die Haut.
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R 45 Kann Krebs erzeugen.

- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R 51 Giftig für Wasserorganismen.
- R 52 Schädlich für Wasserorganismen.
- R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 54 Giftig für Pflanzen.
- R 55 Giftig für Tiere.
- R 56 Giftig für Bodenorganismen.
- R 57 Giftig für Bienen.
- R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R 59 Gefährlich für die Ozonschicht.
- R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R 65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- R 68 Irreversibler Schaden möglich.

Kombinationen der R-Sätze:

- R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R 39/23 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 39/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 39/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 39/23/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 39/23/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 39/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/26 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.

- R 39/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 39/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 39/26/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 39/26/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 39/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/26/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 68/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 68/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 68/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 68/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 68/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 68/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 68/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

Liste der Sicherheitsratschläge (S-Sätze):

- S 1 Unter Verschluss aufbewahren.
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S 3 Kühl aufbewahren.
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten.
- S 5 Unter ... aufbewahren. (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
- S 6 Unter ... aufbewahren. (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S 8 Behälter trocken halten.
- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 10 Inhalt feucht halten.
- S 11 Zutritt von Luft verhindern.
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S 14 Von ... fernhalten. (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
- S 15 Vor Hitze schützen.
- S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S 22 Staub nicht einatmen.
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen. (geeignete Bezeichnungen vom Hersteller anzugeben)
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S 31 Von explosionsfähigen Stoffen fernhalten
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S 34 Schlag und Reibung vermeiden.
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen. (Material vom Hersteller anzugeben)
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen. (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben)
- S 43 Zum Löschen ... verwenden. (vom Hersteller anzugeben)(wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: Kein Wasser verwenden)
- S 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)
- S 48 Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 51 Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.

- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S 53 Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. – Nur für den berufsmäßigen Verwender –.
- S 56 Dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S 59 Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S 60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (Nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist).

Kombinationen der S-Sätze:

- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren. (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken oder rauchen.
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und Haut sofort abwaschen mit viel(vom Hersteller anzugeben)
- S 29/35 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)

9 Literatur

- AGUILAR, I.; FONSECA, A.; BIESMEIJER, J. C. (2005): Recruitment and communication of food source location in three species of stingless bees (Hymenoptera, Apidae, Meliponini), *Apidologie* **36**, 313-324.
- AYASSE, M. (2006): Floral scent and pollinator attraction in sexually deceptive orchids, in: DUDAREVA, N.; PICHERSKY, E. (Eds.), *Biology of floral scent*: 219-241, CRC Press, Boca Raton, London.
- ATTYGALLE, A. B.; JHAM, G. N.; MEINWALD, J. (1993): Determination of Double-Bond Position in Some Unsaturated Terpenes and Other Branched Compounds by Alkylthiolation, *Anal. Chem.* **65**, 2528-2533.
- AVITABILE, A. (1973): Alarm pheromones of honeybees, *American Bee Journal* **113**(3), 93.
- BARRIGA, S. (2001): 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), *Synlett* **4**, 563 ff.
- BAUMANN, H.; KÜNKELE, S. (1982): *Die Wildwachsenden Orchideen Europas*, Kosmos, Stuttgart.
- BAUMANN, H.; KÜNKELE, S. (1988): *Die Orchideen Europas*, Kosmos, Stuttgart.
- BEMBÉ, B. (2004): Functional morphology in male euglossine bees and their ability to spray fragrances (Hymenoptera, Apidae, Euglossini), *Apidologie* **35**, 283-291.
- BERKAEW, P.; SOONTHORNCHAREONNON, N.; SALASAWADEE, K.; CHANTHAKET, R.; ISAKA, M. (2008): Aurocitrin and Related Polyketide Metabolites from the Wood-Decay Fungus *Hypocrea sp.* BCC 14122, *J. Nat. Prod.* **71**, 902-904.
- BIESMEIJER, J. C.; DE VRIES, H. (2001): Exploration and exploitation of food sources by social insect colonies: a revision of the scout-recruit concept, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **49**, 89-99.
- BOBBIT, J. M.; MERBOUH, N. (2005): Preparation of 4-Acetylamino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxoammoniumtetrafluoroborate, and the oxidation of Geraniol to Geranial, *Org. Synth.* **82**, 80 ff.
- BOCH, R.; ROTHENBUHLER, W. C. (1974): Defensive behavior and production of alarm pheromones in honeybees, *J. Api. Res.* **13**(4), 217-221.
- BOOGERT, N. J.; HOFSTEDE, F. E.; AGUILAR MONGE, I. (2006): The use of food source scent marks by the stingless bee *Trigona corvina* (Hymenoptera: Apidae): the importance of the depositor's identity, *Apidologie* **37**, 366-375.
- BORG-KARLSON, A. K. (1990): Chemical And Ethological Studies Of Pollination In The Genus *Ophrys* (Orchidaceae), *Phytochemistry* **29**(5), 1359-1387.
- BRODMANN, J.; TWELE, R.; FRANCKE, W.; HÖLZLER, G.; ZHANG, Q.; AYASSE, M. (2008): Orchids Mimic Green-Leaf Volatiles to Attract Prey-Hunting Wasps for Pollination, *Current Biology* **18**(10), 740-744.

- BUSER, H.-R.; ARN, H.; GUERIN, P.; RAUSCHER, S. (1983): Determination of Double Bond Position in Mono-Unsaturated Acetates by Mass Spectrometry of Dimethyl Disulfide Adducts, *Anal. Chem.* **55**, 818-822.
- CHOUDHARY, A.; BAUMSTARK, A. L. (1989): Convenient, high-yield method for the methylation of 1,3-diketones, *Synthesis* **9**, 688-690.
- CIOTEK, L.; GIORGIS, P.; BENITEZ-VIEYRA, S.; COCUCCI, A. A. (2006): First confirmed case of pseudocopulation in terrestrial orchids of South America: Pollination of *Geoblasta pennicilliata* (Orchidaceae) by *Campsomeris bistrimacula* (Hymenoptera, Scoliidae), *Flora* **201**, 365-369.
- CLARK, R. D.; ELLIS, J. E.; HEATHCOCK, H. (1973): Methylation of dimedone, *Synth. Commun.* **3**, 347-354.
- COLEMAN, E. (1938): Further observation of the pseudocopulation of the male *Lissopimpla semipunctata* Kirby (Hymenoptera: Parasitica) with Australian orchid *Cryptostylis leptochile*. *Proc. R. Entomol. Soc. London Ser. A* **13**, 82-83.
- COLLINS, A. M.; BLUM, M. S. (1982): Bioassay of compounds derived from the honeybee sting, *J. Chem. Ecol.* **8**(2), 463-470.
- Crewe, R. M.; Brand, J. M.; Fletcher, D. J. C. (1969): Identification of an Alarm Pheromone in the Ant *Crematogaster peringueyi*, *Ann. Entomol. Soc. Amer.* **62**(5), 1212.
- CREWE, R. M.; BLUM, M. S. (1970): Identification of the alarm pheromones of the ant *myrmica brevinodis*, *J. Insect Physiol.* **16**, 141-146.
- CREWE, R. M.; BLUM, M. S. (1972): Alarm pheromones of the attini: Their phylogenetic significance, *J. Insect Physiol.* **18**, 31-42.
- DAFNI, A. (1984): Mimikry And Deception In Pollination, *Ann. Rev. Ecol. Syst.* **15**, 259-278.
- DELFORGE, P. (1994): Guide des Orchidées d'Europe, d'Afrique du Nord et du Proche-Orient, Delachaux et Niestlé, Lausanne.
- DRESSLER, R. L. (1978): An infrageneric classification of *Euglossa*, with notes on some features of special taxonomic importance (Hymenoptera: Apidae), *Rev. Biol. Trop.* **26**, 187-198.
- DRESSLER, R. L. (1982): Biology of the orchid bees, *Ann. Rev. Ecol. Syst.* **13**, 373-94.
- EISNER, U.; ELVIDGE, J. A.; LINSTAD, R. P. (1953): Polyene Acids. Part VI. A New (*cis-trans*-)Isomer of Sorbic Acid and its Relation to Hexenolactones, *J. Chem. Soc.*, 1372-1379.
- ELTZ, T.; SAGER, A.; LUNAU, K. (2005): Juggling with volatiles: exposure of perfumes by displaying male orchid bees, *J. Comp. Physiol. A* **191**, 575-581.
- ELTZ, T.; ZIMMERMANN, Y.; HAFTMANN, J.; TWELE, R.; FRANCKE, W.; QUEZADA-EUAN, J. J. G.; LUNAU, K. (2007): Enfleurage, lipid recycling and the origin of perfume collection in orchid bees, *Proc. R. Soc. Lond. B* **274**, 2843-2848.

ELTZ, T.; ZIMMERMANN, Y.; PFEIFFER, C.; PECH, J. R.; TWELE, R.; FRANCKE, W.; QUEZADA-EUAN, J. J. G.; LUNAU, K. (2008): An Olfactory Shift Is Associated with Male Perfume Differentiation and Species Divergence in Orchid Bees, *Current Biology* **18**(23), 1844-1848.

ENGELS, E.; ENGELS, W.; SCHRÖDER, W.; FRANCKE, W. (1987): Intranidal worker reactions to volatile compounds identified from cephalic secretions in the stingless bee *Scaptotrigona postica* (Hymenoptera, Meliponinae), *J. Chem. Ecol.* **13**, 371-386.

FALES, H. M.; BLUM, M. S.; CREWE, R. M. BRAND, J. M. (1972): Alarm pheromones in the genus *manica* derived from the mandibular glands, *J. Insect. Physiol.* **18**, 1077-1088.

FERNANDES, A.; DUFFIELD, R.M.; WHEELER, J. W.; LA BERGE, W. E. (1981): Chemistry of the Dufour's Gland secretions of North American Andrenid bees (Hymenoptera: Andrenidae), *J. Chem. Ecol.* **7**(2), 453-463.

FRANCKE, W.; LÜBKE, G.; SCHRÖDER, W.; RECKZIEGEL, A.; IMPERATRIZ-FONSECA, V.; KLEINERT, A.; ENGELS, E.; HARTFELDER, K.; RADTKE, R.; ENGELS, W. (2000): Identification of oxygen containing volatiles in cephalic secretions of Workers of Brazilian Stingless Bees, *J. Braz. Chem. Soc.* **11**(6), 562-571.

FRANKE, S.; IBARRA, F.; SCHULZ, C. M.; TWELE, R.; POLDY, J.; BARROW, R.; PEAKALL, R.; SCHIESTL, F. P.; FRANCKE, W. (2009): The discovery of 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-diones as a new class of natural products, *PNAS* **106**(22), 8877-8882.

HAFTMANN, J. (2006): Identifizierung und Synthese von Signalstoffen aus Insekten, *Dissertation*, Universität Hamburg.

HOLLENBEAK, K. H.; KUEHNE, M. E. (1974): The isolation and structure determination of the fern glycoside osmundalin and the synthesis of its aglycone osmundalactone, *Tetrahedron* **30**, 2307-2316.

IBARRA, F. (2002): Intra- und interspezifische chemische Kommunikation von Insekten Identifizierung und Synthese flüchtiger Signalstoffe, *Dissertation*, Universität Hamburg.

IMPERATRIZ-FONSECA, V. L.; ZUCCHI R. (1995): Virgin queens in stingless bee (Apidae, Meliponinae) colonies: a review, *Apidologie* **26**, 231-244.

JARAU, S.; HRNCIR, M.; SCHMIDT, V. M.; ZUCCHI, R.; BARTH, F. G. (2003): Effectiveness of recruitment behavior in stingless bees (Apidae, Meliponini), *Ins. Soc.* **50**, 365-374.

JARAU, S.; HRNCIR, M.; ZUCCHI, R.; BARTH, F. G. (2004): A stingless bee uses labial gland secretions for scent trail communication (*Trigona recursa* Smith 1863), *J. comp. Physiol. A* **190**(3), 233-239.

JARAU, S.; SCHULZ, C. M.; HRNCIR, M.; FRANCKE, W.; ZUCCHI, R.; BARTH, F. G.; AYASSE, M. (2006): Hexyl Decanoate, the First Trail Pheromone Compound Identified in a Stingless Bee, *Trigona recursa*, *J. Chem. Ecol.* **32**(7), 1555-1564.

JARAU, S.; BARTH, F. G. (2008): Stingless bees of the Golfo Dulce region, Costa Rica (Hymenoptera, Apidae, Apinae, Meliponini), *Stapfia* **88**, 267-276.

- JOHNSON, L. K.; HAYNES L. W.; CARLSON M. A.; FORTNUM, H. A.; GORGAS, D. L. (1985): Alarm substances of the stingless bee *Trigona sylvestriana*, *J. Chem. Ecol.* **11**(4), 409-416.
- JÜRGENS, A. (2004): Flower scent composition in diurnal *Silene* species (Caryophyllaceae): phylogenetic constraints or adaption to flower visitors?, *Biochemical Systematics and Ecology* **32**(10), 841-859.
- KERR, W. E. (1950): Genetic determination of castes in the genus *Melipona*, *Genetics* **53**, 143-152.
- KERR, W. E. (1950a): Evolution of the mechanism of caste determination in the genus *Melipona*, *Evolution* **4**, 7-13.
- KNUDSEN, J. T.; ERIKSSON, R.; GERSHENZON, J.; STÅHL, B. (2006): Diversity and distribution of floral scent, *The Botanical review* **72**(1), 1-120.
- KOENIGER, N.; WEISS, J.; MASCHWITZ, U. (1979): Alarm pheromones of the sting in the genus *Apis*, *J. Ins. Physiol.* **25**(6), 467-476.
- KUHN, R. (1962): The absolute configuration of sorbin oil, *Chem. Ber.* **95**, 2009-2011.
- KULLENBERG, B. (1961): Studies in *Ophrys* pollination, Almquist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala.
- KULLENBERG, B. (1973): New Observations on the Pollination of *Ophrys* L. (Orchidaceae), *Zoon Suppl.* **1**, 9-14.
- LINDAUER, M.; KERR W. E. (1958): Die gegenseitige Verständigung bei den Stachellosen Bienen, *Z. vergl. Physiol.* **41**, 405-434.
- MEEK, E. G.; TURNBULL, J. H.; WILSON, W. (1953): Alicyclic compounds. Part II. The preparation of cyclohexane-1 : 3-diones and their enol ethers, *J. Chem. Soc.*, 811-815.
- MICHENER, C. D. (1974): The social behavior of the Bees, *The Belknap Press of Harvard Univ. Press*, Cambridge, Massachusetts.
- NIEH, J. C.; CONTRERA, F. A. L.; YOON, R. R.; BARRETO, L. S.; IMPERATRIZ-FONSECA, V. L. (2004): Polarized short odour-trail recruitment communication by a stingless bee, *Trigona spinipes*, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **56**, 435-448.
- NIEH, J. C. (2004a): Recruitment communication in stingless bees (Hymenoptera, Apidae, Meliponini), *Apidologie* **35**, 159-182.
- NIEH, J. C.; BARRETO, L. S.; CONTRERA, F. A. L.; IMPERATRIZ-FONSECA, V. L. (2004b): Olfactory eavesdropping by a competitively foraging stingless bee, *Trigona spinipes*, *Proc. R. Soc. Lond. B* **271**, 1633-1640.
- NORDLUND, D. A. (1981): Semiochemicals: a review of terminology, in: NORDLUND, D. A.; JONES, R. L.; LEWIS, W. J. (Eds.), *Semiochemicals: Their Role in Pest Control*, John Wiley & Sons, New York.

- ONO, N.; YOSHIMURA, T.; SAITO, T.; TAMURA, R.; TANIKAGA, R.; KAJI, A. (1979): Alkylation and Acylation of active Methylene Compounds Using 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene as Base, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**(6), 1716-1719.
- PAULUS, H. F.; GACK, C. (1981): Neue Beobachtungen zur Bestäubung von *Ophrys* (Orchidaceae) in Südspanien, mit besonderer Berücksichtigung des Formenkreises *Ophrys fusca* agg., *Pl. Syst. Evol.* **137**, 241-258.
- PAULUS, H. F.; GACK, C. (1981): Pollinators as prepollinating isolation factors: Evolution and speciation in *Oprys* (Orchidaceae), *Israel. J. Bot.* **39**, 43-97.
- PAULUS, H. F.; GACK, C. (1995): Zur Pseudokopulation und Bestäubung in der Gattung *Ophrys* (Orchidaceae) Sardinien und Korsikas, *JBer. Naturwiss. Ver. Wuppertal* **48**, 188-227.
- PAXTON, R. J.; BEGO, L. R.; SHAH, M. M.; MATEUS, S. (2003): Low mating frequency of queens in the stingless bee *Scaptotrigona postica* and worker maternity of males, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **53**, 174-181.
- PICKETT, J. A.; WILLIAMS, I. H.; MARTIN, A. P. (1982): (Z)-11-Eicosen-1-ol an important new Pheromonal Component from the sting of the honey bee, *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae), *J. Chem. Ecol.* **8**(1), 163-175.
- QUEZADA-EUAN, J. J. G.; MAY-ITZA, W. DE J.; GONZALEZ-AZERETO, J. A. (2001): Meliponiculture in Mexico: problems and perspective for development, *Bee World* **82**(4), 160-167.
- Roubik, D. W. (1983): Nest and colony characteristics of stingless bees from Panamá (Hymenoptera: Apidae), *J. Kans. Entomol. Soc.* **56**, 327-355.
- SAKAGAMI, S. F.; BEIG, D.; ZUCCHI, R.; AKAHIRA, Y. (1963): Occurrence of ovary-developed workers in queenright colonies of stingless bees, *Rev. Bras. Biol.* **23**, 115-129.
- SCHARDL, C. L. (1996): *Epichloë* species: Fungal Symbionts of Grasses, *Annu. Rev. Phytopathol.* **34**, 109-130.
- SCHMIDT, V. M.; ZUCCHI, R.; BARTH, F. G. (2003): A stingless bee marks the feeding site in addition to the scent path (*Scaptotrigona* aff. *depilis* MOURE 1942), *Apidologie* **34**, 237-248.
- SCHMIDT, J. O.; MORGAN, E. D.; OLDHAM, N. J.; NASCIMENTO, R. R. D.; DANI, F. R. (1997): (Z)-11-Eicosen-1-ol, a major component of *Apis cerana* venom, *J. Chem. Ecol.* **23**(8), 1929-1939.
- SCHIESTL, F. P.; AYASSE, M.; PAULUS, H. F.; LÖFSTEDT, C.; HANSSON, B. S.; IBARRA, F.; FRANCKE, W. (1999): Orchid pollination by sexual swindle, *Nature* **399**, 421-422.
- SCHIESTL, F. P.; AYASSE, M. (2002): Do changes in floral odour cause speciation in sexually deceptive orchids?, *Pl. Syst. Evol.* **234**, 111-119.
- SCHIESTL, F. P.; PEAKALL, R.; MANT, J. G.; IBARRA, F.; SCHULZ, C.; FRANKE, S.; FRANCKE, W. (2003): The Chemistry of Sexual Deception in an Orchid-Wasp Pollination System, *Science* **302**, 437-438.

- SCHIESTL, F. P. (2004): Floral evolution and pollinator mate choice in a sexually deceptive orchid, *J. Evol. Biol.* **17**, 67-75.
- SCHORKOPF, D. L. P.; HRNCIR, M.; MATEUS, S.; ZUCCHI, R.; SCHMIDT, V. M.; BARTH, F. G. (2009): Mandibular gland secretions of meliponine worker bees: further evidence for their role in inter- and intraspecific defence and aggression and against their role in food source signalling, *J. Exp. Biol.* **212**, 1153-1162.
- SCHORKOPF, D. L. P.; JARAU, S.; FRANCKE, W.; TWELE, R.; ZUCCHI, R.; HRNCIR, M.; SCHMIDT, V. M.; AYASSE, M.; BARTH, F. G. (2007): Spitting out information: Trigona bees deposit saliva to signal resource locations, *Proc. R. Soc. Lond. B* **274**, 895-898.
- SKOV, C.; WILEY, J. (2005): Establishment of the neotropical orchid bee *Euglossa viridissima* (Hymenoptera: Apidae) in Florida, *Fla. Entomol.* **88**, 225-227.
- SRÁMKOVÁ, A.; SCHRÖDER, S.; WITTMANN, D. (2004): How does the social parasite *Psithyrus vestalis* take over dominance in host colonies of *Bombus terrestris*? *Mitt DGaE* **14**.
- SRÁMKOVÁ, A.; SCHULZ, C.; TWELE, R.; FRANCKE, W.; AYASSE, M. (2008): Fertility signals in the bumblebee *Bombus terrestris* (Hymenoptera: Apidae), *Naturwissenschaften* **95**(6), 515-522.
- STAFFORD, A. E.; BLACK, D. R.; HADDON, W. F.; WAISS, A. C. (1972): Analysis and Improved Synthesis of Parasorbic Acid, *J. Sci. Fd Agric.* **23**, 771-776.
- STEINEBRUNNER, F.; TWELE, R.; FRANCKE, W.; LEUCHTMANN, A.; SCHIESTL, F. P. (2008): Role of odour compounds in the attraction of gamete vectors in endophytic *Epichloe* fungi, *New Phytologist* **178**(2), 401-411.
- STÖKL, J.; PAULUS, H. F.; DAFNI, A.; SCHULZ, C.; FRANCKE, W.; AYASSE, M. (2005): Pollinator attracting odour signals in sexually deceptive orchids of the *Ophrys fusca* group, *Pl. Syst. Evol.* **254**, 105-120.
- STÖKL, J.; TWELE, R.; ERDMANN, D. H.; FRANCKE, W.; AYASSE, M. (2007): Comparison of the flower scent of the sexually deceptive orchid *Ophrys iricolor* and the female sex pheromone of its pollinator *Andrena morio*, *Chemoecology* **17**(4), 231-233.
- SUGIYAMA, T.; WATANABE, M.; SASSA, T.; YAMASHITA, K. (1983): Synthesis of Monilidiol and Dechloromonilidiol, Phytotoxic Octaketides of *Monilinia fructicola*, *Agric. Biol. Chem.* **47**(10), 2411-2413.
- SUZUKI, M.; SUGIYAMA, T.; WATANABE, M.; YAMASHITA, K. (1986): Synthesis of Optically Active Pyriculol, a Phytotoxic Metabolite Produced by *Pyricularia oryzae* Cavara, *Agric. Biol. Chem.* **50**(8), 2159-2160.
- SUZUKI, M.; SUGIYAMA, T.; WATANABE, M.; MURAYAMA, T.; YAMASHITA, K. (1987): Synthesis of All Four Stereoisomers of Pyriculol, *Agric. Biol. Chem.* **51**(8), 2161-2166.
- SVENSSON, G. P.; HICKMANN, M. O.; BARTRAM, S.; BOLAND, W.; PELLMYR, O.; RAGUSO, R. (2005): Chemistry and geographic variation of floral scent in *Yucca filamentosa* (Agavaceae), *Am. J. Bot.* **92**, 1624-1631.

- TÓTH, E.; STRASSMANN, J. E.; NOGUEIRA-NETO, P.; IMPATRIZ-FONSECA, V. L.; QUELLER, D. C. (2002): Male production in stingless bees: variable outcomes of queen-worker conflict, *Molecular Ecology* **11**, 2661-2667.
- Tanikaga, R.; Shibata, N.; Yoneda, T. (1997): , *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (15), 2253-2257.
- TENGÖ, J.; BERGSTRÖM, G. (1975): All-*trans*-Farnesyl hexanoate and Geranyl octanoate in the Dufour Gland secretion of *Andrena* (Hymenoptera: Apidae), *J. Chem. Ecol.* **1**(2), 253-268.
- TÓTH, M.; FURLAN, L.; SZARUKÁN, I.; UJVÁRY, I. (2002): Geranyl hexanoat attracting male click beetles *Agriotes rufipalpis* Brulle and *Agriotes sordidus* Illiger (Col., Elateridae), *J. Appl. Entomol.* **126**(6), 312-314.
- TUMLINSON, J. H.; SILVERSTEIN, R. M.; MOSER, J. C.; BROWNLEE, R. G.; RUTH, J. M. (1971): Identification of the Trail Pheromone of a Leaf-cutting ant, *Atta texana*, *Nature* **234**, 348-349.
- Tumlinson, J. H.; MOSER, J. C.; SILVERSTEIN, R. M.; BROWNLEE, R. G.; RUTH, J. M. (1972): A volatile Trail Pheromone of the Leaf-cutting ant, *Atta texana*, *J. Insect. Physiol.* **18**, 809-814.
- VAN VEEN, J. W.; SOMMERMEIJER, M. J.; AGUILAR MONGE, I. (1999): Behavioural development and abdominal inflation of gynes and newly mated queensof *Melipona beecheii* (Apidae, Meliponinae), *Insectes soc.* **46**, 361-365.
- VAN VEEN, J. W. (2000): Cell provisioning and oviposition in *Melipona beecheii* (Apidae, Meliponini), with a note on caste determination, *Apidologie* **31**, 411-419.
- VELTHUIS, H. H. W. (1976): Egg laying, aggression and dominance in bees, *Proc. XV Int. Congr. Entomol.*, 436-449.
- VINCENTI, M.; GUGLIELMETTI, G.; CASSANI, G.; TONINI, C. (1987): Determination of Double Bond Position in Diunsaturated Compounds by Mass Spectrometry of Dimethyl Disulfide Derivates, *Anal. Chem.* **59**, 694-699.
- VITT, P.; MEDINA, M.; ENRIQUEZ, M. E. (2004): Quality standards for medicinal uses of Meliponinae honey in Guatemala, Mexico and Venezuela, *Bee World* **85**(1), 2-5.
- WADSWORTH, W. S., JR.; EMMONS, W. D. (1961): The Utility of Phosphonate Carbanions in Olefin Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1733-1738.
- WADSWORTH, W. S., JR.; EMMONS, W. D. (1973): Ethyl cyclohexylideneacetate, *Org. Synth. Coll.* **5**, 547.
- WHITTEN, W. M.; YOUNG, A. M.; WILLIAMS, N. H. (1989): Function of glandular secretions in fragrance collection by male euglossine bees, *J. Chem. Ecol.* **15**, 1285-1295.
- WHITTEN, W. M.; YOUNG, A. M.; STERN, D. L. (1993): Nonfloral sources of chemicals that attract male euglossine bees (Apidae: Euglossini), *J. Chem. Ecol.* **19**, 3017-3027.
- WILLE, A. (1983): Biology of the stingless bees, *Ann. Rev. Entomol.* **28**, 41-64.

WILLIAMS, N. H.; WHITTEN, W. M. (1983): Orchid floral fragrances and male euglossine bees: methods and advances in the last sesquidecade, *Biol. Bull.* **164**(3), 355-95.

WONG, B. B. M.; SCHIESTL, F. P. (2002): How an orchid harms its pollinator, *Proc. R. Soc. Lond. B* **269**, 1529-1532.

ZIMMERMANN, Y.; ROUBIK, D. W.; ELTZ, T. (2006): Species specific attraction to pheromonal analogues in orchid bees, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **60**, 833-843.

Persönliche Daten

Name	Robert Twele
Geburtstag	04. Mai 1973 in Hannover
Familienstand	verheiratet, 1 Kind
Nationalität	deutsch

Berufliche Tätigkeiten

Seit 11/2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG Projekt "Identification of Semiochemicals in bumblebees and their social parasites"
04/2005 - 10/2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Praktikum für Organische Chemie an der Universität Hamburg
01/2005 - 03/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF Projekt "BOSMAN"
11/2004 - 12/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Projekt "Drittmittelkooperation mit Jena"

Studium und Promotion

Seit 09/2004	Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Wittko Francke Thema: Intra- und interspezifische Kommunikation von Insekten - Identifizierung und Synthese verhaltensmodifizierender Signalstoffe
10/1994 - 04/2004	Chemiestudium an der Universität Hamburg <u>Abschluss:</u> Diplom Chemiker

Studentische Tätigkeiten

10/1996 - 02/2002	Mitarbeiter im CinemaxX Hamburg Bereich Kasse/ Counter/ Abrechnung
-------------------	--

Schule

08/1983 - 05/1993	Carl-Friedrich-Gauss-Schule <u>Abschluss:</u> Abitur
-------------------	---

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwandt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer mit den im Zulassungsversuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Hamburg, den 6. Juli 2009