

Intra- und interspezifische chemische Kommunikation von Insekten

Identifizierung und Synthese flüchtiger Signalstoffe

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Chemie

der Universität Hamburg

Vorgelegt von

Fernando Ibarra

aus Hamburg

Hamburg 2002

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke

Prof. Dr. W. A. König

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1998 bis Dezember 2001 unter der Betreuung von Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Wittko Francke danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und für die organisatorische Freiheit, die er mir bei der Gestaltung dieser Arbeit ließ. Auch für die Ermöglichung der vielen Forschungsreisen, die entscheidend zum Erfolg dieser interdisziplinären Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bei ihm bedanken.

Para Jana

y

Nahuel

por la fuerza y alegría que siempre me regalaron.

1 Einleitung	1
2 Themenübersicht	6
<u>2.1 Intra- und interspezifische Kommunikation bei Hymenopteren</u>	6
<u>2.2 Attraktivität von Blütenduftstoffen für Insekten</u>	7
3 Interaktionen zwischen Blütenpflanzen und deren Bestäubern	8
<u>3.1 Sexualmimikry in der Orchideengattung <i>Ophrys</i></u>	9
3.1.1 <i>Ophrys speculum</i> - <i>Campsoscolia ciliata</i>	12
3.1.2 <i>Ophrys sphegodes</i> - <i>Ophrys fusca</i> - <i>Ophrys bilunulata</i>	27
3.1.3 <i>Ophrys panattensis</i> - <i>Osmia rufa</i>	31
3.1.4 <i>Ophrys bertolonii</i> - <i>Chalicodoma sicula</i>	35
<u>3.2 Sexualmimikry bei australischen Orchideen der Gattung <i>Chiloglottis</i></u>	38
3.2.1 <i>Chiloglottis trapeziformis</i>	40
3.2.2 Massenspektrometrische Untersuchung von alkylierten 1,3-Cyclohexandionen	49
<u>3.3 Gemeinsamkeiten im Duftbukett verschiedener Blütenpflanzen mit dem gleichen Bestäuberinsekt: <i>Autographa gamma</i></u>	54
4 Untersuchungen von brutparasitierenden Hymenopteren und ihren Wirten	62
<u>4.1 <i>Nomada marshamella</i> - <i>Andrena scotica</i></u>	63
<u>4.2 <i>Polyergus rufescens</i> - <i>Formica cunicularia</i></u>	73
<u>4.3 <i>Psithyrus vestalis</i> - <i>Bombus terrestris</i></u>	78
<u>4.4 <i>Psithyrus norvegicus</i> - <i>Bombus hypnorum</i></u>	83

5 Dominanzverhalten bei sozialen Bienen	88
<u>5.1 Bombus impatiens</u>	90
<u>5.2 Bombus occidentalis</u>	97
<u>5.3 Evylaeus albipes</u>	100
<u>5.4 Lasioglossum marginatum</u>	104
<u>5.5 Apis mellifera</u>	107
6 Chemische Kommunikation im Paarungsverhalten von Hymenopteren	111
<u>6.1 Osmia rufa</u>	112
<u>6.2 Osmia cornuta</u>	117
<u>6.3 Bombus terrestris</u>	120
7 Zusammenfassung	124
8 Summary	128
9 Experimenteller Teil	129
<u>9.1 Allgemeines</u>	129
<u>9.2 Derivatisierung der Naturextrakte</u>	130
<u>9.3 Synthesen</u>	131
10 Literatur	151
11 Abkürzungsverzeichnis	158
12 Sicherheitshinweise	159
13 Anhang	168

To that gaunt House of Art which lacks for naught
Of all the great things men have saved from Time,
The withered body of a girl was brought
Dead ere the world's glad youth had touched its prime,
And seen by lonely Arabs lying hid
In the dim womb of some black pyramid.

But when they had unloosed the linen band
Which swathed the Egyptian's body,- lo! was found
Closed in the wasted hollow of her hand
A little seed, which sown in English ground
Did wondrous snow of starry blossoms bear,
And spread rich odors through our springtide air.

With such strange arts this flower did allure
That all forgotten was the asphodel,
And the brown bee, the lily's paramour,
Forsook the cup where he was wont to dwell,
For not a thing of earth it seemed to be,
But stolen from some heavenly Arcady.

[...]

(Aus "Athanasia" von Oscar Wilde, 1890)

1 Einleitung

Das als chemische Ökologie bezeichnete interdisziplinäres Forschungsfeld gehört zu den faszinierendsten Gebieten der Naturwissenschaften. Es verknüpft verschiedene Disziplinen der Biologie, wie Ökologie, Evolution oder Ethologie mit unterschiedlichsten Bereichen der Chemie. Dazu gehören die Isolierung und Reinigung von Naturstoffen im Nanogrammbereich, deren Identifizierung mit modernen Analysetechniken ebenso wie die Synthese von Substanzen nahezu aller Naturstoffklassen. Diese Substanzen müssen nach erfolgreicher Identifizierung und Synthese auf biologische Aktivität getestet werden. Eine solche Herausforderung kann nur durch intensive Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Biologen gelöst werden.

Als relativ junge Wissenschaft beschäftigt sich die chemische Ökologie mit inter- oder intraspezifischen Wechselwirkungen von Organismen. Am Beginn ihrer Entwicklung lag das Interesse in den vielfältigen Lebensgemeinschaften der Insekten. Dazu dürfte beigetragen haben, daß Insekten für den Menschen in vielerlei Weise wirtschaftlich relevant sind. Andererseits zeigen Insekten häufig eindeutige Reaktionen auf Signalstoffe, wodurch verhaltensbiologische Untersuchungen erleichtert werden. Von den zahlreichen Beispielen sollen auf der Seite der für menschliche Interessen nützlichen Tiere nur der Seidenspinner *Bombyx mori* und die Honigbiene *Apis mellifera* genannt sein. (*E*)-10-(*Z*)-12-Hexadecadienol (Bombykol, **(1)**), das Sexualpheromon des weiblichen Seidenspinners, war das erste Pheromon welches überhaupt identifiziert wurde¹. Butenandt benötigte in dieser Geburtsstunde der chemischen Ökologie* die enorme Menge von 500 000 Seidenspinnerweibchen, um die relevanten Substanzen zu isolieren und zu identifizieren.

Die Honigbiene spielt als Honiglieferant schon seit Menschengedenken eine Rolle in unserer Ernährung und ist als prominentestes staatenbildendes Insekt hinsichtlich der chemischen Kommunikation sicherlich am besten untersucht. Auch für die Honigbiene sind schon Anfang der sechziger Jahre Botenstoffe identifiziert worden², die wie 9-Oxo-(*E*)-2-decensäure (9-ODA, **(2)**) nicht nur eine Rolle in der Paarungsbiologie spielen³, sondern auch wichtige Funktionen in der Schwarmstabilisierung⁴ und zur Unterdrückung der Fertilität von Arbeiterinnen besitzen⁵.

* Zwar hatte es im Bereich der Insektenkommunikation schon lange vorher enorme Anstrengungen sowohl von Biologen als auch von Chemikern gegeben, die Identifizierung des Bombykols lieferte jedoch den ersten eindeutigen Beweis für die Signalwirkung chemischer Substanzen und verhalf diesem Forschungszeitpunkt zu starkem Auftrieb.

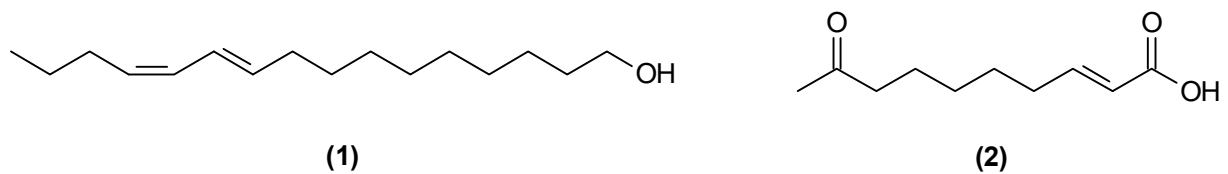
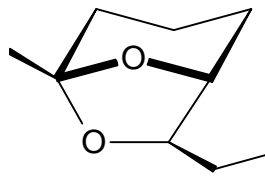
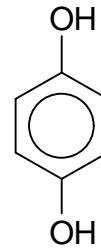


Abb. 1-1: Bombykol **(1)** und 9-Oxo-(E)-2-decensäure **(2)** als Beispiele für Insektenpheromone von Nützlingen.

Schadinsekten stellen selbstverständlich ebenso eine Herausforderung in der chemischen Ökologie dar, da diese erheblichen wirtschaftlichen Schaden anrichten können. Auch hier seien mit Borkenkäfern und Termiten nur zwei der bekannteren Beispiele genannt. Borkenkäfer wurden schon frühzeitig untersucht, da man sich erhoffte, eine Möglichkeit der biologischen Kontrolle dieser Holzschädlinge zu erhalten. Baumharz und die darin enthaltenen Terpene wurden schon in den fünfziger Jahren als Lockmittel erkannt⁶. In der Folgezeit fand man bei Borkenkäfern eine Reihe weiterer Verbindungen, die für die intraspezifische Kommunikation eine herausragende Rolle spielen. Insbesondere bicyclische Acetale wie das schon 1968 beschriebene Brevicommin **(3)** des nordamerikanischen Borkenkäfers *Dendroctonus brevicomis*⁷ und Spiroacetale sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert^{8,9}. Auch Termiten spielen als holzschädigende Insekten eine wichtige Rolle. Als Destruenten von totem Holz sind sie in natürlichen Biotopen zwar von außerordentlicher Bedeutung da sie den Kreislauf organischer Materie unterstützen, doch laufen ihre Freßgewohnheiten menschlichen Bestrebungen zuwider, möglichst langlebige Bauwerke zu errichten und zu erhalten. In warmen Klimaten, wo Termiten ihre stärkste Verbreitung finden, verursachen sie jährlich Schäden in Milliardenhöhe^{10,11}. Im Falle der Borkenkäfer haben die Bemühungen chemischer Ökologen dazu geführt, daß für einige Arten Lockstofffallen entwickelt wurden, die durch Massenfang wenigstens zu einer Verminderung der Schäden führen können. Dies ist bei Termiten bislang noch nicht gelungen. Bei deren Bekämpfung ist man nach wie vor auf Insektizide angewiesen, die sowohl aus toxikologischer als auch aus ökologischer Sicht als äußerst bedenklich eingestuft werden müssen. Das Verständnis der chemischen Ökologie dieser Tiere ist bisher nur wenig erschlossen und schreitet nur langsam voran. So wurde erst kürzlich bei einer Reihe nicht verwandter Termitenarten Hydrochinon **(4)** als universelles fraßstimulierendes chemisches Signal identifiziert¹². Inwieweit die Verbindung zur biologischen Kontrolle von Termiten nutzbar ist, muß noch durch Feldversuche geklärt werden.



(3)



(4)

Abb. 1-2: (1R,5S,7R)-Brevicomin (3) und Hydrochinon (4) als Beispiele für Pheromone von Schädlingen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Insekten zählen hauptsächlich zu den Hautflüglern (Ordnung: Hymenoptera) und werden mehrheitlich als ökonomisch nicht relevant eingestuft. Ausnahmen bilden jedoch die Honigbiene, einige Hummelarten und in der biologischen Kontrolle von Schadinsekten erfolgreich eingesetzte Parasitoide sowie einige obstschädigende Pflanzenwespen. Gleichwohl bietet diese überaus artenreiche Ordnung - in Mitteleuropa sind mehr als 11 000 verschiedene Hymenopterenarten bekannt - eine Fülle unterschiedlicher Lebensweisen, die sie zu einem faszinierenden Studienobjekt machen. So findet man abgesehen von den Termiten, die eine eigene Ordnung im Tierreich bilden (Isoptera), alle bekannten Fälle von hoch eusozialer Lebensweise bei Insekten in der Ordnung der Hautflügler. Die eusoziale Lebensweise zeichnet sich unter anderem durch eine Aufteilung der Reproduktion und anderer Aufgaben innerhalb eines Volkes aus. Das Monopol für die Fortpflanzung liegt bei einer Königin (in den selteneren Fällen der Polygynie kommen mehrere Königinnen in einem Volk vor). Ihre überwiegend weiblichen Nachkommen übernehmen alle übrigen Aufgaben im Nest. Es gehören jedoch nicht alle Arten der Ordnung Hymenoptera zu den staatenbildenden Insekten. Neben der Vielzahl solitär lebender Arten findet man auch alle Übergänge zur hochsozialen Lebensweise. Auch diese Zwischenstufen stellen ein außerordentlich interessantes Studienobjekt dar, weil sie gewissermaßen als Modelle für die Evolution der hoch eusozialen Lebensformen zu betrachten sind. An diesen Lebensgemeinschaften kann untersucht werden, welches die Vorteile gegenüber der solitären Lebensweise darstellen. Ebenso kann an diesen meist kleineren Insektenvölkern die sehr komplexe Kommunikation untersucht werden, was sich bei hochentwickelten staatenbildenden Insekten wegen der Vielzahl der von ihnen verwandten chemischen Signalen als äußerst schwierig erweist.

Hymenopteren haben verschiedenste Formen von Parasitismus entwickelt. Hierher gehört der Kleptoparasitismus bei vielen solitären Bienenarten ebenso wie der Sozialparasitismus von Schmarotzerhummeln und weiterhin der faszinierende Lebenszyklus der Sklavenhalterameisen, die in einigen Aspekten ihrer Lebensweise eher dem Menschen mit seinen domestizierten Nutztieren ähneln als einer Sklavenhaltergesellschaft. Der Kleptoparasitismus beschreibt eine Lebensweise von sogenannten Kuckucksbienen, die die Fähigkeit zur Brutpflege im Laufe der

Evolution verloren haben. Dies spiegelt sich meist durch den Verlust der Pollensammeleinrichtungen an den Hinterbeinen der Weibchen wider. Ihre Eier legen die Weibchen in Brutzellen von nahe verwandten Arten, deren eigene Brut durch die sich schneller entwickelnden Kuckucksbienenlarven getötet wird. Erstaunlich ist bei der in dieser Arbeit betrachteten Gattung *Nomada* neben der Spezifität der Beziehungen die vollständige Aggressionslosigkeit zwischen dem Wirt und seinem Parasiten. Ein etwas anderer Fall liegt bei den Schmarotzerhummeln vor. Diese sind zwar ebenfalls phylogenetisch nahe mit ihren Wirten verwandt, weisen aber im Gegensatz zu den Hummeln keine soziale Lebensweise auf. So sind die Nachkommen nicht in der Lage, für die Ernährung der Brut und des Weibchens zu sorgen. Daher dringt das begattete Weibchen der Schmarotzerart in ein junges Wirtsnest ein, tötet oder verjagt die Königin und legt Eier, die sie von den wenigen schon vorhandenen Arbeiterinnen der Wirtsart pflegen lässt. Für diese Form des Brutparasitismus wurde der Begriff Inquilismus geprägt¹³. Diese Verhaltensweise haben die sogenannten Sklavenhalter- oder Amazonenameisen zur Perfektion gebracht. Der Lebenszyklus dieser Tiere beginnt mit dem Eindringen der Königin in das Volk der Wirtsart. Sie nimmt die Position der getöteten Wirtskönigin ein und lässt wie bei den Schmarotzerhummeln ihren Nachwuchs von den Wirten versorgen. Diese müssen aber auch die adulten Eindringlinge füttern, weil ihre auf das Kämpfen spezialisierten Kieferwerkzeuge keine selbständige Nahrungsaufnahme gestatten. Da die Anzahl der Wirtstiere sich mit der Zeit auf natürlichem Wege verringert, müssen die aggressiven Amazonenameisen von Zeit zu Zeit für eine Auffrischung dieser Bestände sorgen. Dabei greift ein ganzes Volk von Sklavenhalterameisen ein fremdes Wirtsvolk an, um deren Brut und Jungtiere zu rauben. Diese werden in das Volk der Sklavenhalterameisen eingegliedert und müssen ihre Arbeiten fortan für ihre Entführer verrichten. Der Begriff der Sklavenhaltung ist aber insofern irreführend, als in der Gesellschaft der Amazonenameisen und der entführten Wirtsameisen keinerlei Zwang oder Gewalt angewendet wird. Für die Wirtsameisen stellt es offensichtlich keinen Unterschied dar, ob sich eine Königin der gleichen Art oder eine der Parasitenart im Nest befindet. Alle diese Beispiele geben einen Eindruck von der hohen Komplexität der intra- und interspezifischen Kommunikation zwischen Insekten, die durch chemische Signalstoffe geleistet wird.

Auch Pflanzen zeigen enorme Leistungen in der Anpassung an verschiedene Lebensgrundlagen, und dieser Komplex bildet den zweiten Hauptteil der vorliegenden Arbeit. Besonders Orchideen sind in dieser Hinsicht bekannt für ihre Fähigkeiten, sich auf unterschiedlichste Lebensbedingungen einzustellen. So ist auch dieser Pflanzenfamilie das Schmarotzertum nicht fremd - einige Arten leben parasitisch auf anderen Pflanzen. Es handelt sich dabei meist um tropische Arten, die die Nährstoffproduktion ihrer Wirtspflanzen ausnutzen. Die erstaunlichsten Anpassungen sind aber eher bei den Fortpflanzungsstrategien der Orchideen zu finden. Da die geschlechtliche Fortpflanzung der unbeweglichen Blütenpflanzen in der Regel die Hilfe von Tieren als Bestäubern voraussetzt, werden neben der bekannten Belohnung in Form von Nektar und Pollen auch viele andere

Möglichkeiten zur Anlockung der Bestäuber von Pflanzen genutzt*. So sind zum Beispiel tropische Arten bekannt, die ausschließlich eine reiche Palette an Duftstoffen als Belohnung anbieten. Diese werden von den männlichen Bestäubern einiger Prachtbienenarten (Euglossinae) gesammelt, weil die Duftstoffe für die Paarung dieser Arten eine Rolle spielen¹⁴. Nahrung bieten diese Orchideen ihren Bestäubern jedoch nicht. Eine Form von optischer Mimikry zeigt das Rote Waldvögelein *Cephalanthera rubra*, die ebenfalls keinen Nektar anbietet, jedoch die Besucher von Glockenblumen (*Campanula*) anlockt, indem sie eine spezielle Farbnuance der Glockenblumen imitiert¹⁵. Diese Futtertäuschmimikry wird aber in bezug auf ihre Spezialisierung durch die Sexualtäuschorchideen überboten. Diese Gruppe der Orchideen imitiert mit ihrer Blütenlippe ein paarungsbereites Weibchen der Bestäuberart. Die Bestäubung mittels Sexualmimikry hat sich in mehreren hundert Orchideenarten in Europa, Australien und Südamerika unabhängig voneinander entwickelt. Am besten untersucht sind in diesem Zusammenhang die Vertreter der Gattung *Ophrys* in Europa. Diese Pflanzen locken mit einem ausgeklügelten System ausschließlich Männchen meist einer einzigen Art zur Bestäubung an. Dabei spielen mehrere Schlüsselreize für den Bestäuber eine Rolle. Wie bei *Cephalanthera rubra* spielen optische Signale eine wichtige Rolle bei der Anlockung der Bestäuberarten. Dazu kommen die Form und Behaarung der Blütenoberfläche, die der Morphologie der Bestäuberweibchen sehr ähneln¹⁶. Die erstaunlichste Anpassung findet man jedoch bei der Untersuchung der Blütenduftstoffe. Die Blüten produzieren Substanzen, die bei den Weibchen ihrer Bestäuberart als Sexualpheromone auftreten. Das verursacht nicht nur die starke Anlockung, sondern löst auch das Kopulationsverhalten auf der Blütenlippe aus. Erst die Kopulationsbewegungen auf der Blüte führen dazu, daß das Insekt den für die Fortpflanzung der Orchidee benötigten Pollen aufnimmt. Wird das Männchen von einer zweiten Blüte getäuscht, bringt der unfreiwillige Bestäuber den Pollen an seinen Bestimmungsort, die Narbe der Blüte. Diese Art der Bestäubung kann als Parasitismus verstanden werden, weil sie nur einen einseitigen Vorteil für die Pflanze bringt. Wenn auch kein offensichtlicher Schaden für den Bestäuber ersichtlich ist, kann man schwer einschätzen, ob vielfach getäuschte Männchen eventuell geringere Möglichkeiten haben, Nachkommen zu zeugen und so doch - wenn auch indirekt - geschädigt werden. Die genannten Beispiele zeigen, daß auch Pflanzen chemische Signalstoffe zur Kommunikation einsetzen. Hier ist besonders der Prozeß der Coevolution zweier Arten (Blütenpflanze und Bestäuber) faszinierend, der zu dem oben geschilderten raffinierten Gebrauch von Semiochemikalien geführt hat.

* Es gibt neben der hier beschriebenen spezifischen Bestäubung durch Tiere (Zoogamie) auch unspezifische Mechanismen wie Windbestäubung (Anegomanie) oder die Selbstbestäubung (Autogamie), die jedoch die Durchmischung des Genpools unter Umständen nicht ebenso gut gewährleisten.

2 Themenübersicht

2.1 Intra- und interspezifische Kommunikation bei Hymenopteren

Die Ordnung der Hautflügler (Hymenoptera) steht in bezug auf Artenreichtum im Tierreich nach den Käfern (Coleoptera) und Schmetterlingen (Lepidoptera) mit etwa 100 000 Spezies an dritter Stelle. Was die Vielfalt der Überlebensstrategien betrifft, dürften die Hymenopteren allerdings unerreicht sein. Die Evolution der sozialen Struktur bei staatenbildenden Insekten setzt ein hohes Maß an Kommunikationsvermögen voraus, welches die Organisation eines Volkes von bis zu 1 000 000 Individuen erfordert. Die Bildung von sozialen Strukturen sowie die ausgeprägte Brutfürsorge, die bei den meisten Arten zu finden ist, ließ gleichzeitig die Entwicklung besonderer Formen von Parasitismus zu. Man findet unter den Hymenopteren eine Vielzahl von Arten, die die Brutfürsorge ihrer Wirte ausnutzen, um ihre eigenen Nachkommen versorgen zu lassen. Diese Art von Parasitismus ist sehr spezifisch und verlangt Anpassungen des Schmarotzers an den Wirt auf unterschiedlichsten Ebenen. Eine wichtige Voraussetzung für das erfolgreiche Ausnutzen der Wirte ist die Anpassung der Parasiten an die Kommunikationskanäle der Wirte.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen an Hymenopteren stand im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Identifizierung von biologisch aktiven Substanzen, die als Pheromone der intraspezifischen Kommunikation dienen. Hierzu gehören unter anderem Sexualpheromone. Weiterhin wurden Allelochemikalien untersucht, also Substanzen, die der interspezifischen Kommunikation dienen. Dabei handelt es sich bei den hier behandelten Fällen in der Regel um Allomone, das heißt Verbindungen, die eine nützliche Wirkung für den Sender der chemischen Botschaft haben. In diese Kategorie gehören beispielsweise Repellentien, die von Parasiten zum eigenen Schutz verwendet werden. Ebenso trifft das auf die Duftstoffe zu, die von Parasiten nachgeahmt werden, damit sie unerkannt in das Wirtsnest eindringen können.

Im Vordergrund stand bei den chemischen Analysen stets die Bestrebung, biologisch aktive Verbindungen zu identifizieren. Verbindungen, für die eine biologische Aktivität als wahrscheinlich galt, wurden synthetisiert und in Zusammenarbeit mit Biologen in Freilandtests untersucht. Als Indikator für biologische Aktivität wurde in den meisten Fällen die elektrophysiologische Reaktion bei antennographischen Experimenten herangezogen. Ein weiteres Ziel war die Identifizierung neuer Naturstoffe.

Die 18 untersuchten Arten stammen innerhalb der Ordnung der Hymenoptera aus den folgenden Familien beziehungsweise Unterfamilien: Dolchwespen (*Scoliidae*), Sandbienen (*Andreninae*), Furchenbienen (*Halictinae*), Bauchsammlerbienen

(*Megachilinae*), Pelzbienen (*Anthophoridae*), Wespenbienen (*Nomadinae*), Schuppenameisen (*Formicinae*), Hummeln (*Bombinae*) und die Honigbiene (*Apinae*).

2.2 Attraktivität von Blütenduftstoffen für Insekten

Ein zweiter Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit widmet sich biologisch aktiven Blütenduftstoffen. Den Hauptteil dieses Komplexes bilden die Untersuchungen von sogenannten Sexualtäuschorchideen. Die Sexualtäuschung ist ein Phänomen, das im Zusammenhang mit der Bestäubung von Blütenpflanzen vorwiegend bei Orchideen zu finden ist. Die involvierten Orchideenarten imitieren dabei die Sexualpheromone ihrer Bestäuber und locken dadurch in der Regel sehr spezifisch Männchen von einer einzigen Insektenart an. Diese hochspezifischen Systeme bilden eindrucksvolle Beispiele der Coevolution zweier Lebewesen. Gegenstand der Untersuchungen waren europäische Orchideen der Gattung *Ophrys* und australische Arten der Gattung *Chiloglottis*.

Mit dem Nachtfalter *Autographa gamma* und einiger seiner Nahrungspflanzen wurde ein weniger spezifisches System der Anlockung untersucht. In einer vergleichenden Analyse der biologisch aktiven Substanzen sollten die attraktiven Verbindungen ermittelt werden, die von sechs unterschiedlichen Futterpflanzen abgegeben werden. Auch diese Arbeiten wurden in Kooperation mit Biologen von elektrophysiologischen und verhaltensbiologischen Untersuchungen begleitet. Elektrophysiologisch aktive Verbindungen wurden identifiziert und für Biotests synthetisiert.

3 Interaktionen zwischen Blütenpflanzen und deren Bestäubern

Seit sich im Pflanzenreich die sexuelle Fortpflanzung entwickelt hat, sind viele sessile Pflanzen auf Tiere angewiesen, die gewissermaßen als Vermittler bei der geschlechtlichen Fortpflanzung dienen. Bis auf diejenigen Ausnahmen, die durch Selbst- oder Windbestäubung gebildet werden, sind es Tiere, die die männlichen Keimzellen der Pflanzen zu den weiblichen transportieren. Der Pollen wird durch die Blütenbesucher meist bei der Suche nach Nahrung (in Form von Nektar und Pollen) aufgenommen und beim Besuch einer Blüte der gleichen Spezies wird der Pollen an die weiblichen Sexualorgane der Blüte (Narbe) übertragen. Erst dann können Samen und damit potentielle Nachkommen gebildet werden, die von den Vorteilen der geschlechtlichen Fortpflanzung profitieren: Durchmischung und Variation des in der Population vorhandenen Genmaterials. So verfügen selektive Mechanismen in der Evolution über eine größere Anzahl von verschiedenartigen Genotypen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Bei der ungeschlechtlichen Fortpflanzung (bei Pflanzen z.B. durch Knollenvermehrung oder Vermehrung über Triebe) ist dieser Prozeß stark verlangsamt, weil es sich bei den Nachkommen eines Individuums um Klone handelt (Mutationen ausgenommen). Veränderungen im Genpool solch einer Population - identische Generationsdauer vorausgesetzt - benötigen wesentlich längere Zeiträume. Um diesen evolutiven Vorteil zu nutzen, haben sich bei Blütenpflanzen sehr unterschiedliche Bestäubungssysteme entwickelt. Angefangen bei der Massenproduktion von Pollen über die Produktion von Duftstoffen und Nektar einzig zur Anlockung von Bestäubern bis hin zur Bildung von Früchten, die in erster Linie der Verbreitung von Samen dienen, handelt es sich bei einer Vielzahl der Strategien zur Durchmischung des Genpools um sehr energieintensive Maßnahmen¹⁷. Die energetisch aufwendige Bereitstellung von großen Mengen an Pollen und Nektar wird als Belohnung für die Bestäuber in Kauf genommen. Eine Alternative dazu hat sich bei einigen Blütenpflanzen entwickelt, die Bestäuberinsekten durch Nahrungs- oder Sexualtäuschung anlocken. Im Rahmen dieser Arbeit wurde letztere Strategie im Hinblick auf die chemische Kommunikation untersucht.

3.1 Sexualmimikry in der Orchideengattung *Ophrys*

Die Orchideengattung *Ophrys* umfaßt etwa einhundert Arten im europäischen Raum¹⁸ und hat eine besondere Stellung innerhalb des ungefähr 1100 Arten starken Tribus *Orchideae*¹⁹. Die Arten dieser Gattung besitzen nicht die Fähigkeit Nektar zu produzieren, welcher an Bestäuber abgegeben werden kann. Somit ist den potentiellen Bestäubern ein Anreiz genommen, die Blüten dieser Pflanzen zu besuchen. Auch der Pollen bildet bei diesen Orchideen keine verwertbare Nahrungsquelle, weil er in zwei unzugänglichen Pollenpaketen (Pollinien) in besonderen Taschen innerhalb der Blüte versteckt ist. Die Orchideen der Gattung *Ophrys* neigen bis auf wenige Ausnahmen außerdem nicht zur Selbstbestäubung²⁰ und dennoch pflanzen sie sich geschlechtlich durch Bestäubung fort. Lange Zeit war dieser Komplex schwer erklärbar. Erst 1917 wurde das Phänomen durch Pouyanne richtig interpretiert. Er erkannte am System *Ophrys speculum* - *Campsoscolia ciliata*, daß die Blüten nur paarungsbereite Hymenopterenmännchen anlocken und diese zu sogenannten Pseudokopulationen veranlassen²¹. Hierbei nehmen die erregten Männchen die Pollenpakete auf und transportieren sie, an ihrem Kopf haftend, zu anderen Blüten.



Abb. 3.1-1: Pseudokopulation einer männlichen Dolchwespe (*Campsoscolia ciliata*) auf der Blütenlippe einer Spiegelragwurz (*Ophrys speculum*). Foto: Dr. F. Schiestl.

Dieses als Sexualtäuschung bekannte Phänomen ist als Bestäubungsmechanismus bisher ausschließlich bei Orchideen gefunden worden^{22,*,23}. Obwohl schon lange bekannt war, daß die Blüten in ihrer Form und Farbe bestimmten Insekten ähneln²⁴ und dieser Umstand zur Namensgebung einiger Arten geführt hat, wurde der Mechanismus der Bestäubungsmethode erst im Jahre 1961 erstmals experimentell untersucht. Nach Kullenberg ist das Zusammenspiel von einer Reihe von Reizen ausschlaggebend für das Kopulationsverhalten der Bestäuber¹⁶. Zu diesen Reizen gehören optische, taktile und olfaktorische Signale.

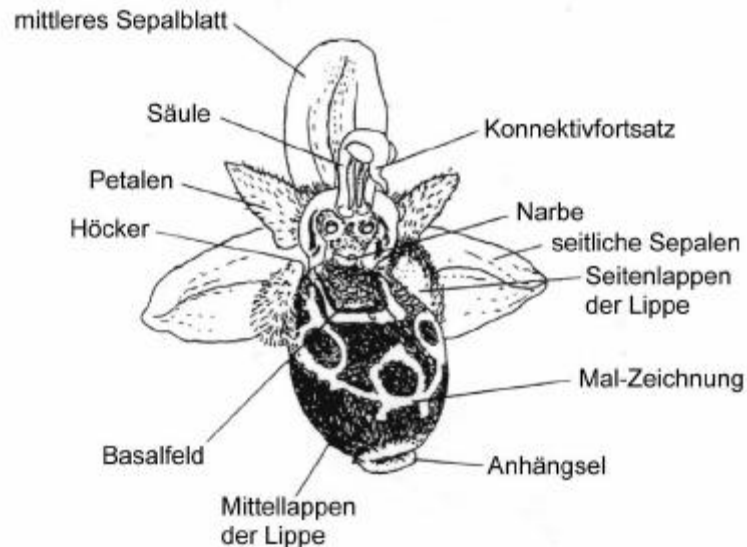


Abb. 3.1-2: Schematischer Aufbau einer Ophrysblüte²⁵. In besonderem Maße von Bedeutung für die Anlockung der Bestäuber ist der Duft sowie die Form, Zeichnung und Behaarung der Blütenlippe.

Die optischen Reize sind für die Anlockung der Bestäuber von großer Bedeutung²⁶, während die taktilen Reize (Größe, Form und besonders die Behaarung der Blüte) vor allem für die Orientierung des Insekts auf der Blüte wichtig sind^{18, 27}.

* Ein interessanter neuartiger Mechanismus der Sexualtäuschung wurde kürzlich bei Ölkäferlarven der Spezies *Meloe franciscanus* beschrieben²³. In diesem System kooperieren Hunderte von Larven, um das Erscheinungsbild eines Bienenweibchens (*Hapropoda pallida*) zu imitieren. Die Männchen dieser Bienenart werden von der Larvenaggregation angelockt und landen auf den Ansammlungen. Dabei heftet sich der Großteil der parasitischen Larven an das Männchen, um bei der Kopulation auf das Weibchen überzugehen. Inwieweit Duftstoffe bei der Anlockung involviert sind, wurde nicht untersucht.

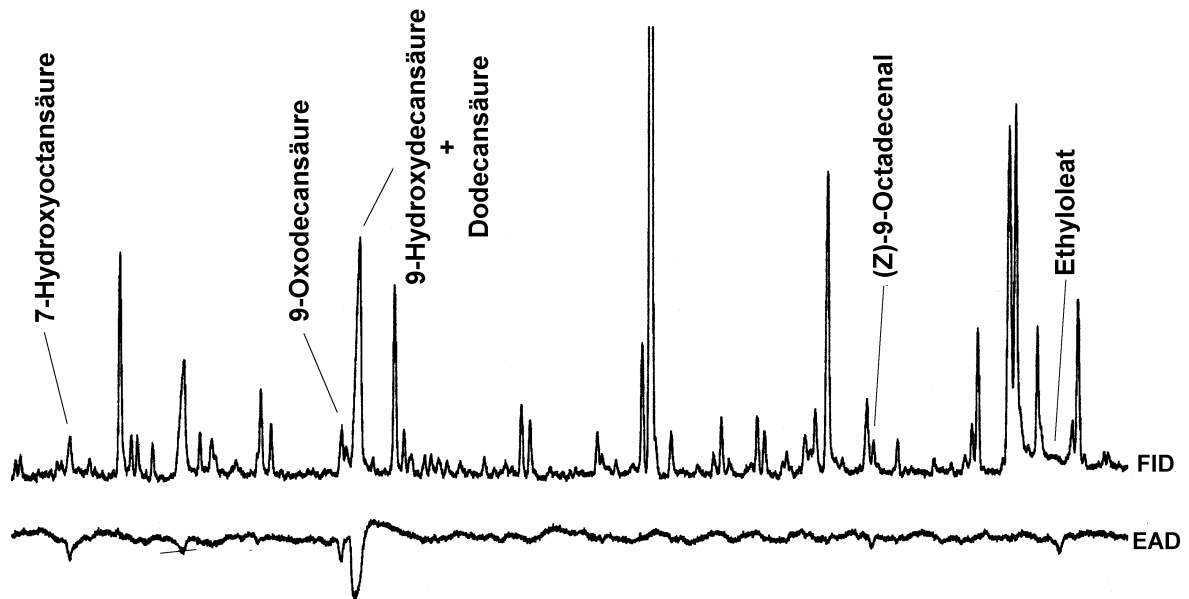
Es hat sich gezeigt, daß ohne den olfaktorischen Reiz ein Kopulationsversuch des Männchens unterbleibt. Die von der Blüte emittierten Duftstoffe ähneln in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung den Inhaltsstoffen der Weibchen der Bestäuberarten. In diesem Zusammenhang hat es eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen an *Ophrys*-Arten und ihren Bestäubern sowie Biotests an diesen Systemen gegeben²⁸⁻³¹. Dabei sind Kopulationsversuche der Männchen bisher nur durch die Verwendung der Extrakte von virginen Weibchen oder von Blütenlippenextrakten der entsprechenden Orchideenart hervorgerufen worden. Die Substanzen, die für das Auslösen des Kopulationsverhaltens verantwortlich sind, waren vor Beginn dieser Arbeit unbekannt. In Zusammenarbeit mit Prof. Manfred Ayasse (Universität Wien) ist es jedoch nun erstmals gelungen, in mehreren *Ophrys*-Systemen die verhaltensmodifizierenden Substanzen zu identifizieren, zu synthetisieren und ihre Wirkung in verhaltensbiologischen Experimenten zu beweisen.

3.1.1 *Ophrys speculum* - *Campsoscolia ciliata*

Die mediterrane Wespenart *Campsoscolia ciliata* (*Scoliidae*) gehört zu den Dolchwespen und legt ihre Eier an den Larven von Käfern ab, an denen sich die Larven parasitisch entwickeln. Die adulten Tiere schlüpfen im Frühjahr (Ende März - Anfang April), wobei die Weibchen den Männchen folgen. Letztere patrouillieren schon einige Tage vorher über den Nistplätzen und warten auf die schlüpfenden Weibchen, die erkannt werden, noch bevor sie ans Tageslicht treten. An der Schlupfstelle versammeln sich einige Männchen und begatten das Weibchen sofort. Das bedeutet für die Männchen einen hohen Konkurrenzdruck. Die reproduktive Fitness der Männchen wird also durch gut ausgebildete olfaktorische Organe erhöht. Dadurch ist zu erklären, daß die schlüpfenden Weibchen schon erkannt werden, noch bevor sie zu sehen sind. Das Weibchen wird nach der Kopulation innerhalb kurzer Zeit unattraktiv für Männchen. Ein quantitativer Vergleich der Zusammensetzung der Duftstoffe zeigt Veränderungen schon wenige Stunden nach der Begattung³².

Die Männchen, die einige Tage vor den Weibchen erscheinen, sind Bestäuber der Spiegelragwurz *Ophrys speculum*²⁰, die ebenfalls im Mittelmeerraum beheimatet ist. Es handelt sich um eine Sexaltäuschblume, die keinen Nektar produziert und ausschließlich männliche Individuen der Bestäuberspezies anlockt. Die Behaarung, Farbe und vor allem die Flügel des weiblichen Insekts sind hervorragend imitiert. Letztere sind durch einen sogenannten Spiegel (daher der Name der Spezies) nachgeahmt, der ebenso wie die Flügel des Weibchens in der Lage ist, UV-Licht zu reflektieren²⁶. Wie schon eingangs erwähnt, ist dieses *Ophrys*-Bestäuber-System das erste, das in einer wissenschaftlichen Publikation beschrieben wurde. Seitdem hat es zahlreiche Untersuchungen gegeben, um die physikalischen und chemischen Grundlagen für das Phänomen der Sexaltäuschung zu finden^{33, 34}.

Nach früheren Untersuchungen wurde ein Großteil des Duftstoffbuketts für die attraktive Wirkung dieser Blüten verantwortlich gemacht³⁵. Tatsächlich ähneln sich die Extrakte in qualitativer und quantitativer Hinsicht außerordentlich. Die Freilandtests mit diesen Duftstoffmischungen waren allerdings nicht erfolgreich. Erst auf der Basis von GC-EAD-Experimenten stellte sich heraus, daß nur wenige, bislang nicht identifizierte Spurenkomponenten von den Männchen wahrgenommen werden. Frühere elektrophysiologische Experimente an diesem und anderen *Ophrys*-Systemen konnten zur Identifizierung biologisch aktiver Verbindungen allerdings nichts beitragen^{36, 37}. Der Grund dafür ist vermutlich, daß in diesen Arbeiten nur komplette Extrakte, deren Fraktionen und einzelne Substanzen mittels EAG getestet wurden. Bei den genannten Untersuchungen wurde keine GC-EAD-Gerätekombination verwendet.



*Abb. 3.1.1 - 1: Simultane Aufzeichnung von GC-FID und GC-EAD Signalen. Die elektrophysiologischen Signale wurden von einer männlichen *C. ciliata* Antenne erzeugt, der untersuchte Extrakt stammt von einer *O. speculum* Blütenlippe. FFAP; 60°C-1min-10°C/min-220°C.*

Mittels GC-EAD konnten fünf Verbindungen detektiert werden, die in der Antenne eines Männchens Rezeptorreaktionen auslösen (siehe Abb. 3.1.1-1 und Tab. 3.1.1-1). Die Substanz, welche das stärkste Signal bei der antennographischen Untersuchung erzeugte, konnte erst nach Derivatisierung des Naturextraktes als 9-Hydroxydecansäure identifiziert werden. Ohne vorherige Umsetzung erlauben die chromatographischen Eigenschaften dieser Verbindung keine gaschromatographische Untersuchung, da die sehr polare Hydroxysäure auf den gängigen Trennphasen intensitätsschwache Signale gibt. Erst die Methylierung mit Diazomethan lieferte mit dem entsprechenden Methylester ein Produkt, das zum genannten Strukturvorschlag führte.

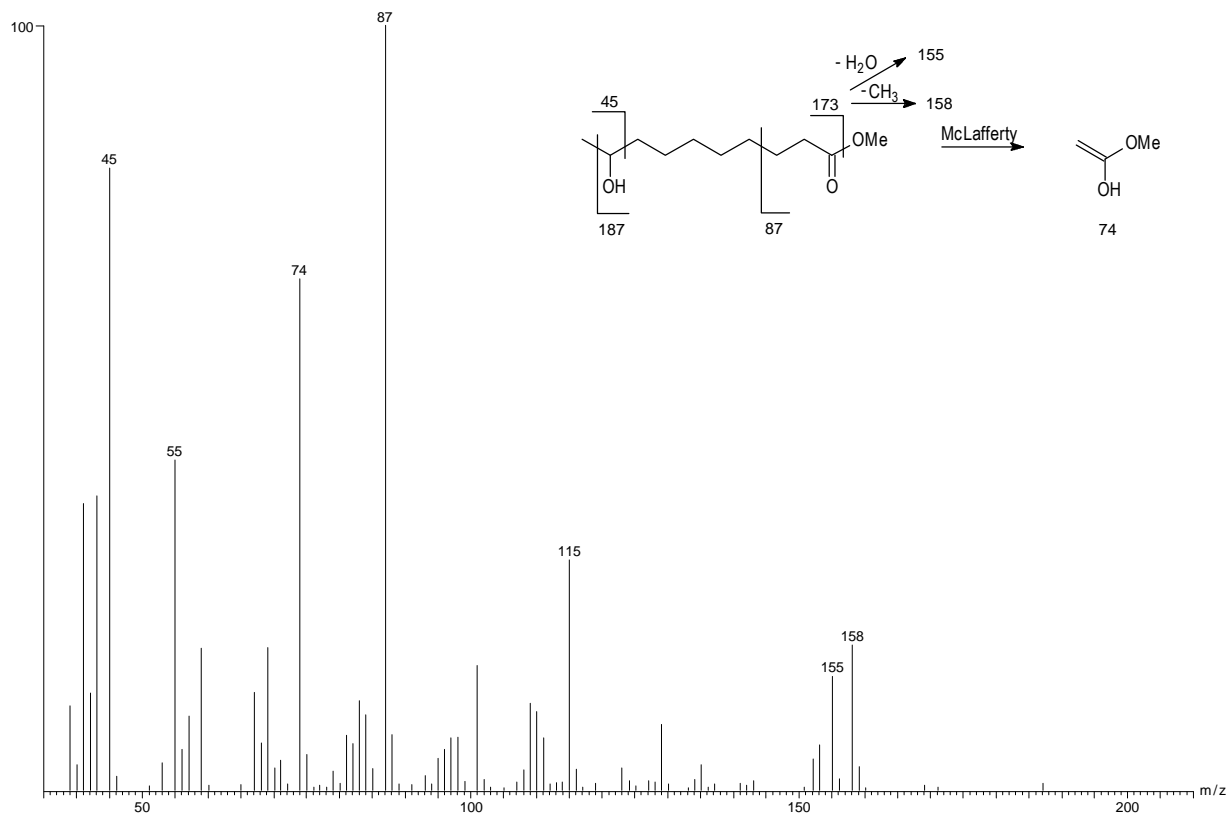


Abb. 3.1.1-2: Massenspektrum von 9-Hydroxydecansäuremethylester.

Zur Bestätigung des Strukturvorschlages wurde zunächst das Racemat der Säure synthetisiert. Ausgehend von Nonandisäuremonomethylester (**5**) wurde über das Säurechlorid (**6**) durch Methylierung 9-Oxodecansäuremethylester (**7**) dargestellt. Nach Verseifung und anschließender Reduktion der intermediär erhaltenen 9-Oxodecansäure (**8**) wurde das Racemat der 9-Hydroxydecansäure erhalten (**9**). Die elektrophysiologisch aktiven Verbindungen **8** und **9** konnten anschließend im Verhaltenstest untersucht werden.

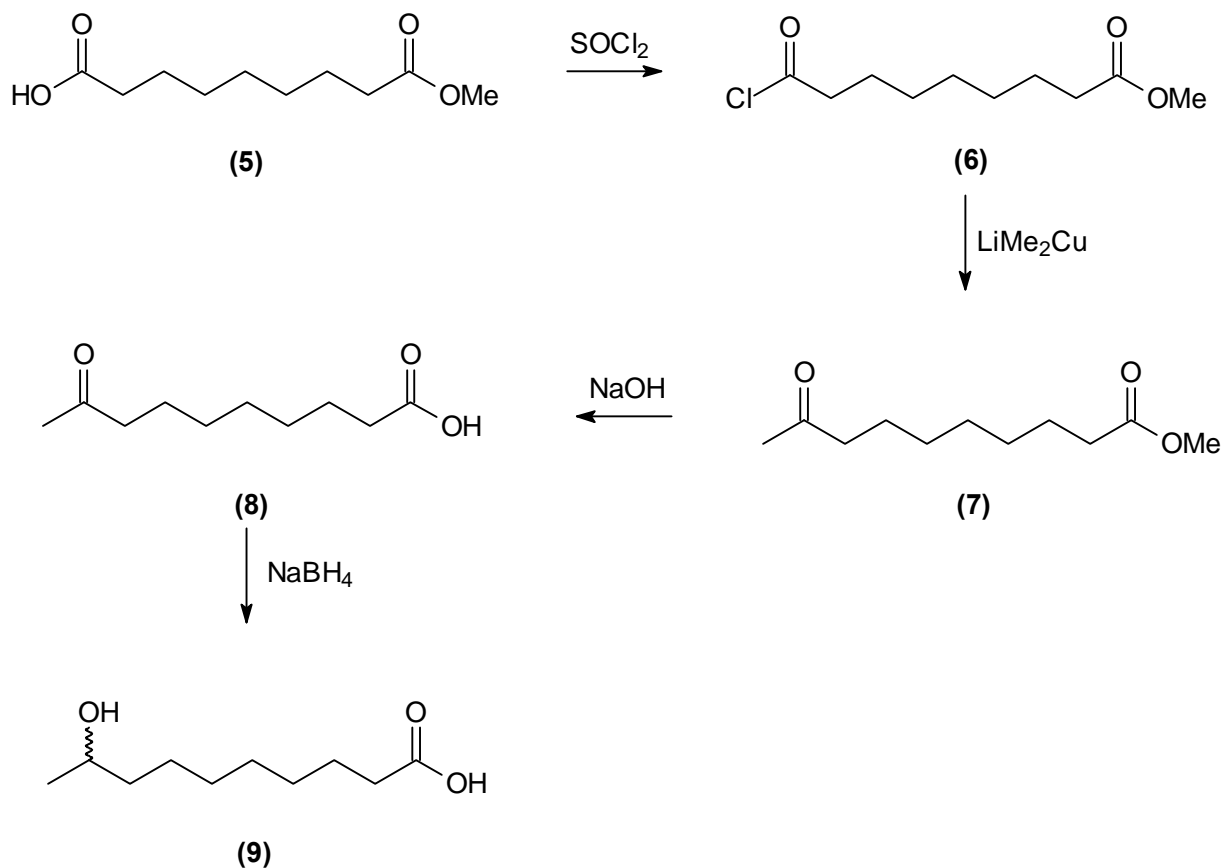


Abb. 3.1.1 - 3: Synthese von 9-Oxodecansäure (8) und racemischer 9-Hydroxydecansäure (9).

In Freilandtests im Frühjahr 1999 auf Mallorca (Ca'n Picafort) bestätigte sich, daß die Hauptkomponenten des Extrakts (Alkane, Alkene und Wachsester) nicht für die Attraktivität verantwortlich sind. Es zeigte sich, daß eine Mischung aus den GC-EAD-aktiven Substanzen (*Z*)-9-Octadecenal, 9-Oxodecansäure und racemischer 9-Hydroxydecansäure ausreicht, um die Männchen anzulocken. Es konnten mit dieser Mischung allerdings keine signifikanten Kopulationsversuche der Männchen ausgelöst werden.

Für weitere Untersuchungen wurden die beiden Enantiomeren der 9-Hydroxydecansäure synthetisiert. Die Darstellung erfolgte durch Reaktion von enantiomerenreinen Propylenoxiden mit 6-Heptinsäure (10). Durch katalytische Hydrierung der 9-Hydroxydec-6-insäure (11) wurden die reinen Enantiomere der 9-Hydroxydecansäure (9) erhalten (*ee* 99%). Die enantiomerenreinen Synthesesubstanzen wurden einzeln sowie in definierten Mischungen in Freilandversuchen an Männchen von *C. ciliata* getestet. In den Experimenten mit den reinen Enantiomeren der 9-Hydroxydecansäure konnten vereinzelte

Kopulationsversuche der Männchen mit dem (R)-Enantiomer ausgelöst werden. Zu diesem Zeitpunkt war die natürliche Enantiomerenzusammensetzung der 9-Hydroxydecansäure noch nicht bekannt.

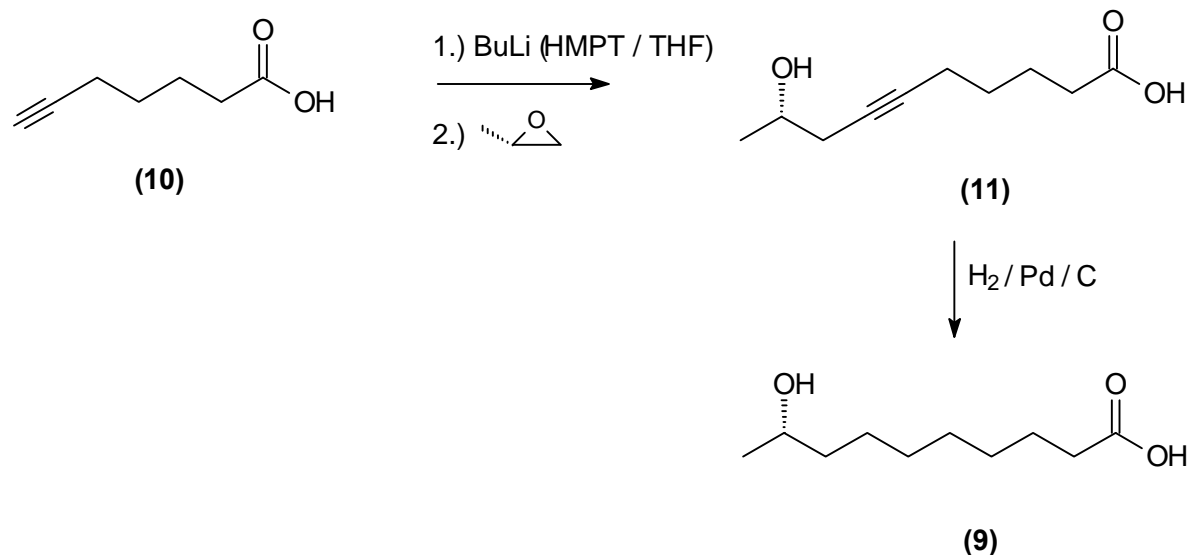


Abb. 3.1.1 - 4: Enantioselektive Synthese der 9(S)-Hydroxydecansäure (9). Das (R)-Enantiomer wurde analog mit (R)-Propylenoxid dargestellt.

Für eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses der 9-Hydroxydecansäure durch Gaschromatographie an enantioselektiven stationären Phasen (insbesondere an modifizierten Cyclodextrinen) wurde die Naturprobe zunächst methyliert. Trennungsversuche dieses Derivates sowie des trifluoracetylierten Methylrestes an verschiedenen chiralen Phasen schlugen fehl. Auch die bis-Trimethylsilylverbindung konnte nicht in ihre Enantiomere aufgetrennt werden. Daher wurde die Derivatisierung mit Mosher's Reagenz gewählt, um ein Diastereomerenpaar zu erzeugen und dieses auf den üblichen Trennphasen gaschromatographisch zu separieren^{38,39}. Das entstandene Diastereomeregemisch trennte sich auf Säulen unterschiedlicher Polarität allerdings ebenfalls nicht. Modelluntersuchungen an einer Reihe von 2-Alkanolen zeigten, daß diese sich mit Hilfe der verwendeten Säulen nur bis zu einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen trennen lassen. Es wurde daher ein anderes Reagenz gewählt, um Diastereomere mit besseren Trenneigenschaften zu erhalten. Nach Derivatisierung mit (S)-2-Acetoxypropansäurechlorid (dem Säurechlorid der Acetylmilchsäure) wurde dann eine saubere Trennung der entstandenen Diastereomere erreicht⁴⁰ (Abb. 3.1.1-7). Für die gaschromatographischen Untersuchungen mußten die Proben zunächst mit Diazomethan methyliert werden, um die Hydroxysäure (9) in 9-Hydroxydecansäuremethylrest (17) umzuwandeln. Anschließend wurden die

Proben mit (S)-2-Acetoxypropansäurechlorid unter basischer Katalyse behandelt, um die Diastereomeren des Acetoxypropionsäurederivates (**18**) zu erhalten.

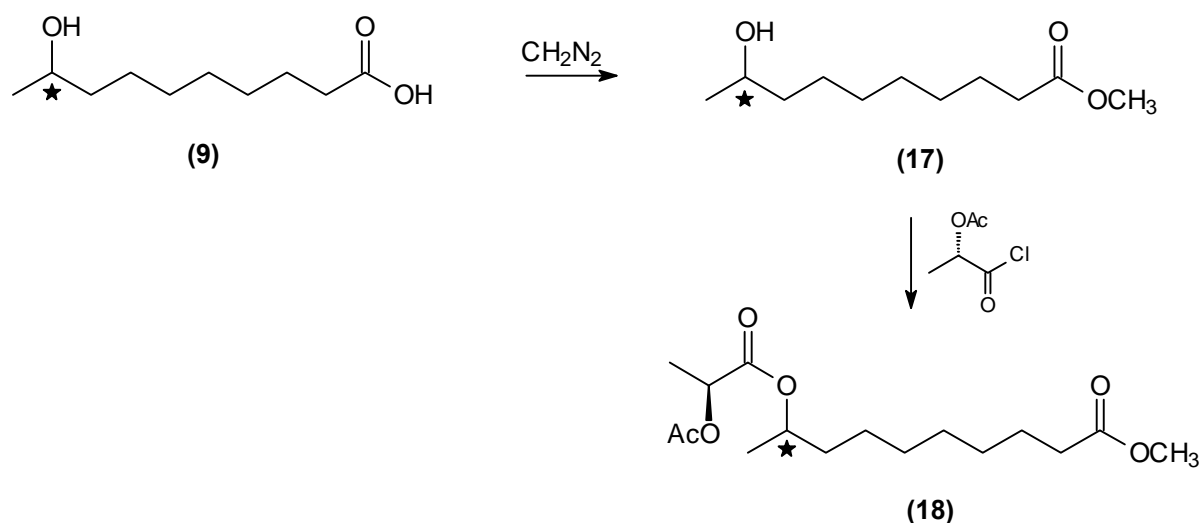


Abb. 3.1.1 - 5: Darstellung der (S)-2-Acetoxypropansäureester (**18**) von natürlicher und synthetischer 9-Hydroxydekansäure. Der Stern markiert das stereogene Zentrum im Molekül.

Durch die Umsetzung des Naturextraktes sowie synthetischer enantiomerenreiner 9-Hydroxydekansäure und anschließender Trennung der Diastereomeren konnte das Enantiomerenverhältnis als 60:40 (R:S) bestimmt werden. In Freilandtests wurden die einzelnen Enantiomere ebenso wie verschiedene Mischungen derselben getestet. Dabei konnte gezeigt werden, daß mit der in den Extrakten gefundenen Mischung der Enantiomere die stärkste Verhaltensreaktion ausgelöst werden konnte. Die Tatsache, daß definierte Enantiomergemische für eine biologische Aktivität von Signalstoffen notwendig sind, ist mehrfach beschrieben worden^{41,42}. Interessanterweise findet man in Extrakten von Königinnen der Honigbiene (*A. mellifera*) ebenfalls die identifizierten ω -1-oxygenierten Säuren⁴³. Von den Enantiomeren der (E)-9-Hydroxydec-2-ensäure liegt hier ein Gemisch von 70:30 (R:S) vor^{44,45}. Da die biogenetischen Vorläufer dieser ungesättigten Hydroxysäuren die auch in *C. ciliata* identifizierten ω -1-Hydroxycarbonsäuren sind, wäre eine vergleichende Untersuchung der Biogenese dieser Substanzen in den genannten Organismen sehr interessant.

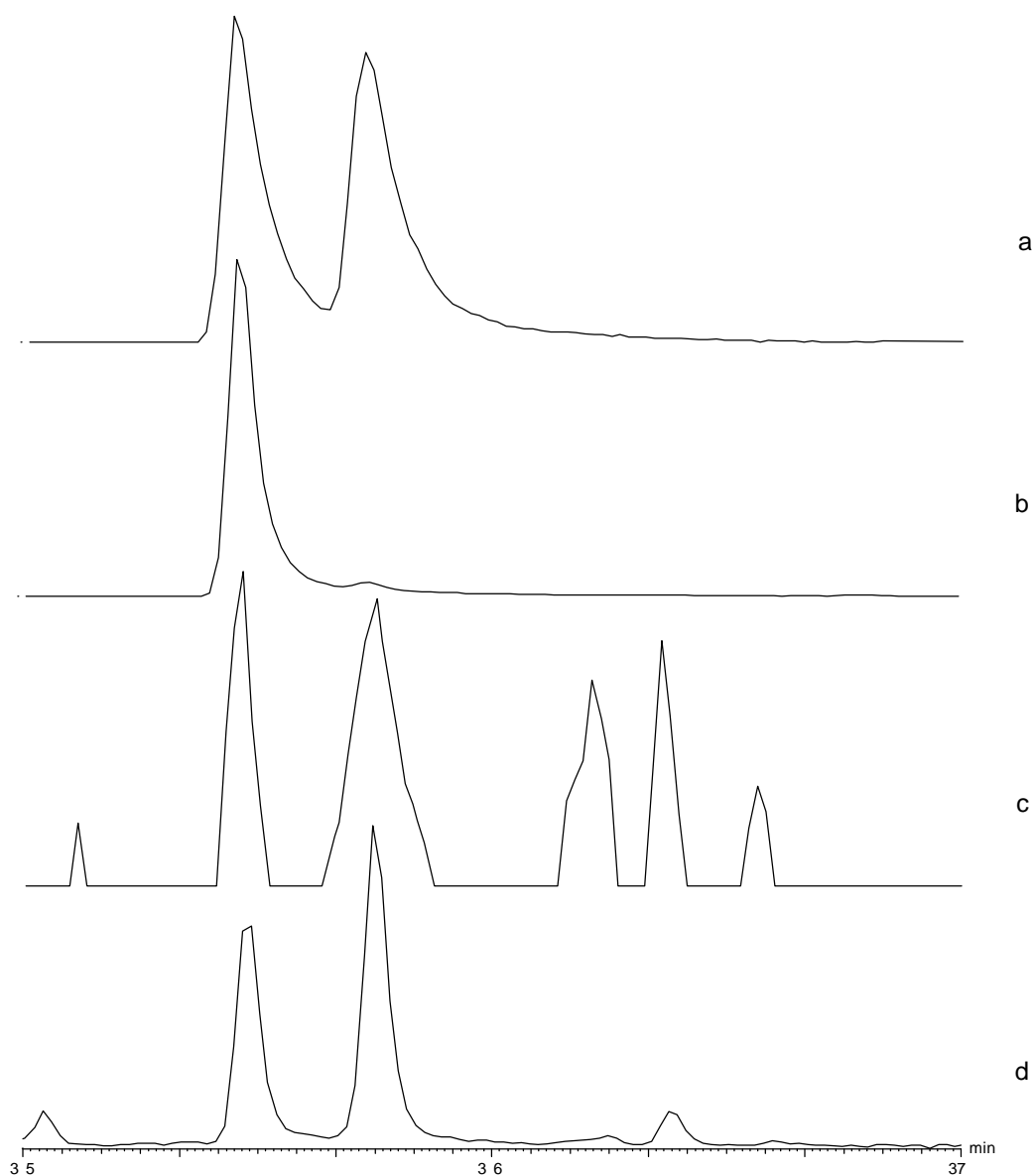


Abb. 3.1.1 - 6: Diastereomerentrennungen der (S)-2-Acetoxypropansäureester von natürlicher und synthetischer 9-Hydroxydecansäure. **a)** Racemat, **b)** Derivat der (S)-9-Hydroxydecansäure, **c)** *Ophrys speculum*, **d)** *Campsoscolia ciliata*.

Eine weitere EAD-aktive Verbindung, die aufgrund ihrer geringen Menge und ihrer ungünstigen chromatographischen Eigenschaften bislang unbekannt geblieben war, konnte schließlich in Form des bis-Trimethylsilylderivates als 7-Hydroxyoctansäure identifiziert werden.

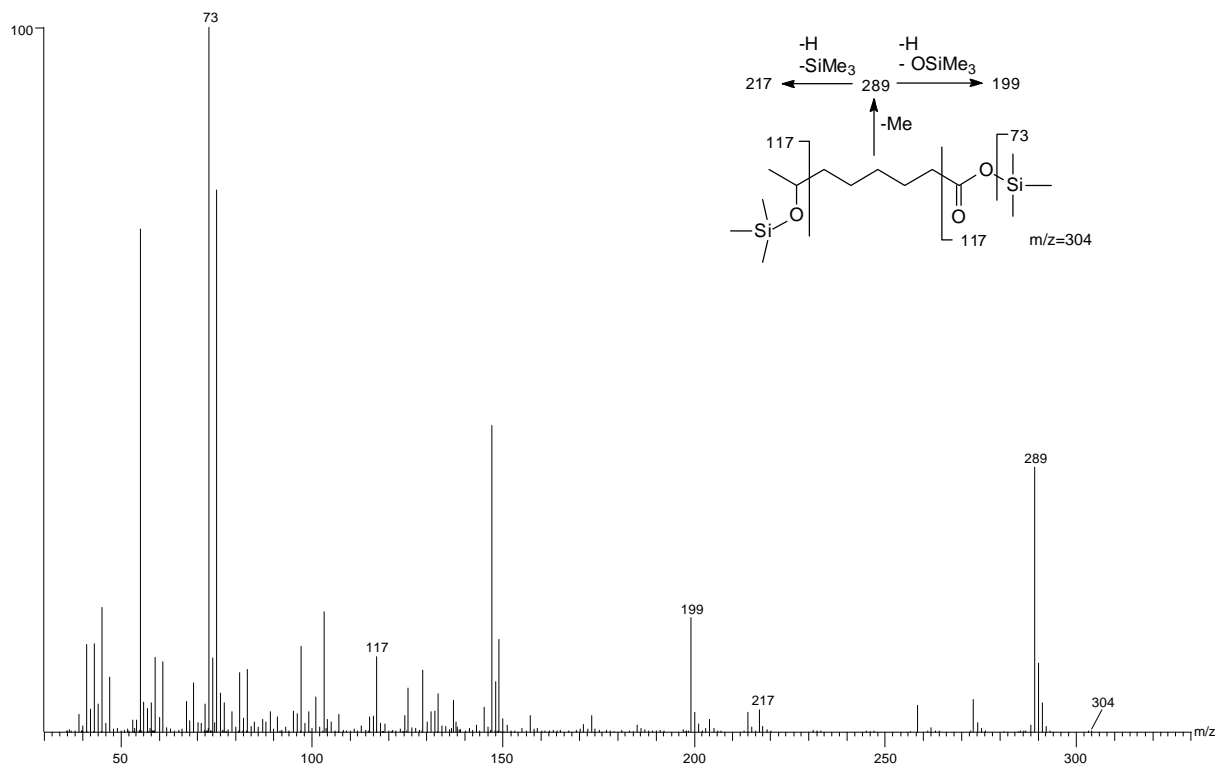


Abb. 3.1.1-7: Massenspektrum von bis-(Trimethylsilyl)-7-hydroxyoctansäure.

Auch von dieser Substanz wurden beide Enantiomere für spätere Biotests synthetisiert. Ausgehend von 1-Brom-5-hexen (**12**) wurde durch Grignardreaktion mit enantiomerenreinem Propylenoxid 8-Nonen-2-ol (**13**) erhalten. Durch Umsetzung mit Benzylbromid wurde die Hydroxygruppe als Benzylether (**14**) geschützt. Durch Ozonolyse der Doppelbindung mit nachfolgender oxidativer Aufarbeitung wurde die Kohlenstoffkette verkürzt und die Säure erhalten. Da dabei die Benzylethergruppe oxidiert wurde, mußte der entstandene Benzylester (**15**) hydrolysiert werden, um die enantiomerenreine 7-Hydroxyoctansäure (**16**) zu erhalten (ee 99%).

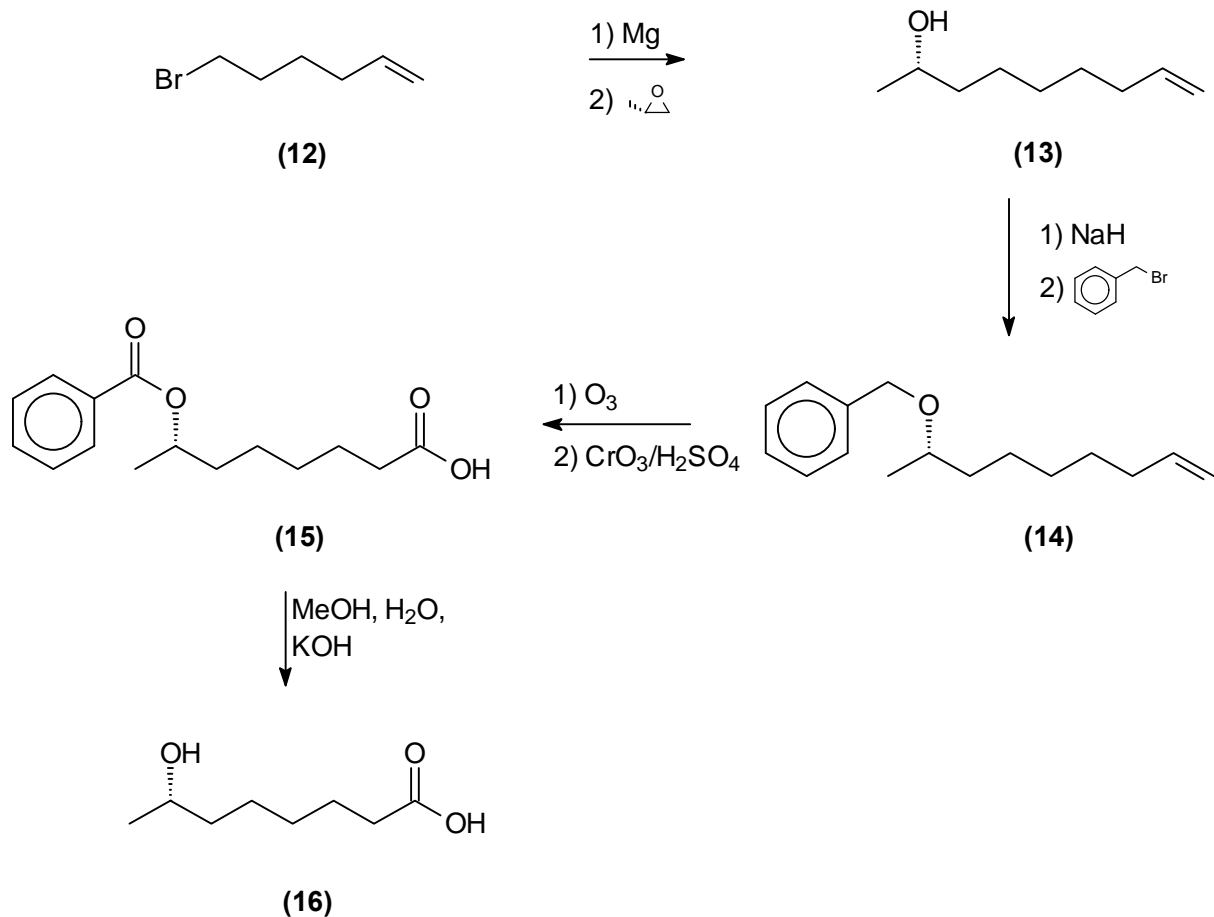


Abb. 3.1.1 - 8: Enantioselektive Synthese der (S)-7-Hydroxyoctansäure (16). Das (R)-Enantiomer wurde analog mit (R)-Propylenoxid dargestellt.

Die Biotests mit der Mischung der oxygenierten Carbonsäuren in den natürlichen Enantiomerenverhältnissen zeigten eine signifikante Zahl an Kopulationsversuchen gegenüber Blindproben. Ebenso konnten eine Vielzahl von Männchen durch Verwendung dieser Substanzen angelockt werden. Attraktiv wirkten auch die ebenfalls EAD-aktiven (Z)-9-Octadecenal und Ölsäureethylester. Durch diese beiden Verbindungen konnten jedoch keine Kopulationsversuche ausgelöst werden.

Tab. 3.1.1 - 1: Vergleich der Inhaltsstoffe in Pentanextrakten von O. speculum Blütenlippen und virginen Weibchen der Bestäuberart C. ciliata. EAD-Aktivität wurde an Antennen von männlichen C. ciliata gemessen. Elektrophysiologisch aktive Substanzen sind gekennzeichnet (EAD).

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	O. speculum	C. ciliata
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Decan	+	
Dodecan	+	
Tridecan	+	
Pentadecan	+	
Heptadecan	+	
Nonadecan	+	
Eicosan	+	
Heneicosan	+	+
Docosan	+	+
Tricosan	+++	+++
Tetracosan	++	+
Pentacosan	+++	++
Hexacosan	+	+
Heptacosan	++	++
Octacosan		+
Nonacosan	+	+
Tricosan		+
Hentricosan		++
Tritricosan		+
Alkene		
5-Tricosen		++
7-Tricosen	++	++
9-Tricosen	+++	++
11-Tricosen		+
Tricosadien		+
7-Tetracosen	+	+
8-Tetracosen		++
9-Tetracosen		+
10-Tetracosen		+
11-Tetracosen		+
Tetracosadien		+
5-Pentacosen	+	++
7-Pentacosen	++++	++
9-Pentacosen	+++	+++

11-Pentacosen	+	++
12-Pentacosen	+	
6,9-Pentacosadien	+	+
Pentacosatrien		+
5-Hexacosen		+
7-Hexacosen		+
8-Hexacosen		++
9-Hexacosen		+
10-Hexacosen		+
11-Hexacosen		+
5-Heptacosen		+
7-Heptacosen	++	++
9-Heptacosen	+++	+++
10-Heptacosen	+	+
11-Heptacosen	+	+
12-Heptacosen	+	+
13-Heptacosen	+	+
6,9-Heptacosadien	+	++
Heptacosatrien		+
8-Octacosen		+
9-Octacosen		+
11-Octacosen		+
5-Nonacosen		+
7-Nonacosen	+	+
9-Nonacosen	++	++
11-Nonacosen		+
6,9-Nonacosadien	+	+
9-Triconten		+
11-Triconten		+
5-Hentriconten	+	+
7-Hentriconten		+
9-Hentriconten		+
11-Hentriconten		+
9-Tritriconten		+
11-Tritriconten		+
Terpene		
Limonen	+	+
Bornylacetat		+
Geranylaceton		+
(E)- β -Caryophyllen		+
δ -Cadinen	+	
Squalen	+	+
Alkohole		
3-Pentanol	+	
2-Pentanol	+	
2-Hexanol	+	
3-Heptanol	+	+

2-Heptanol	+	+
1-Octanol	+	
1-Hexadecanol	+	
1-Octadecanol	+	
1-Docosanol	+	
1-Tetracosenol	+	
1-Tetracosanol	+	
1-Hexacosenol	+	
1-Hexacosanol	+	
1-Octacosanol	+	
1-Tricontanol	+	
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Hexanal	+	
Heptanal	+	+
Octanal	+	+
2-Octenal		+
Nonanal	++	+
Decanal	+	+
2-Decenal	+	+
Undecanal	+	
2-Undecenal		+
Tetradecanal	+	+
Pentadecanal	+	
Hexadecanal	+	+
(Z)-9-Octadecenal (EAD)		+
Octadecanal	+	+
Nonadecanal	+	
Eicosanal	+	+
Docosanal	+	+
Tetracosanal	+	
Ketone		
3-Heptanon		+
2-Heptanon		+
2-Pentadecanon		+
Carbonsäureester		
Essigsäurehexylester		+
Essigsäureoctylester	+	
Essigsäuredecylester	+	
Essigsäuredodecylester		+
Tetradecansäureethylester	+	
Tetradecansäureisopropylester	+	+
Hexadecansäuremethylester	+	
Essigsäurehexadecylester	+	
Hexadecansäureethylester	+	
Hexadecansäureisopropylester	+	+
Hexadecansäurebutylester	+	+

Ölsäureethylester (EAD)	+	+
Essigsäureoctadecenylester	+	
Essigsäureoleylester	+	
Essigsäureoctadecylester	+	
Octadecansäurebutylester	+	+
Dodecansäuredecylester		+
Decansäuredodecylester		+
Tetradecansäuredecylester	+	
Essigsäureeicosylester	+	
Essigsäuredocosylester	+	
Carbonsäuren		
Essigsäure		+
Butendisäure	+	
(E)-Butendisäure	+	
Hexansäure	+	
Hexendisäure	+	
Heptansäure	+	+
Heptendisäure	+	+
Octansäure	+	+
Octendisäure		+
Nonansäure	++	+
Nonendisäure	+	+
Decansäure	+	+
Decendisäure		+
Undecansäure	+	+
Dodecansäure	+	+
Tridecansäure	+	+
Tetradecansäure	+	+
Pentadecansäure	+	+
Palmitoleinsäure	+	+
Palmitinsäure	+	+
Heptadecansäure		+
Stearinsäure	+	+
Ölsäure	+	+
Linolsäure	+	+
Eicosansäure	+	+
Docosansäure	+	+
Tricosansäure		+
Tetracosansäure	+	+
Pentacosansäure		+
Hexacosansäure	+	+
Oxygenierte Säuren		
3-Hydroxybutansäure		+
3-Hydroxyoctansäure		+
7-Hydroxyoctansäure (EAD)	+	+
9-Oxodecansäure (EAD)	+	+
9-Hydroxydecansäure (EAD)	+	+

Aromatische Verbindungen		
Styrol	+	+
Benzaldehyd		+
Benzochinon	+	
Hydrochinon	+	
p-Hydroxybenzaldehyd	+	
p-Hydroxybenzylalkohol	+	
o-Hydroxybenzoesäure	+	
p-Hydroxybenzoesäure	+	
p-Hydroxyzimtsäure	+	
Vanillylalkohol	+	
3,4-Dihydroxybenzoesäure	+	
3,4-Dihydroxymandelsäure	+	
6,7-Dihydroxycumarin	+	

In *O. speculum* wurden mit den biologisch aktiven ω -1-Hydroxycarbonsäuren und der 9-Oxodecansäure neue Substanzen in dieser Gattung gefunden. Die ω -1-Hydroxycarbonsäuren werden hier erstmals als Pflanzeninhaltsstoffe beschrieben. Die Mischung aus den oxygenierten Carbonsäuren bildet das weibliche Sexualpheromon der Bestäuberart *Campsoscolia ciliata*. Wie in Freilandtests an der Bestäuberart gezeigt werden konnte, sind diese Substanzen in natürlichen Konzentrationen und Enantiomerenverhältnissen (R:S = 60:40) ausreichend, um die Männchen von *C. ciliata* anzulocken und zu Kopulationsversuchen anzuregen. Außerdem wurden mit 9-Octadecenal und Ölsäureethylester weitere verhaltensmodifizierende Substanzen gefunden, die aber lediglich eine Lockwirkung entfalten. Bemerkenswert ist, daß die Hydroxysäuren auch in Honigbienen zu finden sind. Sie bilden dort biosynthetische Vorstufen der Königinnensubstanz (E)-9-Oxodec-2-ensäure und die Enantiomeren-zusammensetzungen beider Systeme unterscheiden sich nur geringfügig (in Honigbienen wird ein Verhältnis von R:S = 70:30 in der (E)-9-Hydroxydec-2-ensäure gefunden). Untersuchungen zur Biogenese der (E)-9-Oxodec-2-ensäure in der Honigbiene haben gezeigt, daß als Intermediat zunächst die gesättigte 9-Hydroxydecansäure aus Stearinsäure gebildet wird. 9-Hydroxydecansäure wird dann an 2-Position desaturiert und anschließend zur Hauptkomponente des Pheromons (E)-9-Oxodec-2-ensäure oxidiert^{46, 47}. Es ist denkbar, daß die Biosynthese in *C. ciliata* auf eine ähnliche Weise verläuft, da sie ebenso wie die Honigbiene zur Ordnung der Hautflügler (Hymenoptera) gehört. Ebenfalls interessant wäre es, die Biogenese in *O. speculum* zu untersuchen, da die phylogenetische Distanz zu den beschriebenen Insekten sehr groß ist. Nachfolgend ist die Biosynthese der Hydroxysäuren in Honigbienen dargestellt.

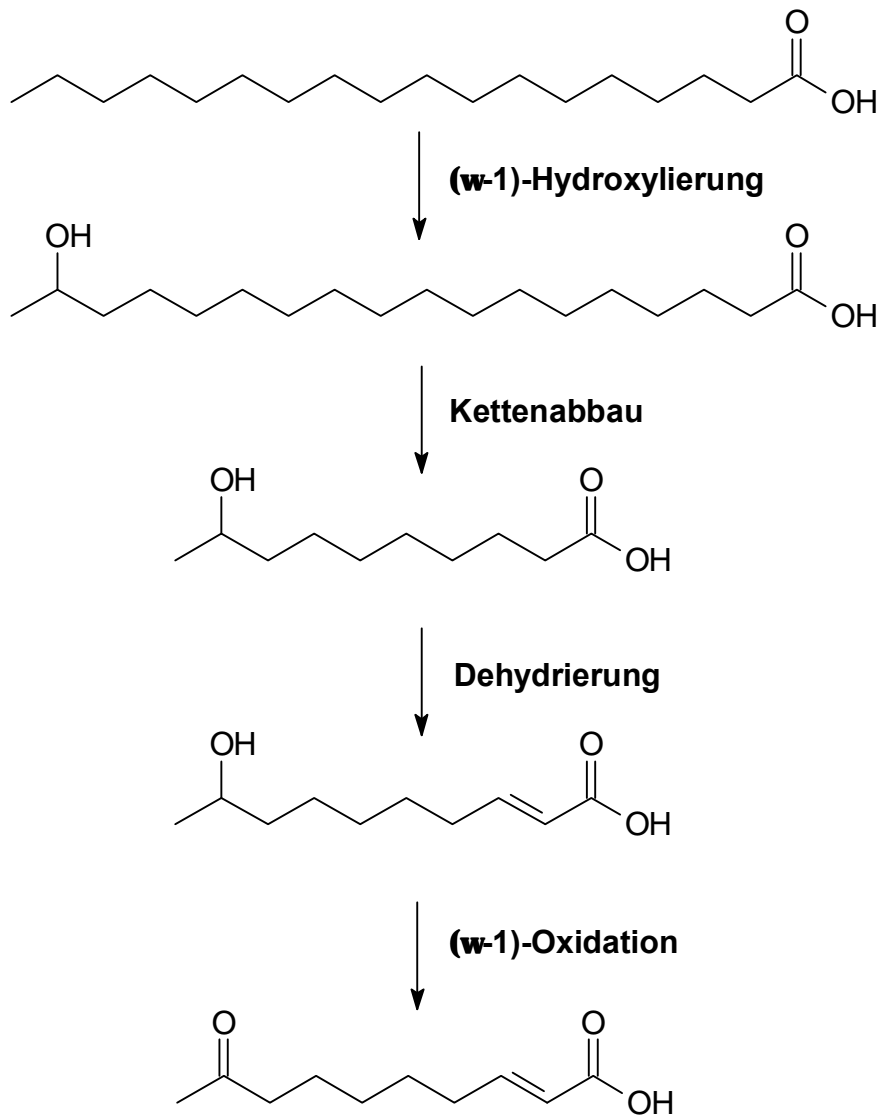


Abb. 3.1.1-8: Biosynthese der Königinnensubstanz in Honigbienen. Nach Plettner et al^{45,46}.

Ob die Biosynthese in *C. ciliata* oder *O. speculum* analog läuft, kann zur Zeit nicht beantwortet werden. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob möglicherweise hochkonservierte Enzymsysteme in den besprochenen Arten vorkommen, oder ob sich diese konvergent entwickelt haben.

3.1.2 Ophrys sphegodes - Ophrys fusca - Ophrys funerea

Die Spinnenragwurz *Ophrys sphegodes* wird wie alle anderen Arten der Gattung durch sexuelle Täuschung von Männchen einer bestimmten Bienenart - in diesem Falle *Andrena nigroaenea* - bestäubt²⁰. Der Mechanismus ist von den bisher untersuchten Phänomenen am besten verstanden. Die Anlockung und das Auslösen von Pseudokopulationen wird nicht durch wenige Stoffe ausgelöst, sondern durch die Nachahmung eines Teils des Duftstoffmusters der virginellen Weibchen der Bestäuberart. Es sind mit Hilfe von GC-EAD und GC-MS insgesamt 14 elektrophysiologisch aktive Substanzen identifiziert worden, die sowohl in der weiblichen Biene als auch in der Blütenlippe der Orchidee vorkommen⁴⁸ (siehe Tab. 3.1.2-1). Bemerkenswert ist, daß nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung der Duftstoffe von der Pflanze nachgeahmt wird. Die Orchidee produziert zusätzlich einige Stoffe (Eicosanal, 2-Nonyldodecanoat, 2-Nonyltetradecanoat, 2-Nonylhexadecanoat, Dodecyldodecanoat, Dodecyltetradecanoat), die ebenfalls GC-EAD-aktiv sind. Eine Untersuchung verschiedener Pflanzenteile ergab, daß die Produktion und Abgabe der relevanten Duftstoffe in der Pflanze nicht systemisch erfolgt, sondern auf die Blütenlippe lokalisiert ist, die von den Bestäuberinsekten auch direkt angefliegen wird⁴⁹. Auf eine Auflistung der Analyseergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet, da sie in den wesentlichen Punkten nicht von jenen von Erdmann abweicht³⁵.

Von den identifizierten GC-EAD-aktiven Substanzen wurden Eicosanal, 12-Heptacosen, 12-Nonacosen, 2-Nonyltetradecanoat, 2-Nonylhexadecanoat, Dodecyldodecanoat, Dodecyltetradecanoat und Farnesylhexanoat synthetisiert, um deren verhaltensmodifizierende Wirkung zu untersuchen.

Die Weibchen von *A. nigroaenea* produzieren nach der Begattung Farnesylhexanoat und verlieren dadurch an Attraktivität für die Männchen. Dies ist reproduktionsbiologisch wichtig, da die Männchen somit keine Zeit und Energie durch Kopulationen mit bereits befruchteten Weibchen verschwenden und gleichzeitig die Weibchen nicht beim Nestbau und bei der Brutpflege gestört werden. *O. sphegodes* ahmt nach der Bestäubung auch dieses Verhalten nach, indem sie den Anteil des vorher schon in Spuren vorhandenen Farnesylhexanoats erhöht. Diese Änderung im Stoffwechsel ist für die Pflanze von großer Bedeutung, da die natürliche Bestäubungsrate mit 5% sehr niedrig liegt. Würden die Bestäuber schon bestäubte Blüten mehrmals besuchen, so würde diese Quote weiter verringert werden. Die Erhöhung des relativen Anteils von Farnesylhexanoat findet man ausschließlich bei bestäubten Blüten⁵⁰. Dadurch verlieren nur diese an Attraktivität, nicht aber andere Blüten des gleichen Blütenstandes. Auch das erhöht die reproduktive Fitness der Pflanze. Die GC-EAD-aktiven Substanzen, welche nur im Blütenduft vorkommen, haben die Funktion, das Erlernen der Blütendüfte durch die Bestäuber zu erschweren. Die Variabilität dieser Substanzen ermöglicht den

Pflanzen, die sehr lernfähigen Bestäuber auf mehrere Blüten einer Pflanze zu dirigieren, ohne die für die Anlockung notwendige relative Zusammensetzung des imitierten Sexualpheromons zu verändern⁵¹. Das führt dazu, daß Bestäuber schon besuchte Blüten erkennen und meiden. Noch nicht angeflogene Blüten werden aber aufgrund der Variabilität der zusätzlichen elektrophysiologisch wirksamen Stoffe trotzdem als attraktiv angesehen.

Die braune Ragwurz *Ophrys fusca* kommt in einigen Habitaten Mitteleuropas sympatrisch mit *Ophrys bilunulata* vor, das heißt sie besiedelt nicht nur den gleichen Raum, sondern sie bevorzugt die gleichen Standorte und blüht zur selben Zeit. Bis vor kurzem wurden die beiden morphologisch kaum unterscheidbaren Arten vielfach als zu ein und derselben Art zugehörig betrachtet⁵². Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist jedoch in den Bestäubern zu sehen. *Ophrys fusca* wird in dem Untersuchungsgebiet von der Sandbiene *A. nigroaenea* bestäubt, während *O. bilunulata* Männchen von *A. flavipes* als Bestäuber anlockt. Die beiden Orchideen sind somit in diesem Habitat reproduktionsbiologisch eindeutig voneinander getrennt. Dieses Phänomen ist in der Literatur als ethologische Isolation bekannt⁵³. Wie die meisten Arten dieser Gattung können auch diese beiden Spezies miteinander Hybride bilden⁵⁴. Dies wird allerdings durch die verschiedenen Bestäuber unterbunden. Erstaunlicherweise geben die Blüten beider Arten qualitativ betrachtet sehr ähnliche Duftstoffmischungen ab, bei quantitativer Analyse lassen sich aber wichtige Diskrepanzen hinsichtlich der relativen Menge der verhaltensmodifizierenden Substanzen feststellen (siehe Tab. 3.1.2-1).

Mit Kenntnis der Sexualpheromone der Bestäuberarten sollte es zunächst nicht überraschen, daß die Duftstoffproduktion der nahe verwandten *Ophrys*-Arten so viele Übereinstimmungen aufweist. Anhand der GC-EAD-Untersuchungen konnte für die Weibchen beider Sandbienen ein komplexes Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen als elektrophysiologisch aktiv identifiziert werden. Diese ubiquitär vorkommenden Substanzen erhalten erst durch die artspezifische Zusammensetzung die notwendige Information zur Anlockung der Männchen der jeweiligen Art. Wie in Verhaltensexperimenten bei *A. nigroaenea* nachgewiesen werden konnte, ist das Sexualpheromon weiterhin ausreichend, um Kopulationsverhalten in den Männchen auszulösen, selbst wenn sie sich auf einem toten Weibchen oder einem anderen Männchen befinden.

In den hier verglichenen *Ophrys*-Arten lassen sich überwiegend Unterschiede quantitativer Art finden, die aber - besonders für die Funktion und Spezifität des Sexualpheromons - eine herausragende Rolle spielen. Man hat mit diesen Ergebnissen eventuell eine Möglichkeit, den seltenen Mechanismus der sympatrischen Artbildung zu erklären.

Tab. 3.1.2-1: Inhaltsstoffe von *O. bilunulata* und *O. fusca*. Elektrophysiologische Aktivitäten der Substanzen wurden an den Antennen der Männchen der jeweiligen Bestäuberart gemessen. Für die erste Art ist dies *A. flavipes*, während die andere

von *A. nigroaenea*-Männchen bestäubt wird. Die elektrophysiologisch aktiven Substanzen sind entsprechend gekennzeichnet (**EAD**).

- ++++: Hauptkomponente (100%)
- +++ : Nebenkomponente (50 - 100%)
- ++ : Spurenkomponente (10 - 50%)
- + : Restkomponente (<10%)

Substanz	<i>O. bilunulata</i>	<i>O. fusca</i>
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Pentadecan	+	
Hexadecan	+	
Heptadecan	+	
Heneicosan	+	+ (EAD)
Docosan	+	+ (EAD)
Tricosan	++++ (EAD)	+++ (EAD)
Tetracosan	++ (EAD)	+ (EAD)
Pentacosan	++++ (EAD)	++++ (EAD)
Hexacosan	++ (EAD)	+ (EAD)
Heptacosan	+++ (EAD)	+++ (EAD)
Octacosan	+	+
Nonacosan	++	+++
Hentricontan		+
Alkene		
9-Nonadecen	+	
5-Pentacosen	+ (EAD)	
7-Pentacosen	+ (EAD)	
8-Pentacosen	+	
9-Pentacosen	++(EAD)	++(EAD)
10-Pentacosen	+(EAD)	+(EAD)
12-Pentacosen	+	
7-Heptacosen	++ (EAD)	+
8-Heptacosen	+	
9-Heptacosen	++(EAD)	+++ (EAD)
10-Heptacosen	+	
11-Heptacosen	+ (EAD)	++ (EAD)
12-Heptacosen	+ (EAD)	+(EAD)
13-Heptacosen	+	++
7-Nonacosen	+ (EAD)	+
9-Nonacosen	++(EAD)	+++ (EAD)
10-Nonacosen	+	
11-Nonacosen	+ (EAD)	++ (EAD)
12-Nonacosen	+ (EAD)	+(EAD)
13-Nonacosen	+	++
14-Nonacosen	+	

Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Nonanal		+
Hexadecanal		+
Octadecanal	+	+++ (EAD)
Nonadecanal	+	+ (EAD)
Eicosanal	++	++
Heneicosanal		+
Docosanal	+	++
Tetracosanal	+ (EAD)	++
Hexacosanal	+	++
Carbonsäureester		
Hexadecansäuremethylester	+	+
Hexadecansäureethylester	+	+
Hexadecansäureisopropylester	+	
Hexadecansäurebutylester	+	++
Essigsäureoctadecylester	+	
Octadecansäurebutylester		++
Decansäuredodecylester	+	
Carbonsäuren		
Hexadecansäure	+	+
Linolsäure	++	
Ölsäure	+	
Octadecansäure	+	

Im Komplex *O. sphegodes*, *O. fusca* und *O. bilunulata* wurden drei Sexualtäusorchideen untersucht, die alle von Sandbienen der Gattung *Andrena* bestäubt werden. Übereinstimmend mit den postulierten Sexualpheromonen der Bestäuberspezies haben diese Arten überwiegend gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe als biologisch aktive Substanzen. Experimentell bewiesen ist dies am Beispiel von *O. sphegodes* mit ihrem Bestäuber *A. nigroaenea*. Dieses System einer Sexualtäusorchidee und des entsprechenden Bestäubers war gleichzeitig das erste, welches in allen Details der chemischen Kommunikation geklärt werden konnte. Auch für die beiden anderen Arten wurden die biologisch aktiven Substanzen identifiziert. Die qualitative Zusammensetzung der aktiven Substanzen unterscheidet sich in diesen drei Systemen nur wenig. Von entscheidender Bedeutung ist hier die quantitative Verteilung der Stoffe. Die artspezifische Wirkung der Mischung kommt nur zustande, wenn die korrekte quantitative Zusammensetzung vorliegt. Die spezifische Anlockung nur einer Bestäuberart ist für die Artabgrenzung der teilweise sympatrisch lebenden Orchideen von entscheidender Bedeutung.

3.1.3 *Ophrys panattensis* - *Osmia rufa*

Ophrys panattensis wird von Männchen der Mauerbiene *Osmia rufa* bestäubt. Wie andere durch Bienen bestäubte Ragwurzarten benutzt auch *O. panattensis* eine größere Anzahl von Stoffen, die zusammen die Kopie des Sexualpheromons der Bestäuberart darstellen. Anders als bei den Sandbienen der Gattung *Andrena* bilden neben wenigen Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Estern in diesem System hauptsächlich Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 9 - 18 Kohlenstoffatomen die elektrophysiologisch wirksamen Bestandteile des Buketts. Die Gesamtmischung der EAD-aktiven Verbindungen wurde in Verhaltenstests hinsichtlich ihrer verhaltensmodifizierenden Wirkung untersucht. Ebenso wie das weibliche Sexualpheromon der Bestäuberart war die getestete Mischung der elektrophysiologisch aktiven Inhaltsstoffe (siehe Tab. 3.1.3-1) in der Lage, Männchen anzulocken und Paarungsverhalten auszulösen.

Tab. 3.1.3-1: Inhaltsstoffe der Pentanextrakte von O. panattensis und virginellen Weibchen ihrer Bestäuberart Osmia rufa. EAD-aktive Substanzen sind gekennzeichnet (EAD). Die elektrophysiologischen Untersuchungen wurden an Antennen der Männchen von O. rufa durchgeführt.

- ++++: Hauptkomponente (100%)
- +++ : Nebenkomponente (50 - 100%)
- ++ : Spurenkomponente (10 - 50%)
- + : Restkomponente (<10%)

Substanz	<i>O. panattensis</i>	<i>Osmia rufa</i>
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Tridecan	+	
Pentadecan	+	+
Heptadecan	+	+
Nonadecan	+	+
Eicosan		+
Heneicosan	+	++
Docosan	+	+
Tricosan	++++	++
7-Methyltricosan		+
Tetracosan	+	+
Pentacosan	+++	+++
Hexacosan (EAD)	+	+
Heptacosan	+	+++
Octacosan		+

Nonacosan	+	++
Tricontan		+
Hentricontan		+
Tritricontan		+
Alkene		
Heneicosen		+
5-Tricosen		+
7-Tricosen		+
9-Tricosen	+	+
7-Tetracosen		+
9-Tetracosen		+
5-Pentacosen		+
7-Pentacosen (EAD)	+	++
8-Pentacosen		+
9-Pentacosen (EAD)	++	++
10-Pentacosen		+
11-Pentacosen	++	+
12-Pentacosen	+	
Pentacosadien		+
7-Hexacosen		+
8-Hexacosen		+
9-Hexacosen		+
10-Hexacosen		+
11-Hexacosen		+
12-Hexacosen		+
13-Hexacosen		+
5-Heptacosen		+
7-Heptacosen		+++
8-Heptacosen		+
9-Heptacosen	++	++++
10-Heptacosen		+
11-Heptacosen	+	++
12-Heptacosen		+
13-Heptacosen		+
Heptacosadien		+
7-Octacosen		+
8-Octacosen		+
9-Octacosen		+
10-Octacosen		+
11-Octacosen		+
12-Octacosen		+
13-Octacosen		+
7-Nonacosen		++
8-Nonacosen		+
9-Nonacosen		+++
10-Nonacosen		+
11-Nonacosen		+

12-Nonacosen		+
13-Nonacosen		+
14-Nonacosen		+
Nonacosadien		+
Nonacosatrien		+
Nonacosatetraen		+
7-Hentriconten		+
9-Hentriconten		+
Tritriconten		+
Alkohole		
1-Undecanol		+
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Heptanal	+	
Octanal	+	
Nonanal	++	+
Decanal	+	
Undecanal	+	
Tetradecanal	+	
Hexadecanal	++	
Heptadecanal (EAD)	+	
Octadecanal	++	
Octadecadienal	+	
Eicosanal (EAD)	++	
Docosanal	++	
Tetracosanal	+	
Ketone		
2-Tridecanon		+
2-Pentadecanon		+
Carbonsäureester		
Dodecansäureethylester	+	+
Tetradecansäureethylester	+	+
Hexadecansäuremethylester	+	
Hexadecansäureethylester	+	+
9-Hexadecensäureethylester (EAD)	+	+
Hexadecansäureisopropylester		+
Hexadecansäurebutylester	+	
Octadecansäureethylester		+
9-Octadecensäuremethylester (EAD)	+	
9-Octadecensäureethylester	+	+
Carbonsäuren		
Hexansäure	+	+
Heptansäure	+	
Octansäure	+	+
Nonansäure (EAD)	+	
Decansäure		+
Undecansäure	+	

Dodecansäure (EAD)	+	+
Tetradecansäure (EAD)	+	+
9-Tetradecensäure (EAD)	+	
Hexadecansäure (EAD)	++	+
9-Hexadecensäure (EAD)	+	
Octadecansäure	+	+
9-Octadecensäure (EAD)	++	++
Linolsäure (EAD)	+	+
Linolensäure (EAD)	+	+
Eicosansäure	+	+

Ophrys panattensis benutzt ebenso wie *O. sphegodes* ein Multikomponentengemisch zur Anlockung der Bestäuber. In diesem Falle sind aber Stoffe unterschiedlicher Substanzklassen beteiligt. Zu den identifizierten bioaktiven Substanzen gehören gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Carbonsäureester sowie eine Reihe von Carbonsäuren. Die attraktive Duftstoffmischung setzt sich in diesem Falle aus insgesamt 16 Verbindungen zusammen. Wie bei *Ophrys sphegodes* - *Andrena nigroaenea* produziert *O. panattensis* eine größere Anzahl von elektrophysiologisch aktiven Substanzen als das Bestäuberweibchen. Wie in dem anderen System gezeigt (siehe Kap. 3.1.2) dienen die überzähligen bioaktiven Substanzen möglicherweise ebenfalls der Variation der Blütendüfte, ohne die für die Anlockung unbedingt notwendige Zusammensetzung von Verbindungen zu verändern.

3.1.4 *Ophrys bertolonii* - *Chalicodoma sicula*

Bertolonis Ragwurz *Ophrys bertolonii* (*Ophrys balearica* Delforge) kommt ebenso wie *Ophrys speculum* im Mittelmeergebiet vor. Laut Beobachtungen von Kullenberg wird sie gelegentlich von *Campsocolia ciliata* besucht⁵⁵. Der hauptsächliche Bestäuber ist allerdings die Mörtelbiene *Chalicodoma sicula* (Megachilidae). Um die Untersuchungen von D. Erdmann³⁵ an der genannten Orchideenart zu vervollständigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Extrakte von virginellen Weibchen der Bestäuberart untersucht. Die Kopf- und Oberflächenextrakte der auf Sardinien gefangenen Tiere wurden mittels GC-MS untersucht. Es sollte dabei besonders auf gemeinsame Komponenten des Duftstoffbuketts der Blüte und der Bestäuberweibchen geachtet werden.

Tab. 3.1.4 - 1: *Inhaltsstoffe der Pentanextrakte von virginellen Weibchen von Chalicodoma sicula. Es wurden ganze Weibchen (Vollextrakt) und abgetrennte Köpfe (Kopf) extrahiert.*

- ++++: Hauptkomponente (100%)
- +++: Nebenkomponekte (50 - 100%)
- ++: Spurenkomponekte (10 - 50%)
- +: Restkomponente (<10%)

Substanz	<i>C. sicula</i> Kopf	<i>C. sicula</i> Vollextrakt
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Heneicosan	+	+
Docosan		+
Tricosan	++	+++
Tetracosan		+
Pentacosan	++	+++
Hexacosan		+
Heptacosan	++	++++
Octacosan		+
Nonacosan	++++	+++
Tritricontan		++
Verzweigte Alkane		
3-Methylheptadecan		+
Alkene		
7-Pentacosen	+	+
7-Heptacosen	++	++
7-Nonacosen	+	+
9-Nonacosen	+	+
Terpene		
Limonen	+	+

Alkohole		
3-Pentanol		+
2-Pentanol		+
4-Heptanol		+
3-Heptanol		+
2-Heptanol		+
1-Eicosanol	+	
1-Docosanol	+	
1-Tetracosanol	+	
1-Hexacosanol	+	
1-Octacosanol	+	
Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Hexanal		+
Heptanal	+	+
Octanal		+
2-Heptenal	+	
Nonanal	+	+
4-Nonenal	+	+
Decanal		+
2-Nonenal	+	+
2-Decenal		+
2-Undecenal		+
Ketone		
4-Heptanon		+
3-Heptanon		+
2-Heptanon		+
3-Hydroxy-2-butanon	+	
Carbonsäureester		
Tetradecansäureethylester	+	
Palmitinsäureisopropylester		+
Palmitinsäureethylester	+	
Palmitinsäurebutylester	+	+
Ölsäureethylester	+	
Linolensäureethylester	+	
Stearinsäurebutylester	+	+
Eicosansäureethylester		+
Carbonsäuren		
Essigsäure	+	+
Heptansäure	+	
2-Heptensäure	+	
Octansäure	+	
Nonansäure	+	
Decansäure	+	
Dodecansäure	+	
Tridecansäure	+	
Tetradecansäure	+	

Tetradecensäure	+	
Pentadecensäure	+	
Palmitinsäure	+++	+++
Palmitoleinsäure	+++	
Stearinsäure	++	++
Ölsäure	+++	
Linolsäure	++	
Linolensäure	++	
Nonadecensäure	+	
Eicosensäure	+	
Docosensäure	+	
Aromatische Verbindungen		
Ethylbenzol		+
Styrol	+	+
Benzaldehyd		+
Acetophenon		+

Neben Übereinstimmungen im Kohlenwasserstoffmuster findet man in den Blüten mit Ausnahme von Hexanal auch alle Aldehyde, die im Weibchenextrakt vorkommen (vgl. Erdmann ³⁵). Die interessanteste Übereinstimmung ist im Bereich der produzierten Ester zu finden. Im Lippenextrakt von *O. bertolonii* heben sich lediglich zwei Substanzen aus dem Gemisch von ubiquitären Kohlenwasserstoffen und Aldehyden ab. Hierbei handelt es sich um Ethyleicosanoat und Butyloctanoat. Beide kommen neben sechs anderen Fettsäureestern auch im Extrakt von virginellen Weibchen der Bestäuberart vor. Ob diese Substanzen elektrophysiologisch aktiv sind, ist bislang nicht überprüft worden. Eine mögliche Funktion im Paarungsverhalten von *C. sicula* muß ebenfalls noch in verhaltensbiologischen Untersuchungen überprüft werden.

3.2 Sexualmimikry bei australischen Orchideen der Gattung *Chiloglottis*

Auf dem australischen Kontinent sind über 300 Orchideenarten beheimatet, die durch Sexuالتäuschung männliche Bestäuber anlocken⁵⁶. Sie gehören alle zum Subtribus Caladeniinae innerhalb der Diurideae. Obschon bisher chemische Untersuchungen an diesen Pflanzen fehlen, ist die Bestäubungsbiologie bereits Gegenstand intensiver Forschung gewesen⁵⁷⁻⁶⁰. Im Gegensatz zu den meisten Orchideen sind die Vertreter der Caladeniinae unscheinbar in ihrem Äußeren. Die dominierenden Farben der Blüten sind Grün und Schwarz. Dabei handelt es sich allerdings um eine Anpassung an den Bestäuber, denn bei den Weibchen der Bestäuberarten handelt es sich um schwarze, flügellose Wespen der Gattung *Thynniidae*, deren Weibchen, auf Grashalmen sitzend, Männchen zur Paarung anlocken. Hat das Männchen ein paarungswilliges Weibchen gefunden, so landet es auf dem Weibchen, vollzieht die Paarung und fliegt zusammen mit dem Weibchen fort, um es zunächst zu einer Nahrungsquelle und dann für die Eiablage zu einem geeigneten Wirt zu bringen. Unter Ausnutzung dieses Paarungsverhaltens, haben sich zwei Gruppen innerhalb des Subtribus Caladeniinae gebildet: solche mit wenig beweglicher Blütenlippe (unter anderem die untersuchte Gattung *Chiloglottis*) und jene mit einem Scharnier und infolgedessen beweglicher Blütenlippe.



Abb. 3.2-1: Blüte von *Chiloglottis trapeziformis* mit zwei Männchen der Bestäuberart *Neozeleboria cryptoides*. Deutlich sichtbar an dem linken Männchen sind die beiden gelben Pollenpakete (Pollinien) am Kopf. Foto von Dr. F. Schiestl.

Bei beiden Bestäubungssystemen führt der Versuch, mit dem vermeintlichen Weibchen davonzufliegen dazu, daß das Männchen zusammen mit der Blütenlippe gegen die Pollinien gedrückt wird, welche sich an dessen Thorax oder Kopf heften. In der Gruppe mit wenig beweglicher Blütenlippe vollzieht das Männchen ähnlich wie bei den *Ophrys*-Arten eine Pseudokopulation auf der Blüte.

In Zusammenarbeit mit Dr. Florian Schiestl (Universität Canberra, Australien) wurden im Rahmen dieser Arbeit Extrakte von *Chiloglottis trapeziformis* und der Weibchen ihrer Bestäuberart *Neozeleboria cryptoides* untersucht. Weiterhin wurden vergleichende Analysen der Schwesterarten *Chiloglottis trilabra* und *Chiloglottis reflexa* durchgeführt.

3.2.1 *Chiloglottis trapeziformis*

Bei elektrophysiologischen Untersuchungen von Lippenextrakten mit Antennen von Männchen der Bestäuberart stellte sich heraus, daß sich unter den Substanzen im Blütenlippenextrakt lediglich eine aktive Verbindung befand. Das gaschromatographische Retentionsverhalten deutete auf eine sehr polare Verbindung hin. Trotz der niedrigen Molekülmasse von $m/z=182$ wurde an einer polaren Trennphase (FFAP) ein sehr hoher Retentionsindex (2432) gemessen, während auf unpolaren Trennphasen (DB-5, DB-1) kein Signal zu sehen war. Das Massenspektrum lieferte zunächst keine klaren Hinweise auf funktionelle Gruppen oder auf die Art der Substanzklasse.

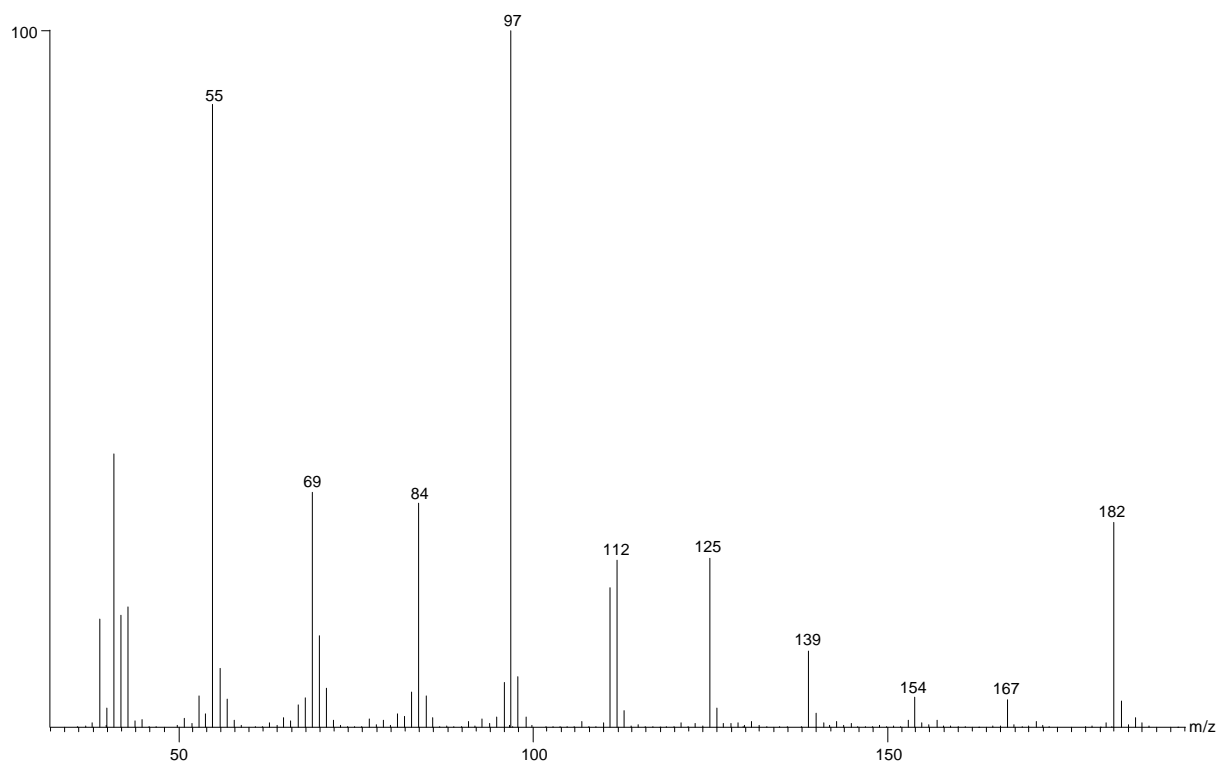


Abb. 3.2.1-1: Massenspektrum der unbekanntes Verbindung in *Chiloglottis trapeziformis*.

Bei den folgenden Derivatisierungsversuchen konnte lediglich bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C, H₂, 30 bar) ein Isomerengemisch erhalten werden, welches als Reaktionsprodukt der gesuchten Substanz zugeordnet werden konnte. Es entstanden zu gleichen Anteilen zwei Verbindungen mit identischen Massenspektren und der Molekülmasse $m/z=168$. Alle übrigen Derivatisierungen, wie Silylierung (BSTFA), Methylierung (Diazomethan), Acetylierung (Essigsäureanhydrid/Pyridin), Bildung eines Adduktes mit Dimethyldisulfid (DMDS/I₂), Reduktion mit LiAlH₄ und Reaktion mit N,N-Dimethylhydrazin führten entweder zu keiner Umsetzung oder es

konnten keine korrespondierenden Reaktionsprodukte detektiert werden. Dieser Umstand deutete auf mögliche Neben- oder Folgereaktionen wie Polymerisierung hin.

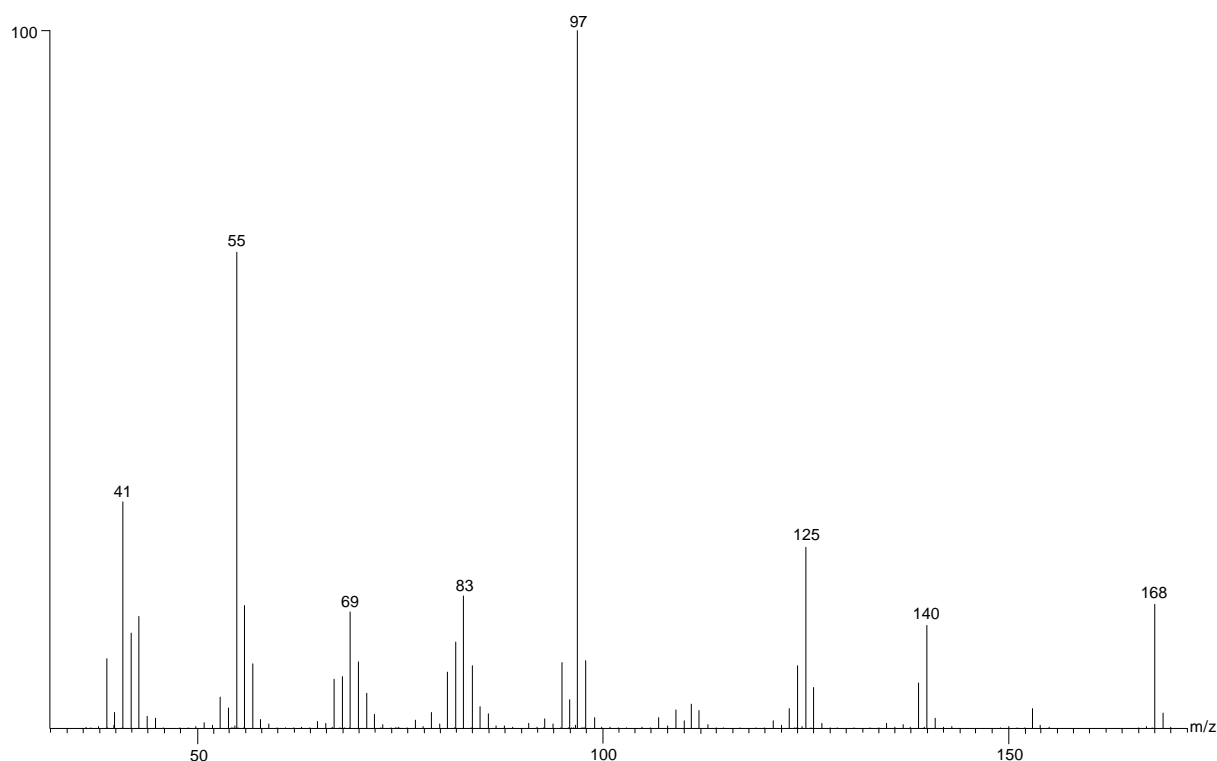


Abb. 3.2.1-2: Massenspektrum eines der beiden isomeren Reaktionsprodukte der katalytischen Hydrierung.

Hochaufgelöste Massenspektren der unbekanntes Substanz sowie der Reaktionsprodukte der katalytischen Hydrierung gaben Aufschluß über die Zusammensetzung des Moleküliions und der wichtigsten Fragmentionen im Massenspektrum. Die so bestimmte Summenformel $C_{11}H_{18}O_2$ erlaubte die Zuordnung von drei Doppelbindungsäquivalenten zur untersuchten Struktur. Unter Berücksichtigung der Polarität der Verbindung ließ diese zunächst auf ein Diol oder eine Carbonsäure schließen. Solche Verbindungen hätten allerdings mit den oben erwähnten Reagenzien detektierbare Derivate bilden müssen. Zur Vervollständigung des Datensatzes wurde ein Gasphasen-IR-Spektrum mit Hilfe einer GC-FTIR-Kopplung aufgenommen*. Dieses schloß sowohl Säuren als auch die Gegenwart einer Hydroxygruppe aus. Auch die charakteristischen Oberschwingungen von Aldehyden (ca. 2800 und 2700 cm^{-1}) treten in dem erhaltenen Spektrum nicht auf. Eine Carbonylbande bei 1721 cm^{-1} lieferte einen klaren Hinweis auf eine Ketogruppe. Ihre Lage und das Vorhandensein einer Schulter (1678 cm^{-1}) deuteten allerdings auf eine Keto-Enol-Tautomerie, die bei einfachen Ketonen nicht so stark ausgeprägt ist^{61, 62}.

* Für die Hilfsbereitschaft bei der Aufnahme der GC-FTIR- Läufe sei an dieser Stelle Herrn Dipl. Chem. Gregor Brasse (TU-Braunschweig) herzlich gedankt.

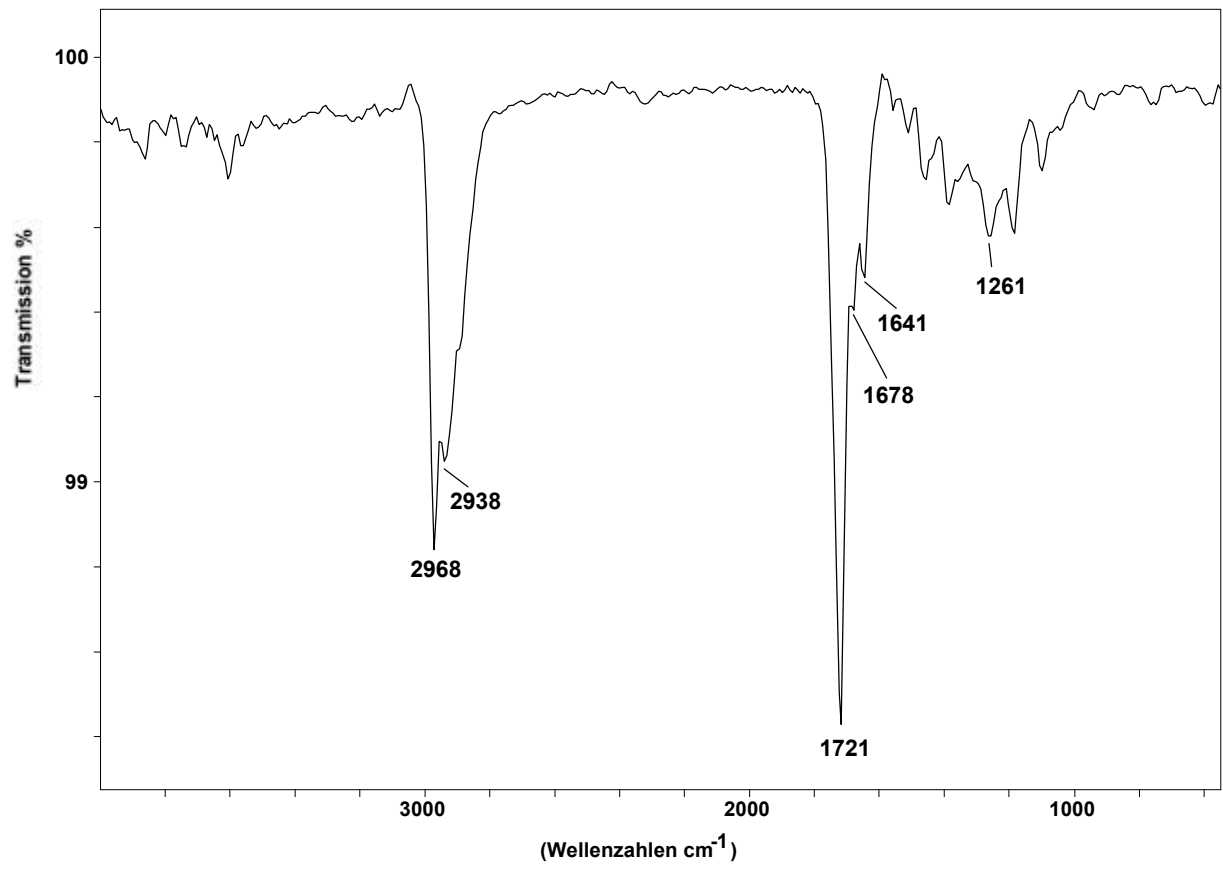


Abb. 3.2.1-3: Gasphasen-IR-Spektrum der unbekanntes Verbindung

Aufgrund des massenspektrometrischen Zerfalls wurde auf eine zyklische Verbindung geschlossen. Das intensive Molekülion mit etwa 25% relativer Intensität sowie mehrere geradzahlige Fragmentationen, die auf Umlagerungsreaktionen hindeuteten, waren Indizien für eine vorliegende Ringstruktur. Da die Struktur der Carbonylbande einen Hinweis auf eine ausgeprägte Keto-Enol-Tautomerie enthielt, wurde ein alkyliertes 1,3-Cyclohexandion als Struktur angenommen.

Vergleiche mit synthetisierten Referenzsubstanzen (**19** - **23**) bestätigten die Grundstruktur, zeigten jedoch, daß zwei Substituenten am Ring angebracht sein mußten, da die einfach alkylierten Derivate sowohl in ihrem Retentionsverhalten, als auch in ihren Massenspektren zu stark abwichen.

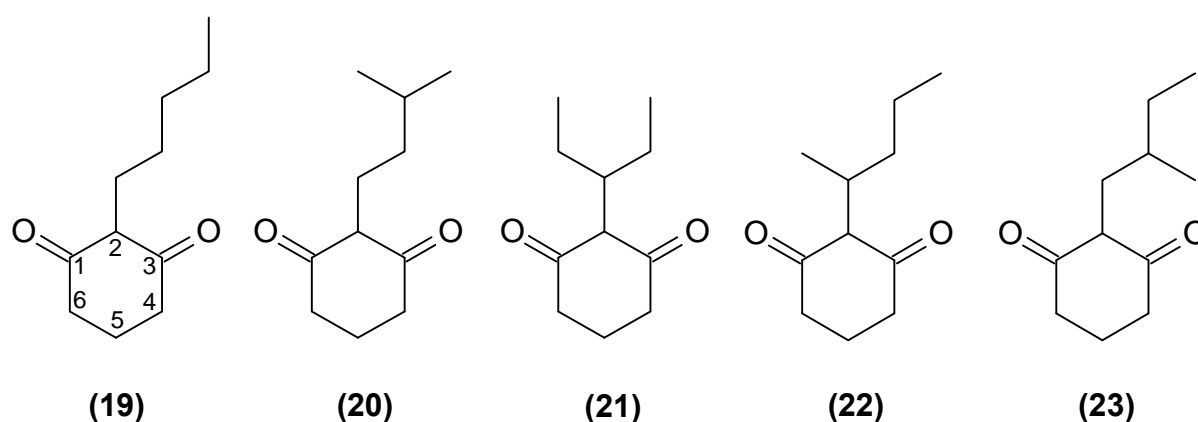
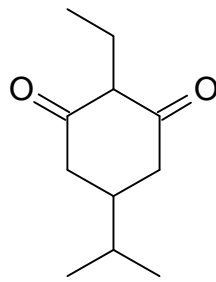


Abb. 3.2.1-4: Als Vergleichssubstanzen synthetisierte 2-Alkyl-1,3-cyclohexandione.

Das Fragmentierungsmuster der unbekanntes Verbindung war nicht vereinbar mit Alkylgruppen in 4-Position. Diese führen zur Enolisierung an diesen Positionen und einer daraus resultierenden Retro-Diels-Alder-Spaltung⁶³. Da die entsprechende Abspaltung eines Kettenfragmentes nicht zu beobachten war, wurde eine 2,5-Substitution angenommen.

Unter Berücksichtigung der ermittelten Summenformel ergaben sich bei der angenommenen 2,5-Substitution noch eine Vielzahl von möglichen Isomeren. Davon konnten jedoch einige aufgrund der zu erwartenden Fragmentierungen zunächst ausgeschlossen werden. Als nächste Vergleichssubstanz wurde 2-Ethyl-5-isopropyl-1,3-cyclohexandion (**24**) synthetisiert. Dieses war durch Alkylierung der 2-Position aus dem kommerziell erhältlichen 5-Isopropyl-1,3-cyclohexandion zugänglich. Zwar stellte sich beim Vergleich der synthetischen Substanz mit dem Naturprodukt heraus, daß diese Verbindung nicht die gesuchte Substanz war, doch waren die sehr gute Übereinstimmung der gaschromatographischen Retentionszeiten und der Massenspektren festzustellen. In letzterem unterschied sich die Substanz im wesentlichen nur durch die relative Intensität des Peaks bei $m/z=55$.



(24)

Abb. 3.2.1-5: 2-Ethyl-5-isopropyl-1,3-cyclohexandion.

Da die Unterschiede im chromatographischen und massenspektrometrischen Verhalten so gering waren, wurde als nächster Strukturvorschlag 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion synthetisiert. Hierzu mußte zunächst die zyklische Grundstruktur des 5-Propyl-1,3-cyclohexandion synthetisiert werden. Der aus (*E*)-2-Hexensäure (25) erhaltene Ethylester (26) wurde mit Acetessigsäureethylester zur Reaktion gebracht und das Zwischenprodukt decarboxyliert. Das erhaltene 5-Propyl-1,3-cyclohexandion (27) konnte anschließend an Position 2 ethyliert werden. Als Endprodukt der Synthese konnte 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (28) isoliert werden.

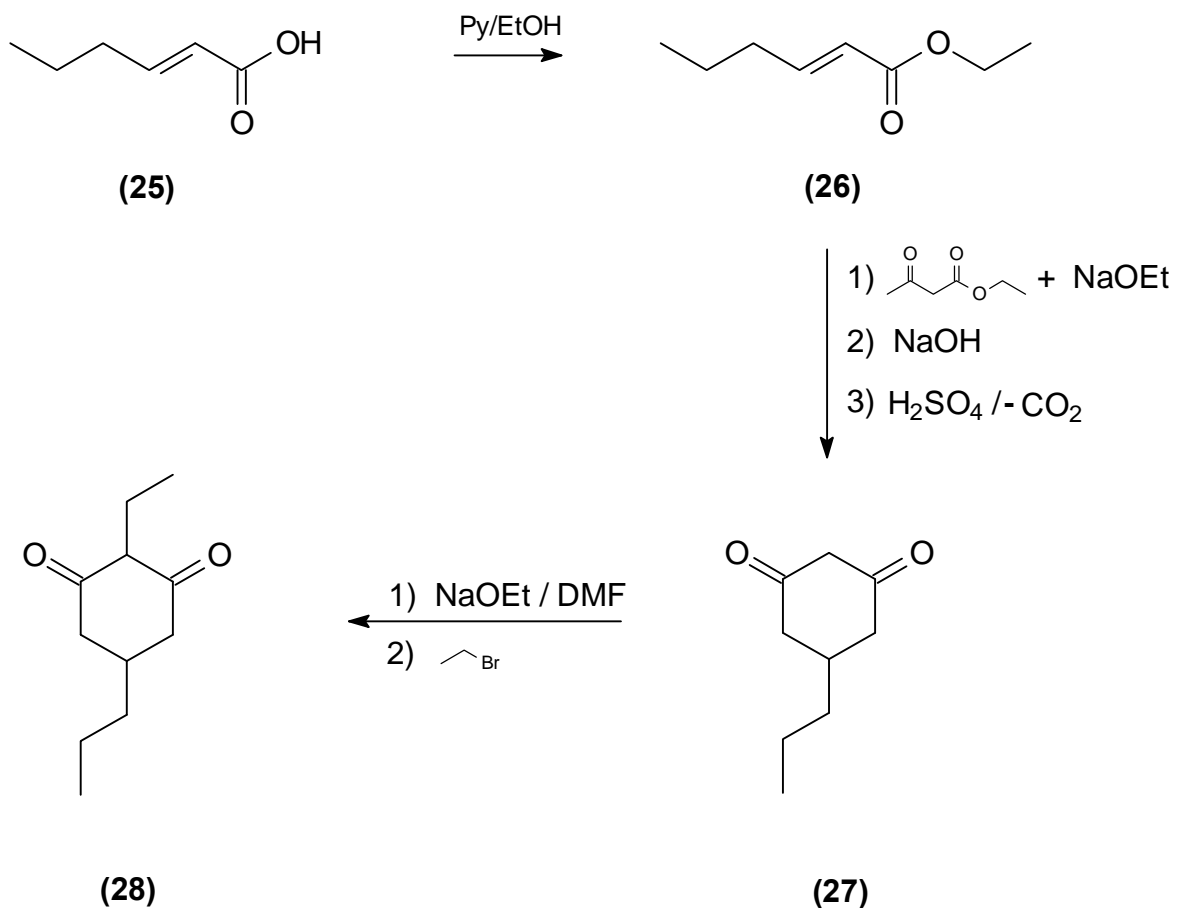


Abb. 3.3.1-6: Synthese von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (28).

Die Coinjektion mit dem Naturextrakt zeigte, daß es sich bei 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion tatsächlich um den gesuchten Naturstoff handelte. Während 2-Acyl-1,3-cyclohexandione als biologisch aktive Substanzen lange bekannt sind^{64, 65}, wurden alkylierte 1,3-Cyclohexandione bislang als Naturstoffe nicht beschrieben.

Die gefundene Struktur erklärt auch die ungewöhnlichen Befunde der Derivatisierungsversuche. 1,3-Cyclohexandione stellen keine gewöhnlichen Ketone dar. Einige typische Reaktionen verlaufen bei diesen Verbindungen nicht in der erwarteten Weise. Wie schon weiter oben erwähnt, bestand das einzige erhaltene Derivatisierungsprodukt der Naturprobe nach katalytischer Hydrierung aus zwei Stereoisomeren. Auch dieses Ergebnis läßt sich anhand der Struktur erklären. Die Hydrierung liefert vermutlich aus der Enolform unter Wasserabspaltung ein einfaches Cyclohexanon, welches nicht mehr so leicht tautomerisiert. Dadurch wird das Stereozentrum an Position 2 des Ringes fixiert, und man erhält die cis- und trans-Isomere des 2-Ethyl-5-propylcyclohexanons (**29a** und **29b**). Diese werden bei der gaschromatographischen Analyse getrennt, geben aber identische Massenspektren (Abb. 3.2.1-2).

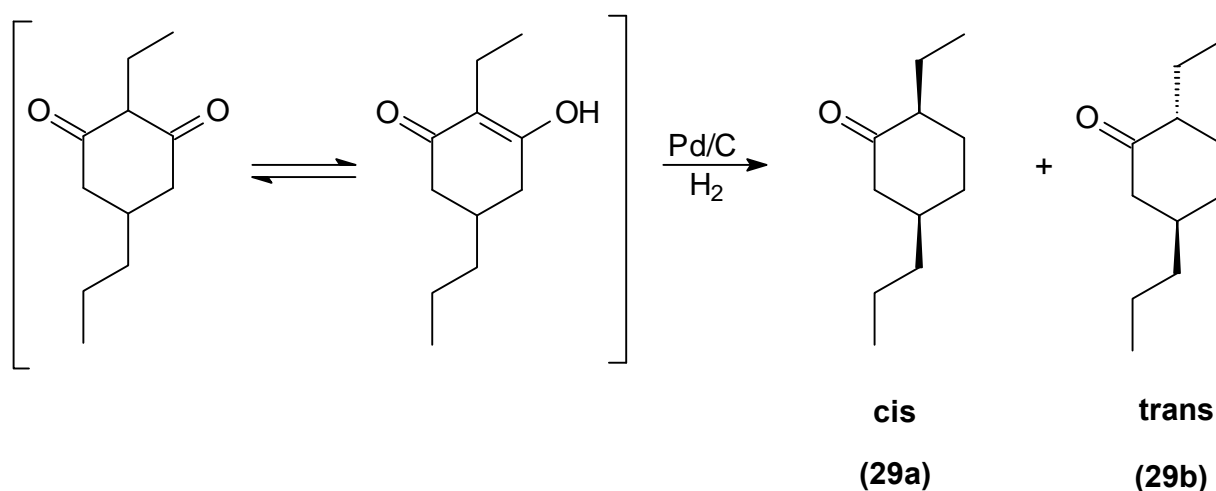


Abb. 3.2.1-7: Die katalytische Hydrierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion liefert das cis-trans-Gemisch des Reaktionsproduktes.

Tab. 3.2.1-1: Inhaltsstoffe von Chiloglottis trapeziformis. Die elektrophysiologisch aktive Substanz ist gekennzeichnet (EAD). Die EAD-Untersuchungen wurden an Antennen der Männchen von Neozeleboria cryptoides durchgeführt.

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	Lippenextrakt
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
Tetradecan	+
Pentadecan	+
Hexadecan	+
Heptadecan	+
Octadecan (IS)	++
Nonadecan	+
Heneicosan	+
Docosan	+
Tricosan	++++
Tetracosan	++
Pentacosan	+++++
Hexacosan	++
Heptacosan	+++
Alkene	
Tetradecen	+
Hexadecen	+
Tetracosen	+
Pentacosen	+
Heptacosen	+
Nonacosen	+
Alkohole	
1-Hexanol	+
1-Octanol	+
1-Nonanol	+
Carbonylverbindungen	
Aldehyde	
Heptanal	+
Octanal	+
2-Heptenal	+
Nonanal	++
Decanal	+
Undecanal	+
2-Decenal	+
Dodecanal	+

Ketone	
2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (EAD)	+
Carbonsäureester	
Dodecylacetat	+
Carbonsäuren	
Essigsäure	+
Buttersäure	+
Hexansäure	+
Heptansäure	+
Octansäure	+
Nonansäure	+
Dodecansäure	+
Tetradecansäure	+
Hexadecansäure	+
Aromatische Verbindungen	
Phenylacetaldehyd	+

Die Biotests mit der Synthesubstanz zeigten im Vergleich mit dem Blütenextrakt eine ebenso hohe Aktivität. Die Attraktivität von synthetischem 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion auf *Neozeleboria cryptoides*-Männchen überstieg sogar diejenige von Kopfextrakten der Weibchen. Alle getesteten Proben lösten signifikant mehr Verhaltensreaktionen aus als ein duftfreier Dummy.

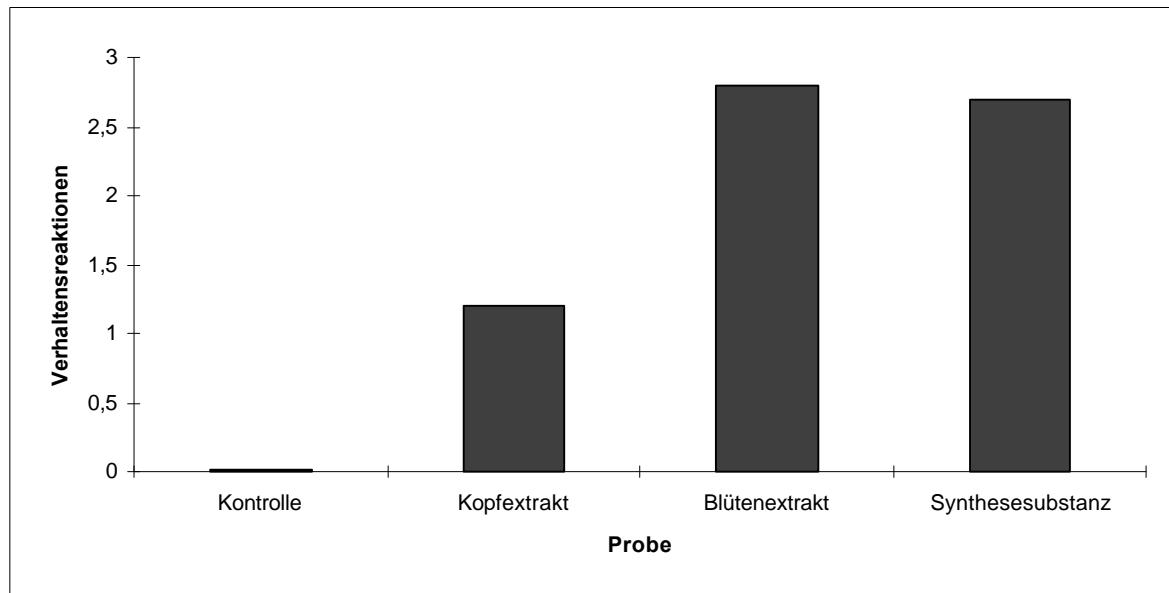


Abb. 3.2.1-9: Verhaltensreaktionen von *Neozeleboria cryptoides* Männchen auf Dummies, die mit Weibchen-Kopfextrakten, Blütenextrakten oder synthetischem 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion behandelt wurden.

Untersuchungen an den Schwesterarten *Chiloglottis trilabra* und *C. reflexa* zeigten, daß auch diese 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion als Spurenkomponente produzieren. Dieser Befund unterstreicht die enge Verwandtschaft der drei Arten, denn elektrophysiologisch aktiv ist diese Substanz nur in den Bestäubern von *C. trapeziformis*. In den beiden Schwesterarten ist die Substanz möglicherweise nur als evolutionäres Rudiment vorhanden, während diese im Zuge der Artabgrenzung neue Substanzen zur spezifischen Anlockung einer anderen Bestäuberart entwickelten.

Vervollständigt wurde die Untersuchung noch durch die Analyse der Kopfextrakte von Weibchen der Bestäuberart *N. cryptoides*. Auch hier konnte entsprechend der Hypothese der Sexualmimikry 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion identifiziert werden, erstaunlicherweise aber in deutlich geringerer Konzentration. Möglicherweise stellt die Blütenlippe ein "Superweibchen" dar, das einen sehr starken Reiz auf die Männchen ausübt. Für diese Hypothese spricht die Tatsache, daß die Größe der Attrappe bei den Biotests ebenfalls einen Einfluß auf die Attraktivität hatte. Nachvollziehbar ist dieser Umstand, wenn man bedenkt, daß ein großes Weibchen die Aussicht auf eine höhere Zahl von Nachkommen verbessert da es eine größere Anzahl von Eiern legen kann.

3.2.2 Massenspektrometrische Untersuchungen der 1,3-Cyclohexandionderivate

Um den massenspektrometrischen Zerfall von 2,5-Dialkyl-1,3-cyclohexandionen zu klären wurden mit den synthetisierten 1,3-Cyclohexandionen entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Eine publizierte Arbeit über die Fragmentierungsmechanismen dieser Stoffgruppe umfaßt lediglich Derivate mit kurzen unverzweigten Alkylsubstituenten⁶⁶. Deuterierte Derivate wurden bislang nur von 2-Alkyl-1,3-cyclohexandionen ohne weitere Substituenten⁶⁷ beziehungsweise von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandionderivaten⁶⁸ untersucht. Mit den synthetisierten Substanzen wurden hochaufgelöste Massenspektren aufgenommen, um so Zerfallswege für diesen noch nicht beschriebenen Verbindungstyp abzuleiten. Darüber hinaus wurde von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion eine isotopenmarkierte Verbindung synthetisiert, um stellvertretend für andere 2,5-dialkylierte 1,3-Cyclohexandione weitere Informationen über die Fragmentierung zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde aus d_5 -Ethanol durch Reaktion mit Phosphortribromid deuteriertes Ethylbromid hergestellt und zur Alkylierung des 5-Propyl-1,3-cyclohexandions **(27)** verwandt. Die auf diese Weise erhaltene deuterierte Verbindung **(30)** konnte wichtige Hinweise auf die massenspektrometrischen Zerfallswege liefern.

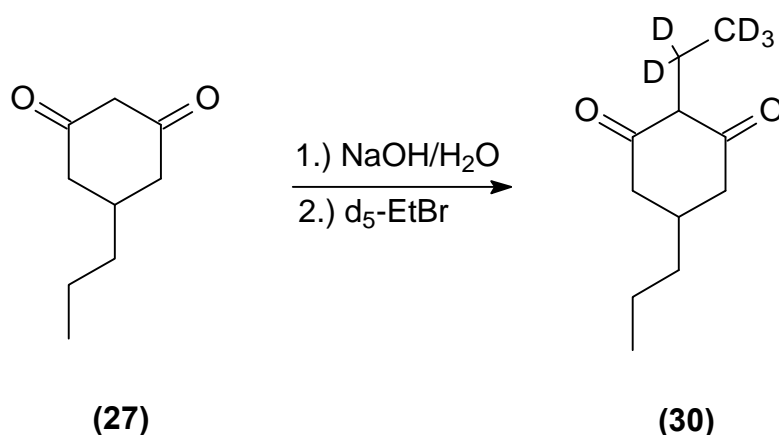


Abb. 3.2-1: Synthese von d_5 -2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

Einleitend zu den Betrachtungen der massenspektrometrischen Fragmentierung ist grundsätzlich zu sagen, daß der Beweis einer Strukturzuordnung von Fragmentionen in der Massenspektrometrie recht aufwendig zu führen ist. Eine Möglichkeit hierfür besteht in der Aufnahme von Folgespektren der einzelnen Ionen nach deren Isolierung in Ionenfallen (in speziellen, mit Ion-Trap ausgerüsteten MS-MS-Geräten) und Vergleich mit Referenzsubstanzen der vorgeschlagenen Ionenstruktur. Da solche Experimente in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden, handelt es sich bei den folgenden Zuordnungen von Ionenstrukturen somit lediglich um Strukturvorschläge, die aus den experimentell ermittelten Summenformeln resultieren. Die experimentellen Daten der hochaufgelösten Massenspektren sowohl der deuterierten als auch der nicht deuterierten Substanz

erlauben jedoch recht zuverlässige Schlußfolgerungen zur Struktur der auftretenden Fragmentationen, da man den Verbleib der Deuteriumatome verfolgen kann.

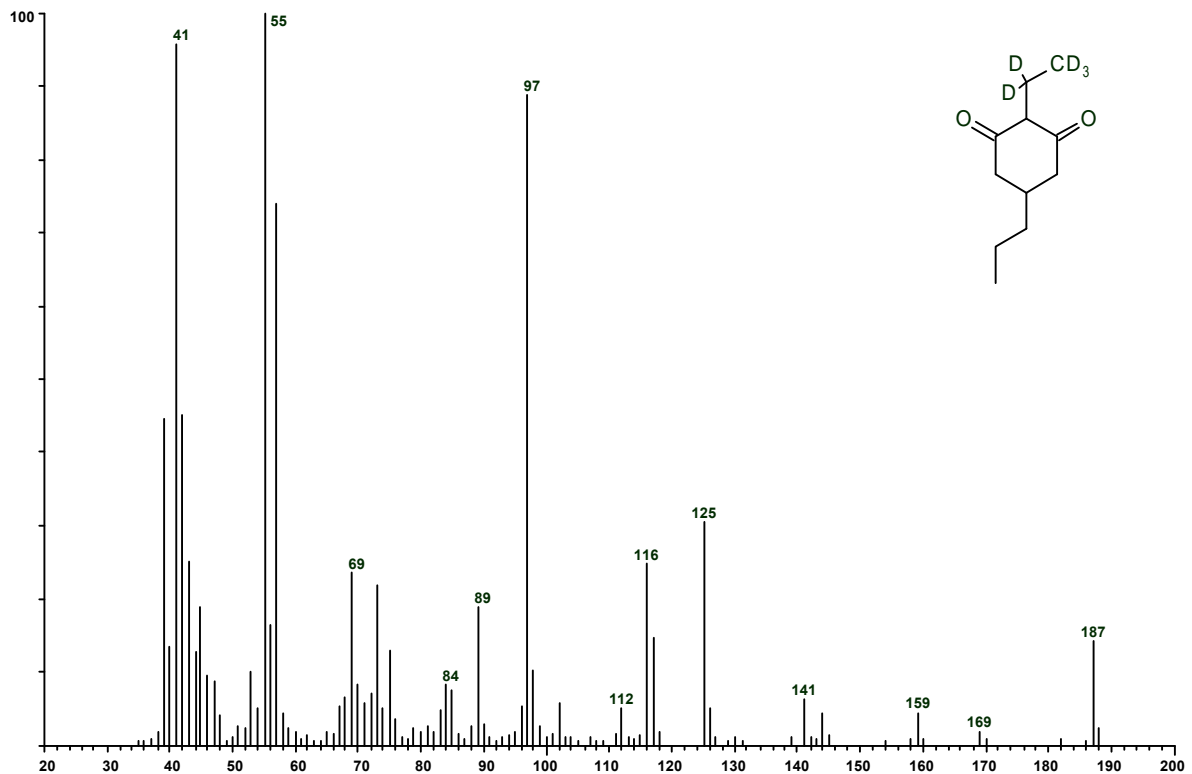


Abb. 3.2-2: Massenspektrum von d_5 -2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion

Ausgehend von der Enolform ist die einfachste Abspaltung der Verlust einer Methylgruppe. Das Massenspektrum der deuterierten Substanz zeigt, daß die Abspaltung einer Methylgruppe ausschließlich am Ethylsubstituenten stattfindet. Man beobachtet folglich im Spektrum der deuterierten Verbindung einen Peak bei $m/z=169$, jedoch keinen bei $m/z=172$. Die selektive Abspaltung einer Methylgruppe an dieser Position kann durch die Mesomeriestabilisierung dieses Ions leicht erklärt werden.

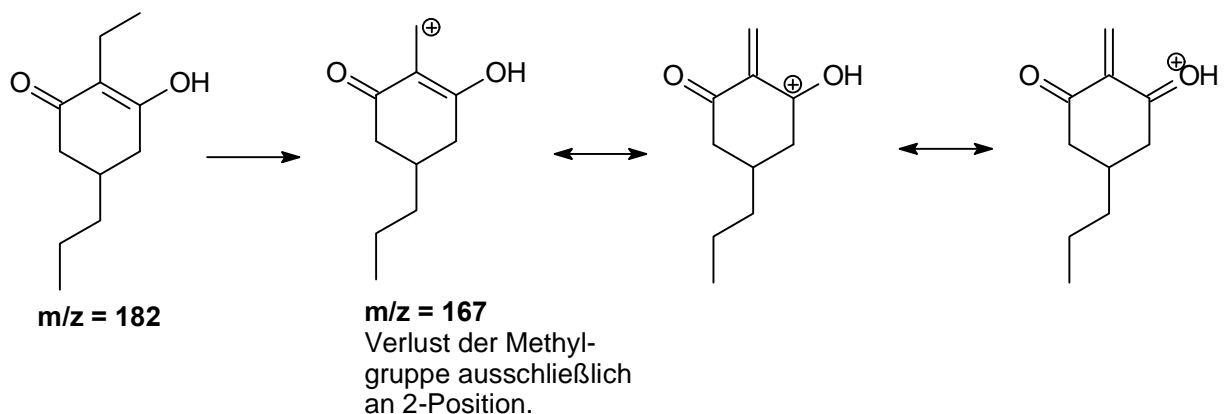


Abb. 3.2-3: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

Ebenfalls ausgehend von der Enolform findet eine Retro-Diels-Alder-Spaltung statt. Diese liefert zwei geradzahlige Fragmente, von denen hauptsächlich das mit der Masse $m/z=112$ (bei der deuterierten Substanz entsprechend $m/z=117$) die positive Ladung trägt. Das andere Fragment, das aus dieser Umlagerungsreaktion resultiert, ist nur mit schwacher Intensität im Spektrum vertreten.

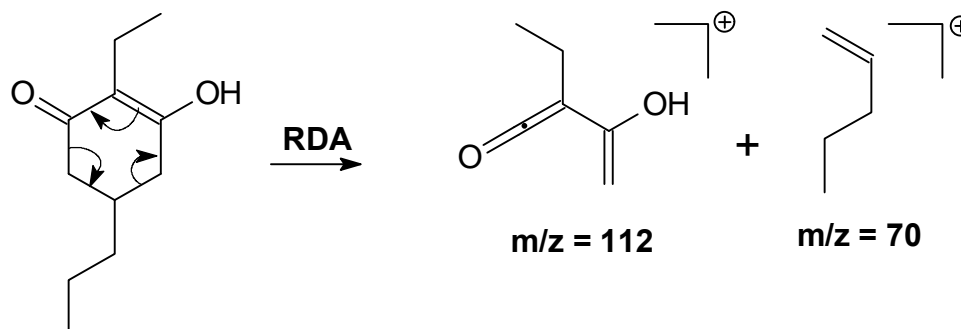
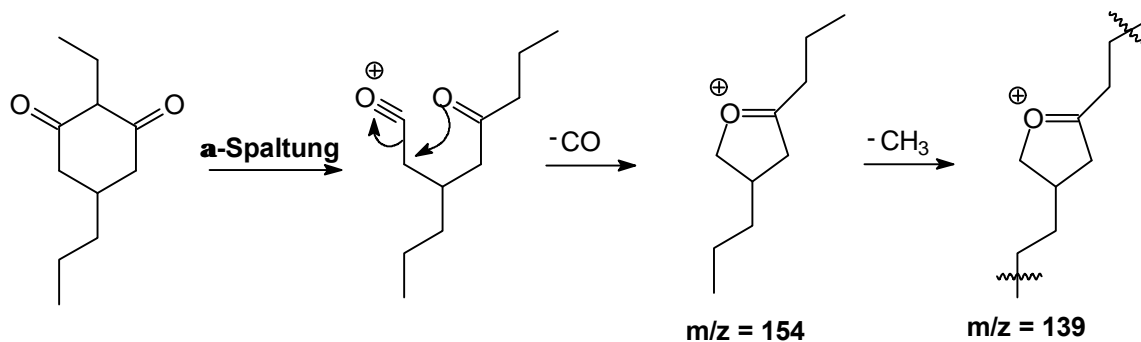


Abb. 3.2-3: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

Überraschenderweise findet in der Diketoform keine McLafferty-Umlagerung unter Abspaltung des Ethylsubstituenten statt. Das Spektrum der deuterierten Verbindung zeigt deutlich, daß die Abspaltung von 28 Masseneinheiten der nicht deuterierten Verbindung ausschließlich auf den Verlust von Kohlenmonoxid zurückzuführen ist. Im Spektrum der deuterierten Substanz findet man folgerichtig einen Peak bei $m/z=159$ statt bei $m/z=154$, wie er im Massenspektrum der Natursubstanz zu beobachten ist. Der anschließende Verlust einer Methylgruppe findet diesmal an beiden Alkylsubstituenten statt und liefert bei der nicht deuterierten Substanz das Fragment $m/z = 139$. Beim deuterierten Analogon entstehen entsprechend die Fragmentionen $m/z=141$ und $m/z=144$.



Verlust der Methylgruppe an beiden Alkylresten möglich.

Abb. 3.2-4: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

Eine anfängliche α -Spaltung an 1,2-Position liefert eine Reihe von Folgeionen, die das Spektrum dominieren. Der Basepeak von $m/z = 97$ entsteht durch anschließende Protonenwanderung (H-Shift) und Fragmentierung an 4,5-Position. Das durch Hochauflösung erkennbare sauerstoffhaltige Ion bei $m/z=55$ entsteht vermutlich durch Abspaltung des Propylrestes in dieser Reaktionsfolge. Die letztgenannten Ionen sind auch im Spektrum der deuterierten Verbindung ohne Massenverschiebung sichtbar, so daß eine Beteiligung der Ethylgruppe an deren Bildung ausgeschlossen werden kann.

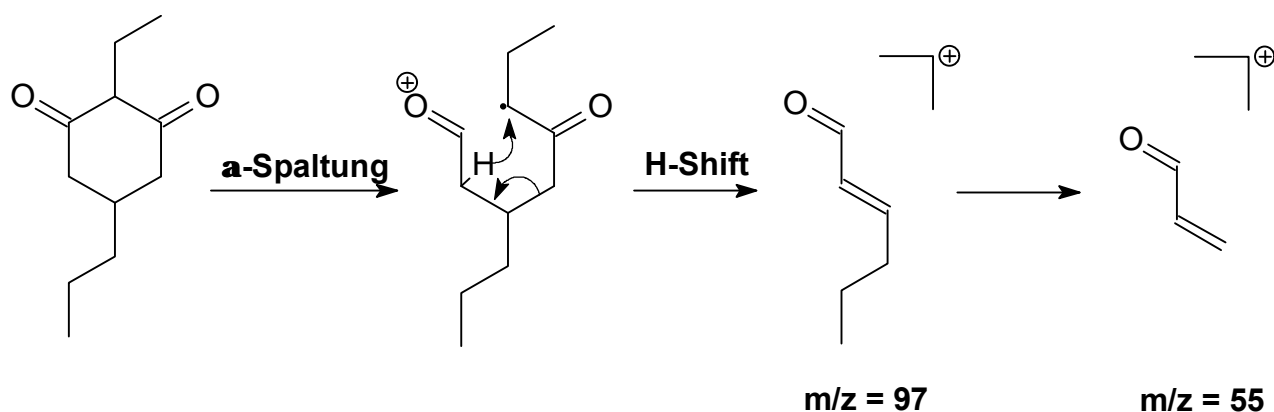


Abb. 3.2-5: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

40 % der Ionen mit der Masse $m/z = 55$ bilden sich nach einer weiteren α -Spaltung und anschließendem Verlust der Methylgruppe. Auch hier konnte das Spektrum der deuterierten Substanz eindeutig belegen, daß in dem entstandenen Keten die Methylengruppe an Position 2 erhalten bleibt, während die Methylgruppe des Ethylsubstituenten abgespalten wird. Im Spektrum des deuterierten Stoffes findet man eine entsprechende Verschiebung dieses Ions zu $m/z=57$.

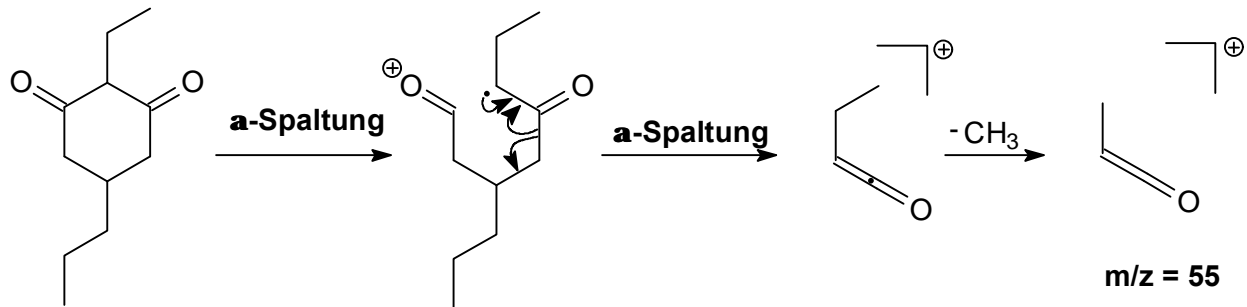


Abb. 3.2-6: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

Für die Bildung der sauerstoffhaltigen Ionen mit $m/z=55$ konnten also zwei verschiedene Zerfallswege gefunden werden. Es handelt sich um zwei klar unterscheidbare strukturelle Einheiten, die unter Einbeziehung verschiedener Molekülteile entstehen.

3.3 Gemeinsamkeiten im Duftbukett verschiedener Blütenpflanzen mit dem gleichen Bestäuberinsekt: *Autographa gamma*

Die Gammaeule *Autographa gamma* (*Lepidoptera: Noctuidae*) ist wie einige andere Nachtfalterarten ein ernstzunehmender Schädling für eine Reihe von Kulturpflanzen. Sie hat ein sehr großes Verbreitungsgebiet, das Europa, Nordafrika und den mittleren Osten einschließt. Da das kontinentaleuropäische Klima keine Überwinterung der Tiere zulässt, wandern jedes Jahr adulte Tiere aus Afrika und Asien ein. Diese dringen bis nach Skandinavien und auf die britischen Inseln vor und richten beträchtliche Schäden an verschiedenen Pflanzen an⁶⁹. Zu den befallenen Nutzpflanzen gehören Rote Beete, Kartoffelpflanzen sowie verschiedene Gemüse- und Getreidesorten. Der Fraßschaden an diesen Pflanzen wird hervorgerufen durch die Larven, die sich an den Pflanzen entwickeln.

Es hat bisher an *Autographa gamma* lediglich Untersuchungen gegeben, die die Reproduktionsbiologie betreffen. So wurden (Z)-7-Dodecenol und dessen Acetat als Komponenten des Sexualpheromons identifiziert und deren Wirksamkeit getestet⁷⁰. Weiterhin wurde die Spezifität dieser Stoffe in Hinsicht auf die reproduktive Isolation der Gammaeule von verwandten Arten untersucht⁷¹. Von Toth *et al.* wurden elektrophysiologische Experimente durchgeführt⁶⁹ und somit die Existenz von insgesamt fünf Rezeptorregionen auf der Antenne von Männchen gefunden, welche auf die identifizierten Komponenten des Sexualpheromons und auf verschiedene andere ungesättigte Acetate reagieren.

Da die Gammaeule eine Vielzahl von Blütenpflanzen besucht und ebenso ihre Eier an einer großen Anzahl unterschiedlicher Wirtspflanzen ablegt, wurde in der vorliegenden Arbeit in Kooperation mit Dr. D. Plepys (Universität Lund, Schweden) der Frage nachgegangen, welche Blütenduftstoffe attraktiv auf die Weibchen dieser Art wirken. Dazu wurden *Headspace*-Proben von fünf Blütenpflanzen unterschiedlicher Familien genommen, die alle als Wirtspflanzen zur Nahrungsaufnahme von der Gammaeule aufgesucht werden. Diese wurden in GC-EAD-Experimenten auf physiologisch aktive Inhaltsstoffe untersucht und die auf diese Weise als biologisch aktiv identifizierten Verbindungen durch gaschromatographisch-massenspektrometrische Analysen untersucht. In Windtunnel- und Freilandtests sollten schließlich die verhaltensmodifizierenden Eigenschaften der elektrophysiologisch aktiven Substanzen experimentell bewiesen werden. Die *Headspace*-Technik ist als Ergänzung der CLSA-Methode (*Closed loop stripping analysis*) eine sehr flexible Möglichkeit zur Probennahme am lebenden System. Bei *Headspace*-Methoden wird der Gasraum über lebenden Organismen abgesaugt und über einen Mikrofilter geleitet. Die adsorbierten flüchtigen Inhaltsstoffe werden später mit einem geeigneten Lösungsmittel eluiert und können mit GC-MS untersucht werden.

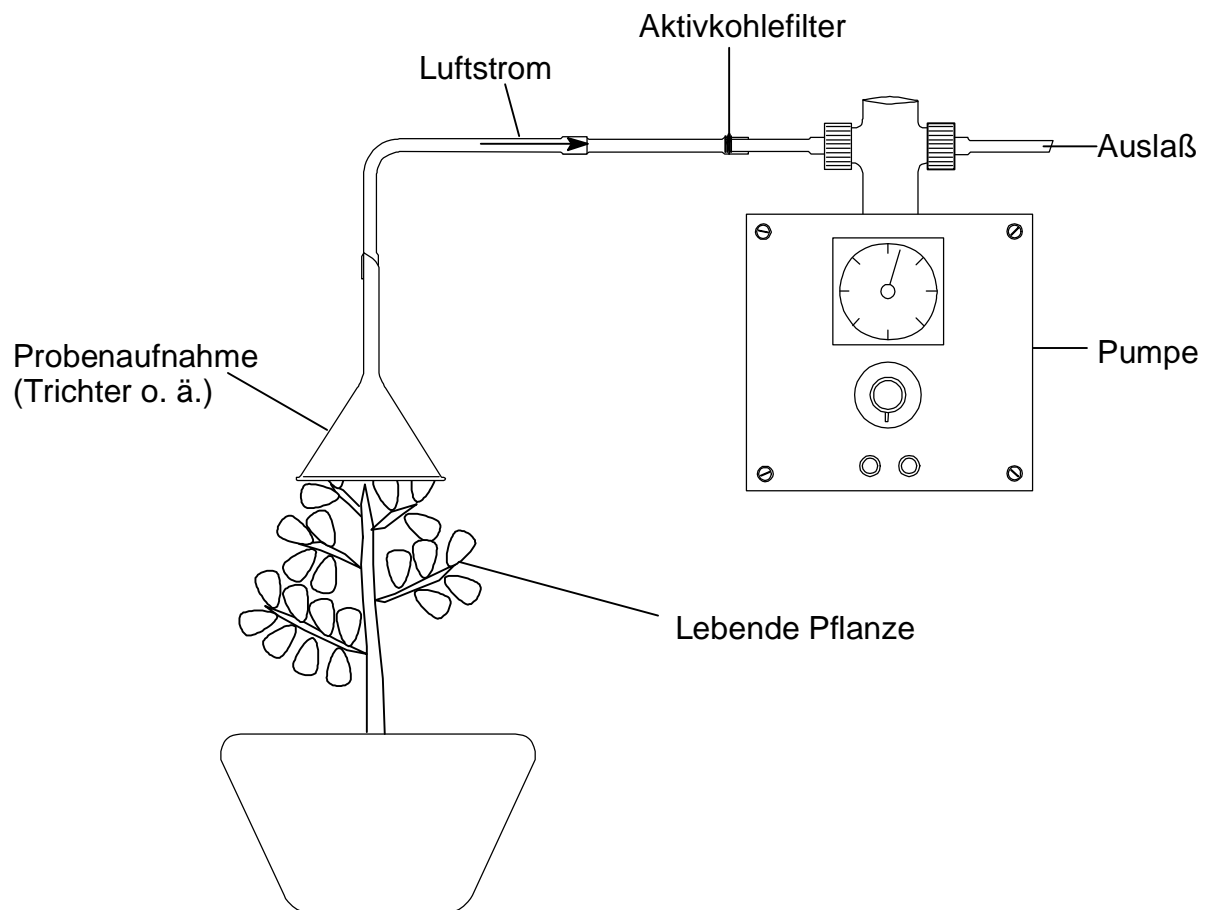


Abb. 3.3-1: Headspace-Apparatur zum Absaugen von Blütenduft lebender Pflanzen. Der adsorbierte Duft wird für die Analyse vom Aktivkohlefilter eluiert.

Die CLSA arbeitet in einem geschlossenen System und eignet sich deswegen eher als Labormethode. Beide Methoden bieten gegenüber einfachen Extraktionstechniken den Vorteil, daß tatsächlich nur die flüchtigen Substanzen bei der Analyse erfaßt werden.

Bei den untersuchten Pflanzen handelt es sich nicht um Nutzpflanzen, sondern um weit verbreitete Blütenpflanzen, an denen *A. gamma* häufig bei der Nahrungsaufnahme angetroffen wird. Es standen für chemische Untersuchungen Proben von den folgenden Arten zur Verfügung:

- Roter Klee (*Trifolium pratense*, Papilionaceae)
- Waldhyazinthe (*Platanthera bifolia*, Orchidaceae)
- Gewöhnliches Seifenkraut (*Saponaria officinalis*, Caryophyllaceae)
- Große Flockenblume (*Centaurea scabiosa*, Asteraceae)
- Acker-Kratzdistel (*Cirsium arvense*, Asteraceae)

Da mit einer Ausnahme (*P. bifolia*⁷²) die flüchtigen Bestandteile der genannten Pflanzen nicht in der Literatur beschrieben sind, wurden die gesamten Extrakte einer chemischen Analyse unterzogen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die GC-EAD aktiven Verbindungen gerichtet. Im folgenden sind die identifizierten Verbindungen aufgelistet. Sesquiterpene wurden durch Vergleich der Massenspektren und der gaschromatographischen Retentionszeiten mit veröffentlichten Daten identifiziert⁷³. Die gefundenen Dimethylacetale wurden als Artefakte durch Reaktion mit Methanol angesehen. Dieses wurde bei der Präparation der CLSA-Extrakte verwendet.

Tab. 3.3 - 1: Inhaltsstoffe von Headspace-Proben der untersuchten Blütenpflanzen. EAD-Untersuchungen wurden an den Antennen von A. gamma durchgeführt. EAD-aktive Substanzen sind gekennzeichnet (EAD). Die Abkürzungen sind aus den Anfangsbuchstaben der oben angegebenen Artennamen gebildet.

++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz\Probe	T. p.	P. b.	S. o.	C. s.	C. a.
Alkane					
Decan	+				+
Undecan	+		+	+	
Tridecan			+		
Tetradecan	+		+		
Pentadecan	+		+		
Hexadecan	+		+		+
Heptadecan	+++		++		+
Octadecan (EAD)	++++		+		+
Nonadecan	+++		+		+
Heneicosan			+		
Verzweigte Alkane					
6-Methylpentadecan	+				
5-Methylpentadecan	+				
4-Methylpentadecan	+				
3-Methylpentadecan	+				
2-Methylpentadecan	+				
7-Methylhexadecan	+				
6-Methylhexadecan	+				
5-Methylhexadecan	+				
4-Methylhexadecan	+				
3-Methylhexadecan	+				
2-Methylhexadecan			+		
6-Methylheptadecan	+				
5-Methylheptadecan	+				
4-Methylheptadecan	+				
3-Methylheptadecan	+				
Alkene					
Dodecen	+				
Tetradecen	+				
Pentadecen	+				
Hexadecen	+				
Terpene					
Limonen					+
1,8-Cineol					
(Z)-Ocimen (EAD)	+				

(E)-Ocimen	+++				+
p-Mentha-1,3,8-trien	+				
(Z)-Linalooloxid (furanoid) (EAD)				+	++++
(E)-Linalooloxid (furanoid)					+
Linalool (EAD)					+++
(Z)-Linalooloxid (pyranoid) (EAD)					+++
(E)-Linalooloxid (pyranoid) (EAD)					+
α -Ylangen			+		
α -Copaen			+	+	+
Isocaryophyllen	++				
(E)- β -Caryophyllen (EAD)	+		+	+++	+
trans- α -Bergamoten					+
(E)- β -Farnesen (EAD)			+		+
α -Humulen	+			+	+
allo-Aromandren			+		
β -Acoradien	+			+	+
ar-Curcumen				+	+
γ -Muurolen			++		
Selina-4,11-dien					+
α -Amorphen			++		
Germacren D			+		
β -Selinen					+
epi-Zonaren			+++		
α -Muurolen			+++		
δ -Amorphen			+++		
β -Bisabolen				+	
γ -Cadinen			+		
δ -Cadinen	+		+++	+	+
Zonaren			+		
Cadina-1,4-dien			+		
α -Cadinen			+		
Cembren			+		
Kaur-15-en			+		
Kaur-16-en			+		
Alkohole					
Isobutanol				+	+
1-Butanol			+		
4-Methyl-1-pentanol				+	
(Z)-3-Hexenol (EAD)				+	
(E)-3-Hexenol				+	
2,3-Butandiol (EAD)				+	
1,3-Butandiol				+	
1-Octen-3-ol	+				
3-Octanol	+				
(E)-3-Nonen-1-ol				+	
(Z)-3-Nonen-1-ol				++	
1-Nonanol				+	

Carbonylverbindungen					
Aldehyde/Dimethylacetale					
Benzaldehyd (EAD)	+	+	+	+	+++
Fliederaldehyd a (EAD)		+			
Fliederaldehyd b (EAD)		+			
Fliederaldehyd c (EAD)		+			
Fliederaldehyd d (EAD)		++			
Dimethoxyhexan				+	+
(E)-2-Hexenal				+	
Dimethoxyheptan				+	
Nonanal	+		+	+	
(E)-2-Nonenal				++	
Dimethoxyoctan	+			+	
Decanal	+			+	
2-Aminobenzaldehyd	+				
Dimethoxynonan	+	+	+	++	+
Phenylacetaldehyd (EAD)			+		+
Benzaldehyddimethylacetal		+	+	+	+++
Phenylacetaldehyddimethylacetal			+		
Phenylmethoxyacetaldehyddimethylacetal					+
Dimethoxydecan	+	+		+	
Zimtaldehyd	+	++			
Zimtaldehyddimethylacetal		+			
Vanillin		+			
Ketone					
3-Hydroxy-2-butanon				+	
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	++	+	+	++	+
2-Heptanon	+			++	
6-Methyl-5-hepten-2-on			+	+	+
3-Octanon	+				
Acetophenon	++			+	
6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on (EAD)	+				
Farnesylaceton	+			+	
Ester					
Methylester					
Milchsäuremethylester (EAD)	+			+	+
Hexansäuremethylester	+	+	+	+	+
Octansäuremethylester	+	+		+	+
Benzoessäuremethylester (EAD)		++	+	+	
Phenyllessigsäuremethylester			+		
Salicylsäuremethylester (EAD)	+	+	+	+	+++
Nonansäuremethylester	+			+	
Decansäuremethylester	+		+	+	+
Zimtsäuremethylester	+				
Dodecansäuremethylester					+
Tetradecansäuremethylester	+	+	+		+
2-Methoxybenzoessäuremethylester (EAD)					++

Pentadecansäuremethylester (EAD)		+		+	
Hexadecansäuremethylester (EAD)	+	++	+		+
2-Hydroxy-2-phenyllessigsäuremethylester					+
2-Oxo-2-phenyllessigsäuremethylester					+
4-Methoxysalicylsäuremethylester					+
Anthranilsäuremethylester (EAD)			+		
Heptadecansäuremethylester				+	
Octadecansäuremethylester	+		+		+
Ölsäuremethylester	+		+	+	
Linolsäuremethylester	+				
Andere Ester					
(Z)-Essigsäurehex-3-enylester				+	
Isovaleriansäurepentylester				+	
Benzoessäureisopropylester				+	
(Z)-2-Methylbuttersäurehex-3-enylester				++	
(Z)-Isovaleriansäurehex-3-enylester				+	
Isovaleriansäurehexylester				+	
(Z)-Hexansäurehex-3-enylester					+
(Z)-Tiglinsäurehex-3-enylester				+	
Essigsäurebenzylester (EAD)		+			
Benzoessäureethylester		+	+		
Benzoessäureisopropylester			+		
Benzoessäureisobutylester			+		
Buttersäurebenzylester			+		
Benzoessäureisopentylester				+	
Essigsäurecinnamylester		+			
Benzoessäurebenzylester (EAD)	+	+	+		+
Salicylsäurebenzylester (EAD)	+	++++			
Nepetalacton (EAD)					
Carbonsäuren					
Essigsäure	+		+	+	
Buttersäure				+	
2-Methylbuttersäure				+	
Benzoessäure	+			+	+
Tetradecansäure (EAD)	+		+		
Hexadecansäure	+		+		
Aromaten					
Styrol	+				
Benzylalkohol (EAD)		+	+	+	+
Benzonitril			+		
Phenylethanol	+		+	+	+
Phenylacetonitril			+		
1-Nitro-2-phenylethan			+		
Zimtalkohol (EAD)		+			
Azulen	+	+	+	+	
Indol (EAD)	+				
Biphenyl	+				

Anthracen					
Oxime					
2-Propanoxim			+		
Andere					
cis-Jasmon	+				
(E)-7-Methyl-1,6-dioxaspiro[4,5]decan				++++	
(Z)-7-Methyl-1,6-dioxaspiro[4,5]decan				+	

In Windtunneltests konnte gezeigt werden, daß die jeweiligen synthetischen Gemische der elektrophysiologisch aktiven Substanzen der untersuchten Wirtspflanzen attraktiv auf *A. gamma* wirken⁷⁴. Die in *P. bifolia* gefundenen Fliederaldehyde (**31a - 31d**) zeigten besonders hohe Aktivität ohne Beimischung der anderen EAD-aktiven Inhaltsstoffe⁷⁵. Die Fliederaldehyde wurden durch Swern-Oxidation für die Biotests synthetisiert. Dazu wurde ein Gemisch der Fliederalkohole verwendet und das entstandene Isomerengemisch der Fliederaldehyde für Verhaltenstests benutzt*.

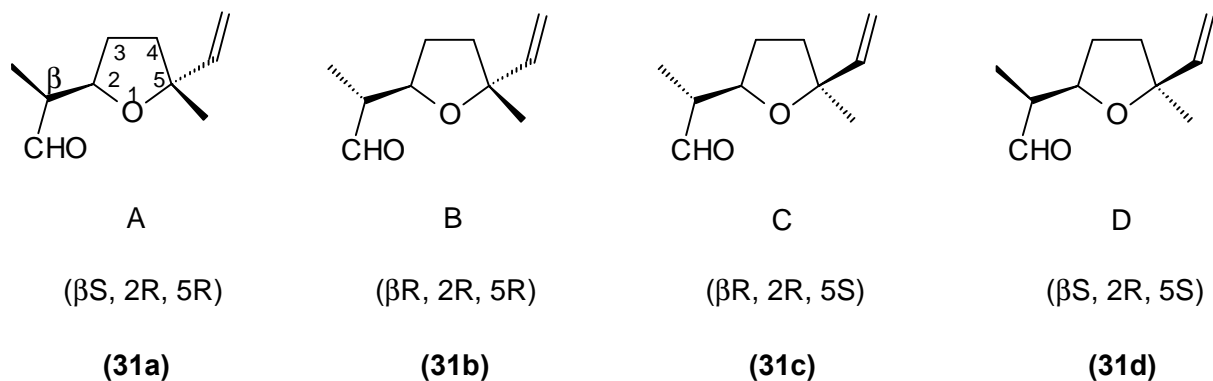


Abb. 3.3-1: In *Platanthera bifolia* identifizierte Fliederaldehyde mit Angabe der absoluten Konfiguration der Stereozentren. Die Benennung folgt der Erstveröffentlichung ihrer Identifizierung^{76,77}.

* An dieser Stelle sei Dr. Roman Kaiser für die Bereitstellung einer Probe der Fliederalkohole herzlich gedankt.

4 Untersuchungen von Brutparasitierenden Hymenopteren und ihren Wirten

In den vielfältigen Strategien parasitisch lebender Hymenopteren findet man hinsichtlich der chemischen Kommunikation äußerst interessante Systeme. Es sind dort zunächst die kleptoparasitischen Bienen, Vertreter unterschiedlichster Gattungen, die in Anlehnung an den Kuckuck (*Cuculus canorus*) unter dem Namen Kuckucksbienen zusammengefaßt werden. Sie gelten als Modellsysteme zur Untersuchung der chemischen Mimikry, da die morphologisch deutlich von den Wirten unterscheidbaren Kuckucksbienen nahezu ungehindert in die Nester ihrer solitär lebenden Wirte eindringen können, um dort Eier abzulegen. Die gängige Hypothese zur Erklärung dieses Phänomens besagt, daß die Kleptoparasiten wirtsspezifische Substanzen produzieren und so fälschlicherweise für Artgenossen gehalten werden.

Ein grundsätzlich anderer Fall liegt bei den sehr wehrhaften staatenbildenden Insekten vor. Diese sind besonders attraktiv für Sozialparasiten, weil diese dort Bedingungen vorfinden, die die Aufzucht einer ganzen Generation von Nachkommen erlauben. Zum erfolgreichen Eindringen in das Wirtsnest scheinen in diesen Fällen - zusätzlich zu einer chemischen Tarnung - Substanzen eingesetzt zu werden, die auf die Arbeiterinnen abschreckend wirken. Solche Repellentien können für ein eindringendes Weibchen und deren gesamte Nachkommenschaft lebensrettend sein und sollten entsprechend zuverlässig wirken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System der Kuckucksbiene *Nomada marshamella* und ihrem Wirt, der Sandbiene *Andrena scotica* bearbeitet. In weiteren Untersuchungen wurden bei Sozialparasiten staatenbildender Insekten erstmals Repellentien identifiziert und deren Wirkung in Biotests nachgewiesen. Entsprechende Analysen wurden an insgesamt drei Systemen durchgeführt: *Polyergus rufescens* - *Formica rufa*, *Psithyrus vestalis* - *Bombus terrestris* und *Psithyrus norvegicus* - *Bombus hypnorum*.

4.1 *Nomada marshamella* - *Andrena scotica*

Alle Arten der Gattung *Nomada* (Wespenbienen) betreiben Brutparasitismus. Ihre Wirte sind bodenbrütende, solitäre Bienen hauptsächlich aus der Gattung *Andrena* (Sandbienen)⁷⁸. Brutparasiten nutzen die Brutfürsorge ihrer Wirtsarten aus, indem sie unbemerkt ihre Eier in deren Brutzellen legen. Dies geschieht in der Regel in der Abwesenheit der Wirtstiere. Die Larven der Parasiten schlüpfen etwas früher, töten die Wirtslarve und fressen ihre Futtermittel. Aufgrund der geringen Anzahl von Nachkommen ist es für solitäre Bienenarten von besonderer Wichtigkeit, ihre Brut zu pflegen und vor Freßfeinden und Brutparasiten zu schützen.

Um sicher zu stellen, daß Nester nie völlig verlassen sind, weil die Muttertiere sich auf Sammelflügen befinden, legen viele Sandbienenarten ihre Nester in Aggregationen an und reduzieren so die Gefahr, daß Parasiten in ihre Brutzellen eindringen. Da Kleptoparasiten sehr starkem Konkurrenzdruck ausgesetzt sind, verteidigen sie ihr Revier gegenüber Weibchen der gleichen Art. Nach statistischen Überlegungen führt dieses Territorialverhalten der *Nomada*-Weibchen bei Nestansammlungen der Wirtstiere zu einer kleineren Zahl von Parasiten und somit einer verringerten Anzahl von parasitierten Brutzellen.

A. scotica hat sich das Territorialverhalten von *N. marshamella* insofern zunutze gemacht, als daß sie kommunal nistet. Das heißt, daß mehrere Weibchen den gleichen Nesteingang benutzen, jedoch unterirdisch jedes ein eigenes Nest anlegt. In der Regel wird der gemeinsame Nesteingang lediglich von einem *Nomada*-Weibchen zur Eiablage aufgesucht und gegenüber Konkurrenten verteidigt. Das ist statistisch gesehen ein wirksamer Schutz für *Andrena*-Weibchen vor hohen Verlusten von Nachkommen durch Brutparasitismus. Obwohl dieses Kuckucksbienen-Wirts-System zu den am besten untersuchten gehört, fehlt es bisher an Beweisen, die den Mechanismus der Täuschung erklären. Frühere Arbeiten konzentrierten sich hauptsächlich auf die Untersuchung der bis dahin unbekanntes Sesquiterpene in verschiedenen *Nomada*-Arten^{79,80}. Den dabei identifizierten Verbindungen konnte jedoch im Biotest keine eindeutige Funktion zugeordnet werden. Die bislang schlüssigste Hypothese fordert eine "chemische Tarnung" der *Nomada*-Weibchen, da bei einem Zusammentreffen von Wirtsweibchen und Parasiten kein aggressives Verhalten zu beobachten ist⁸¹. Bei dieser chemischen Tarnung muß es sich entweder um ein bestimmtes Duftstoffmuster handeln, oder um eine oder wenige artspezifische Substanzen. Nach früheren Untersuchungen wurde nahegelegt, daß begattete *Nomada*-Weibchen mit Farnesylhexanoat markiert sein müssen, um in die Nester ihrer Wirte einzudringen. Die Weibchen von *A. scotica* produzieren nämlich große Mengen dieser Substanz. Da Farnesylhexanoat allerdings nur in Männchen von *N. marshamella* in größeren Mengen gefunden wird, kam bald die These auf, daß Männchen bei der Begattung diese Substanz auf die Weibchen übertragen und diese dadurch gewissermaßen die

Eintrittskarte in das Wirtsnest erhalten⁸². In verhaltens-biologischen Experimenten konnte die Funktion von Farnesylhexanoat jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Um die Funktion dieses und anderer Duftstoffe der untersuchten Bienen zu verstehen, wurden im Frühjahr 1998 auf Öland (Schweden) Individuen beider Arten gesammelt und an der Universität Lund (Schweden) mit GC-EAD-Experimenten untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß neben Farnesylhexanoat eine Reihe von Kohlenwasserstoffen von den Antennen der *Nomada*-Weibchen wahrgenommen wird (vgl. Abb. 4.1-1). Da von vielen Insekten bekannt ist, daß sie bestimmte Muster von Kohlenwasserstoffen zur Arterkennung oder als Zeichen der Nestzugehörigkeit einsetzen, kommen solche Substanzen durchaus auch für die Wirtserkennung in *N. marshamella* in Frage^{83,84}. Auch ihre Funktion als Sexualpheromone⁴⁸ spricht dafür, daß Kohlenwasserstoffen eine wichtige Rolle in der chemischen Kommunikation zukommen kann.

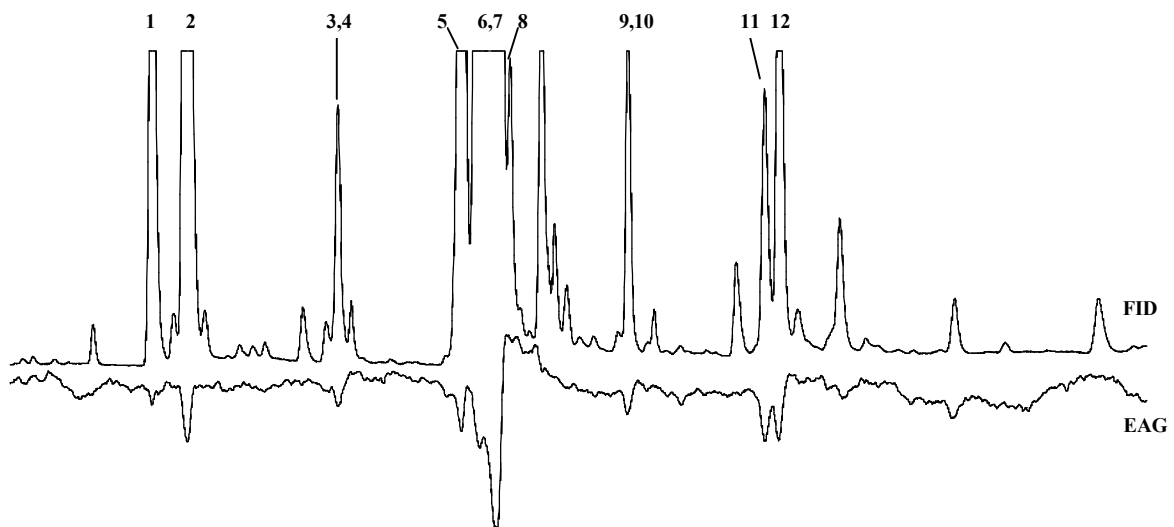


Abb. 4.1-1: Gaschromatogramm eines Abdomenextraktes von *A. scotica*. Aufgezeichnet wurden simultan das Elektroantennogramm (EAG) an der Antenne eines *N. marshamella* Weibchens und das FID. Die Numerierung bezieht sich auf Tab. 4.1-1. Da die Extrakte in dieser Art recht variabel sind, finden sich nicht alle EAD-aktiven Inhaltsstoffe in jedem Extrakt wieder.

Untersucht wurden im Rahmen dieser Arbeit Extrakte von Männchen und Weibchen der Kuckucksbienen *N. marshamella* sowie Weibchenextrakte ihres Wirtes *A. scotica* (*A. jacobi*). Da bei den elektrophysiologischen Untersuchungen außer Farnesylhexanoat nur Kohlenwasserstoffe Signale erzeugten, wurde besonderes Augenmerk auf die Identifizierung und Quantifizierung dieser Verbindungen gelegt. Die Position und Geometrie von Doppelbindungen wurde durch Derivatisierung des Naturextraktes mit Dimethyldisulfid untersucht. Die quantitative Zusammensetzung des Gemisches wurde durch Zusatz von internen Standards ermittelt. Mit den so erhaltenen Daten wurden zwei Gemische von synthetischen Verbindungen angefertigt, um verhaltensbiologische Untersuchungen an diesem System durchzuführen. Getestet wurden Gemische, die in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung den elektrophysiologisch aktiven Substanzen der folgenden Tiere entsprachen:

- *A. scotica*, nistend
- *N. marshamella*, virginell

Tabelle 4.1 - 1: In A. scotica und N. marshamella identifizierte Substanzen. Untersucht wurden Extrakte der drei Körpersegmente: Kopf (K), Thorax (T) und Abdomen (A) von Nomada-Weibchen (NK, NT, NA) und die entsprechenden Proben von Andrena-Weibchen (AK, AT, AA). Elektrophysiologische Untersuchungen wurden an Antennen von N. marshamella-Weibchen durchgeführt. Die aktiven Substanzen sind entsprechend gekennzeichnet (EAD), die Numerierung entspricht der von Abb.4.1-1.

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponekte (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponekte (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	NK	AK	NT	AT	NA	AA
Kohlenwasserstoffe						
Alkane						
Tetradecan	+					
Pentadecan	+					
Hexadecan	+		+			
Heptadecan	+	+	+	+		
Octadecan	+			+		
Nonadecan	+	+	+	+	+	
Eicosan	+	+	+	+	+	
Heneicosan (EAD) (1)	++	+	+++	+	+++	++
Docosan (EAD)	+	+	+	+	+	+
Tricosan (EAD) (5)	+++	+++	+++	+++	+++	++
Tetracosan (EAD)	+	+	+	+	+	+
Pentacosan (EAD) (11)	++	+++	++	+++	++	++

Hexacosan (EAD)	+	+	+	+	+	+
Heptacosan (EAD)	+	+	++	+	++	+++
Octacosan	+	+	+		+	+
Nonacosan	+	+	++		++	++
Triacontan		+	+			
Hentriacontan	+					
Methylalkane						
3-Methylheneicosan	+				+	
5-Methylpentacosan	+					
Alkene						
6-Nonadecen			+		+	
7-Nonadecen			+		+	
8-Nonadecen			+		+	
9-Nonadecen			+		+	
7-Eicosen			+		+	
8-Eicosen			+		+	
4-Heneicosen	+					
6-Heneicosen	+					
7-Heneicosen (EAD)	++		+		++	
8-Heneicosen	+		+		+	
9-Heneicosen (EAD) (2)	+		+		+	
10-Heneicosen	+		+		+	
5-Docosen	+					
7-Docosen	+		+		+	
8-Docosen (EAD) (3)	+		+		+	
9-Docosen (EAD) (4)	+		+		+	
10-Docosen	+		+		+	
4-Tricosen	+					
5-Tricosen	+		+	+	+	
6-Tricosen	+		+		+	
7-Tricosen (EAD) (8)	++		++	+	++	
8-Tricosen (EAD) (7)	+		+		+	
9-Tricosen (EAD) (6)	++		++	++	++	+
10-Tricosen	+		+		+	
11-Tricosen	+				+	+
5-Tetracosen			+			
6-Tetracosen			+			
7-Tetracosen	+		+	+	+	
8-Tetracosen (EAD) (9)	+		+			
9-Tetracosen (EAD) (10)	+		+	+	+	
10-Tetracosen	+		+			
11-Tetracosen	+					
12-Tetracosen			+			
5-Pentacosen			+	+		
6-Pentacosen			+			
7-Pentacosen (EAD)	+	+	++	++	++	+
8-Pentacosen	+		+	+	+	

9-Pentacosen (EAD) (12)	+	+	+	+++	++	++
10-Pentacosen	+		+			
11-Pentacosen	+	+	+		+	++
12-Pentacosen			+			
6-Hexacosen			+			
7-Hexacosen			+	+		
8-Hexacosen	+		+	+		+
9-Hexacosen	+	+	+	+		+
10-Hexacosen			+			
11-Hexacosen			+			
12-Hexacosen			+			
13-Hexacosen			+			
5-Heptacosen			+	+		
6-Heptacosen			+			
7-Heptacosen (EAD)	+	++	+	+++	+	+++
8-Heptacosen		+		+		
9-Heptacosen (EAD)	+	++	+	++	+	+++
10-Heptacosen						+
11-Heptacosen		+	+		+	++
12-Heptacosen			+			+
13-Heptacosen			+		+	+
7-Octacosen			+	+	+	
9-Octacosen		+		+		
11-Octacosen			+			
7-Nonacosen	+	++	+	++	+	++
8-Nonacosen		+		+		
9-Nonacosen	+	++	+	++	+	+++
10-Nonacosen			+			
11-Nonacosen			+		+	+
12-Nonacosen			+			+
13-Nonacosen			+		+	+
14-Nonacosen			+			+
7-Hentriaconten	+		+			+
9-Hentriaconten	+		+			++
11-Hentriaconten					+	+
Alkadiene						
6,17-Heptacosadien			+			
7,15-Heptacosadien			+			
7,19-Nonacosadien			+			
6,17-Nonacosadien			+			
7,17-Nonacosadien			+			
9,19-Nonacosadien			+			
11,17-Nonacosadien			+			
10,20-Hentriacontadien			+			
Alkohole						
3-Pentanol		+				
2-Pentanol	+	+	+		+	

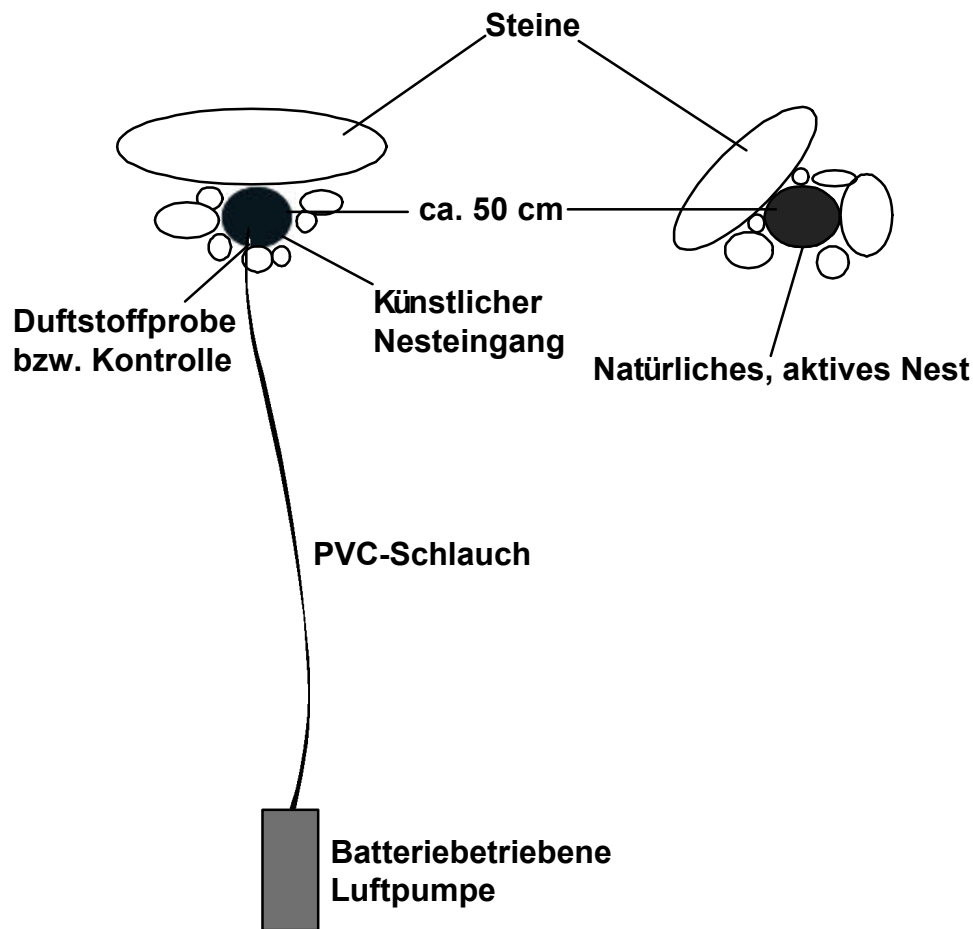
2-Nonanol		+				
1-Octanol		+				
Geraniol		+				
2-Undecanol		+				
1-Decanol		+				
2-Tridecanol		+				
1-Dodecanol		+				
2-Pentadecanol		+				
1-Tetradecanol		+				
1-Hexadecanol	+		+		+	
1-Octadecanol	+					
Carbonylverbindungen						
Aldehyde						
Hexanal		+				
Heptanal		+	+	+	+	
Octanal	+	+		+	+	
Nonanal	+	+	+	+	+	
Decanal	+	+	+	+		
2-Decenal		+				
Undecanal			+			
Dodecanal			+			
Tridecanal			+			
Tetradecanal			+			
Nonadecanal			+			
Eicosanal					+	
Docosanal					+	
Ketone						
2-Heptanon	+					
6-Methyl-5-hepten-2-on	+					
2-Nonanon	+	+				
2-Undecanon		+				
2-Heptadecanon	+					
2-Nonadecanon	+					
Carbonsäureester						
Octylacetat		+				
Octylbutyrat		+				
Decylacetat		+				
Decylbutyrat		+				
Dodecylacetat		+				
Dodecylbutyrat		+				
Octyldecanoat		+				
Hexadecylacetat		+				
Decyldecanoat		+				
Octyldodecanoat		+				
Methyloctadecanoat		+				
Ölsäurepropylester	+					
Dodecyldecanoat		+				

Carbonsäuren						
Essigsäure	+	+			+	
Hexansäure		+				
Heptansäure	+		+			
Octansäure		+	+			
Nonansäure			+			
Decansäure		+				
Geraniumsäure		+				
Dodecansäure		+				
Tetradecansäure		+				
Hexadecansäure	+	+	+		+	
Stearinsäure	+	+				
Ölsäure	+	+				
Linolsäure		+				
Linolensäure		++				
Terpenester						
Geranylacetat		+				
Geranylbutyrat		+				
Geranylhexanoat		+				
Geranyloctanoat		+				
Geranyldecanoat		+				
Farnesylhexanoat		+++	+			
Geranyldodecanoat		+				

Durchführung der Biotests:

In den durchgeführten Experimenten wurde das Verhalten der *Nomada*-Weibchen bezüglich der Nestsuche untersucht. Dabei wurde angenommen, daß die elektrophysiologisch aktiven Substanzen eine Rolle beim Auffinden der Wirtsnester spielen, da sie auf der Kutikula der Wirtstiere zu finden sind. Es ist aus früheren Untersuchungen bekannt, daß chemische Signale bei der Wirtsauffindung bei *Nomada* eine Rolle spielen⁸⁵. Eine weitere mögliche Funktion dieser Substanzen liegt in der chemischen Mimikry, die es den Kuckucksbienen erlaubt, unerkant in das Nest einzudringen. Diese Funktion wurde in den dargestellten Experimenten nicht untersucht.

In Nestarealen von *A. scotica* wurden künstliche Nesteingänge angelegt, die sich stets in der Nachbarschaft von echten Nestern befanden. Diese künstlichen Nesteingänge wurden in Größe und Umgebung (die natürlichen Nesteingänge sind oft von Steinen umsäumt) den natürlichen Verhältnissen angepaßt. Im künstlichen Eingang wurde ein dünner PVC-Schlauch plaziert, an dessen Öffnung entweder die zu testende Duftstoffmischung oder eine Kontrollprobe (Lösungsmittel) angebracht war. Das andere Ende war mit einer batteriebetriebenen Pumpe verbunden, die für einen leichten, gleichmäßigen Luftstrom sorgte, um die Duftstoffe im Bereich des Nesteinganges zu verteilen.



*Abb. 4.1-2: Versuchsaufbau der Freilandtests an nestparasitierenden Weibchen der Kuckucksbiene *N. marshamella*.*

Die Dauer der Experimente wurde variiert, da die Zahl von patroullierenden *Nomada*-Weibchen nicht konstant war. Es wurde stets die Anzahl der anwesenden *Nomada*-Weibchen gezählt, ebenso die Anzahl der Individuen der Wirtsart (Männchen und Weibchen), die die Nester verließen oder hineinfliegen. Folgende Verhaltensreaktionen wurden aufgezeichnet:

- Annäherung an den künstlichen Nesteingang
- Inspektion (< 10 s)
- ausgiebige Inspektion (> 10 s)
- Niederlassen in der unmittelbaren Umgebung des Nesteingangs

Ergebnisse der Biotests:

Zum Zeitpunkt der Zunahme der Aktivität der Wirtsbienen war eine Änderung im beobachteten Verhalten der *Nomada*-Weibchen festzustellen. Zuvor waren sie mit der Erkundung der Umgebung und der Suche von geeigneten Nestern beschäftigt. Mit dem Eintreten der Flugaktivität ihrer Wirte verringerte sich die spezifische Nestsuche und das Interesse an den präparierten Nesteingängen schlagartig. Die *Nomada*-Weibchen ließen sich an natürlichen, aktiven Nestern ihrer Wirte nieder und verteidigten diese gegen konkurrierende Artgenossen. Ein längeres Niederlassen oder Territorialkämpfe wurden jedoch nie bei künstlichen Nesteingängen beobachtet. Wenn sie die Nester und die unmittelbare Umgebung verließen, so suchten sie bei ihrer Wiederkehr die aktiven Nester sehr gezielt auf. Hier spielt sicherlich ein Lernprozeß eine Rolle, der den Kuckucksbienen eine wiederholte Suche nach Nistplätzen erspart, wenn sie erst einmal ein aktives Nest ausgemacht haben.

Die folgende Darstellung der Ergebnisse zeigt die Verhaltensreaktionen der *Nomada*-Weibchen im Zeitraum geringer Aktivität der *Andrenas* („erste Flugphase“). Da die Tiere nicht individuell markiert waren, wurden sie möglicherweise mehrfach gezählt, sofern sie das Testareal verließen und wiederkehrten.

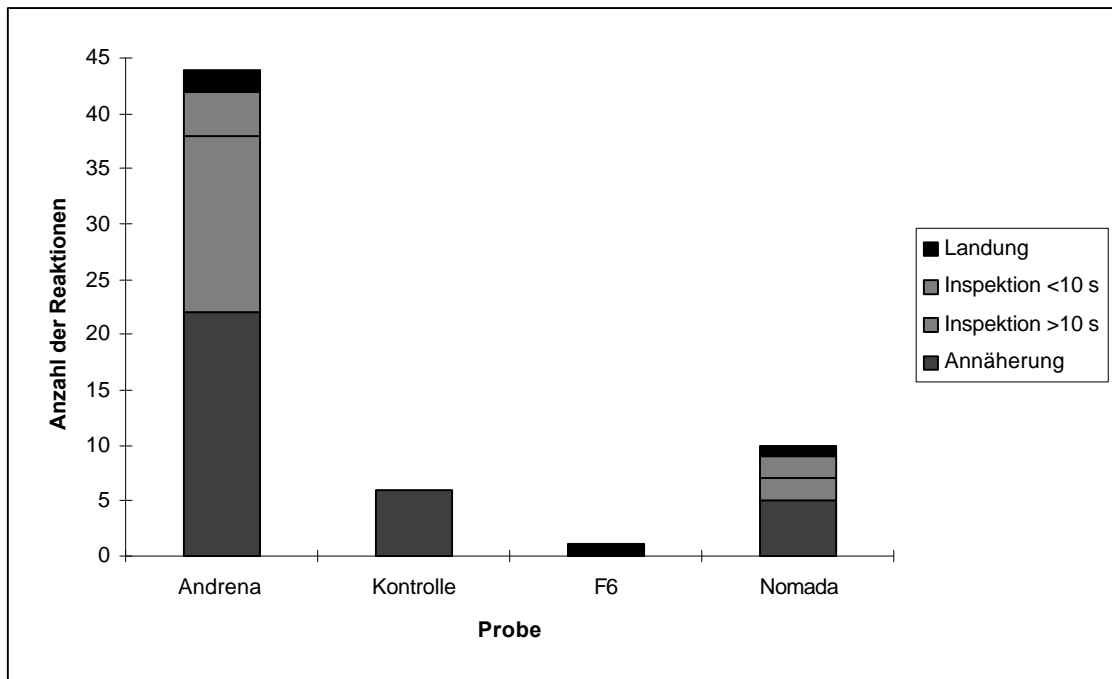
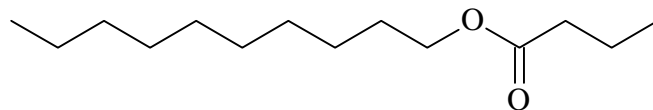


Abb. 4.1-3: Verhaltensreaktionen von *Nomada*-Weibchen in der ersten Flugphase auf die *Andrena*-Duftmischung, Kontrolle (Pentan), Farnesylhexanoat (F6) und *Nomada*-Duftmischung.

Um sicher zu sein, daß die Duftmischung nicht abschreckend auf *Nomada*-Weibchen wirkt, wurden die Experimente zusätzlich an aktiven Nesteingängen durchgeführt. Es erfolgte bei fast allen Anflügen eine sofortige Landung und ein Verharren am Nesteingang, um diesen zu beobachten. Daraus kann gefolgert werden, daß der künstliche Duft keine störende Wirkung auf die Kuckucksbienen hat. Daß die Wirkung bei Beginn der Flugaktivität der Wirte drastisch abnimmt, kann mit den optischen Reizen erklärt werden, welche die ein- und ausfliegenden Wirtsbienen ausüben.

4.2 Polyergus rufescens - Formica cunicularia

Die Amazonenameisen *Polyergus rufescens* sind unter den heimischen Ameisen die wohl bekanntesten Sklavenhalter. Ihre Lebensweise stellt eine besondere Form des Sozialparasitismus dar, bei dem eine aggressive Ameisenart Defizite in ihrer Sozialstruktur auszugleichen sucht, indem sie Individuen von anderen Spezies raubt und bestimmte Arbeiten im Nest ausführen läßt. Sklavenhalterameisen sind beispielsweise nicht in der Lage, ein Nest anzulegen, die Brut zu versorgen oder sich selbständig zu ernähren. Ihre Mundwerkzeuge sind derart zurückgebildet, daß sie mit ihren kräftigen Mandibeln gut kämpfen können, jedoch nur zur Aufnahme flüssiger Nahrung im Stande sind⁸⁶. Der Begriff Versklavung hat sich mit seinen Ableitungen für dieses Phänomen eingebürgert, obwohl das Verhalten wohl eher vergleichbar ist mit der menschlichen Domestizierung von Tieren. Der Lebenszyklus von *Polyergus rufescens* beginnt mit dem Eindringen der Königin in das Nest einer geeigneten Wirtsart. Dabei handelt es sich um verschiedene Arten von sympatrisch lebenden Ameisen aus der Gattung *Formica*^{87,88}. Die Königin benutzt dabei eine duale Strategie: Einerseits besitzt sie ein Duftstoffbukett, das jenem der Wirtsart sehr ähnelt⁸⁹, andererseits produziert sie in ihrer Dufourdrüse Substanzen, die auf die Arbeiterinnen der Wirtsart abschreckend wirken^{90,91}. Als Hauptkomponente wurde im Rahmen dieser Arbeit neben 49 anderen Substanzen Decylbutanoat identifiziert und in Biotests die Funktion als Repellent bewiesen⁹².



(32)

Abb. 4.2-1: Das als Hauptkomponente der Amazonenameise identifizierte Decylbutanoat (32) spielt eine entscheidende Rolle bei der Nestübernahme durch die Parasitenart (siehe Text).

Diese Substanz ermöglicht dem Weibchen der Parasitenart ein weitgehend ungestörtes Eindringen in das Wirtsnest, wo sie die Königin tötet und deren Position einnimmt. Die von ihr gelegten Eier werden von den Arbeiterinnen der unterworfenen Art gepflegt und die Brut aufgezogen. Wenn mit der Zeit die Zahl der Wirtstiere abnimmt, gehen die adulten Arbeiterinnen von *P. rufescens* auf Raubzüge, bei denen sie nahegelegene Nester der Wirtsart oder verwandter Spezies aufsuchen, einen Großteil des Volkes töten und Jungtiere und Puppen rauben, um auch diese ihrem Volk einzugliedern. Interessanterweise behält jede Art ein charakteristisches Duftstoffbukett, das diese Spezies auszeichnet. Zwar sind sowohl die Wirte als auch die Parasiten in der Lage, die wichtigsten gemeinsamen Komponenten einander anzupassen. Dennoch produziert auch nach längerer

Kohabitation jede Spezies Substanzen, die für sie charakteristisch sind. Weiterhin wird auch das Muster der gemeinsamen Komponenten nie identisch⁹³. Man muß also annehmen, daß auch in einem gemeinsamen Nest der Einsatz von Semiochemikalien notwendig ist, die das friedliche Zusammenleben der Tiere ermöglicht. Für eine solche Funktion kommen möglicherweise länger-kettige Acetate und Butanoate in Frage, die von den Arbeiterinnen der Sklavenhalterart ebenfalls in der Dufourdrüse produziert werden. Diese Hypothese muß allerdings durch geeignete Biotests überprüft werden.

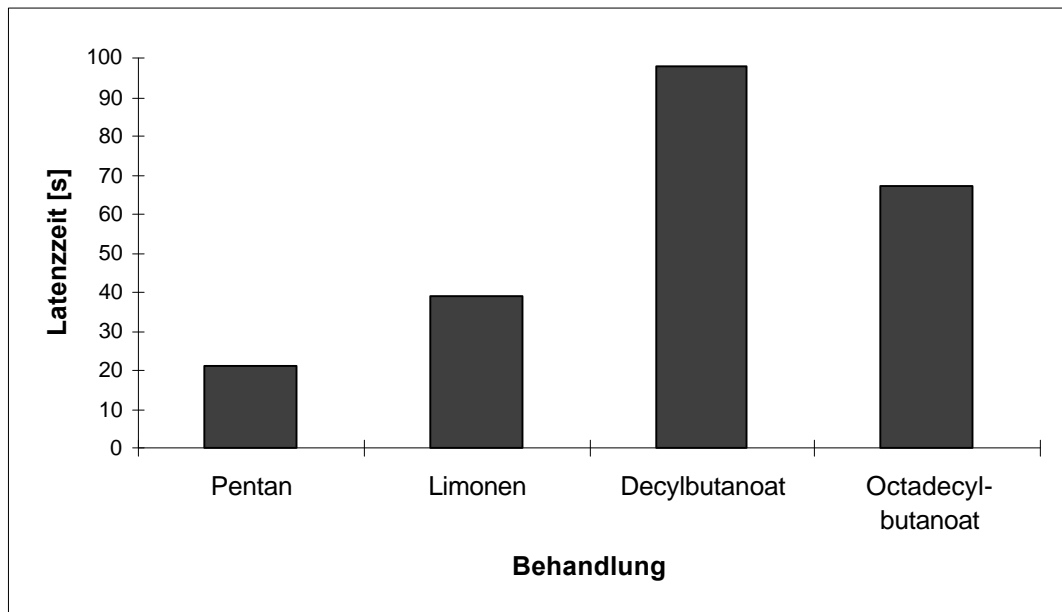
Tab. 4.2-1: Inhaltsstoffe der Pentanextrakte von *P. rufescens* Arbeiterinnen und Königinnen.

++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	<i>P. rufescens</i> , Arbeiterinnen	<i>P. rufescens</i> , Königin
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Heptadecan	+	
Nonadecan	+	
Heneicosan	+	
Alkohole		
1-Decanol		+
Terpene		
Geranylaceton		+
Geranylgeraniol		+
Farnesylcitronellol		+
Carbonylverbindungen		
Carbonsäureester		
Essigsäureoctylester		+
Essigsäurenonylester		+
Isobuttersäureoctylester		+
Buttersäureoctylester		++
Essigsäuredecylester		++
Buttersäurenonylester		+
Propionsäuredecylester		+
Isobuttersäuredecylester		+
Buttersäuredecylester		++++
Essigsäuredodecylester		+
Buttersäureundecylester		+
Propionsäuredodecylester		+
Isobuttersäuredodecylester		+
Buttersäuredodecylester		++
Buttersäuretetradeylester		+
Essigsäureoctadecylester	++	+
Propionsäureoctadecylester	+	
Isobuttersäureoctadecylester	+	
Buttersäureoctadecylester	++++	+
Essigsäureeicosylester	+	++
Buttersäureoctadecadienylester		++
Propionsäureeicosylester	+	
Isobuttersäureeicosylester	+	+
Buttersäureeicosenylester	+	+

Buttersäureeicosylester	++	++
Essigsäuredocosylester	+	
Propionsäuredocosylester	+	
Isobuttersäuredocosylester	+	
Buttersäuredocosylester	+	
Essigsäuretetracosylester	+	
Propionsäuretetracosylester	+	
Isobuttersäuretetracosylester	+	
Buttersäuretetracosenylester	+	
Buttersäuretetracosylester	+	
Buttersäurehexacosenylester	+	
Buttersäurehexacosylester	+	
Hexadecansäuretetracosylester	+	
Aldehyde		
Decanal		+
Octadecanal	+	
Nonedecanal		+
Docosanal		+
Ketone		
2-Undecanon	+	
Carbonsäuren		
Linolsäure		+
Ölsäure		+

Die Betrachtung der Chromatogramme (siehe Anhang) sowohl von Arbeiterinnen als auch von Königinnen der Amazonenameisen *P. rufescens* lassen auf den ersten Blick erkennen, daß die Dufourdrüsensekrete von jeweils einer Substanz dominiert werden. Im Falle der Königinnen macht die Hauptkomponente Decylbutanoat etwa 80% des Drüseninhaltes aus. Man findet ähnliche Verhältnisse bei den Arbeiterinnen, wenn auch hier die Hauptkomponente der Dufourdrüsen nicht die gleiche Menge erreicht. In diesem Falle handelt es sich allerdings um Octadecylbutanoat. Diese Substanz zeigt im Bioassay ebenfalls eine abschreckende Wirkung auf *F. cunicularia* Arbeiterinnen. Die Biotests wurden mit ausgehungerten Arbeiterinnen von *F. cunicularia* durchgeführt, die sich an einem Honigtropfen nähren konnten. Der Honigtropfen wurde mit Limonen (als bekanntem Ameisenrepellent), Decylbutanoat, Octadecylbutanoat und Pentan (Kontrolle) behandelt. Dargestellt ist die Latenzzeit, also der Zeitraum, der verstreicht, bis die Ameisen sich dem Honigtropfen nähern und zu fressen beginnen.

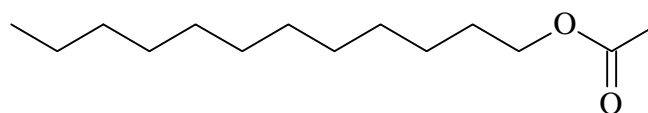


*Abb. 4.2-2: Darstellung der abschreckenden Wirkung der als Inhaltsstoffe in *P. rufescens* gefundenen Butanoate auf Arbeiterinnen der Wirtsart *F. cunicularia*. Die Wirkung von Decylbutanoat ist signifikant höher als die von Limonen, welches als Ameisenrepellent bekannt ist.*

Octadecylbutanoat ist im Vergleich zu Decylbutanoat ein weniger potentes Repellent. Da der Tod einer Arbeiterin nicht gleich die Auslöschung eines ganzen Volkes bedeutet, benötigen diese nicht wie die Königin ein hochwirksames Wehrmittel. Auf der anderen Seite dürfen die Wirtsameisen auch nicht zu sehr auf Distanz gehalten werden, da sie die Arbeiterinnen von *P. rufescens* füttern sollen. Möglicherweise bietet Octadecylbutanoat aufgrund seiner geringeren Flüchtigkeit den idealen Abwehrstoff für die Arbeiterinnen.

4.3 *Psithyrus vestalis* - *Bombus terrestris*

Die Schmarotzerhummel *Psithyrus vestalis* ist eine parasitische Hummelart, die in Nester von *Bombus terrestris* eindringt und dort die Königin tötet oder unterwirft. Der Eindringling legt Eier und läßt diese von den Arbeiterinnen des Hummelvolkes aufziehen. Die Erdhummeln bilden primitiv eusoziale Völker von bis zu 600 Individuen. Sie sind sehr wehrhafte Tiere und können recht schmerzhaft stechen. In einem intakten Nest der Erdhummel ist die Königin in der Lage, die Arbeiterinnen zu dominieren und die Entwicklung ihrer Ovarien zu unterbinden. Auf der Suche nach dem dafür verantwortlichen Primer-Pheromon konnten Honk et al. zeigen, daß deren Produktion vermutlich in den Mandibulardrüsen stattfindet⁹⁴. Da sich *Bombus terrestris* Arbeiterinnen selten aggressiv gegenüber der neuen - artfremden - Königin verhalten, liegt die Vermutung nahe, daß sie ebenso wie die eigentliche Königin ein Dominanzpheromon benutzt, um sich durchzusetzen. Ein solches Dominanzpheromon oder das oben erwähnte Primer-Pheromon ist trotz zahlreicher chemischer Untersuchungen in *B. terrestris* bislang nicht gefunden worden⁹⁵⁻⁹⁷. Es ist außerdem beobachtet worden, daß Arbeiterinnen der Wirtsart das eindringende *Psithyrus*-Weibchen gelegentlich umkreisen, jedoch nicht angreifen⁹⁸. Die Arbeiterinnen nähern sich dabei dem Eindringling bis auf wenige Zentimeter. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die Weibchen der Schmarotzerhummel ein Repellent einsetzen, um sich vor Angriffen der Wirtsarbeiterinnen zu schützen. Dies sollte durch Untersuchung des Dufourdrüsenextraktes bestätigt werden. Es fanden sich neben einer Vielzahl von Substanzen große Mengen von leichtflüchtigen Acetaten. Dodecylacetat (**33**) als Hauptkomponente macht fast die Hälfte des Extraktes aus.



(33)

Abb.4.3-1: Das in Dufourdrüsen als Hauptkomponente identifizierte Dodecylacetat (**33**) wirkt offenbar als starkes Repellent gegenüber den Wirten von *P. vestalis*.

Die identifizierten Acetate kamen am ehesten in Frage, die Funktion eines Abwehrstoffes auszuüben, weil sie weder in den Extrakten der Wirtsköniginnen noch in jenen der Wirtsarbeiterinnen gefunden werden. Die Menge dieser Substanzen sprach ebenfalls für die Funktion eines Repellents. Diese Hypothese sollte durch GC-EAD und Verhaltenstests bestätigt werden.

Die Königinnen von *B. terrestris* sind eingehend von Taghizadeh untersucht worden⁹⁹. Chemische Untersuchungen der Parasitenart sind bisher lediglich an Labialdrüsenextrakten von *Psithyrus* Männchen durchgeführt worden, um die Markierung von Flugrouten innerhalb der Paarungsareale zu untersuchen^{100, 101}.

Tab. 4.3 - 1: Inhaltsstoffe der Pentanextrakte von *Psithyrus vestalis* Weibchen Dufourdrüse (DG), Kopfextrakt (HE) und Oberflächenextrakt (CW)

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	DG	HE	CW
Kohlenwasserstoffe			
Alkane			
Heptadecan			+
Octadecan (IS)	+	+	++
Nonadecan			+
Heneicosan	+	+	+
Docosan	+		+
Tricosan	+++	+	+++
Tetracosan	+		+
Pentacosan	+++	+	+++
Hexacosan	+		+
Heptacosan	+++	+	+++
Octacosan			+
Nonacosan	+++	+	+++
Hentricontan	+	+	+
Methylalkane			
7-Methyltricosan	+	+	+
9-Methyltricosan	+	+	+
11-Methyltricosan	+	+	+
7,11-Dimethyltricosan		+	+
4,8-Dimethyltricosan			+
4,10-Dimethyltricosan			+
5-Methylpentacosan		+	+
7-Methylpentacosan	+	+	
8-Methylpentacosan	+		
9-Methylpentacosan	+	+	++
11-Methylpentacosan	+	+	++
13-Methylpentacosan	+	+	+
5,8-Dimethylpentacosan	+	+	+
5,10-Dimethylpentacosan	+	+	+
4,8-Dimethylpentacosan			+
4,10-Dimethylpentacosan			+
4,12-Dimethylpentacosan			+
9-Methylheptacosan	+		
11-Methylheptacosan	+	+	++

13-Methylheptacosan	+	+	++
14-Methylheptacosan	+		
11-Methyloctacosan	+		
12-Methyloctacosan	+		
13-Methyloctacosan	+		
14-Methyloctacosan	+		
Alkene			
7-Tricosen	+		+
9-Tricosen	+		+
7-Pentacosen	+	+	+
9-Pentacosen	+	+	+
7-Hexacosen			+
9-Hexacosen			+
7-Heptacosen	+	+	++
9-Heptacosen	+	++	+++
7-Octacosen	++		+
9-Octacosen	+++		+
7-Nonacosen	++	+	+++
9-Nonacosen	+++	++	++++
7-Hentriconten			++
9-Hentriconten			+++
Methylalkene			
11-Methyltetracosen	+		
12-Methyltetracosen	+		
11-Methylhexacosen	+		
12-Methylhexacosen	+		
13-Methylhexacosen	+		
13-Methyloctacosen	+		
14-Methyloctacosen	+		
Terpene			
Limonen	+	+	
Essigsäurecitronellylester	+		
Essigsäurenerylester	+	+	
Essigsäuregeranylester	+	+	+
Propionsäuregeranylester	+		
Nerol	+		
Essigsäurefarnesylester	+		+
Alkohole			
2-Heptanol		+	
1-Decanol	+	+	+
1-Dodecanol	+	+	+
1-Tetradecanol	+	+	
1-Tetradecenol		+	
1-Hexadecanol	++	+	
1-Hexadecenol	+	++	
Carbonylverbindungen			
Aldehyde			

Hexanal			+
Heptanal		+	+
Nonanal	+	+	++
Decanal	+	+	+
Undecanal	+		+
Dodecanal	++		+
Octadecanal			+
Eicosanal			+
Docosanal			+
Ketone			
3-Hydroxy-2-butanon		+	
6-Methyl-5-hepten-2-on		+	
3,5-Octadien-2-on		+	
Octadien-2-on		+	
Carbonsäureester			
Essigsäureoctylester	+		
Essigsäurenonylester	+		
Essigsäuredecylester	+++	++	++
Essigsäure-2-undecylester	+		
Essigsäuredec-9-enylester	+		
Propionsäuredecylester	+		
Essigsäureundecylester	+		
Buttersäuredecylester	+		
Essigsäuredodecylester	++++	+	+++
Essigsäure-2-tridecylester	++		
Essigsäuredodec-7-enylester	++		+
Essigsäuredodec-9-enylester	++		+
Propionsäuredodecylester	+++		+
Propionsäure-2-tridecylester	+		
Essigsäuretridecylester	++		+
Buttersäuredodecylester	+++		+
Tetradecansäureethylester		+	
Tetradecensäureethylester		+	
Essigsäuretetracyclylester	+++		+
Essigsäuretetracycl-5-enylester	++		+
Essigsäuretetracycl-7-enylester	++		+
Essigsäurepentacyclylester	+		+
Octansäuredecylester	+		
Essigsäurepentacycl-8-enylester	++		+
Hexadecansäuremethylester		+	
Buttersäuretetracyclylester	+		+
Hexadecansäureisopropylester		+	+
Hexadecensäuremethylester		+	
Hexadecansäureethylester		+	
Hexadecensäureethylester		++	+
Essigsäurehexacyclylester	+++		+
Essigsäurehexacycl-9-enylester	+	+	

Essigsäureheptadec-8-enylester	+		
Decansäuredecylester	+		
Ölsäuremethylester		+	
Octadecansäureethylester		+	
Ölsäureethylester		+	
Essigsäureoctadec-7-enylester	+		
Essigsäureoctadec-9-enylester	+		
Linolsäureethylester		+	
Dodecansäuredecylester	+		+
Decansäuredodecylester	+		+
Linolensäureethylester		+	
Octadecansäurebutylester		+	
Dodecansäuredodecylester	+		+
Tetradecansäuredecylester	+		+
Tetradecansäuredodecylester	+		+
Hexadecansäuredecylester	+		+
Hexadecansäuredecylester	+	+	
Tetradecansäuredodecylester	+		
Hexadecansäuredodecylester	+		+
Tetradecansäuretetradecylester			+
Hexadecansäuredodecylester	+		
Hexadecansäurehexadecylester		+	+
Hexadecansäurehexadecenylester			+
Carbonsäuren			
Buttersäure		+	
3-Methyl-2-butensäure		+	
Hexansäure		+	
Heptansäure			+
Octansäure	++	+	+
Nonansäure			+
Decansäure	++		+
Dodecansäure	++	+	+
Tetradecansäure	++	++	+
Tetradecansäure		+	
Hexadecansäure	+++	++	+
Palmitoleinsäure		++++	
Octadecansäure		++	
Ölsäure	++	+++	
Linolsäure	+	++	+
Linolensäure	+	+++	+
Aromatische Verbindungen			
Ethylbenzol		+	
Propylbenzol		+	
Styrol		+	+
Benzoessäuremethylester		+	

Die Biotests mit Dodecenylnacetat an Weibchen der Wirtsart *B.terrestris* waren bei der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen. Die vorläufigen Ergebnisse schienen aber die Funktion dieser Substanz als Repellent zu bestätigen.

4.4 *Psithyrus norvegicus* - *Bombus hypnorum*

Die Untersuchung des Dufourdrüsenextraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen sollte Aufschluß geben über dessen Funktion beim Eindringen der Schmarotzerhummel in das Nest der bodennistenden Hummelart *Bombus hypnorum*. Allgemein ist über den Mechanismus des Eindringens von *Psithyrus*-Weibchen in das Hummelvolk wenig bekannt. Die vorliegenden Daten beschränken sich auf die Spezifität der Sozialparasiten und auf verhaltensbiologische Aspekte¹⁰². Ihre Wirtsart, *B. hypnorum*, ist hinsichtlich ihrer Kastenstruktur innerhalb eines Volkes sowohl verhaltensbiologisch¹⁰³ als auch chemisch^{104, 105} untersucht worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Extrakte der Dufourdrüse von *P. norvegicus* analysiert. Es gab Hinweise dafür, daß Inhaltsstoffe dieser Drüse als Repellentien verwendet werden, die attackierende Arbeiterinnen des Wirtsvolkes abwehren sollen. Als Hauptkomponente wurde, wie in der verwandten Art *P. vestalis*, Dodecylacetat (**33**) gefunden (Vgl. 4.2). Auch hier dominierte es den Gesamtextrakt mit einem Anteil von ca. 77%.

Weiterhin sollte das Dominanzverhalten dieser beiden Arten untersucht werden. Dazu wurden von Dipl. Biol. B. Zimma (Universität Wien) zunächst verhaltensbiologische Experimente mit *B. hypnorum* und dessen Brutparasiten durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, daß Populationen, die durch ein feines Gitter getrennt waren, physiologische Auswirkungen aufeinander hatten. Obwohl kein physischer Kontakt bestand, wurde beobachtet, daß in Nistkammern ohne Königin die Arbeiterinnen steril blieben, wenn in einer benachbarten Kammer eine brutaktive Königin anwesend war. Der experimentelle Aufbau ließ einen Austausch flüchtiger Substanzen zwischen den Kammern zu. Aus den Ergebnissen dieser Experimente wurde geschlossen, daß die Königin eine flüchtige Verbindung produziert, die für die Sterilität der Arbeiterinnen verantwortlich ist. In diesem Zusammenhang wurden Extrakte des Abdomens chemisch untersucht.

Es wurden weiterhin GC-EAD-Experimente an den Antennen von *Bombus hypnorum* Königinnen von den Kooperationspartnern durchgeführt. Hier wurden Extrakte sowohl von *B. hypnorum* Arbeiterinnen als auch von *P. norvegicus* Weibchen eingesetzt. Die durch GC-MS-Analyse identifizierten elektrophysiologisch aktiven Substanzen sind in der nachfolgenden Liste mit einem entsprechenden Eintrag gekennzeichnet.

Tab. 4.4 - 1: Inhaltsstoffe von Pentanextrakten des Abdomens und der Dufourdrüse von *P. norvegicus* Weibchen (**Pn**) sowie vom Abdomenextrakt von *B. hypnorum* Königinnen (**Bh**). Elektrophysiologische Aktivität der Inhaltsstoffe wurde an den Antennen von Weibchen der Wirtsart vorgenommen. Die aktiven Substanzen sind entsprechend gekennzeichnet (**EAD**).

- ++++: Hauptkomponente (100%)
- +++: Nebenkomponekte (50 - 100%)
- ++: Spurenkomponekte (10 - 50%)
- +: Restkomponente (<10%)

Substanz	Dufour Pn	Abdomen Pn	Abdomen Bh
Kohlenwasserstoffe			
Alkane			
Tetradecan		+	
Heneicosan	+		+
Docosan			+
Tricosan	++	++	+++
Tetracosan		+	+
Pentacosan	++	++	+++
Hexacosan		+	+
Heptacosan	++	++	++++
Octacosan			+
Nonacosan	+	+	++
Hentricontan			+
Methylalkane			
7-Methyltricosan	+		+
9-Methyltricosan	+		+
11-Methyltricosan	+		+
5-Methylpentacosan			+
7-Methylpentacosan			+
9-Methylpentacosan	+		+
11-Methylpentacosan	+		+
13-Methylpentacosan	+		+
5-Methylheptacosan			+
7-Methylheptacosan			+
9-Methylheptacosan	+		+
11-Methylheptacosan	+		+
13-Methylheptacosan	++		+
15-Methylheptacosan			+

7-Methylnonacosan			+
13-Methylnonacosan	+		+
15-Methylnonacosan	+		+
Alkene			
(Z)-7-Tricosen	+	+	
(Z)-9-Tricosen	+	+	+
(Z)-7-Pentacosen	+	+	+
(Z)-9-Pentacosen	+	+	++
(Z)-7-Hexacosen	+	+	
(Z)-9-Hexacosen	+	+	+
(Z)-5-Heptacosen		+	
(Z)-7-Heptacosen	++	+	+
(Z)-8-Heptacosen			+
(Z)-9-Heptacosen	++	+	++
(Z)-11-Heptacosen			+
(Z)-7-Octacosen		+	
(Z)-9-Octacosen		+	+
(Z)-5-Nonacosen		+	
(Z)-7-Nonacosen	+	+	+
(Z)-9-Nonacosen	+	+	++
(Z)-10-Nonacosen	+	+	+
(Z)-11-Nonacosen	+	+	+
(Z)-12-Nonacosen	+	+	+
(Z)-13-Nonacosen	+	+	+
(Z)-14-Nonacosen	+	+	+
(Z)-9-Triconten			+
(Z)-9-Hentriconten			+
Alkohole			
Decanol		+	
Dodecanol (EAD)		+	
Tetradecanol		+	
(Z)-9-Octadecenol (EAD)		+	
Octadecanol		+	
Hexacosanol		+	
Aldehyde			
(Z)-7-Hexadecenal (EAD)		+	
Hexadecanal (EAD)		+	
(Z)-9-Octadecenal (EAD)		+	
Carbonsäureester			
Citronellylacetat		+	
Essigsäuredecylester (EAD)	+	+	
Essigsäureundecylester	+	+	
Essigsäuredodecadienylester		+	
Essigsäuredodec-3-enylester (EAD)		+	
Essigsäuredodec-4-enylester		+	
Essigsäuredodec-7-enylester		+	
Essigsäuredodecylester (EAD)	++++	++++	

Propionsäuredodecylester	+		
Essigsäuretridecylester	+	+	
Essigsäuretetradecylester (EAD)	++	++	
Propionsäuretetradecylester	+		
Essigsäure-(Z)-7-hexadecenylester (EAD)	+	+	
Essigsäure-(Z)-11-hexadecenylester	+		
Essigsäurehexadecylester	+	+	
(Z)-9-Octadecensäureethylester			+
Essigsäure-(Z)-9-octadecenylester (EAD)	+	+	
Essigsäure-(Z)-11-octadecenylester	+		
Decansäuredodecylester	+		
Dodecansäuredecylester	+		
Dodecansäuredodecylester	+		
Essigsäuretetracosylester			+
Tetradecansäuredodecylester	+		
Essigsäurehexacosylester			+
(Z)-11-Hexadecensäuredodecylester	+		
Hexadecansäuredodecylester	+		
Tetradecansäuretetradecylester	+		
(Z)-9-Octadecensäuredodecylester	+		
(Z)-11-Octadecensäuredodecylester	+		
Essigsäureoctacosylester			+
Essigsäuretricontylester			+
Carbonsäuren			
Dodecansäure	+		
Tetradecansäure	+	+	
Hexadecansäure		+	
(Z)-9-Octadecensäure	+	+	
Octadecansäure		+	

Verhaltensbiologische Untersuchungen zeigten eine deutlich abschreckende Wirkung der identifizierten Hauptkomponente Dodecylacetat.

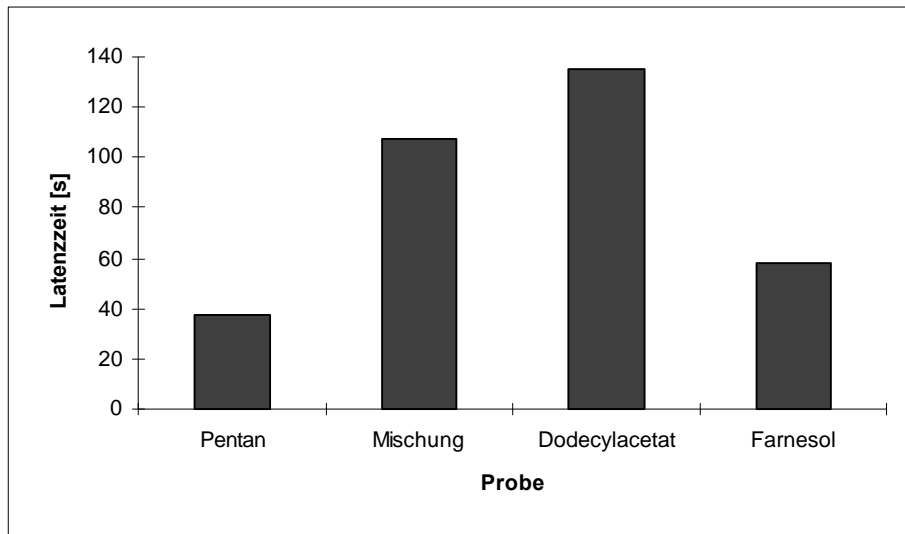


Abb. 4.3-2: Verhaltenreaktionen von B. hypnorum Weibchen auf unterschiedliche potentielle Repellentien. Das in der Schmarotzerhummel P. norvegicus gefundene Dodecylacetat weist die höchste Aktivität auf.

Auch die Mischung der elektrophysiologisch aktiven Verbindungen zeigte eine signifikante Aktivität gegenüber der Kontrolle (Pentan). Getestet wurde außerdem Farnesol als häufig anzutreffenden Inhaltsstoff von Hymenopteren. Farnesol zeigte wie die Kontrolle nur eine geringe abschreckende. Die in diesem Experiment ermittelte Latenzzeit beschreibt den Zeitraum, der vergeht, bis eine hungrige Hummelarbeiterin sich der präsentierten Futterquelle (Zuckertropfen) nähert.

5 Dominanzverhalten bei sozialen Bienen

Staatenbildende Insekten haben eine im Tierreich einzigartige soziale Struktur und Arbeitsteilung entwickelt. Während erstere in ähnlicher Form auch bei manchen Säugetieren zu finden ist, wird letztere außer bei sozialen Insekten in dieser hochentwickelten Form lediglich bei Nacktmullen (*Heterocephalus glaber*) beobachtet¹⁰⁶. Bei diesen Säugetieren existieren, ebenso wie bei den eusozialen Insekten, innerhalb des Volkes unterschiedliche morphologische Formen. Man findet bei staatenbildenden Insekten Geschlechtstiere, die für den Erhalt der Art durch geschlechtliche Fortpflanzung verantwortlich sind und Arbeiterinnen, die alle anfallenden Arbeiten im Insektenvolk übernehmen. Die Arbeiterinnen sind in der Regel Weibchen, bei denen die Geschlechtsorgane verkümmert sind. In einigen Fällen, so auch bei Hummeln, sind die Arbeiterinnen grundsätzlich in der Lage, Eier zu legen. Dies wird aber bei Gegenwart einer Königin im Volk unterdrückt. Entfernt man die Königin, so beginnen Arbeiterinnen unbefruchtete, also haploide Eier zu legen. Aus diesen Eiern können sich generell nur männliche Nachkommen entwickeln.

Bei der Honigbiene wird in Gegenwart einer Königin ebenso wie bei vielen Wespenarten ein spezielles Verhalten der Arbeiterinnen ausgelöst. Sie suchen Brutzellen auf, in die Eier von Arbeiterinnen abgelegt wurden und fressen die Eier auf. Da auch die Honigbienenarbeiterinnen in geringem Maße (unbefruchtete) Eier legen können, wird auf diese Weise gewährleistet, daß auch männliche Nachkommen ausschließlich von der Königin stammen. Ebenso wie bei der Honigbiene sind auch bei anderen sozialen Hymenopteren an dieser sehr komplexen chemischen Kommunikation eine Reihe von exokrinen Drüsen beteiligt. Zur Veranschaulichung werden diese in Abb. 5-1 am Beispiel der Honigbiene exemplarisch dargestellt.

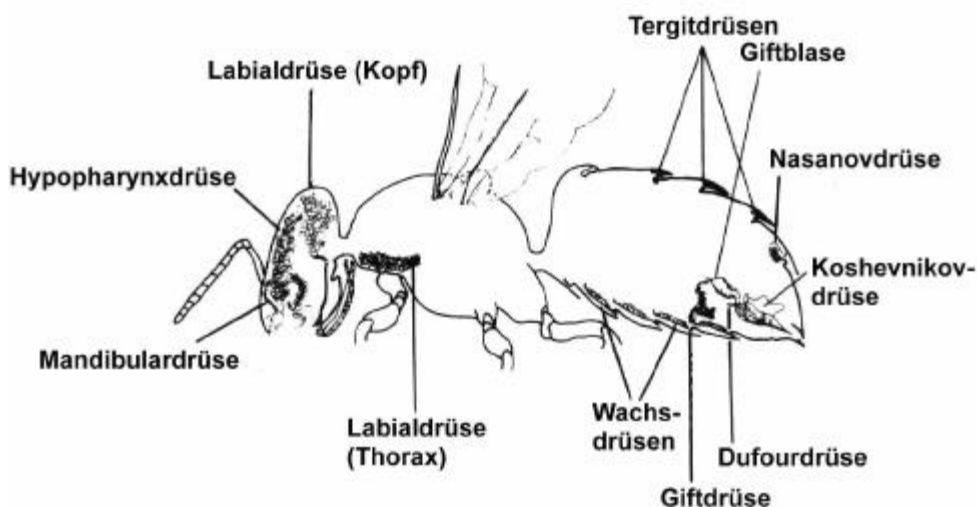


Abb. 5-1: Exokrine Drüsen der Honigbiene¹⁰⁷.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Extrakte von sozialen Hymenopteren untersucht, um die Ursachen für die Dominanzstellung der Königin zu ergründen. Zum einen wurden dafür die Extrakte von Königinnen mit jenen von Arbeiterinnen verglichen, um so kastenspezifische Unterschiede zu finden. Zum anderen wurde im Falle der Honigbiene ein chemisches Signal gesucht, daß der Markierung der Königinneneier dient.

5.1 *Bombus impatiens*

Die in Nordamerika beheimatete Hummelart *Bombus impatiens* ist für die Landwirtschaft von außerordentlich großer Bedeutung. In natürlicher Umgebung ist sie ein effizienter Bestäuber von einer großen Anzahl unterschiedlicher Pflanzen und trägt so wie andere Wildbienen zur Erhaltung der Artenvielfalt von Pflanzen bei,¹⁰⁸. Bei ergiebigen Nahrungsquellen zeigt sie gemessen an der Samenbildung eine höhere Bestäubungsrate als die Honigbiene¹⁰⁹. Ebenso zeigt sie in Gebieten mit Monokulturen eine höhere Treue zu der besuchten Pflanzenart, was sich im relativen Anteil des artspezifischen Pollens widerspiegelt¹¹⁰. Diese Eigenschaften machen sie zu einem idealen Bestäuberinsekt für die Landwirtschaft und begründen den Umstand, daß *B. impatiens* zu den wenigen kommerziell erhältlichen Bestäuberinsekten gehört. Ein ökonomischer Vorteil gegenüber der Honigbiene liegt in der Einfachheit ihrer Haltung in Gewächshäusern. In Honigbienenenvölkern nimmt die Anzahl der Arbeiterinnen in Gewächshäusern rasch ab, weil viele Tiere das Gewächshaus verlassen und nicht zurückkehren oder unter dem Glasdach aggregieren. Diese Verhaltensmuster zeigen die Hummeln nicht. Die für Bestäubungszwecke im Handel erhältlichen Hummelarten sind aus oben genannten Gründen gerade für den Einsatz in Gewächshäusern besonders gut geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Arbeiterinnen als auch Königinnen von *B. impatiens* erstmals chemisch untersucht. Dabei sollen Daten gesammelt werden, die es erlauben, Einblicke in das Repertoire chemischer Signalstoffe zu erhalten und insbesondere das Dominanzverhalten dieser Hummeln zu erklären. Besonderes Interesse gilt der Identifizierung von Substanzen, die für Arbeiterinnen ein attraktives Signal darstellen. Dafür kommen beispielsweise königinnenspezifische Verbindungen in Frage, die ein für Hummeln noch unbekanntes Königinnenpheromon bilden könnten. Solche Substanzen könnten eventuell eingesetzt werden, um die Arbeiterinnen auf Blüten zu dirigieren, die sonst für sie nicht attraktiv sind. Natürliche Beispiele für Blütenmarkierung bei Hummeln sind bereits bekannt¹¹¹. Interesse für solche Verbindungen besteht für Spezialzüchtungen von Gemüsesorten, die aufgrund von Kreuzungen eine verminderte Duftstoffproduktion haben¹¹².

Tab. 5.1 - 1: Inhaltsstoffe von Bombus impatiens Extrakten.

KL: Königin Labialdrüsenextrakt AL: Arbeiterinnen Labialdrüsenextrakt
KD: Königin Dufourdrüsenextrakt AD: Arbeiterinnen Dufourdrüsenextrakt
KM: Königin Mandibeldrüsenextrakt AM: Arbeiterinnen Mandibeldrüsenextrakt
KH: Königin Hypopharynxdrüsenextrakt AH: Arbeiterinnen Hypopharynxdrüsenextr.
KT: Königin Tarsaldrüsenextrakt AT: Arbeiterinnen Tarsaldrüsenextrakt

+++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	KL	AL	KD	AD	KM	AM	KH	AH	KT	AT
Kohlenwasserstoffe										
Alkane										
Undecan			+							
Tridecan		+	+							
Tetradecan		+	+							
Pentadecan		+	+							
Heptadecan			+	+						
Nonadecan	+	+	+	+					+	
Heneicosan	++	++	++	+	+		+		++	
Docosan	+	+	+	+					+	+
Tricosan	+	++	+++	++	++	++	+	++	+++	++
Tetracosan		+		+		+	+	+	+	+
Pentacosan	++	++	++	++	++	++	+	+	+++	+++
Hexacosan		+		+	+	+	+	+	+	+
Heptacosan	+	+	+	+	++	++	+	+	++	++
Octacosan			+	+	+	+	+	+	+	+
Nonacosan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tricontan				+	+	+	+	+		
Hentricontan	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Tritricontan				+		+				
Alkene										
5-Nonadecen	+	+		+						
7-Nonadecen			+	+						
5-Heneicosen				+						
7-Heneicosen	+		+	+					+	
9-Heneicosen	+		+	+					+	+
7-Docosen	+	+		+						
9-Docosen				+						
5-Tricosen			+						+	
7-Tricosen	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+
8-Tricosen			+	+					+	
9-Tricosen	+++	+++	++	+++	++	++	++	++	++	++
10-Tricosen			+	+					+	
11-Tricosen			+	+					+	+

5-Tetracosen		+		+		+				
7-Tetracosen	+	+	+	+					+	
8-Tetracosen			+	+						
9-Tetracosen	+	++	+	+		+	+		+	+
10-Tetracosen			+	+						
11-Tetracosen			+							
5-Pentacosen	+	+	+	+		+			+	+
7-Pentacosen	++	++	++	+	+	+	+	+	++	+
8-Pentacosen			+	+					+	+
9-Pentacosen	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	+++	+++
	+	+	+	+					+	+
10-Pentacosen			+	+					+	+
11-Pentacosen	+	+	+	+	+			+	+	+
12-Pentacosen		+	+	+					+	+
7-Hexacosen			+						+	
8-Hexacosen			+							
9-Hexacosen		+	+	+		+			+	+
5-Heptacosen			+						+	
7-Heptacosen	+	+	+	++	+	+	+		+	+
8-Heptacosen			+	+					+	
9-Heptacosen	++	++	++	+	++	++	+	+	++	+
10-Heptacosen			+	+					+	
11-Heptacosen		+	+	+					+	
12-Heptacosen			+						+	
13-Heptacosen			+						+	
7-Octacosen	+	+		+					+	
9-Octacosen			+						+	
5-Nonacosen									+	
7-Nonacosen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
8-Nonacosen			+							
9-Nonacosen	+		+		++	+	+		+	+
10-Nonacosen			+							
11-Nonacosen			+						+	
12-Nonacosen			+							
13-Nonacosen			+							
Triconten	+			+	+					
7-Hentriconten	+	+		+	+	+		+	+	+
9-Hentriconten	+		+				+		+	
Dotriconten		+								
Tritriconten			+	+		+				
Terpene										
Linalool						+				
Limonen			+							
α -Terpinen			+							
Geraniol						+				
Neral			+							
Geranial			+			+				

Geraniumsäure					+					
Geranylaceton			+							
Farnesol	+	+			+	+				
Farnesal		+								
Farnesol	+									
Hexansäure-farnesylester	+		+							
Dodecansäure-farnesylester	+									
Ölsäuregeranylester	+									
Squalen						+				
Tetradecansäure-farnesylester	+									
Farnesyl-farnesolacetat	+									
Hexadecansäure-farnesylester	+									
Hexadecansäure-farnesylester	+									
Octadecansäure-farnesylester	+									
Octadecansäure-farnesylester	+									
Alkohole										
2-Nonanol					+					
Decanol		+								
2-Undecanol					+	+				
Dodecanol				+						
Dodecanol		+								
2-Tridecanol					+	+				
2-Pentadecanol					+	+				
Hexadecanol				+						
Carbonylverbindungen										
Aldehyde										
Heptanal			+							
Octanal			+							
Benzacetaldehyd			+							
Nonenal			+							
Nonanal		+	+	+		+		+		+
2-Nonenal			+							
Decanal		+	+	+		+				
2-Decenal		+	+							
Undecanal						+				
2-Undecenal		+	+							
Dodecanal		+	+	+						
2-Dodecenal			+							
Tridecanal		+	+							

Dodecadienal			+							
Tetradecanal			+	+						
Pentadecanal				+						
Hexadecenal			+	+						
Hexadecanal			+	+		+				+
9-Octadecenal			++							
Octadecanal			+						+	
Ketone										
2-Heptanon			+		+	+				
2-Nonanon		+	+		+	+				+
2-Undecanon		+	+		+	+				+
2-Tridecanon	+	+	+	+	+	+				
2-Pentadecanon			+	+	+					
2-Hexadecanon					+					
Carbonsäureester										
γ -Dodecalacton					+	+				
γ -Dodecalacton					+	+				
Dodecansäure-methylester		+								
Dodecansäure-ethylester		+								
Tetradecensäure-methylester		+								
Tetradecensäure-methylester		+								
Octansäureoctylester	+									
Hexadecensäure-methylester		+								
Hexadecensäure-methylester		+								
Octansäuredecylester	+			+						
Hexansäure-dodecylester				+						
Hexadecensäure-ethylester		+								
Octadecensäure-methylester		+								
Ölsäuremethylester	+									
Octansäure-dodecylester				++						
Decansäure-dodecylester				++						
Tetracosatetraensäuremethylester				+						
Dodecensäure-dodecylester				+						
Dodecensäure-				+						

dodecylester										
Decansäuretetradecylester				+						
Octansäurehexadecylester				+						
Hexacosatetraensäuremethylester				+						
Tetradecensäuredodecylester				+						
Tetradecansäuredodecylester				+						
Dodecansäuretetradecylester				+						
Decansäurehexadecylester				+						
Octansäureoctadecenylester	+									
Octansäureoctadecenylester	+									
Octacosatetraensäuremethylester				+						
Octadecensäuredecylester				+						
Hexadecensäuredodecylester				++						
Hexadecansäuredodecylester				+						
Dodecansäurehexadecylester				+						
Decansäureoctadecenylester	+									
Decansäureoctadecenylester	+									
Essigsäureheptacosylester	+		+						+	
Octadecensäuredodecylester				+						
Hexadecansäuretetradecylester				+						
Tetradecansäurehexadecylester				+						
Octadecensäuretetradecylester				+						
Hexadecensäurehexadecylester				+						
Hexadecensäurehexadecylester				+						
Octadecansäuretetradecylester				+						

Hexadecansäure-hexadecylester				+						
Octadecensäure-octadecylester				+						
Carbonsäuren										
Hexansäure						+				
2-Hexensäure						+				
3-Octensäure					+	+				
2-Octensäure					+	+				
Octansäure					+					
3-Hydroxy-hexansäure					++	+				
Nonansäure	+									
Decansäure						+				
Decensäure						+				
3-Hydroxy-octansäure					+++	+				
Undecansäure	+									
Dodecensäure						+				
Dodecansäure	+		+		+	+	+			
3-Hydroxy-decansäure					++	++				
Tetradecansäure	+		+		+	+				
3-Hydroxy-dodecansäure					+	+				
Palmitoleinsäure	+					+	+			
Palmitinsäure	+	+	+		++	++	+			
Linolsäure						+++	++	++		
						+				
Ölsäure		++	++		+++	+++	+++	+++	+	
					+		+	+		
Stearinsäure	++		++		++	++	+++	+++	+	+

5.2 *Bombus occidentalis*

Die Hummelspezies *Bombus occidentalis* kommt im Westen des nordamerikanischen Kontinents vor und ist vermutlich als conspezifisch mit *Bombus terricola* anzusehen, die ihr Verbreitungsgebiet im Osten der USA und Kanada haben. *B. occidentalis* gehört ebenfalls zu den wenigen kommerziell erhältlichen Hummelarten, da sie über ausgezeichnete Eigenschaften als Bestäuber verfügen¹⁰⁹. Hummeln sind generell effizienter in der Bestäubung von Blütenpflanzen als Honigbienen. Diese bieten allerdings den Vorteil, daß ihre Völker individuenreicher sind und somit eine höhere Bestäubungsleistung erbringen können. Der Grund für die höhere Bestäubungskapazität gegenüber den Honigbienen könnte in der besseren Lernfähigkeit der Hummeln begründet liegen¹¹³. Von dieser Art wurden zunächst nur die Extrakte von Königinnen untersucht, weil solche von Arbeiterinnen nicht zur Verfügung standen.

Tab. 5.2 - 1: Inhaltsstoffe von *Bombus occidentalis* Arbeiterinnen Extrakten.

<i>KM: Königin Mandibeldrüsenextrakt</i>	++++: Hauptkomponente (100%)
<i>KL: Königin Labialdrüsenextrakt</i>	+++: Nebenkomponente (50 - 100%)
<i>KD: Königin Dufourdrüsenextrakt</i>	++: Spurenkomponente (10 - 50%)
<i>KH: Königin Hypopharynxdrüsenextrakt</i>	+: Restkomponente (<10%)
<i>KT: Königin Tarsaldrüsenextrakt</i>	

Substanz	KM	KL	KD	KH	KT
Kohlenwasserstoffe					
Alkane					
Heneicosan			++		+
Docosan			+		+
Tricosan	+	++	+++		+++
Tetracosan		+	+		+
Pentacosan	+	++	+++	+	++++
Hexacosan		+	+		+
Heptacosan	++	++	++	+	+++
Octacosan		+	+		+
Nonacosan	+	+	++		++
Tricontan					+
Hentricontan		+	+		+
Alkene					
11- Tricosen			+		
9-Tricosen	+	+	++		+
7-Tricosen	+		+		
12-Pentacosen		+	+		
11-Pentacosen		+	+		+
10-Pentacosen		+	+		

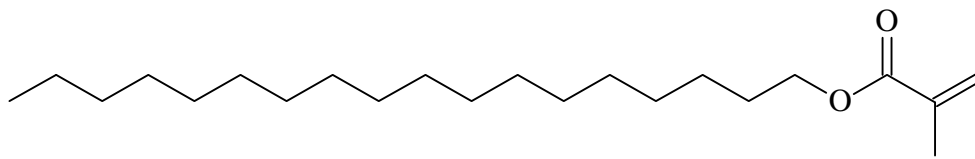
9-Pentacosen	+	++	++	+	++
7-Pentacosen	+	+	+	+	+
5-Pentacosen			+		
5-Hexacosen		+			
9-Hexacosen		+			+
13-Heptacosen		+	+		+
12-Heptacosen		+	+		+
11-Heptacosen		+	+		+
10-Heptacosen		+	+		
9-Heptacosen	++	+++	+++	++	+++
8-Heptacosen		+	+		+
7-Heptacosen	+	++	+	+	++
5-Heptacosen			+		
5-Octacosen		+			
9-Octacosen		+			+
14-Nonacosen			+		
13-Nonacosen		+	+		
12-Nonacosen		+	+		+
11-Nonacosen	+	+	++		+
10-Nonacosen		+	+		
9-Nonacosen	++	+++	++++	++	++
8-Nonacosen		+			+
7-Nonacosen	+	+			
5-Nonacosen			+		
5-Triconten		+			
7-Triconten		+			
9-Triconten		+			+
9-Hentriconten		+	+		
11-Hentriconten		+			
Alkohole					
2-Nonanol	+				
2-Undecanol	+				
2-Tridecanol	+				
1-Tetradecanol			+		
Aldehyde					
Heptanal				+	+
Nonanal	+				
Ketone					
2-Heptanon	+				
2-Nonanon	++				
2-Undecanon	+				
2-Tridecanon	+		+		
2-Pentadecanon			+		
Hydroxyketone					
1-Hydroxy-3-tridecanon			+		
1-Hydroxy-3-pentadecanon			+		
Carbonsäureester					

Dodecansäuremethylester		+			
Dodecansäureethylester		+			
Tetradecansäuremethylester		+++			
Tetradecansäureethylester		+			
Hexadecansäuremethylester		+			
11-Hexadecansäuremethylester		+++			
Palmitinsäuremethylester		++			
Hexadecadiensäuremethylester		+			
11-Hexadecansäureethylester		+			
Palmitinsäureethylester		+			
Linolsäuremethylester		+			
Ölsäuremethylester		++			
11-Octadecansäuremethylester		+			
13-Octadecansäuremethylester					
Stearinsäuremethylester		+			
Ölsäureethylester		+			
Dodecansäuredecylester		+			
Tetradecansäureoctylester		+	+		
Hexadecansäureoctylester		+	+		
Tetradecansäuredecylester		+			
Hexadecansäureoctylester		+	+		
Ölsäureoctylester			+		
Ölsäuredecylester		+			
Stearinsäuredecylester		+			
Palmitoleinsäuredodecylester		+			
Tetradecansäuretetradecylester			+		
Tetradecansäurehexadecylester		+			
Hexadecansäuretetradecylester			+		
Palmitoleinsäuretetradecylester		+			
Ölsäuredodecylester		+			
Octadecansäuredodecylester		+			
Linolsäuretetradecylester			+		
Ölsäuretetradecylester			+		
Stearinsäuretetradecylester			+		
Carbonsäuren					
Tetradecansäure				+	
Hexadecansäure				+++	
Linolsäure				+++	+
Ölsäure	+++++			+++++	+
Stearinsäure	+++			++	

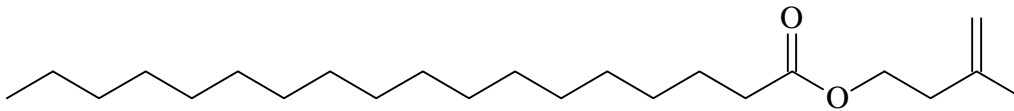
5.3 Evylaeus albipes

Die in Mitteleuropa beheimatete, bodennistende *Evylaeus albipes* gehört zu den Furchenbienen (*Halictidae*). Furchenbienen sind in der Regel primitiv eusozial organisiert und bilden kleine Staaten mit bis zu 100 Individuen. Man findet innerhalb der Gattung aber auch andere soziale Organisationsformen, die von solitären über kommunal nistende Arten bis zu sozialen Spezies reichen^{114,115}. Die Vielfalt der sozialen Lebensformen bei Furchenbienen hat die Untersuchung ihrer chemischen Kommunikation angeregt^{116,117,118}. *Evylaeus albipes* nimmt allerdings eine Sonderstellung ein, weil sie zu den wenigen fakultativ sozialen Insekten gehört. Das heißt, sie bildet je nach Lebensbedingungen kleine Nester mit sozialer Struktur oder sie nistet solitär¹¹⁹. Aufgrund dieser Lebensweise bietet sich *E. albipes* an, um die Kommunikation der staatenbildenden Insekten zu untersuchen. Diese befindet sich bei solchen fakultativ sozialen Insekten möglicherweise noch in einem primitiven Stadium, was ein besseres Verständnis ermöglichen kann. Besonders ein Vergleich zwischen der solitären und der sozialen Form von *E. albipes* und insbesondere die Untersuchung von dominanten Weibchen kann zur Vertiefung des Verständnisses von staatenbildenden Insekten führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Dr. Marie Tralalon (Universität Nancy, Frankreich) zunächst nur solitäre Weibchen der Art gesammelt und untersucht.

In den Extrakten konnten Kohlenwasserstoffe und makrozyklische Lactone (Ringgrößen 16 und 18) gefunden werden, die auch von anderen Arten innerhalb der Gattung bekannt sind. Die in anderen Furchenbienen verbreiteten Isopentenylester konnten hier allerdings nicht nachgewiesen werden. Stattdessen konnten Methacrylsäureester wie beispielsweise **(34)** identifiziert werden, die bisher nicht als Naturstoffe beschrieben sind. Diese Verbindungen konnten nicht in allen Proben nachgewiesen werden, was den Schluß zuläßt, daß ihre Produktion vom Reifestadium des Weibchens abhängt, wie es auch von anderen Furchenbienen für die Produktion der Isopentenylester bekannt ist. Es ist zu diesem Zeitpunkt aber auch nicht auszuschließen, daß es sich bei den genannten Substanzen um Artefakte handelt. Dagegen spricht allerdings, daß für alle Extraktionen das gleiche Lösungsmittel verwendet wurde. Interessanterweise findet man als Alkoholkomponente des Esters ausschließlich Kettenlängen von 16 und 18. Das entspricht den Verhältnissen in den verwandten Arten, wo die Produktion der Isopentenylester **(35)** an die Biosynthese der Lactone gekoppelt ist. Daher findet man in diesen Arten im Säureanteil der Ester stets Kettenlängen die den Ringgrößen der Ester entsprechen. Es ist denkbar, daß in *E. albipes* veränderte Stoffwechselwege Substanzen liefern, die von ihrer räumlichen Struktur den Isopentenylestern sehr ähnlich sind. Diese könnten möglicherweise von nur wenig oder gar nicht veränderten Rezeptorsystemen wahrgenommen werden. In beiden Fällen ist an eine lange, unverzweigte Alkylkette über eine Esterfunktion ein kurzer, verzweigter und ungesättigter Molekülrest gebunden.



(34)



(35)

Abb. 5.3-1: Struktureller Vergleich zwischen Octadecylmethacrylat (34) und 3-Methyl-3-butenyloctadecanoat (35).

Das Vorliegen der Methacrylsäureester sollte dennoch durch erneutes Sammeln von *E. albipes* reproduziert werden. Die Funktion dieser und anderer Inhaltsstoffe ist noch nicht verhaltensbiologisch untersucht worden.

Tabelle 5.3-1: Inhaltsstoffe der Dufourdrüsen von Evylaeus albipes Weibchen.

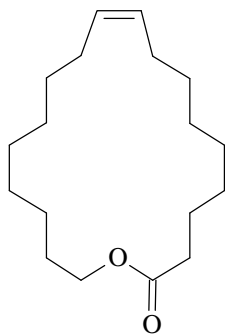
- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponeute (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponeute (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	Menge
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
Decan	+
Undecan	+
Dodecan	++
Tridecan	++
Tetradecan	++
Pentadecan	++
Heptadecan	+
Nonadecan	+
Eicosan	+
Heneicosan	++
Docosan	+
Tricosan	++++
Tetracosan	+
Pentacosan	++
Hexacosan	+
Heptacosan	+++
Octacosan	+
Nonacosan	++
Tricontan	+
Hentricontan	+
Dotricontan	+
Tritricontan	+
Tetratricontan	+
Methylalkane	
6-Methyltridecan	+
5-Methyltridecan	+
4-Methyltridecan	+
3-Methyltridecan	+
6-Methylpentadecan	+
5-Methylpentadecan	+
4-Methylpentadecan	+
3-Methylpentadecan	+
Alkene	
7-Tricosen	++
9-Tricosen	++
7-Pentacosen	++

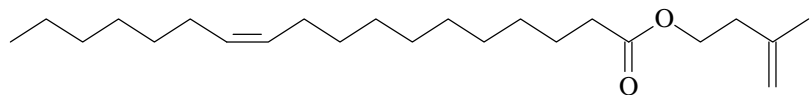
9-Pentacosen	++
7-Hexacosen	+
9-Hexacosen	+
7-Heptacosen	+++
9-Heptacosen	+++
7-Octacosen	+
9-Octacosen	+
7-Nonacosen	++
9-Nonacosen	++
Carbonylverbindungen	
Carbonsäureester	
Methacrylsäurehexadecylester	++
Methacrylsäureoctadecylester	++
Lactone	
Hexadecan-16-olid	+++
Octadecan-18-olid	++
Octadec-9-en-18-olid	++

5.4 *Lasioglossum marginatum*

Die Furchenbiene *L. marginatum* gehört zu den primitiv eusozialen Spezies innerhalb der Gattung *Halictidae*. Sie bildet Staaten von bis zu 50 Individuen. Die Rolle der chemischen Kommunikation in der Paarungsbiologie wurde in Zusammenarbeit mit Dr. M. Ayasse (Universität Wien) untersucht. Zu diesem Zwecke wurden Pentanextrakte von virginellen Königinnen analysiert. Dabei konnten neben einer Reihe von ubiquitären Substanzen die für Furchenbienen typischen makrozyklischen Lactone und Isopentenylester identifiziert werden. Die Positionen der Doppelbindungen in diesen Verbindungen konnten durch DMDS-Derivatisierung lokalisiert werden.



(40)



(41)

Abb. 5.4-1: *(Z)*-Octadec-9-en-18-olid (40) und *(Z)*-11-Octadecensäure(3-methyl)-3-butenylester (41) als typische Vertreter der Inhaltsstoffe von Halictiden. Diese und verwandte Substanzen sind in *L. marginatum* elektrophysiologisch aktiv (siehe Text).

GC-EAD-Experimente konnten zeigen, daß neben zwei Kohlenwasserstoffen und zwei Lactonen vor allem die Isopentenylester elektrophysiologisch aktiv sind. Verhaltensbiologische Untersuchungen sind an dieser Art bislang nicht durchgeführt worden.

Tab. 5.4-1: Inhaltsstoffe von Lasioglossum marginatum Königinnenextrakten. Elektrophysiologische Untersuchungen wurden an Antennen von Arbeiterinnen der gleichen Art unternommen. Elektrophysiologisch aktive Substanzen sind entsprechend gekennzeichnet (EAD).

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	Menge
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
Heneicosan	+
Docosan	+
Tricosan (EAD)	++
Tetracosan	+
Pentacosan	++
Hexacosan	+
Heptacosan	++
Nonacosan	+
Alkene	
7-Tricosen	+
9-Tricosen	+
7-Pentacosen	+
9-Pentacosen (EAD)	++
7-Heptacosen	+
9-Heptacosen	+
7-Nonacosen	+
9-Nonacosen	+
9-Hentricosen	+
Carbonylverbindungen	
Carbonsäureester	
(Z)-11-Octadecensäure-(3-methyl)-3-butenylester (EAD)	+
(Z)-13-Octadecensäure-(3-methyl)-3-butenylester	+
Octadecensäure-(3-methyl)-3-butenylester (EAD)	++
(Z)-13-Eicosensäure-(3-methyl)-3-butenylester (EAD)	+
Eicosensäure-(3-methyl)-3-butenylester (EAD)	+
Docosensäure-(3-methyl)-3-butenylester	+
Lactone	
Octadecan-18-olid	++++
Octadec-9-en-18-olid (EAD)	++
Eicosan-20-olid	+++
Eicos-9-en-20-olid (EAD)	++
Eicos-11-en-20-olid	+
Docosan-22-olid	++

Docos-11-en-22-olid	+
Docos-13-en-22-olid	+
Tetracosan-24-olid	+
Carbonsäuren	
Nonansäure	+
Decansäure	+
Dodecansäure	+
Tetradecansäure	+
Pentadecansäure	+
Hexadecansäure	+
Linolsäure	+
Ölsäure	+
11-Octadecensäure	+
Octadecansäure	+
Docosansäure	+

5.5 *Apis mellifera*

Die Honigbiene (*A. mellifera*) gehört zu den am besten untersuchten Insekten. Das liegt wahrscheinlich daran, daß aufgrund der Produktion von Honig und Wachs die Honigbiene schon seit dem Altertum zu den Nutztieren des Menschen gehört. Das wirtschaftliche Interesse, gepaart mit dem wissenschaftlichen Reiz, führte zu recht frühen Ergebnissen bei der Erforschung dieser Tierart. Die Hauptkomponente des Königinnenpheromons, 9-Oxo-(*E*)-2-decensäure (9-ODA), konnte beispielsweise schon 1960 identifiziert werden¹²⁰. Dieser Substanz kommt außer der Funktion eines Sexualpheromons³ auch die eines *Primers* zu, da sie die Ovarienentwicklung bei Arbeiterinnen hemmt⁵. Durch umfangreiche interdisziplinäre Untersuchungen konnten schon viele Details der chemischen Kommunikation bei Honigbienen aufgeklärt werden. So wurden neben Alarmpheromonen^{121,122} Substanzen identifiziert, die schwarmstabilisierend wirken⁴, ebenso wie Stoffe, die der Markierung von Futterarealen dienen¹²³.

In dieser Arbeit stand in einer Kooperation mit Prof. Abraham Hefetz (Universität Tel Aviv, Israel) das Phänomen der Eimarkierung im Vordergrund. Obwohl Königinnen das oben erwähnte *Primer*-Pheromon produzieren, kommt es bei einigen Weibchen zur Entwicklung von Eierstöcken. Diese fertilen Arbeiterinnen legen unbefruchtete Eier, aus denen sich Drohnen entwickeln können. In einem Bienenvolk, das eine Königin besitzt, werden diese Eier von anderen Arbeiterinnen gefressen. Dieses Verhalten ist auch von anderen staatenbildenden Insekten wie Ameisen^{124,125} oder Wespen¹²⁶ ebenso wie von anderen *Apis*-Arten¹²⁷ bekannt. Entfernt man die Königin aus einem Nest, so haben die Eier eine größere Akzeptanz bei den Nestgenossinnen¹²⁸. Bislang wurde dem Sekret der Dufourdrüse eine Rolle bei der Eimarkierung durch die Königin zugeschrieben¹²⁸. Es wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Extrakte der Dufourdrüse sowie ein Extrakt der Abdomenspitze von Königinnen untersucht. Desweiteren wurden Pentanextrakte der Eier von Königinnen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.5-1 zusammengefaßt dargestellt. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte die oben erwähnte Funktion der Dufourdrüse zur Eimarkierung nicht verifiziert werden¹²⁹. Stattdessen wurde in verhaltensbiologischen Experimenten gezeigt, daß die Dufourdrüse der Königin ein in diesem Zusammenhang noch nicht beobachtetes Pflegeverhalten auslöst. Im Gegensatz zu den Arbeiterinnen produzieren die Königinnen eine Reihe von Wachsestern. Diese Substanzen induzieren im Biotest bei den Arbeiterinnen eine typische Attraktion, welche normalerweise nur gegenüber der Königin beobachtet wird. Das Phänomen der Eimarkierung konnte mit den identifizierten Substanzen jedoch nicht erklärt werden.

Tab. 5.5 -1: Inhaltsstoffe der Pentanextrakte von Apis mellifera Königinnen. Untersucht wurden Extrakte von Dufourdrüsen (KD), Abdomenspitzen (KA) und Eiern (EK). Aufgrund zu geringer Probenmengen konnten die Positionen von Doppelbindungen nicht bestimmt werden.

++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	KD	KA	EK
Kohlenwasserstoffe			
Alkane			
Dodecan			+
Tridecan			+
Tetradecan			+
Pentadecan			+
Hexadecan			+
Heptadecan	+		+
Octadecan	+		+
Nonadecan	+		
Eicosan	++++		
Heneicosan	+		+
Docosan	+		
Tricosan	+	++	+
Tetracosan	+	+	+
Pentacosan	+	+++	
Hexacosan	+	+	
Heptacosan	+	++++	
Octacosan	+	+	
Nonacosan	+	++	
Triacontan	+	++	
Hentriacontan	+	+	
Tritriacontan	+		
Methylalkane			
3-Methylnonadecan	+		
3-Methyltricosan		+	
13-Methylpentacosan		+	
11-Methylpentacosan		+	
13-Methylheptacosan		+	
11-Methylheptacosan		+	
Alkene			
Tricosen	+		
Pentacosen	+		
Heptacosen	+		
Nonacosen	+		

Hentriaconten	+		
Tritriaconten	+		
Terpene			
Squalen		+	++++
Alkohole			
1-Tetradecanol		++	
1-Hexadecanol		++	
1-Octadecanol		++	
1-Heneicosenol		+	
Carbonsäureester			
Isopropylsäuretetradecylester		+	+
Hexadecansäure-2-heptylester			+
Hexadecansäuredecylester			+
Dodecansäuretetradecylester	+	+	
(Z)-9-Tetradecensäuretetradecylester	+	+	
Octadecansäuredecylester			+++
Tetradecansäuretetradecylester	+++	++	+
(Z)-9-Hexadecensäuretetradecylester	++	++	+
(Z)-11-Hexadecensäuretetradecylester	+	+	+
Tetradecansäurehexadecylester	+++	+++	+
Hexadecansäuretetradecylester	+	+++	+
(Z)-9-Octadecensäuretetradecylester	+		
(Z)-9-Hexadecensäurehexadecylester	+		
Hexadecansäurehexadecylester	+		+
Tetradecansäureoctadecylester	+		
(Z)-9-Octadecensäure-(Z)-9-hexadecenylester	+	++	
(Z)-9-Hexadecensäureoctadecylester		++	+
(Z)-9-Octadecensäurehexadecylester			+
(Z)-9-Octadecensäure-(Z)-9-hexadecenylester		+	
Hexadecansäureoctadecylester	+	++	
Octadecansäurehexadecylester			+
(Z)-9-Octadecensäureoctadecylester		+	
Hexadecansäureeicosylester		+	
Octadecansäureeicosylester			+
Hexadecansäuretetracosylester			+
Aldehyde			
Nonanal			
Decanal			
Hexadecanal			+
Octadecanal			+
Eicosanal			+
Docosanal			++

Carbonsäuren			
Nonansäure		+	+
Tetradecansäure		+	
Hexadecansäure		+	
Octadecansäure		+	

Ein Gemisch der Carbonsäureester, die im Dufourdrüsenextrakt identifiziert worden waren, wurden hinsichtlich ihrer Schutzfunktion der Eier getestet. Eier von Arbeiterinnen wurden mit den Synthesubstanzen behandelt und in natürlichen Waben in den Bienenstock gebracht. Es wurde festgestellt, daß die getesteten Carbonsäureester keinen wirksamen Schutz darstellten. Die höchste Wirkung hatte Tetradecansäureisopropylester, der auch auf Eiern der Königin identifiziert worden war. Aber auch diese Substanz erklärt nicht den Schutz, den die Eier der Königin genießen.

In einem zweiten Bioassay wurden Arbeiterinnen mit natürlichem Dufourdrüsenextrakt von Königinnen und Arbeiterinnen behandelt und die Reaktionen von anderen Arbeiterinnen aufgezeichnet. Es war eine deutlich attraktive Wirkung zu beobachten, die bislang eher dem Mandibulardrüsenextrakt und dem enthaltenen Königinnenpheromon zugeschrieben worden war.

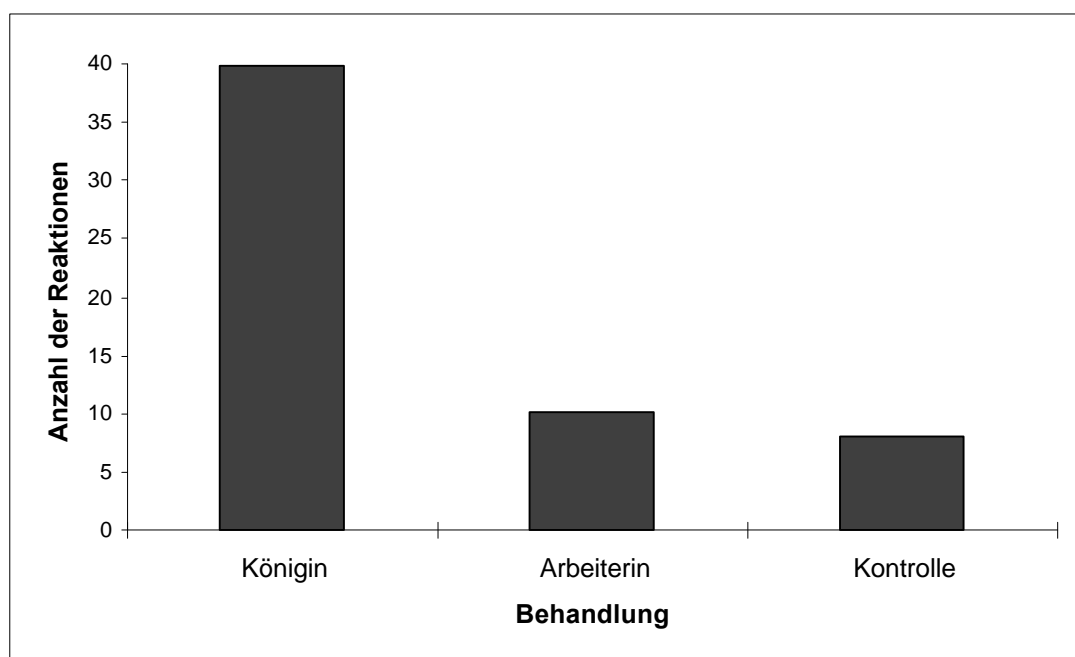


Abb. 5.5-1: Attraktive Wirkung von Dufourdrüsenextrakten der Königin und von Arbeitern der Honigbiene gegenüber dem Kontrollexperiment.

Biotests mit synthetischen Carbonsäureestern, die in der Dufourdrüse zu finden sind, wurden ebenfalls unternommen und bestätigten die Resultate generell. Es wurde allerdings eine starke Konzentrationsabhängigkeit beobachtet, die in weiteren Verhaltensexperimenten untersucht werden soll.

6 Chemische Kommunikation im Paarungsverhalten von Hymenopteren

Sexualpheromone gehören sicherlich zu den am besten untersuchten Semiochemikalien bei Insekten. Das mag einerseits daran liegen, daß die Funktion eines Sexualpheromons - vor allem die damit verbundene attraktive Wirkung - durch einen relativ leichten experimentellen Aufbau überprüft werden kann. Ein weiterer Grund ist wahrscheinlich, daß mit der lockenden Wirkung von Sexualpheromonen schädliche Insekten in vereinzelt Fällen unter Kontrolle zu bringen sind. Dies wird für die biologische Kontrolle einiger Schädlinge bereits kommerziell ausgenutzt. Strategien zur Schädlingsbekämpfung beinhalten Fallen für massenhaften Fang von Schadinsekten ebenso wie das Anbringen von Dispensern mit Sexualpheromonen, die wegen der von ihnen abgegebenen erhöhten Mengen an Signalstoffen das Auffinden der Geschlechtspartner verhindern (sogenannte Verwirrtaktik). Vor allen Dingen aber dienen die Lockstoff-Fallen als Indikatoren zur Überwachung der Populationsdynamik der Schädlinge. So kann man den oft unvermeidbaren Einsatz von Pestiziden auf die Zeiträume begrenzen, in denen tatsächlich eine große Population der Schädlinge vorliegt. Auf diese Weise kann der Gebrauch von Pestiziden drastisch eingeschränkt werden.

Auch in der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Kommunikation als Teil des Paarungsverhaltens bei Insekten untersucht. Im Mittelpunkt standen auch hier wieder die Hymenopteren, obschon die untersuchten Tiere bis auf eine Ausnahme (*Hoplocampa testudinea*) nicht zu den Schadinsekten zu zählen sind.

6.1 Osmia rufa

Die Mauerbiene *Osmia rufa* (Megachilidae) ist eine der häufigsten Wildbienenarten in Mitteleuropa und besonders in städtischen Bereichen häufig anzutreffen¹³⁰. Sie nistet an verschiedensten Orten und verwendet dazu die unterschiedlichsten Materialien, bevorzugt benutzt sie allerdings, wie der Name schon andeutet, Hohlräume in Mauerwerk¹³¹. In der Landwirtschaft wird *O. rufa* aufgrund ihrer Bestäubungstätigkeit besonders geschätzt. Deswegen wird sie in Europa und Nordamerika oft in der näheren Umgebung von Obstplantagen angesiedelt. Zur chemischen Kommunikation im Zusammenhang mit der Paarung wurden von Ayasse *et al.* erste Untersuchungen durchgeführt. Als Bestandteil des Sexualpheromons konnte dabei (Z)-9-Hexadecensäureethylester identifiziert werden¹³². Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kopf- und Oberflächenextrakte sowohl von begatteten als auch von virginellen Weibchen untersucht (siehe Kap. 3.1.5), ebenso wie Sternaldrüsenextrakte von Männchen. Nach Beobachtungen des Paarungsverhaltens dieser Spezies wurde vermutet, daß Männchen das Sternaldrüsensekret nach vollzogener Paarung auf die Weibchen auftragen, um diese vor weiteren Begattungsversuchen zu schützen. Tatsächlich wurde diese Hypothese durch Experimente mit Extrakten von männlichen Sternaldrüsen unterstützt, da diese Extrakte die Attraktivität von virginellen Weibchen herabsetzen. Die chemische Analyse der Extrakte zeigte, daß die Hauptkomponente des Extraktes etwa 80% des Sekretes ausmacht. Wie durch DMDS-Derivatisierung des Naturextraktes gezeigt werden konnte, handelt es sich bei dieser Substanz um (Z)-7-Hexadecensäureethylester.

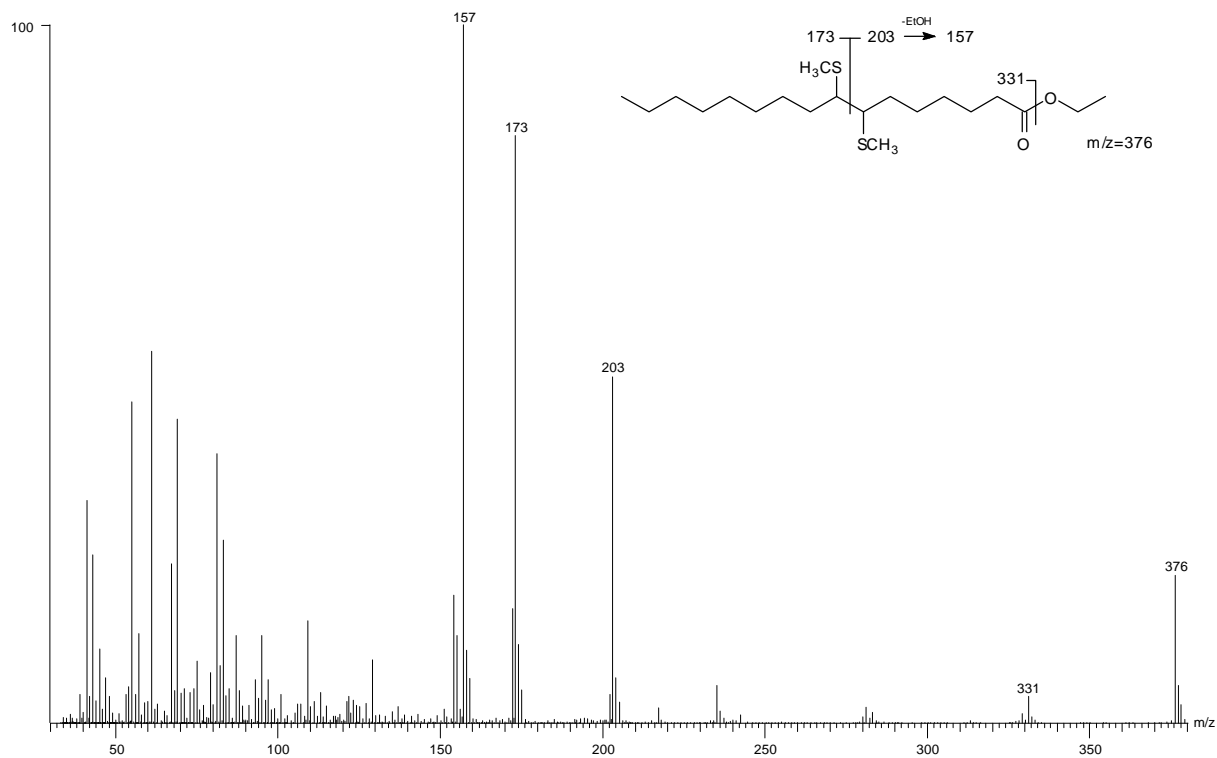


Abb. 6.1-1: Massenspektrum des DMS-Adduktes von (Z)-7-Hexadecensäureethylester

Die Verbindung wurde synthetisiert und für verhaltensbiologische Experimente bereitgestellt. Durch Ozonolyse von Cyclohepten (**36**) und Umsetzung des Ozonids mit deprotoniertem Nonyltriphenylphosphoniumbromid (**37**) wurde (Z)-7-Hexadecensäure (**38**) erhalten. Eine Behandlung mit Ethanol unter basischer Katalyse ergab anschließend (Z)-7-Hexadecensäureethylester (**39**).

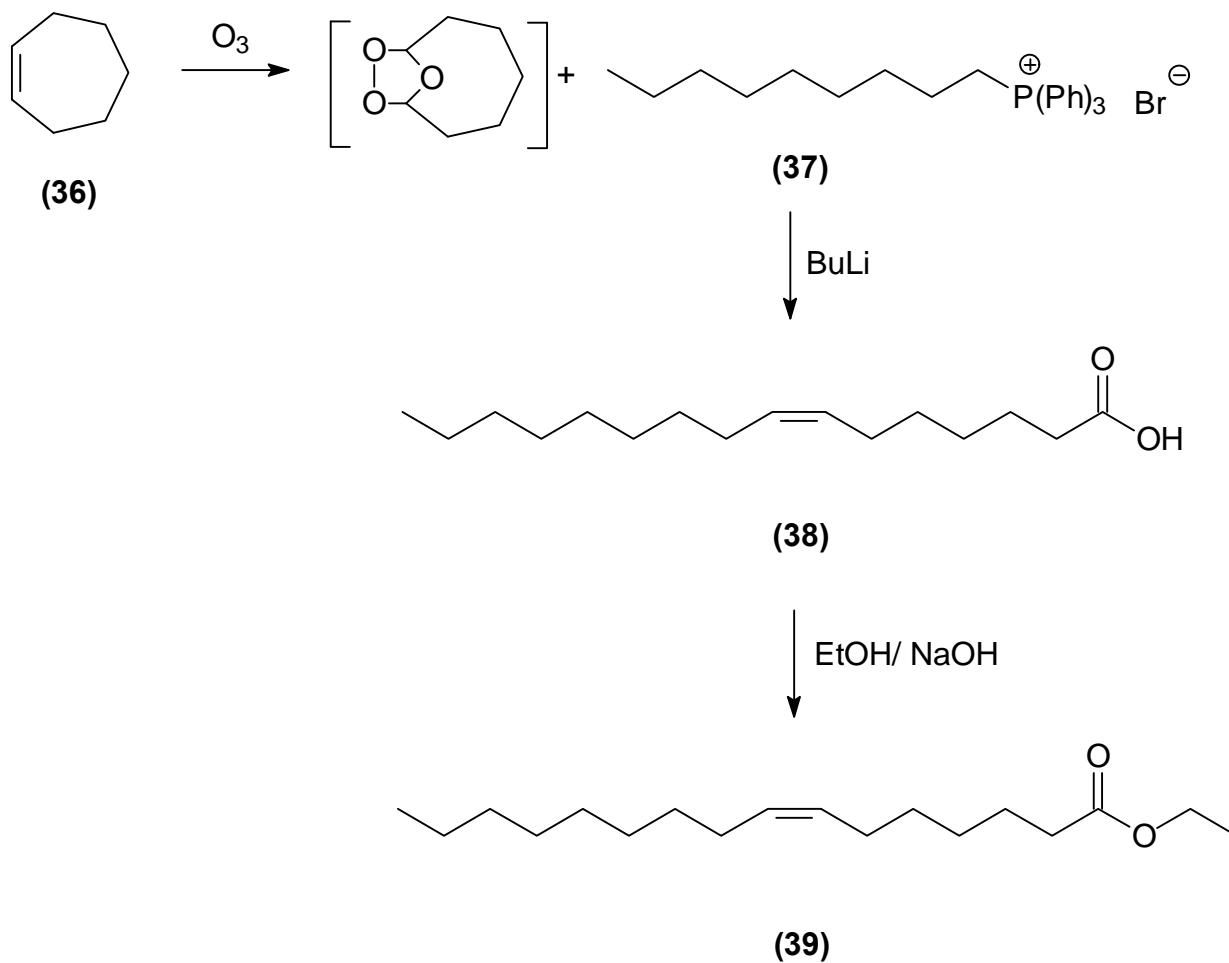


Abb. 6.1 -2: Synthese von (Z)-7-Hexadecensäureethylester (39).

Biotests mit der Reinsubstanz zeigten eindeutig, daß die verhaltensmodifizierende Wirkung des Sternaldrüsensekretes auf die Hauptkomponente zurückzuführen ist¹³³. (Z)-7-Hexadecensäureethylester ist somit die erste Verbindung, der die Funktion eines männlichen Antiaphrodisiakums zugeordnet werden kann¹³⁴. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß (Z)-9-Hexensäureethylester Bestandteil des weiblichen Sexualpheromons ist, während das (Z)-7-Isomer die gegensätzliche Wirkung hat.

Tab. 6.1 - 1: Inhaltsstoffe des Sternaldrüsensekrets von *Osmia rufa* Männchen.

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponekte (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponekte (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	<i>O. rufa</i> , Sternaldrüsen
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
Hexadecan	+
Heptadecan	+
Octadecan (IS)	+
Eicosan	+
Heneicosan	+
Tricosan	+
Pentacosan	++
Hexacosan	+
Heptacosan	+
Nonacosan	+
Alkene	
7-Tricosen	+
9-Tricosen	+
5-Pentacosen	+
7-Pentacosen	+
8-Pentacosen	+
9-Pentacosen	+
10-Pentacosen	+
11-Pentacosen	+
12-Pentacosen	+
7-Hexacosen	+
8-Hexacosen	+
9-Hexacosen	+
10-Hexacosen	+
11-Hexacosen	+
5-Heptacosen	+
7-Heptacosen	+
8-Heptacosen	+
9-Heptacosen	++
10-Heptacosen	+
11-Heptacosen	+
12-Heptacosen	+
13-Heptacosen	+
7-Nonacosen	+
9-Nonacosen	+
10-Nonacosen	+
12-Nonacosen	+
14-Nonacosen	+

7-Hentriconten	+
Terpene	
Limonen	+
Carbonylverbindungen	
Aldehyde	
Heptanal	+
Nonanal	+
Decanal	+
Octadecanal	+
Carbonsäureester	
Tetradecansäureethylester	+
Tetradecensäureethylester	+
Tetradecansäureethylester	+
Hexadecansäuremethylester	+
Hexadecansäureethylester	+
(Z)-7-Hexadecensäureethylester	++++
Octadecansäureethylester	+
Carbonsäuren	
Dodecansäure	+
Tetradecansäure	+
Hexadecansäure	+
Octadecansäure	+
Ölsäure	+
Linolsäure	+
Linolensäure	+

6.2 *Osmia cornuta*

Die gehörnte Mauerbiene *Osmia cornuta* ist eng verwandt mit *O. rufa*. Beide Arten besiedeln die gleichen Habitate und paaren sich zur gleichen Jahreszeit. Chemische und elektrophysiologische Untersuchungen sollten die Unterschiede zwischen beiden Arten hinsichtlich der chemischen Kommunikation aufzeigen. Die EAD-aktiven Substanzen in *O. rufa* (und in der von *O. rufa* bestäubten Orchidee *Ophrys panattensis*) wurden bereits in Kapitel 3.1.3 dargestellt. Man erkennt, daß es Überschneidungen der aktiven Substanzen gibt. *O. rufa* Weibchen benutzen allerdings ein wesentlich komplexeres Gemisch von Substanzen, um die Geschlechtspartner anzulocken. In *O. cornuta* hingegen findet man lediglich fünf EAD-aktive Substanzen. Biotests mit synthetischen Gemischen sind bislang noch nicht durchgeführt worden.

Tab. 6.2 - 1: Inhaltsstoffe von Osmia cornuta Weibchen. Antennographische Untersuchungen des Extraktes an den Antennen der Männchen erlaubten die Identifizierung von elektrophysiologisch aktiven Substanzen. Diese sind entsprechend gekennzeichnet (EAD).

- ++++: Hauptkomponente (100%)
- +++: Nebenkomponeute (50 - 100%)
- ++: Spurenkomponeute (10 - 50%)
- +: Restkomponente (<10%)

Substanz	Kutikulaextrakt
Kohlenwasserstoffe	
Alkane	
Tetradecan	+
Pentadecan	+
Hexadecan	+
Heptadecan	+
Octadecan	+
Nonadecan	+
Eicosan	+
Heneicosan	++
Docosan	+
Tricosan	+++
Tetracosan	+
Pentacosan	++++
Hexacosan	+
Heptacosan	+++
Octacosan	+
Nonacosan	++

Tricontan	+
Hentricontan	++
Tritricontan	+
Alkene	
5-Tricosen	+
7-Tricosen	++
8-Tricosen	+
9-Tricosen	+
7-Tetracosen	+
8-Tetracosen	+
9-Tetracosen	+
10-Tetracosen	+
5-Pentacosen	+
7-Pentacosen	++
8-Pentacosen	+
9-Pentacosen	+++
11-Pentacosen	+
7-Hexacosen	+
8-Hexacosen	+
9-Hexacosen	+
10-Hexacosen	+
5-Heptacosen	++
7-Heptacosen	+++
8-Heptacosen	+
9-Heptacosen	+++
10-Heptacosen	+
11-Heptacosen	+
12-Heptacosen	+
13-Heptacosen	+
7-Octacosen	+
10-Octacosen	+
11-Octacosen	+
7-Nonacosen	+
9-Nonacosen	++
11-Nonacosen	+
12-Nonacosen	+
13-Nonacosen	+
14-Nonacosen	+
Carbonylverbindungen	
Aldehyde	
Decadienal	+
Pentadecadienal	+
Carbonsäureester	
Decansäureethylester	+
Dodecansäureethylester	+
Tetradecansäureethylester (EAD)	+
Pentadecansäureethylester	+

Hexadecansäureisopropylester	+
Hexadecansäureethylester (EAD)	+
9-Hexadecensäureethylester (EAD)	+
Octadecansäureethylester	+
9-Octadecensäureethylester (EAD)	+
Carbonsäuren	
Essigsäure	+
Hexansäure	+
Octansäure	+
Nonansäure (EAD)	+
Decansäure	+
Tetradecansäure	+
Octadecensäure	++
Octadecadiensäure	+
Octadecatriensäure	+

6.3 *Bombus terrestris*

Die Erdhummel *Bombus terrestris* ist in Mitteleuropa eine der häufigsten Arten der Gattung *Bombus*. Wie die anderen Vertreter der Gattung ist auch *B. terrestris* dem Menschen sehr nützlich, da diese Wildbienen zu den fleißigsten Bestäubern unter den Hymenopteren gehören. Sie werden deshalb sowohl in Europa als auch in Nordamerika gezüchtet und kommerziell vertrieben, um von Obst- und Gemüsezüchtern als Bestäuber eingesetzt zu werden. Trotz des wissenschaftlichen und ökonomischen Interesses, das diese Spezies schon seit Jahrzehnten hervorruft, ist das Sexualpheromon der Weibchen nicht bekannt.

Die Erdhummel ist eine primitiv eusoziale Art, die Staaten von bis zu 600 Individuen bildet. Es werden zwei soziale Phasen unterschieden¹³⁵. In der ersten Phase wird die Nestgründerin als Königin akzeptiert und hemmt ähnlich wie in Honigbienenenvölkern das Wachstum der Ovarien in Arbeiterinnen (vgl. 5.5). In der zweiten Sozialphase kommt es zu Kämpfen und gelegentlich zur Vertreibung der Königin. Die Ovarienentwicklung setzt bei den Arbeiterinnen wieder ein, und sie sorgen mit unbefruchteten und somit haploiden Eiern für männliche Nachkommen¹³⁶. Obwohl die männlichen Nachkommen nur der Fortpflanzung dienen, werden sie sehr zahlreich produziert¹³⁷. Die Paarung vollzieht sich in Arealen, die von den Männchen mit Labialdrüsensekret markiert werden¹³⁸⁻¹⁴¹. Kürzlich konnte nachgewiesen werden, daß Männchen dieser Art bei der Paarung an der weiblichen Genitalöffnung einen Sekret aus Fettsäuren anbringen, was weitere Männchen von der Paarung abhält. Als biologisch aktive Komponente wurde hierbei Linolensäure identifiziert¹⁴². Jedoch ist es trotz dieser zahlreichen chemischen Untersuchungen nicht gelungen, ein weibliches Sexualpheromon zu finden, das Kopulationsverhalten in Männchen auslöst.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in Kooperation mit Dr. Manfred Ayasse (Universität Wien) elektrophysiologische und verhaltensbiologische Untersuchungen durchgeführt, die darauf hindeuteten, daß ein solches Sexualpheromon auf der Kutikula der Weibchen lokalisiert ist. Die folgenden chemischen Untersuchungen ergaben, daß es sich bei den GC-EAD-aktiven Verbindungen ausschließlich um Substanzen aus dem Acetogeninstoffwechsel handelt. Es wurden Kopf- und Kutikulaextrakte von virginellen Jungköniginnen untersucht. Die gefundenen Substanzen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 6.3 - 1: Inhaltsstoffe der Kopf- und Kutikulaextrakte von Bombus terrestris Königinnen. Elektrophysiologische Aktivität der Inhaltsstoffe wurde an Antennen der Männchen dieser Art gemessen. Die aktiven Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet (EAD).

- ++++: Hauptkomponente (100%)
 +++: Nebenkomponente (50 - 100%)
 ++: Spurenkomponente (10 - 50%)
 +: Restkomponente (<10%)

Substanz	Kopf	Kutikula
Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Tetradecan		+
Hexadecan		+
Heptadecan		+
Octadecan		+
Nonadecan		+
Eicosan		+
Heneicosan	+	++
Docosan		+
Tricosan	++	+++++
Tetracosan	+	+
Pentacosan	++	+++
Hexacosan		+
Heptacosan	++	+++++
Octacosan	+	+
Nonacosan	+	++
Hentricontan		+
Alkene		
9-Tricosen	+	
7-Pentacosen	+	+
9-Pentacosen	+	+
10-Pentacosen	+	+
11-Pentacosen	+	+
12-Pentacosen	+	+
7-Hexacosen		+
9-Hexacosen		+
5-Heptacosen		+
7-Heptacosen	+	++
8-Heptacosen	+	+
9-Heptacosen	++	+++
10-Heptacosen	+	+
11-Heptacosen	+	+
12-Heptacosen	+	+
13-Heptacosen (EAD)	+	+

14-Heptacosen		+
9-Octacosen		+
11-Octacosen		+
13-Octacosen		+
5-Nonacosen		+
7-Nonacosen	++	++
8-Nonacosen	+	+
9-Nonacosen	+++	+++
10-Nonacosen	+	+
11-Nonacosen	++	+
12-Nonacosen	+	+
13-Nonacosen	+	+
14-Nonacosen	+	+
8-Hentriconten		+
9-Hentriconten		+
10-Hentriconten		+
11-Hentriconten		+
12-Hentriconten		+
13-Hentriconten		+
Alkohole		
2-Undecanol	+	
2-Pentadecanol		+
Carbonylverbindungen		
Ketone		
2-Nonanon (EAD)	+	
2-Undecanon	+	
Carbonsäureester		
Decansäuremethylester (EAD)	+	
Dodecansäuremethylester (EAD)	+	
Dodecansäureethylester	+	
Tetradecansäuremethylester (EAD)	+	
Tetradecansäureethylester (EAD)	+	
7-Hexadecensäuremethylester (EAD)	+	
11-Hexadecensäuremethylester (EAD)	+	
13-Hexadecensäuremethylester	+	
Hexadecansäuremethylester (EAD)	++	
Hexansäuredodecylester (EAD)	++	
Hexadecansäureethylester	+	
9-Octadecensäuremethylester (EAD)	++	
11-Octadecensäuremethylester (EAD)	++	
9,12-Octadecadiensäuremethylester (EAD)	++	
Octansäuredodecylester	+	
Decansäuredodecylester	+	
Decansäuredodecylester	+	
Dodecansäuredodecylester	+	
Tetradecansäureoctylester	+	
9-Dodecansäuredodecylester	+	

Dodecansäuredodecylester	++	
Tetradecansäuredecylester	++	
11-Tetradecensäuredodecylester	+	
Tetradecansäuredodecylester	++	
11-Hexadecensäuredodecylester	++++	
Octadecatriensäuredodecylester	++	
Octadecadiensäuredodecylester	++	
11-Octadecensäuredodecylester	+++	
Carbonsäuren		
3-Hydroxyoctansäure	+	
Decansäure	+	
3-Hydroxydodecansäure	++	
Dodecansäure	+	
Tetradecansäure	+	
3-Hydroxydodecansäure	+	
11-Hexadecensäure (EAD)	+	
Hexadecansäure (EAD)	+	
Octadecatriensäure	++	
Octadecadiensäure	++	
Octadecensäure	++	+
Stearinsäure	+	

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit vielfältigen Aspekten der chemischen Kommunikation von Insekten. Gegenstand der Arbeit ist in erster Linie die Strukturaufklärung von biologisch aktiven Inhaltsstoffen aus Insekten und Blütenpflanzen. Es wurden 18 Arten aus der Ordnung Hymenoptera (Hautflügler) und 15 Blütenpflanzen aus verschiedenen Familien untersucht. Eine Reihe von Substanzen wurde synthetisiert und in Freilandexperimenten in Hinblick auf ihre verhaltensmodifizierenden Eigenschaften untersucht.

Zunächst wird eine Einführung in die Grundlagen der chemischen Ökologie und ihre ökonomische Relevanz gegeben. Anhand einiger Beispiele wird die Biologie und das Verhalten der untersuchten Gattungen dargestellt.

Als erster Schwerpunkt im Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden die Interaktionen zwischen Blütenpflanzen und ihren Bestäubern und insbesondere das Phänomen der Sexualmimikry behandelt. Die Sexualtäuschung ist bei Orchideen als Strategie bekannt, um ohne Nahrungsangebot Bestäuber anzulocken. Zu diesem Zwecke imitieren die Pflanzen mit ihren Blütenlippen, welche den Bestäuberweibchen morphologisch ähneln, das weibliche Sexualpheromon der Bestäuberart. Auf diese Weise werden lediglich Männchen zur Bestäubung angelockt. Im Verlauf dieser Arbeit konnte erstmals die chemische Grundlage für das Phänomen der Sexualmimikry aufgeklärt werden. In dem zuerst untersuchten System (*Ophrys sphegodes*) konnte eine Mischung aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Auslöser für die Verhaltensänderung identifiziert werden. Neben zwei anderen Ophrysarten wurden auch die biologisch aktiven Substanzen der am längsten bekannte Spezies dieser Gattung (*Ophrys speculum*) untersucht. Bei letzterer Art handelt es sich mit 7-Hydroxyoctansäure, 9-Oxodecansäure und 9-Hydroxydecansäure um drei oxygenierte Carbonsäuren, welche erstmals im Pflanzenreich gefunden wurden. Interessanterweise handelt es sich dabei um Substanzen, die im Stoffwechsel der Honigbiene eine Rolle als Zwischenprodukte bei der Biosynthese des Königinnenpheromons (9-Oxo-(E)-2-decensäure) spielen.

In Sexualtäuschorchideen des australischen Kontinents (Gattung *Chiloglottis*) konnte lediglich eine einzige Substanz als biologisch aktiv identifiziert werden. Im Bestäubungssystem von *C. trapeziformis* konnte das dabei erstmals identifizierte 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion im Freilandexperiment als hochaktive verhaltensmodifizierende Verbindung bestätigt werden. Dieser bislang nicht beschriebene Naturstoff wurde hinsichtlich seiner massenspektrometrischen Fragmentierung eingehend untersucht. Hierfür wurde neben der synthetischen Verbindung auch ein deuteriertes Analogon dargestellt und mit hochauflösender Massenspektrometrie untersucht, um Hinweise auf Bildungsweise und Struktur der beobachteten Ionen zu erhalten.

Bei der Untersuchung weiterer Blütenpflanzen und deren gemeinsamen Bestäuberinsekt (*Autographa gamma*) konnten von 168 identifizierten Substanzen insgesamt 35 als physiologisch aktiv erkannt werden. Auch hier konnte in verhaltensbiologischen Experimenten eine deutliche verhaltensmodifizierende Wirkung einiger der untersuchten Substanzen festgestellt werden.

Ein weiteres übergeordnetes Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung von Brutparasitierenden Hymenopteren und deren Wirten.

Am Beispiel der Kuckucksbiene *Nomada marshamella* wurde die Rolle von Duftstoffen bei der Auffindung von Wirtsnestern untersucht. In elektrophysiologischen und massenspektrometrischen Untersuchungen wurde eine Reihe von Kohlenwasserstoffen identifiziert, deren verhaltensmodifizierende Wirkung im Bioassay bestätigt werden konnte.

Anhand von drei Beispielen wurde die Chemie von Wehrsubstanzen untersucht, die Brutparasiten zu ihrem Schutz vor Angriffen der Wirte einsetzen. Erstaunlicherweise konnten dabei in den phylogenetisch weit entfernten Amazonenameisen (*Polyergus rufescens*) und den Schmarotzerhummeln (*Psithyrus vestalis* sowie *P. norvegicus*) recht ähnliche Substanzen als Repellentien identifiziert werden. Als Hauptkomponente der Ameisenart wurde das auf die Wirtsarbeiterinnen stark abschreckende Decylbutanoat identifiziert, während in den Schmarotzerhummeln Dodecylacetat diese Funktion einnimmt. Die Übereinstimmung dieser Substanzen in Hinblick auf Struktur, Flüchtigkeit und funktionelle Gruppen wirft die Frage auf, ob es sich bei solchen leichtflüchtigen Carbonsäureestern um generell wirksame Repellentien handeln könnte.

Im Themenkomplex der Dominanzstrukturen in staatenbildenden Insekten wurden fünf Arten untersucht. Vier dieser Spezies (*Bombus occidentalis*, *B. impatiens*, *Lasioglossum marginatum* und *Evylaeus albipes*) wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals chemisch untersucht. Verhaltensbiologische Studien wurden an diesen Arten bislang noch nicht ausgeführt. Mit der Untersuchung der Honigbiene (*Apis mellifera*) konnten neue Erkenntnisse über die Dominanzstellung der Königin in dieser Art gewonnen werden. Die in der Literatur vermutete Funktion der Dufourdrüse bei der Eimarkierung konnte widerlegt werden. Stattdessen zeigten Verhaltenexperimente mit Arbeiterinnen deutlich, daß die in der Dufourdrüse enthaltenen Substanzen offensichtlich einen Teil des Dominanzsignals der Königin darstellen, da sie das typische Pflegeverhalten in Arbeiterinnen auslösen.

Den letzten untersuchten Bereich bildet die chemische Kommunikation in der Paarungsbiologie von Hymenopteren.

Hier wurden drei Spezies untersucht. Bei der Mauerbiene *Osmia rufa* konnte im Verlauf dieser Arbeit erstmalig eine Substanz bei Hymenopteren identifiziert werden, die Männchen von Paarungsversuchen mit virginen Weibchen abhält. Der als Antiaphrodisiakum identifizierte (Z)-7-Hexadecensäureethylester unterscheidet sich naturgemäß nur wenig vom ebenfalls in dieser Art gefundenen (Z)-9-Hexadecensäureethylester. Letzterer hat jedoch als Bestandteil des Sexualpheromons die gegensätzliche Wirkung. Mit *Osmia cornuta* wurde eine eng verwandte Spezies untersucht, um artspezifische Unterschiede in der Zusammensetzung des Sexualpheromons zu erkennen. Tatsächlich wurden einige Gemeinsamkeiten bei diesen beiden Arten gefunden. Allerdings produzieren *O. rufa* Weibchen ein komplexeres Gemisch von elektrophysiologisch aktiven Substanzen. In der Erdhummel *Bombus terrestris* wurden neben anderen Verbindungen 15 elektrophysiologisch aktive Substanzen identifiziert. Den größten Teil machen dabei Methyl- und Ethylester einfacher Fettsäuren aus. Diese biologisch aktiven Stoffe könnten der Schlüssel zum Verständnis der chemischen Kommunikation in der Reproduktionsbiologie dieser weitverbreiteten Art sein.

8 Summary

In this thesis various aspects of chemical communication of insects are presented. Primarily, chemical structures of biologically active constituents of both insects and plants were elucidated. Overall, 18 species of the order *Hymenoptera* and 15 plants of different families were analysed. Several compounds were synthesised and field-tested in regard to their ability to mediate insect behaviour.

An overview of the basics of chemical ecology and its economical relevance is given in the introduction. Specific examples show the biology and behaviour of some of the studied genera.

The first part of this thesis deals with the interaction of plants and their pollinators, in particular, pollination by sexual deceit. This phenomenon is known only from orchids and serves to attract pollinators without providing nourishment. This is achieved by the production of female sexual pheromones by the *labellum* that also resembles morphologically the females of the pollinator species, thereby attracting only males. For the first time, the chemical basis for sexual mimicry could be shown: In *Ophrys sphegodes*, the first system investigated, a mixture of unsaturated and saturated hydrocarbons proved to be sufficient to elicit copulatory behaviour in the male pollinators of the species *Andrena nigroaenea*. Furthermore, the biologically active constituents of three other members of the genus *Ophrys* were identified, including the so far most thoroughly studied species *Ophrys speculum*. In this species three oxygenated fatty acids, namely 7-hydroxy octanoic acid, 9-oxo decanoic acid and 9-hydroxy decanoic acid were identified for the first time in plants. These compounds play a major role in attracting and mediating sexual behaviour in the males of its pollinator *Campsocolia ciliata*. Interestingly, these compounds are also found as intermediates during the biosynthesis of the queen pheromone in honeybees.

In sexually deceptive orchids of the genus *Chiloglottis* found in Australia, only a single constituent proved biologically active. In the pollination system of *C. trapeziformis* 2-ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexadione showed a strong behaviour mediating activity in the males of the pollinator species *Neozeleboria cryptoides*. So far, this compound has not been found in biological systems and was therefore analysed in detail. To study the structures of the generated fragments in mass spectrometric experiments, both a synthetic compound as well as a partly deuterated analogue were synthesised.

Analyses of further plants and their common pollinator (*Autographa gamma*) revealed 168 constituents of which 35 proved to be active both electrophysiologically as well as in bioassays.

A further major topic of this work deals with social parasites within the order *Hymenoptera* and their host species. *Nomada marshamella* and its host *Andrena*

scotica were studied to exemplify the role pheromones play for cuckoo bees in nest searching. Several Hydrocarbons were first identified by electrophysiological experiments and mass spectrometric studies. Their behaviour mediating activity was subsequently confirmed in bioassays.

On three examples the chemistry of defensive secretions that are used by social parasites as repellents for their hosts was analysed. Surprisingly, the dulotic ant species *Polyergus rufescens* and cuckoo bumble bees (*Psithyrus vestalis* as well as *P. norvegicus*), though phylogenetically only remotely related, produce chemically fairly similar repellents. The main constituent that acts strongly on the host's workers in the studied ants proved to be decylbutanoate, while dodecylacetate has this function in the investigated cuckoo bumble bees. This striking resemblance poses the question whether volatile esters can generally act as repellents in *Hymenoptera*.

In the third part of this thesis, the chemical basis for the dominance structure of five species of social insects was studied. Four of these species (*Bombus occidentalis*, *B. impatiens*, *Lasioglossum marginatum* and *Evylaeus albipes*) were for the first time ever chemically analysed. Studies of biological behaviour mediated by the identified compounds have to the present not been performed. The chemical analysis of the constituents of the honeybee queen (*Apis mellifera*) provided novel insights in the queen's dominant role in this species. The role of the Dufour's gland in egg marking as suggested in the literature could be revoked. Rather, the Dufour's gland produces substances that are part of the queen's dominance signals, as they provoke the worker's typical retinue behaviour.

Finally, the chemical communication involved in the mating-biology of three different species of *Hymenoptera* was analysed.

For the first time in *Hymenoptera* a substance could be identified that prevents males from mating with their females. (*Z*)-7-hexadecenoic acid ethyl ester identified in *Osmia rufa* males acts as an antiaphrodisiac, in complete contrast to the highly similar (*Z*)-9-hexadecenoic acid ethyl ester found as a constituent of the female sex pheromone. In order to compare species related differences in sex pheromone compositions the closely related species (*Osmia cornuta*) was studied. While similar, *O. rufa* proved to produce a more complex blend of electrophysiologically active compounds.

In the bumble-bee *Bombus terrestris* fifteen electrophysiological active substances could be identified. The main fraction of these consisted of common methyl- and ethyl fatty acid esters. These biologically active compounds may provide the key to understanding the chemical communication of the reproductive biology of this common species.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

NMR-Spektroskopie: Es wurden die Spektrometer AMX 400 (400.1 MHz für ^1H und 100.6 MHz für ^{13}C), sowie DRX 500 (500.1 MHz für ^1H und 125.8 MHz für ^{13}C) der Firma Bruker benutzt. Alle Messungen wurden wenn nicht anders angegeben in CDCl_3 durchgeführt. Als interner Standard wurde Trimethylsilan (TMS, $\delta = 0$) hinzugefügt.

Massenspektrometrie: Für Routinemessungen wurde ein Quadrupolmassenspektrometer des Typs MD800 in einer Kombination mit einem Gaschromatographen GC8008 (beide Geräte von der Firma Fisons) verwendet. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß bei einer Beschleunigungsspannung von 70 eV. Für die Chromatographie wurden Trennsäulen verschiedener Polarität verwendet, als Trägergas diente Helium.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden an einem Sektorfeldgerät des Typs VG 70-250 SE aufgenommen. Die Ionisation erfolgte ebenfalls durch EI mit 70 eV Beschleunigungsspannung. Die Auflösung betrug 10 000, als Referenzsubstanz diente Perfluorkerosene (PFK). Dem Spektrometer war ein Gaschromatograph des Typs HP 5980 mit einer DB-5-MS- oder FFAP-Säule (30 m, 0.25 mm i.D., 0.25 μm Filmdicke) vorgeschaltet.

Angegeben sind die Masse-Ladungs-Verhältnisse (m/z) und die relativen Intensitäten (in %, bezogen auf das intensivste Signal). Ionen mit Intensitäten von weniger als 3% wurden nur in Einzelfällen berücksichtigt.

IR-Spektroskopie:

Gasphasenspektren wurden nach gaschromatographischer Trennung (GC: HP 5980 Series II, Trennsäule: DB5MS 30 m, 0.25 mm i.D., 0.25 μm Filmdicke) mit einem HP 5965A Infrared Detector bei einer Durchflußzellen-Temperatur von 290°C mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Nachgeschaltet war der Gerätekombination ein FID.

Gaschromatographie: Für GC Analysen wurde ein HP5890 der Firma Hewlett Packard mit einer FFAP (30 m) Trennsäule und Flammenionisationsdetektor benutzt. Als Träger- und Brenngas diente Wasserstoff.

Säulenchromatographie: Alle Trennungen wurden bei ca. 0.2 bar Überdruck mit Kieselgel 60 (240 - 400 mesh) der Firma Merck durchgeführt. Als Laufmittel wurden Gemische aus Petrolether (60/70) und Ethylacetat benutzt, wobei ein R_f von 0.2 - 0.3 eingestellt wurde.

Dünnschichtchromatographie: Es wurde Kieselgelfolie mit Fluoreszenzindikator (254nm) 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet. Zur Detektion diente UV Strahlung oder ein Reagenz aus Anisaldehyd, Schwefelsäure und Essigsäure (je 2 Vol%) in Ethanol.

Chemikalien: Es wurden kommerziell erhältliche Chemikalien der Firmen Merck, Fluka und Aldrich verwendet. Wenn nicht anders angegeben wurden sie ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden, falls erforderlich, nach gängigen Methoden absolutiert.

Synthesen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen in Argonatmosphäre durchgeführt.

9.2 Derivatisierungen der Naturextrakte

Methylierung

20 µl des Extraktes wurden mit soviel frisch hergestellter Diazomethanlösung versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Anschließend wurde der Extrakt konzentriert und analysiert oder für weitere Derivatisierungen verwendet.

Silylierung

20 µl des Extraktes wurden mit 2 µl Bis-(trimethylsilyl)-acetamid versetzt und nach 30 Minuten Reaktionsdauer eingengt. Der Rückstand wurde mit 20 µl Pentan aufgenommen.

Derivatisierung mit Dimethyldisulfid (DMDS)

10-20 µl des Naturextraktes wurden in 50 µl Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 50 µl Dimethyldisulfid und 5 µl Iodlösung (60 mg Iod in 1 ml Diethylether) versetzt. Die Lösung wurde für drei Stunden in einem gasdichten Schraubdeckelgläschen auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 300 µl Pentan zugegeben und das überschüssige Iod mit 50-100 µl Natriumthiosulfatlösung (0.5 g in 10 ml H₂O) zerstört. Die organische Phase wurde mit wenig MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert.

Hydrierung

In einem Schraubdeckelgläschen wurden etwa 20 µl des Extraktes mit 100 µl Pentan und einer Spatelspitze Pd/C versetzt und über eine Injektionsnadel durch ein Septum Wasserstoffgas übergeleitet. Nach einer Minute wurde das Gläschen geschlossen und bei einem Überdruck von 0.5 bar drei Stunden hydriert. Bei reaktionsträgen Substanzen wurde die Reaktion in einem Autoklaven bei 20 bar Überdruck durchgeführt.

Acetylierung

Der Extrakt wurde mit 100 µl abs. Pyridin und 100 µl Essigsäureanhydrid versetzt und eine Stunde auf 100°C erhitzt. Dann wurden die überschüssigen Reagenzien im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Analyse in Ethylacetat aufgenommen.

Derivatisierung mit (S)-2-Acetoxypropionsäurechlorid

Eine methylierte Probe des Naturextraktes oder synthetischer Hydroxysäuren wurde in einem gasdichten Schraubdeckelgläschen in 100 µl Schwefelkohlenstoff gelöst. Es wurden 10 µl einer 1 % igen Lösung von Pyridin in Diethylether zugefügt. Nach Zugabe von 1 µl (S)-2-Acetoxypropionsäurechlorid wurde das Gemisch für 12 Stunden auf 40 °C erhitzt. Dann wurden die Proben mit 500 µl Pentan verdünnt und zweimal mit 200 µl Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde an 300 mg Kieselgel filtriert und mit 2 ml Diethylether eluiert. Die gaschromatographische Trennung der Diastereomeren wurde auf einer DB-5 Säule durchgeführt.

9.3 Synthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1) ¹⁴³

Darstellung von Carbonsäurechloriden aus den entsprechenden Säuren

In einer trockenen Apparatur werden bei Raumtemperatur 5 - 20 mmol der Säure in 5 bis 15 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit einer katalytischen Menge (2 µl) Dimethylformamid versetzt. Unter Rühren werden zu dieser Lösung langsam 1.1 Äquivalente Oxalylchlorid getropft, wobei eine rege Gasentwicklung einsetzt. Nach etwa 30 Minuten ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Nach einer weiteren Stunde wird die farblose, klare Lösung unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel und überschüssigem Reagenz befreit. Anschließend wird das Rohprodukt über Nacht im Ölpumpenvakuum von anderen flüchtigen Bestandteilen gereinigt. Das erhaltene Produkt wird ohne Charakterisierung und weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

Darstellung von Dodecansäurechlorid

Eingesetzte Mengen: 1.5 g (7.5 mmol) Dodecansäure, 0.75 ml (8.7 mmol) Oxalylchlorid.

Ausbeute: 1.57 g (7.2 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 96 % der theoretischen Ausbeute.

Darstellung von Decansäurechlorid

Eingesetzte Mengen: 1.0 g (5.8 mmol) Decansäure, 0.55 ml (6.5 mmol) Oxalylchlorid.

Ausbeute: 1.05 g (5.51 mmol) eines schwach gelben, klaren Öls. Das entspricht 95 % der theoretischen Ausbeute.

Darstellung von Tetradecansäurechlorid

Eingesetzte Mengen: 3.75 g (16.4 mmol) Tetradecansäure, 1.55 ml (18 mmol) Oxalylchlorid.

Ausbeute: 4.0 g (16.28 mmol) eines schwach gelben Öls. Dies entspricht 99 % der theoretischen Ausbeute.

Darstellung von Hexansäurechlorid

Eingesetzte Mengen: 0.5 g (4.3 mmol) Hexansäure, 0.39 ml (4.5 mmol) Oxalylchlorid.

Ausbeute: 0.5 g (3.7 mmol) einer gelben, klaren Flüssigkeit. Das entspricht 86 % der theoretischen Ausbeute.

Darstellung von (Z)-7-Hexadecensäurechlorid

Eingesetzte Mengen: 0.25 g (1.0 mmol) (Z)-7-Hexadecensäure, 0.2 ml (2.3 mmol) Oxalylchlorid.

Ausbeute: 150 mg (0.6 mmol) einer gelben, klaren Flüssigkeit. Das entspricht 60 % der theoretischen Ausbeute.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2)

Veresterung von Alkoholen mit Carbonsäurechloriden

In einem ausgeheizten 100 ml Runkolben werden 3 - 5 mmol des Alkohols in 15 ml absolutem Pyridin gelöst. Unter Rühren wird die äquimolare Menge des Säurechlorids bei Raumtemperatur langsam zugetropft, hierbei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden wird das Gemisch unter Rückflußkühlung für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird anschließend mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, verdünnter Salzsäure und abschließend erneut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an der fünfzigfachen Menge Kieselgel gereinigt. Laufmittel: Petrolether/Essigsäureethylester 50:1.

Darstellung von Dodecansäuredodecylester

Eingesetzte Mengen: 0.75 g (3.75 mmol) Dodecanol, 0.818 g (3.75 mmol) Dodecansäurechlorid.

Ausbeute: 1.04 g (0.28 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 75 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.84 (t, J=6.8Hz, 6H, CH₃), 1.13-1.26 (bs, 34H, CH₂), 1.61 (m, 4H, CH₂), 2.29 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH₂), 4.09 (t, J=6.8Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.12 (2C), 22.69, 25.06, 25.96, 28.69, 29.08, 29.19, 29.25, 29.37, 29.40, 29.45, 29.51, 29.60, 29.62, 29.64, 29.66, 29.68, 29.70, 29.72, 31.93, 34.45, 64.41, 174.03.

MS (EI, 70 eV): 39 (6), 41 (49), 42 (16), 43 (100), 44 (4), 54 (7), 55 (58), 56 (35), 57 (92), 58 (85), 60 (11), 61 (28), 67 (9), 68 (14), 69 (43), 70 (33), 71 (43), 72 (3), 73 (18), 81 (6), 82 (21), 83 (42), 84 (28), 85 (27), 87 (5), 95 (5), 96 (10), 97 (35), 98 (21), 99 (6), 101 (4), 109 (3), 110 (4), 111 (21), 112 (16), 113 (3), 115 (5), 116 (4), 125 (7), 126 (4), 129 (9), 139 (3), 140 (31), 141 (5), 157 (4), 168 (27), 169 (4), 183 (11), 185 (4), 200 (10), 201 (56), 202 (8), 211 (5), 213 (3), 228 (6), 229 (25), 230 (4), 368 (7).

Darstellung von Dodecansäure-2-nonylester

Eingesetzte Mengen: 0.6 g (4.2 mmol) 2-Nonanol, 0.818 g (3.75 mmol) Dodecansäurechlorid.

Ausbeute: 0.89 g (2.7 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht einer Ausbeute von 73 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.85 (t, J=6.8Hz, 6H, CH₃), 1.19 (d, J=6.3 Hz, 3H, CH₃), 1.22-1.31 (bs, 28H, CH₂), 1.60 (m, 2H, CH₂), 2.27 (t, J=7.56 Hz, 2H, CH₂), 4.91 (m, 1H, CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.05, 14.08, 20.00, 22.62, 22.66, 25.11, 25.41, 29.14, 29.19, 29.28, 29.32, 29.40, 29.48, 29.59, 29.60, 31.77, 31.89, 34.77, 35.95, 70.70, 173.57.

MS (EI, 70 eV): 40 (3), 41 (55), 42 (21), 43 (100), 44 (6), 45 (7), 53 (3), 54 (5), 55 (49), 56 (35), 57 (75), 58 (6), 59 (3), 60 (18), 61 (4), 67 (8), 68 (6), 69 (27), 70 (28), 71 (55), 72 (3), 73 (12), 81 (6), 82 (9), 83 (23), 84 (23), 85 (27), 87 (4), 95 (6), 96 (4), 97 (23), 98 (13), 99 (4), 101 (3), 109 (3), 111 (4), 115 (3), 126 (46), 127 (7), 129 (6), 140 (3), 143 (4), 157 (4), 183 (54), 184 (8), 200 (24), 201 (21), 202 (3).

Darstellung von Decansäuredodecylester

Eingesetzte Mengen: 1.1 g (5.8 mmol) Dodecanol, 1.1 g (5.8 mmol) Decansäurechlorid.

Ausbeute: 1.35 g (4.0 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 68 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.81 (t, J=6.7Hz, 6H, CH₃), 1.15-1.27 (bs, 30H, CH₂), 1.54 (m, 4H, CH₂), 2.23 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH₂), 3.97 (t, J=6.8Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 15.88 (2C), 24.46, 24.48, 26.84, 27.75, 30.33, 30.47, 30.67, 30.90, 30.97, 31.06, 31.15, 31.24, 31.33, 31.38, 31.43, 31.45, 33.72, 36.21, 66.18, 175.77.

MS (EI, 70 eV): 39 (7), 41 (62), 42 (17), 43 (100), 44 (6), 45 (13), 53 (3), 54 (5), 55 (52), 56 (23), 57 (68), 58 (4), 59 (3), 60 (6), 61 (12), 67 (8), 68 (8), 69 (31), 70 (18), 71 (25), 73 (10), 81 (5), 82 (12), 83 (24), 84 (12), 85 (11), 87 (4), 89 (4), 95 (4), 96 (6), 97 (17), 98 (8), 99 (3), 101 (3), 110 (3), 111 (9), 112 (4), 115 (2), 125 (4), 129 (3), 140 (3), 168 (6), 183 (4), 200 (2), 201 (12), 368 (0.1)

Darstellung von Tetradecansäuredecylester

Eingesetzte Mengen: 0.6 g (4.0 mmol) Decanol, 1.0 g (4.07 mmol) Tetradecansäurechlorid.

Ausbeute: 1.05 g (2.9 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 71 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.90 (t, J=6.7Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.37 (bs, 34H, CH₂), 1.69 (m, 4H, CH₂), 2.37 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH₂), 4.12 (t, J=6.8Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.09 (2C), 22.68, 25.03, 25.93, 28.65, 29.16, 29.23, 29.27, 29.29, 29.34, 29.46, 29.50, 29.52, 29.54, 29.59, 29.61, 29.63, 29.66, 31.88, 31.91, 34.42, 64.39, 174.02.

MS (EI, 70 eV): 39 (6), 41 (49), 42 (16), 43 (100), 44 (4), 54 (7), 55 (58), 56 (35), 57 (92), 58 (85), 60 (11), 61 (28), 67 (9), 68 (14), 69 (43), 70 (33), 71 (43), 72 (3), 73 (18), 81 (6), 82 (21), 83 (42), 84 (28), 85 (27), 87 (5), 95 (5), 96 (10), 97 (35), 98 (21), 99 (6), 101 (4), 109 (3), 110 (4), 111 (21), 112 (16), 113 (3), 115 (5), 116 (4), 125 (7), 126 (4), 129 (9), 139 (3), 140 (31), 141 (5), 157 (4), 168 (27), 169 (4), 183 (11), 185 (4), 200 (10), 201 (56), 202 (8), 211 (5), 213 (3), 228 (6), 229 (25), 230 (4), 368 (7).

Darstellung von Tetradecansäureoctylester

Eingesetzte Mengen: 0.55 g (4.2 mmol) Octanol, 1.0 g (4.07 mmol) Tetradecansäurechlorid.

Ausbeute: 0.77 g (22.6 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht 56 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.82 (t, J=6.8Hz, 6H, CH₃), 1.13-1.29 (bs, 30H, CH₂), 1.56 (m, 4H, CH₂), 2.22 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH₂), 3.98 (t, J=6.9Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.65 (2C), 23.22, 23.27, 25.62, 26.53, 29.25, 29.52, 29.61, 29.76, 29.79, 29.86, 29.96, 30.06, 30.11, 30.19, 30.23, 30.26, 32.37, 35.05, 64.97, 174.58.

MS (EI, 70 eV): 39 (17), 40 (3), 41 (67), 42 (27), 43 (100), 44 (15), 45 (10), 51 (3), 53 (6), 54 (10), 55 (68), 56 (46), 57 (93), 58 (7), 59 (3), 60 (18), 61 (40), 67 (14), 68 (16), 69 (46), 70 (47), 71 (56), 72 (4), 73 (26), 74 (3), 79 (5), 81 (10), 82 (22), 83 (47), 84 (45), 85 (21), 87 (6), 91 (3), 93 (3), 95 (8), 96 (7), 97 (22), 98 (16), 99 (5), 101 (4), 109 (4), 110 (5), 111 (11), 112 (63), 113 (9), 115 (6), 116 (4), 125 (5), 126 (9), 127 (3), 129 (14), 140 (4), 143 (4), 155 (6), 157 (84), 168 (9), 171 (3), 172 (4), 173 (24), 174 (3), 185 (9), 211 (21), 212 (3), 228 (18), 229 (62), 230 (9), 340 (8).

Darstellung von Tetradecansäure-2-nonylester

Eingesetzte Mengen: 0.6 g (4.2 mmol) 2-Nonanol, 1.0 g (4.07 mmol) Tetradecansäurechlorid.

Ausbeute: 0.94 g (26.6 mmol) eines farblosen, klaren Öls. Das entspricht einer Ausbeute von 66 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.81 (t, J=6.8Hz, 6H, CH₃), 1.13 (d, J=6.3 Hz, 3H, CH₃), 1.17-1.26 (bs, 32H, CH₂), 1.55 (m, 2H, CH₂), 2.20 (t, J=7.56 Hz, 2H, CH₂), 4.83 (m, 1H, CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.52 (2C), 20.02, 23.01, 23.06, 25.49, 25.79, 29.08, 29.19, 29.25, 29.37, 29.45, 29.60, 29.62, 29.65, 29.68, 29.71, 31.94, 32.99, 35.15, 36.35, 71.08, 173.92.

MS (EI, 70 eV): 39 (7), 41 (56), 42 (22), 43 (100), 44 (5), 45 (5), 53 (3), 54 (6), 55 (61), 56 (40), 57 (96), 58 (7), 59 (3), 60 (23), 61 (7), 67 (8), 68 (7), 69 (39), 70 (35), 71 (67), 72 (4), 73 (18), 81 (7), 82 (12), 83 (32), 84 (33), 85 (38), 86 (3), 87 (6), 95 (8), 96 (6), 97 (35), 98 (21), 99 (6), 101 (3), 109 (4), 111 (8), 112 (3), 113 (3), 115 (4), 125 (4), 126 (87), 127 (14), 129 (12), 143 (8), 168 (3), 171 (3), 185 (7), 211 (89), 212 (15), 228 (53), 229 (44), 230 (7).

Darstellung von Tetradecansäuredodecylester

Eingesetzte Mengen: 0.8 g (4.3 mmol) Dodecanol, 1.0 g (4.07 mmol) Tetradecansäurechlorid.

Ausbeute: 1.07 g (2.7 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 67 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.9Hz, 6H, CH₃), 1.22-1.38 (bs, 38H, CH₂), 1.65 (m, 4H, CH₂), 2.30 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH₂), 4.15 (t, J=6.4Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.44 (2C), 23.05, 25.40 (2C), 29.05, 29.08, 29.17, 29.21, 29.33, 29.41, 29.45, 29.51, 29.59, 29.61, 29.64, 29.66, 29.68, 29.70, 29.72, 30.03, 30.06, 32.29, 34.76, 64.70, 174.24.

MS (EI, 70 eV): 39 (6), 41 (46), 42 (15), 43 (98), 44 (4), 45 (3), 54 (7), 55 (60), 56 (33), 57 (100), 58 (5), 60 (11), 61 (25), 67 (10), 68 (14), 69 (48), 70 (31), 71 (49), 72 (3), 73 (19), 81 (7), 82 (24), 83 (44), 84 (27), 85 (28), 87 (5), 95 (6), 96 (12), 97 (38), 98 (21), 99 (6), 101 (4), 109 (3), 110 (5), 111 (23), 112 (11), 113 (4), 115 (5), 116 (4), 124 (3), 125 (12), 126 (7), 129 (11), 139 (5), 140 (15), 143 (3), 168 (48), 169 (8), 185 (6), 211 (14), 213 (5), 228 (18), 229 (90), 230 (13), 396 (11), 397 (3).

Darstellung von Hexansäurefarnesyester

Eingesetzte Mengen: 0.95 g (4.3 mmol) all trans-Farnesol, 0.5 g (3.7 mmol) Hexansäurechlorid.

Ausbeute: 0.96 g (3.0 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht einer Ausbeute von 81 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.82 (t, J=7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.23-1.26 (m, 4H, CH₂), 1.53 (s, 6H, CH₂), 1.56 (m, 2H, CH₂), 1.61(s, 3H, CH₂), 1.64 (s, 3H, CH₂), 1.88-2.07 (m, 8H, CH₂) 2.22 (t, J=6.6 Hz, 2H, CH₂), 4.52 (d, J=6.9 Hz, 2H, CH₂), 5.02 (m, 2H, CH), 5.27 (t, J=6.9 Hz, 1H, CH),.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.27, 16.37, 16.82, 18.04, 22.69, 25.07, 26.04, 26.58, 27.09, 31.71, 34.72, 39.90, 40.07, 61.53, 118.86, 124.02, 124.69, 131.65, 135.79, 142.44, 174.26.

Darstellung von (Z)-7-Hexadecensäureethylester

Es wurden 150 mg (0.55 mmol) (Z)-7-Hexadecensäurechlorid in ein Gemisch aus 2 ml absolutem Ethanol und 1 ml absolutem Pyridin gegeben und bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung wurde entsprechend AAV2 durchgeführt.

Ausbeute: 150 mg (0.53 mmol) einer schwach gelben, klaren Flüssigkeit. Das entspricht einer Ausbeute von 96% der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.87 (t, J=6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.22-1.34 (bs, 38H, CH₂), 1.65 (m, 2H, CH₂), 1.97 (m, 2H, CH₂), 2.32 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH₂), 4.10 (q, J=6.4 Hz, 2H, CH₂), 5.34 (m, 2H, CH-olefinisch).

MS (EI, 70 eV): 41 (100), 42 (19), 43 (71), 45 (8), 53 (15), 54 (27), 55 (88), 56 (17), 57 (32), 60 (9), 61 (7), 65 (6), 67 (48), 68 (15), 69 (35), 70 (17), 71 (8), 73 (10), 77 (5), 79 (17), 80 (6), 81 (25), 82 (11), 83 (27), 84 (22), 88 (28), 91 (5), 93 (7), 95 (25), 96 (27), 97 (25), 98 (22), 101 (27), 109 (13), 110 (13), 111 (11), 123 (12), 124 (6), 137 (9), 138 (7), 141 (5), 152 (16), 155 (9), 194 (17), 236 (14), 237 (10), 282 (3).

Darstellung von 2-Methylpropensäureoctadecylester

Eingesetzte Mengen: 0.4 g (1.5 mmol) Octadecanol, 0.18 g (1.5 mmol) 2-Methylpropensäurechlorid.

Ausbeute: 0.23 g (0.7 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht 47 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.8Hz, 3H, CH₃), 1.26 (bs, 30H, CH₂), 1.67 (m, 2H, CH₂), 1.94 (m, 3H, CH₃), 4.13 (m, 2H, CH₂), 5.54 (m, 1H, olefinisch), 6.10 (m, 1H, olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.02, 18.41(2C), 23.27, 26.42, 29.08, 29.61(7C), 29.73, 29.87, 29.95, 30.05, 32.35, 65.23, 125.58, 136.89, 167.94.

MS(EI, 70 eV): 39 (10), 41 (50), 42 (8), 43 (34), 54 (5), 55 (46), 56 (18), 57 (41), 59 (3), 67 (11), 69 (100), 70 (26), 71 (20), 81 (7), 82 (12), 83 (34), 84 (10), 85 (10), 87 (66), 88 (30), 95 (4), 96 (6), 97 (27), 98 (5), 99 (3), 110 (3), 111 (11), 112 (3), 113 (4), 125 (5), 127 (4), 338 (0.3, M⁺)

Darstellung von 2-Methylpropensäurehexadecylester

Eingesetzte Mengen: 0.5 g (2.0 mmol) Hexadecanol, 0.24 g (2.0 mmol) 2-Methylpropensäurechlorid.

Ausbeute: 0.34 g (1.1 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht 55 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.8Hz, 3H, CH₃), 1.29 (bs, 26H, CH₂), 1.67 (m, 2H, CH₂), 1.93 (m, 3H, CH₃), 4.15 (m, 2H, CH₂), 5.58 (m, 1H, olefinisch), 6.15 (m, 1H, olefinisch).

MS(EI, 70 eV): 39 (15), 40 (4), 41 (58), 42 (9), 43 (37), 53 (3), 54 (7), 54 (7), 55 (48), 56 (21), 57 (41), 59 (4), 67 (10), 68 (11), 69 (100), 70 (29), 71 (19), 81 (5), 82 (12), 83 (36), 84 (12), 85 (10), 87 (72), 88 (31), 95 (3), 96 (7), 97 (29), 98 (7), 99 (3), 111 (12), 112 (3), 113 (4), 125 (4), 127 (3), 312 (0.02, M⁺)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3)

Oxidation von primären Alkoholen zu den korrespondierenden Aldehyden

In einem trockenen 50 ml Rundkolben werden 1 - 3 mmol des Alkohols in 20 ml absolutem Dichlormethan gelöst. In diese Lösung gibt man 1.5 Äquivalente Pyridiniumdichromat und eine Spatelspitze Molsieb. Die anfangs braune Lösung färbt sich nach etwa 30 Minuten schwarz. Nach etwa fünf Stunden ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Diese Lösung wird über Kieselgel filtriert und das farblose Eluat wird wiederum unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das farblose Rohprodukt wird säulenchromatographisch an der fünfzigfachen Menge Kieselgel gereinigt.

Laufmittel: Petrolether/Essigsäureethylester 40:1.

Darstellung von Pentadecanal

Eingesetzte Mengen: 2.5 g (10.9 mmol) 1-Pentadecanol, 6.6 g (17.5 mmol) Pyridiniumdichromat.

Ausbeute: 0.8 g (3.6 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht einer Ausbeute von 32 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, 3H, J=6.1, CH₃), 1.21-1.38 (bs, 22H, CH₂), 1.62 (m, 2H, CH₂), 2.42 (m, 2H, CH₂CHO), 9.76 (t, 1H, CHO).

MS (EI, 70eV): 39 (19), 40 (4), 41 (100), 42 (20), 43 (85), 44 (46), 45 (7), 53 (7), 54 (8), 55 (47), 56 (14), 57 (43), 58 (3), 66 (3), 67 (18), 68 (16), 69 (17), 70 (9), 71 (12), 79 (3), 81 (12), 82 (22), 83 (12), 84 (4), 85 (5), 95 (6), 96 (8), 97 (5).

Darstellung von Octadecanal

Eingesetzte Mengen: 0.48 g (1.7 mmol) 1-Octadecanol, 0.96 g (2.55 mmol) Pyridiniumdichromat.

Ausbeute: 0.3 g (1.05 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 62 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.89 (t, 3H, CH₃), 1.28 (bs, 28H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.42 (m, 2H, CH₂), 9.78 (t, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.12, 22.12, 22.71, 24.72, 29.08, 29.19, 29.25, 29.37, 29.45, 29.60, 29.62, 29.65, 29.68, 29.71, 31.94, 33.73, 49.94, 202.98.

MS (EI, 70eV): 39 (9), 41 (75), 42 (16), 43 (100), 44 (27), 45 (13), 53 (4), 54 (15), 55 (79), 56 (31), 57 (99), 58 (7), 66 (11), 67 (44), 68 (63), 69 (53), 70 (26), 71 (47), 72 (9), 79 (3), 80 (4), 81 (40), 82 (99), 83 (59), 84 (16), 85 (24), 86 (4), 94 (3), 95 (37), 96 (67), 97 (40), 98 (10), 99 (6), 109 (19), 110 (20), 111 (16), 112 (5), 113 (3), 123 (12), 124 (12), 125 (7), 126 (3), 137 (7), 138 (7), 139 (3), 152 (4), 194 (3), 222 (5), 224 (4), 250 (9).

Darstellung von (Z)-9-Octadecenal

Eingesetzte Mengen: 1.0 g (3.7 mmol) (Z)-9-Octadecan-1-ol, 2.1 g (5.6 mmol) Pyridiniumdichromat.

Ausbeute: 0.32 g (1.2 mmol) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Das entspricht 32 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.1Hz, 3H, CH₃), 1.33 (bs, 22H, CH₂), 1.60 (m, 2H, CH₂), 1.98 (m, 2H, CH₂), 2.42 (m, 2H, CH₂), 5.33 (m, 2H, olefinisch), 9.85 (t, 1H, J=5.6 Hz, CHO).

MS (EI, 70 eV): 39 (19), 40 (4), 41 (100), 42 (15), 43 (67), 44 (29), 53 (14), 54 (33), 55 (99), 56 (27), 57 (44), 58 (4), 65 (4), 66 (4), 67 (47), 68 (19), 69 (41), 70 (21), 71 (10), 77 (3), 79 (15), 80 (9), 81 (30), 82 (23), 83 (27), 84 (13), 85 (5), 93 (9), 94 (6), 95 (18), 96 (16), 97 (17), 98 (21), 99 (3), 107 (5), 108 (4), 109 (8), 110 (6), 111 (11), 112 (6), 121 (10), 122 (3), 123 (3), 124 (3), 125 (3), 135 (5).

Darstellung von Nonadecanal

Eingesetzte Mengen: 0.4 g (1.3 mmol) 1-Nonadecanol, 0.74 g (1.95 mmol) Pyridiniumdichromat.

Ausbeute: 0.27 g (0.91 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht einer Ausbeute von 70 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.26 (bs, 30H, CH₂), 1.63 (m, 2H, CH₂), 2.41 (m, 2H, CH₂), 9.79 (t, 1H, J=5.6 Hz, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.45, 22.44, 23.01, 29.08, 29.19, 29.25, 29.37, 29.45, 29.50, 29.60, 29.62, 29.65, 29.68, 29.71, 29.75, 31.94, 33.73, 49.94, 202.98.

MS (EI, 70eV): 39 (7), 41 (64), 42 (14), 43 (100), 44 (23), 45 (11), 53 (3), 54 (12), 55 (64), 56 (25), 57 (86), 58 (5), 66 (9), 67 (34), 68 (48), 69 (42), 70 (19), 71 (37), 72 (7), 80 (3), 81 (29), 82 (81), 83 (45), 84 (812), 85 (19), 86 (3), 95 (28), 96 (51), 97 (31), 98 (7), 99 (5), 109 (14), 110 (15), 111 (12), 112 (4), 123 (9), 124 (9), 125 (5), 137 (5), 138 (5), 152 (3), 236 (3), 264 (6).

Darstellung von Eicosanal

Eingesetzte Mengen: 0.62 g (2.0 mmol) 1-Eicosanol, 1.1 g (3.0 mmol) Pyridiniumdichromat.

Ausbeute: 0.31 g (1.0 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 50 % der theoretischen Ausbeute.

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.7Hz, 3H, CH₃), 1.23-1.31 (bs, 34H, CH₂), 1.63 (m, 2H, CH₂), 2.35 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH₂), 9.78 (t, J=5.6 Hz, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.53, 22.50, 23.10, 25.12, 26.14, 29.49, 29.58, 29.66, 29.77 (4C), 29.85, 29.99, 30.08, 30.12, 32.34, 33.18, 34.33, 44.33, 203.45.

MS (EI, 70eV): 57 (100), 68 (55), 82 (91), 96 (55), 110 (15), 124 (11), 138 (7), 123 (1), 152 (3), 180 (1), 194 (1), 222 (1), 236 (1), 250 (1), 278 (1), 298 (M⁺, 0.05)

R_f= 0.25

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4)

Darstellung von Alkyltriphenylphosphoniumbromiden aus Alkylbromiden

Es werden äquimolare Mengen eines Alkylbromids und Triphenylphosphin in wenigen ml Toluol gelöst und unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Unter diesen Bedingungen wird 72 Stunden gerührt. Auf das abgekühlte Reaktionsgemisch wird etwas Petrolether gegeben und abdekantiert. Der Rückstand wird eventuell in wenig Ethanol aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt. Dazu wird solange mit Petrolether gespült, bis keine Substanz mehr eluiert (DC-Kontrolle). Erst dann wird Ethanol eingesetzt, um das Produkt zu isolieren.

Die so erhaltene Lösung wird unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Triphenylphosphoniumsalz anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Darstellung von Nonyltriphenylphosphoniumbromid

Eingesetzte Mengen: 10 ml (53 mmol) 1-Bromnonan, 13.9 g (53 mmol) Triphenylphosphin.

Ausbeute: 13.4 g (28.5 mmol) eines weißen Feststoffes. Das entspricht 53.7 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.6Hz, 3H, CH₃), 1.21-1.27 (bs, 12H, CH₂), 1.62 (m, 2H, CH₂), 3.53 (m, 2H, CH₂), 7.75-7.90 (m, 15H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 11.33, 19.23, 19.73, 20.39, 26.78, 26.92, 28.16, 28.32, 29.64, 126.54 (2C), 126.66, 128.24, 128.36, 129.72 (3C), 129.82, 130.32, 130.34, 131.48, 131.58, 132.87 (3C), 132.90 (2C).

Darstellung von Dodecyltriphenylphosphoniumbromid

Eingesetzte Mengen: 2.21 g (8.0 mmol) Dodecylbromid, 2.1 g (8.0 mmol) Triphenylphosphin.

Ausbeute: 3.85 g (7.4 mmol) eines weißen Pulvers. Das entspricht einer Ausbeute von 93 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.71 (t, J=6.6Hz, 3H, CH₃), 1.0-1.14 (bs, 18H, CH₂), 1.47 (m, 2H, CH₂), 3.62 (m, 2H, CH₂), 7.49-7.72 (m, 15H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.53, 22.96, 23.05, 23.10, 29.60, 29.66, 29.77, 29.95, 29.99, 30.04, 30.91, 32.32, 118.46 (2C), 119.31, 128.87, 128.98, 130.83 (3C), 130.95, 132.39, 132.46, 134.08, 134.18 (3C), 135.37, 135.39 (2C).

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

Darstellung von Alkenen durch Wittig-Reaktion

5 mmol Alkyltriphenylphosphinbromid werden in 40 ml abs. THF gelöst und auf -75°C gekühlt. Unter Rühren werden 5.5 mmol BuLi zugegeben. Die orangefarbene Lösung wird 30 min. bei der gleichen Temperatur gerührt. Eine Lösung aus 5 mmol Aldehyd in 30 ml abs. THF wird ebenfalls auf -75 °C gekühlt. Nun wird zu der Lösung des Aldehydes langsam die Lösung des deprotonierten Wittigsalzes

gegeben. Dabei verschwindet die intensive Orangefärbung. Das Kältebad wird entfernt und man lässt die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Es werden noch weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und abschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Darstellung von (Z)-8-Heneicosen

Eingesetzte Mengen: 0.94 g (2.5 mmol) Octyltriphenylphosphoniumbromid, 0.50 g (2.5 mmol) Tridecanal.

Ausbeute: 0.37 g (1.26 mmol) eines farblosen Öls. Das entspricht 50 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.6Hz, 6H, CH₃), 1.19-1.38 (bs, 30H, CH₂), 2.01 (m, 4H, CH₂), 5.32 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.12 (2C), 22.70 (2C), 27.23, 29.25, 29.30, 29.34, 29.38, 29.58, 29.68, 29.71, 29.80, 31.90, 31.95, 32.62(4C), 129.92 (2C).

MS (EI, 70eV): 41 (82), 42 (14), 43 (100), 53 (5), 54 (12), 55 (39), 56 (15), 57 (34), 67 (12), 68 (4), 69 (17), 70 (10), 71 (9), 81 (4), 82 (4), 83 (15), 84 (5), 97 (10), 111 (4), 294 (0.1)

Darstellung von (Z)-10-Heneicosen

Eingesetzte Mengen: 1.94 g (5.06 mmol) Decyltriphenylphosphoniumbromid, 0.86 g (5.0 mmol) Undecanal.

Ausbeute: 0.64 g (2.18 mmol) eines farblosen Öls. Das entspricht 44 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.6Hz, 6H, CH₃), 1.21-1.39 (bs, 30H, CH₂), 2.03 (m, 4H, CH₂), 5.35 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.53 (2C), 23.11 (2C), 27.63, 29.74, 29.77, 29.99, 30.04, 30.08, 30.20, 32.24 (8C), 130.56 (2C).

MS (EI, 70eV): 39 (12), 40 (3), 41 (80), 42 (14), 43 (100), 44 (3), 53 (5), 54 (12), 55 (39), 56 (15), 57 (34), 67 (12), 68 (4), 69 (17), 70 (11), 71 (9), 81 (4), 82 (4), 83 (15), 84 (5), 85 (4), 97 (9), 111 (4), 125 (2), 294 (0.3).

Darstellung von (Z)-8-Tricosen

Eingesetzte Mengen: 0.66 g (1.75 mmol) Octyltriphenylphosphoniumbromid, 0.40 g (1.75 mmol) Pentadecanal.

Ausbeute: 0.41 g (1.27 mmol) eines farblosen Öls. Das entspricht 72 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.6Hz, 6H, CH₃), 1.20-1.37 (bs, 34H, CH₂), 2.04 (m, 4H, CH₂), 5.36 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.12 (2C), 22.70 (2C), 27.24, 29.26, 29.31, 29.34, 29.39, 29.59, 29.68, 29.72, 29.81, 31.91, 31.95, 32.63(6C), 130.16 (2C).

MS (EI, 70eV): 41 (50), 43 (64), 53 (6), 54 (25), 55 (100), 57 (67), 67 (27), 68 (14), 69 (86), 70 (31), 71 (46), 79 (4), 81 (17), 82 (16), 83 (45), 84 (13), 85 (12), 95 (7), 96 (4), 97 (23), 98 (4), 99 (3), 110 (3), 111 (8), 112 (3), 125 (8), 139 (3), 153 (1), 167 (1), 322 (0.2)

Darstellung von (Z)-10-Pentacosen

Eingesetzte Mengen: 0.64 g (1.75 mmol) Decyltriphenylphosphoniumbromid, 0.40 g (1.75 mmol) Pentadecanal.

Ausbeute: 0.39 g (1.1 mmol) eines farblosen Öls. Das entspricht 61 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.86 (t, J=6.6Hz, 6H, CH₃), 1.22-1.37 (bs, 38H, CH₂), 2.02 (m, 4H, CH₂), 5.33 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.13 (2C), 22.72 (2C), 27.24, 29.26, 28.99, 29.20, 29.35, 29.40, 29.60, 29.65, 29.70, 29.81, 31.96, 32.64(6C), 130.15 (2C).

MS (EI, 70eV): 41 (44), 43 (72), 53 (6), 54 (25), 55 (100), 57 (99), 58 (6), 67 (37), 68 (19), 69 (93), 70 (47), 71 (50), 79 (7), 81 (21), 82 (24), 83 (71), 84 (18), 85 (17), 95 (7), 96 (10), 97 (49), 98 (11), 99 (5), 110 (5), 111 (11), 112 (7), 125 (12), 126 (4), 139 (7), 140 (4), 153 (1), 167 (1), 350 (0.3)

Darstellung von (Z)-12-Heptacosen

Eingesetzte Mengen: 3.48 g (6.3 mmol) Pentadecyltriphenylphosphoniumbromid, 1.55 g (7.0 mmol) Dodecanal.

Ausbeute: 1.25 g (3.3 mmol) eines farblosen Öls. Das entspricht 52 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.85 (t, J=6.6Hz, 6H, CH₃), 1.19-1.29 (bs, 42H, CH₂), 1.96 (m, 4H, CH₂), 5.30 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.48 (2C), 23.09 (2C), 27.61, 29.58, 29.73, 29.78, 29.98, 30.08(14C), 30.11, 30.19 (4C), 32.01, 33.01, 130.26, 130.74.

MS (EI, 70eV): 41 (59), 43 (100), 55 (59), 57 (67), 69 (40), 71 (27), 83 (36), 85 (13), 97 (28), 111 (11), 125 (4), 139 (1), 153 (1), 167 (1), 378 (M⁺, 0.05)

Darstellung von (Z)-12-Nonacosen

Eingesetzte Mengen: 3.49 g (6.0 mmol) Heptadecyltriphenylphosphoniumbromid, 1.1 g (6.0 mmol) Dodecanal.

Ausbeute: 1.17 g (2.8 mmol) eines farblosen Öls. Das entspricht 56 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.85 (t, J=6.6Hz, 6H, CH₃), 1.19-1.29 (bs, 46H, CH₂), 1.96 (m, 4H, CH₂), 5.30 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.48 (2C), 23.09 (2C), 27.61, 29.57, 29.73, 29.77, 29.98, 30.07 (14C), 30.11, 30.18, 32.47, 33.01, 130.27, 130.74.

MS (EI, 70eV): 41 (54), 43 (100), 55 (57), 57 (69), 67 (16), 69 (39), 71 (27), 83 (34), 85 (13), 97 (26), 111 (9), 125 (3), 139 (1), 406 (M⁺, 0.04).

Darstellung von (Z)-7-Hexadecensäure

3.7 ml (31 mmol) Cyclohepten wurden in 150 ml Dichlormethan gelöst. Bei -70 °C wurde ein Ozonstrom durch die Lösung geleitet. Überschüssiges Ozon wird in einer nachgeschalteten Gaswaschflasche durch Reaktion mit Kaliumiodidlösung zerstört. Nach viereinhalb Stunden entstand eine blaue Färbung, die das Ende der Reaktion anzeigt. Dann wurde noch einige Minuten Sauerstoff und anschließend Argon durch die Lösung geleitet, um Reste von Ozon zu vertreiben. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck in eine Kühlfalle abdestilliert und das Rohprodukt in abs. Tetrahydrofuran aufgenommen. Parallel dazu wurde eine Lösung von Nonyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und bei -40 °C mit 15 ml Butyllithium deprotoniert. Nach 20 min wurden beide Lösungen auf -60 °C gekühlt und zusammengegeben. Die intensive Orangefärbung verschwindet sofort und nach einer Stunde Reaktionszeit ist die Lösung weißlich trüb.

Ausbeute: 250 mg (9.8 mmol) eines gelben Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.1Hz, 3H, CH₃), 1.27 (bs, 22H, CH₂), 1.67 (m, 2H, CH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂), 2.38 (m, 2H, CH₂), 5.37 (m, 2H, olefinisch).

¹³H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 14.52, 23.10, 24.95, 27.38, 27.64, 28.94, 29.60, 29.73, 29.94, 30.04, 30.16, 32.32, 37.93, 129.80, 130.68, 180.19

Darstellung von Nonandicarbonsäuremonochloridmonomethylester¹⁴⁴

4g (20 mmol) Nonandicarbonsäuremonomethylester wurden mit einem Tropfen Dimethylformamid und 2.5 g (21 mmol) Thionylchlorid gemischt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit werden überschüssige Reagenzien im Vakuum entfernt.

Die Ausbeute wurde nicht bestimmt und das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Darstellung von 9-Oxodecansäuremethylester¹⁴⁵

Bei -40 °C wurden 12.5 ml (20 mmol) Methyllithiumlösung (1.6 M) und 1.9 g (10 mmol) Cul in 50 ml abs. Diethylether suspendiert. Die graue Suspension wurde auf -50 °C gekühlt und zur etherischen Lösung des Säurechlorids gegeben. Die orangefarbene Lösung wurde für eine Stunde bei -70 °C gerührt, dann wurde auf -25 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde gesättigte Ammoniumchloridlösung dazugegeben. Dieses Gemisch wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE/EE: 10:1).

Ausbeute: 1.16g (5.8 mmol) einer schwach gelben Flüssigkeit. Das entspricht einer Ausbeute von 29 % der Theorie.

¹³H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 22.66, 24.19, 28.95, 28.96, 29.02, 34.05, 43.72, 45.45, 123.11, 174.24, 209.19

MS (EI, 70eV): 39 (10), 41 (22), 42 (11), 43 (100), 44 (3), 45 (3), 53 (3), 55 (32), 56 (3), 58 (19), 59 (16), 67 (4), 69 (9), 71 (54), 74 (6), 74 (6), 83 (17), 84 (3), 87 (8), 97 (4), 110 (3), 111 (16), 143 (7).

Darstellung von 9-Hydroxydecansäuremethylester

500 mg (2.5 mmol) 9-Oxodecansäuremethylester wurden in 20 ml abs. Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 40 mg (1.1 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Die Mischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit verdünnter Salzsäurelösung behandelt. Die Mischung wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

Ausbeute: 470 mg einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Das Produkt bestand aus einem Gemisch des Ethyl- (90%) und Methylesters (10%). Die Ausbeute entspricht 87 % der Theorie.

Ethylester:

MS (EI, 70eV): 39 (12), 40 (3), 41 (25), 42 (16), 43 (31), 44 (5), 45 (100), 53 (5), 54 (4), 55 (44), 56 (7), 57 (12), 59 (3), 60 (11), 61 (7), 67 (13), 68 (6), 69 (21), 70 (13), 71 (6), 73 (28), 74 (3), 79 (3), 81 (8), 82 (5), 83 (11), 84 (8), 87 (3), 88 (26), 96 (3), 97 (4), 98 (4), 101 (34), 102 (3), 109 (6), 110 (5), 111 (4), 115 (6), 129 (11), 135 (3), 143 (3), 153 (3), 155 (6), 172 (5).

Methylester:

MS (EI, 70eV): 39 (18), 40 (4), 41 (49), 42 (18), 43 (41), 44 (6), 45 (100), 53 (6), 54 (4), 55 (41), 56 (5), 57 (11), 59 (27), 67 (13), 68 (6), 69 (16), 70 (3), 71 (4), 74 (45), 75 (3), 81 (6), 82 (4), 83 (7), 84 (4), 87 (43), 88 (3), 97 (3), 98 (3), 101 (5), 109 (5), 110 (3), 115 (10), 129 (3), 155 (3), 158 (4).

Darstellung von 9-Oxodecansäure

400 mg (2 mmol) des 9-Oxodecansäureethylesters wurden in einer Lösung von 0.3 g (6 mmol) Kaliumhydroxid in 15 ml 95 % Ethanol für drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 50 ml Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde einmal mit Diethylether extrahiert und die organische Phase verworfen. Dann wurde die wässrige Phase angesäuert und nochmals zweimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit saurer Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Laufmittel: PE/EE: 1:1.

Ausbeute: 240 mg (1.3 mmol) eines weißen Feststoffs. Das entspricht 65 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.25 (m, 6H, CH₂), 1.62 (m, 4H, CH₂), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH₂), 2.44 (t, J=6.1Hz, 2H, CH₂)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 23.73, 24.59, 28.85, 28.94, 29.00, 29.88, 33.91, 43.72, 179.49, 209.36.

MS (EI, 70eV): 39 (13), 40 (3), 41 (24), 42 (13), 43 (100), 44 (4), 45 (16), 53 (3), 55 (22), 58 (29), 59 (5), 60 (5), 69 (4), 71 (5), 73 (3), 83 (6), 111 (3).

Darstellung von racemischer 9-Hydroxydecansäure

450 mg (2.1 mmol) 9-Hydroxydecansäureethylester wurden in 10 ml 95 % Ethanol gelöst und für drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 50 ml Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde einmal mit Diethylether extrahiert und die organische Phase verworfen. Dann wurde die wässrige Phase angesäuert und nochmals zweimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit saurer Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Laufmittel: PE/EE: 1:1.

Ausbeute: 260 mg (1.4 mmol) eines gelben Öls. Das entspricht einer Ausbeute von 67 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.2Hz, CH₂), 1.30-1.44 (m, 10H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH₂), 3.82 (m, 1H, CH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 23.45, 24.65, 25.64, 28.95, 29.16, 29.36, 33.93, 39.24, 68.24, 179.22

MS (EI, 70eV): 39 (16), 40 (4), 41 (37), 42 (13), 43 (30), 44 (5), 45 (100), 53 (5), 54 (4), 55 (32), 56 (6), 57 (9), 59 (3), 60 (22), 67 (8), 68 (4), 69 (9), 71 (3), 73 (30), 82 (3), 83 (4), 84 (4), 87 (4), 98 (5), 101 (7), 109 (3).

Darstellung von (S)-9-Hydroxydec-6-insäure^{146,147}

5 g (40 mmol) 6-Heptinsäure wurde in einem Gemisch aus 60 ml abs. THF und 20 ml HMPT gelöst und auf -10 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 52 ml Butyllithiumlösung (1.6 M) langsam hinzugegeben. Bei 0 °C wurde zwei Stunden gerührt, dann auf -40 °C gekühlt und bei dieser Temperatur 1g (17 mmol) (S)-Propylenoxid mit einer Eisgekühlten Injektionsspritze zugegeben. Bei der gleichen Temperatur wird die Lösung noch 90 min gerührt und dann auf RT gebracht. Nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit wird dest. Wasser zugefügt und anschließend fünfmal mit Diethylether extrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit saurem Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie mit Lösungsmittelgradienten (Laufmittel: PE/EE: 5:1 -> 1:5).

Ausbeute: 70 mg (0.4 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. Das entspricht 2 % der theoretischen Ausbeute.

MS (EI, 70eV): 38 (4), 39 (53), 40 (12), 41 (100), 42 (19), 43 (37), 44 (4), 45 (29), 50 (4), 51 (11), 52 (7), 53 (31), 54 (8), 55 (37), 56 (4), 57 (27), 60 (11), 65 (14), 66 (12), 67 (33), 68 (5), 69 (8), 71 (3), 73 (3), 77 (18), 78 (5), 79 (37), 80 (6), 81 (29), 82 (4), 83 (4), 85 (11), 91 (17), 93 (6), 95 (7), 105 (8), 107 (4), 109 (20), 117 (4), 119 (4), 129 (4), 137 (6), 193 (8), 211 (4).

Darstellung von (R)-9-Hydroxydec-6-insäure

(R)-9-Hydroxydec-6-insäure wurde analog zum (S)-Enantiomer unter Verwendung von (R)-Propylenoxid dargestellt. Die gleichen Mengen an Reaktionspartnern wurden eingesetzt und unter identischen Bedingungen umgesetzt.

Ausbeute: 210 mg (1.2 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. Das entspricht 7 % der theoretischen Ausbeute.

MS (EI, 70eV): 38 (4), 39 (53), 40 (12), 41 (100), 42 (19), 43 (37), 44 (4), 45 (29), 50 (4), 51 (11), 52 (7), 53 (31), 54 (8), 55 (37), 56 (4), 57 (27), 60 (11), 65 (14), 66 (12), 67 (33), 68 (5), 69 (8), 71 (3), 73 (3), 77 (18), 78 (5), 79 (37), 80 (6), 81 (29), 82 (4), 83 (4), 85 (11), 91 (17), 93 (6), 95 (7), 105 (8), 107 (4), 109 (20), 117 (4), 119 (4), 129 (4), 137 (6), 193 (8), 211 (4).

Darstellung von (S)-9-Hydroxydecansäure

70 mg (4 mmol) (S)-9-Hydroxydec-6-insäure wurden in 5 ml Hexan/THF (1:1) gelöst und unter 50 bar Überdruck bei 50 °C drei Stunden in Gegenwart einer katalytischen Menge Pd/C mit Wasserstoffgas hydriert.

Ausbeute: 60 mg (0.34 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. Das entspricht 75 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: -2.8 (Chloroform, c=4.0)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.2Hz, CH₂), 1.30-1.44 (m, 10H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH₂), 3.82 (m, 1H, CH)

¹³H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 23.45, 24.65, 25.64, 28.95, 29.16, 29.36, 33.93, 39.24, 68.24, 179.22

MS (EI, 70eV): 39 (16), 40 (4), 41 (37), 42 (13), 43 (30), 44 (5), 45 (100), 53 (5), 54 (4), 55 (32), 56 (6), 57 (9), 59 (3), 60 (22), 67 (8), 68 (4), 69 (9), 71 (3), 73 (30), 82 (3), 83 (4), 84 (4), 87 (4), 98 (5), 101 (7), 109 (3).

Darstellung von (R)-9-Hydroxydecansäure

210 mg (1.2 mmol) (R)-9-Hydroxydec-6-insäure wurden in 5 ml Hexan/THF (1:1) gelöst und unter 50 bar Überdruck bei 50 °C drei Stunden in Gegenwart einer katalytischen Menge Pd/C mit Wasserstoffgas hydriert.

Ausbeute: 200 mg (1.14 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. Das entspricht 95 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: +2.8 (Chloroform, c=4.0)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.2Hz, CH₂), 1.30-1.44 (m, 10H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH₂), 3.82 (m, 1H, CH)

¹³H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 23.45, 24.65, 25.64, 28.95, 29.16, 29.36, 33.93, 39.24, 68.24, 179.22

MS (EI, 70eV): 39 (16), 40 (4), 41 (37), 42 (13), 43 (30), 44 (5), 45 (100), 53 (5), 54 (4), 55 (32), 56 (6), 57 (9), 59 (3), 60 (22), 67 (8), 68 (4), 69 (9), 71 (3), 73 (30), 82 (3), 83 (4), 84 (4), 87 (4), 98 (5), 101 (7), 109 (3).

Darstellung von (S)-2-Hydroxynon-8-en

0.34g (14.3 mmol) Magnesium wurden in 25 ml abs. THF vorgelegt. Unter Rückflußkühlung wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt und dabei 1.9 ml (14.3 mmol) 6-Brom-1-hexen zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine weitere

Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und dann 1 ml (14.3 mmol) (S)-Propylenoxid versetzt. Es wurden bei der gleichen Temperatur etwa 20 mg Cu(I)Cl-Cyclooctadienkomplex hinzugefügt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung schlagartig schwarz. Nach 30 min bei 0°C wurden 25 ml verdünnte Schwefelsäure zugegeben woraufhin sich die Lösung entfärbte. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 100 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE/EE 4:1).

Ausbeute: 1.4 g (9.8 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 69 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: +8.26 (Chloroform, c=2.4)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.91(m, 3H, CH₃), 1.28 (d, 3H, CH₃), 1.30-1.59 (m, 8H, CH₂), 2.14 (m, 2H, CH₂), 3.89 (m, 1H, CHOH), 5.00 (d, 1H, J=10.3 Hz, CH₂-olefinisch), 5.05 (d, 1H, J=12.7 Hz, CH₂-olefinisch), 5.88 (m, 1H, CH-olefinisch)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 23.88, 25.98, 29.25, 29.48, 34.08, 39.68, 68.51, 114.61, 139.43.

MS (EI, 70eV): 43 (17), 45 (100), 53 (7), 54 (29), 55 (43), 56 (18), 57 (11), 67 (40), 68 (17), 69 (12), 70 (13), 71 (9), 81 (13), 82 (17), 96 (11), 109 (4), 124 (0.2)

Darstellung von (R)-2-Hydroxynon-8-en

Die Synthese wurde Analog zu jener des (S)-Enantiomers unter Verwendung von (R)-Propylenoxid durchgeführt.

Eingesetzte Mengen:

0.41 g (17.2 mmol) Magnesium

1 ml (7.5 mmol) 6-Brom-1-hexen

0.5 ml (7.2 mmol) (R)-Propylenoxid

Ausbeute: 0.67 g (4.7 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 65 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: -7.80 (Chloroform, c=2.2)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.91(m, 3H, CH₃), 1.28 (d, 3H, CH₃), 1.30-1.59 (m, 8H, CH₂), 2.14 (m, 2H, CH₂), 3.89 (m, 1H, CHOH), 5.00 (d, 1H, J=10.3 Hz, CH₂-olefinisch), 5.05 (d, 1H, J=12.7 Hz, CH₂-olefinisch), 5.88 (m, 1H, CH-olefinisch)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 23.88, 25.98, 29.25, 29.48, 34.08, 39.68, 68.51, 114.61, 139.43.

MS (EI, 70eV): 41 (35), 42 (12), 43 (17), 45 (100), 53 (7), 54 (29), 55 (43), 56 (18), 57 (11), 58 (6), 59 (3), 67 (40), 68 (17), 69 (12), 70 (13), 71 (9), 81 (13), 82 (17), 83 (6), 85 (4), 95 (8), 96 (11), 109 (4), 124 (0.4)

Darstellung von (R)-2-Benzoxynon-8-en

0.6 g (14.9 mmol) Natriumhydrid wurde dreimal mit Petrolether gewaschen, in 6 ml abs. THF suspendiert und mit einer Lösung von 1.4 g (9.8 mmol) (R)-2-Hydroxynon-8-en in 6 ml abs. THF versetzt. Diese Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 1.37 g (8 mmol) Benzylbromid versetzt. Nach

18 Stunden Reaktionsdauer wurden zur unvollständig umgesetzten Lösung zwei weitere Spatelspitzen Natriumhydrid gegeben und unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung behandelt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: PE/EE 30:1).

Ausbeute: 1.49 g (6.4 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 65 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: -9.64 (Chloroform, c=2.1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.18 (d, 3H, J=6.1, CH₃), 1.23-1.44 (m, 8H, CH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂), 3.57 (m, 1H, CHOH), 4.51 (s, 2H, CH₂-Phenyl), 4.93 (d, 1H, J=10.3 Hz, CH₂-olefinisch), 4.99 (d, 1H, J=12.7 Hz, CH₂-olefinisch), 5.81 (m, 1H, CH-olefinisch), 7.25-7.35 (m, 5H, CH-aromatisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 19.65, 25.40, 28.91, 29.20, 33.76, 36.62, 70.29, 74.88, 114.18, 127.36, 127.51, 127.63, 127.69, 128.30, 128.37, 139.15.

MS (EI, 70eV):

Darstellung von (S)-2-Benzoxynon-8-en

Die Synthese wurde Analog zu jener des (R)-Enantiomers durchgeführt.

Eingesetzte Mengen:

0.93 g (23 mmol) Natriumhydrid

0.67 g (4.7 mmol) (S)-2-Hydroxynon-8-en

1.1 ml (6.4 mmol) Benzylbromid

Ausbeute: 0.44 g (3.0 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 65 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: +9.21 (Chloroform, c=2.0)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.18 (d, 3H, J=6.1, CH₃), 1.23-1.44 (m, 8H, CH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂), 3.57 (m, 1H, CHOH), 4.51 (s, 2H, CH₂-Phenyl), 4.93 (d, 1H, J=10.3 Hz, CH₂-olefinisch), 4.99 (d, 1H, J=12.7 Hz, CH₂-olefinisch), 5.81 (m, 1H, CH-olefinisch), 7.25-7.35 (m, 5H, CH-aromatisch).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 19.65, 25.40, 28.91, 29.20, 33.76, 36.62, 70.29, 74.88, 114.18, 127.36, 127.51, 127.63, 127.69, 128.30, 128.37, 139.15.

Darstellung von (R)-Octansäure-7-benzoat

1.49 g (6.4 mmol) (R)-2-Benzoxynon-8-en wurde in 70 ml Aceton gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten eine Ozonstrom durch die Lösung geleitet. Bei der gleichen Temperatur wurden langsam etwa 2 ml 8N-Jones-Reagenz (CrO₃/H₂SO₄) dazugetropft bis die Orangefärbung bestehen blieb. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und abdekantiert und das resultierende Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE/EE 5:1).

Ausbeute: 0.41 g (1.6 mmol) eines schwach gelben Feststoffs. Das entspricht 25 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: -5.31 (Chloroform, c=0.9)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.1, CH₃), 1.37 (m, 8H, CH₂), 1.65 (m, 2H, CH₂), 2.37 (m, 2H, CH₂COOH), 3.73 (m, 1H, CH), 7.48 (m, 2H, CH-aromatisch), 7.62 (m, 1H, CH-aromatisch), 8.10 (m, 2H, CH-aromatisch).

Darstellung von (S)-Octansäure-7-benzoat

Die Synthese wurde Analog zu jener des (R)-Enantiomers durchgeführt.

Eingesetzte Mengen:

0.44 g (3.0 mmol) (S)-2-Benzoxynon-8-en

Ausbeute: 0.16 g (1.0 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 33 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: +5.70 (Chloroform, c=1.5)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.1, CH₃), 1.37 (m, 8H, CH₂), 1.65 (m, 2H, CH₂), 2.37 (m, 2H, CH₂COOH), 3.73 (m, 1H, CH), 7.48 (m, 2H, CH-aromatisch), 7.62 (m, 1H, CH-aromatisch), 8.10 (m, 2H, CH-aromatisch).

Darstellung von (R)-7-Hydroxyoctansäure

0.41 g (1.6 mmol) (R)-Octansäure-7-benzoat wurden in 10 ml Methanol/Wasser (95:5) gelöst. Es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Diethylether extrahiert. Dann wurde der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf 1 eingestellt und viermal mit Diethylether (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (zunächst PE/EE 10:1, dann mit reinem EE eluiert).

Ausbeute: 60 mg (0.4 mmol) eines schwach gelben Feststoffs. Das entspricht 23 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: -6.75 (Chloroform, c=1.1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, CH₃), 1.31-1.52 (m, 6H, CH₂), 1.71 (m, 2H, CH₂), 2.39 (m, 2H, CH₂), 3.81 (m, 1H, HC-OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 17.46, 20.10, 23.71, 24.42, 28.08, 37.41, 59.47, 170.25.

MS (EI, 70eV): 40 (5), 41 (13), 42 (8), 43 (27), 44 (12), 45 (100), 55 (13), 56 (3), 57 (6), 58 (8), 59 (8), 60 (5), 69 (4), 70 (3), 71 (3), 73 (34), 81 (8), 83 (3), 87 (20), 88 (7), 89 (15)

Darstellung von (S)-7-Hydroxyoctansäure

Die Synthese wurde Analog zu jener des (R)-Enantiomers durchgeführt.

Eingesetzte Mengen:

0.16 g (1.0 mmol) (S)-Octansäure-7-benzoat

Ausbeute: 18 mg (0.1 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 10 % der theoretischen Ausbeute. Drehwert: +6.84 (Chloroform, c=1.9)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, CH₃), 1.31-1.52 (m, 6H, CH₂), 1.71 (m, 2H, CH₂), 2.39 (m, 2H, CH₂), 3.81 (m, 1H, HC-OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 17.46, 20.10, 23.71, 24.42, 28.08, 37.41, 59.47, 170.25.

MS (EI, 70eV): 40 (5), 41 (13), 42 (8), 43 (27), 44 (12), 45 (100), 55 (13), 56 (3), 57 (6), 58 (8), 59 (8), 60 (5), 69 (4), 70 (3), 71 (3), 73 (34), 81 (8), 83 (3), 87 (20), 88 (7), 89 (15)

Darstellung von (E)-2-Hexansäureethylester

2.22 g (20 mmol) (E)-2-Hexansäure wurden mit 3.81 g (30 mmol) Oxalylchlorid versetzt und anschließend mit einem Überschuß von Ethanol behandelt. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurden Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EE 10:1).

Ausbeute: 2.55 g (18 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 10 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.94 (t, 3H, J=7.4, CH₃), 1.29 (t, 3H, J=7.1, CH₃), 1.49 (qt, 2H, J=7.4 Hz, CH₂), 2.37 (tdd, 2H, J=6.1, J=1.5, CH₂), 4.18 (q, 2H, J=7.1, CH₂), 5.82 (td, 1H, J=14.5, J=1.5, CH₂), 6.96 (td, 1H, J=14.5, J=6.9, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 13.67, 14.30, 21.30, 34.22, 65.87, 148.30, 149.20, 166.80.

MS (EI, 70eV): 41 (51), 42 (19), 43 (12), 45 (7), 51 (3), 53 (10), 55 (100), 56 (6), 57 (6), 59 (4), 60 (4), 67 (7), 68 (28), 69 (18), 70 (4), 71 (6), 73 (34), 81 (8), 85 (4), 86 (3), 88 (4), 96 (4), 97 (73), 98 (5), 99 (60), 100 (5), 101 (7), 113 (4), 114 (9), 142 (2).

Darstellung von 5-Propyl-1,3-cyclohexandion

2.55 g (18 mmol) (E)-2-Hexansäureethylester wurden mit 2.5 ml (19 mmol) Acetessigsäureethylester zusammengegeben und mit frisch hergestelltem Natriumethanolat (1.36 g, 20 mmol in 40 ml Ethanol) versetzt. Diese Lösung wurde vier Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde unter reduziertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 10 %iger Natronlauge (20 ml) aufgenommen und über einen Zeitraum von 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 2 gebracht und wiederum zum Sieden erhitzt bis die Kohlendioxidentwicklung aufhörte. Die abgekühlte Lösung wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE/EE 3:1).

Ausbeute: 0.49 g (3.2 mmol) eines schwach gelben Öls. Das entspricht 18 % der theoretischen Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 0.91(m, 3H, CH₃), 1.37 (m, 4H, CH₂), 2.14 (m, 2H, CH₂), 2.37 (m, 0.7H, CH₂), 2.48 (m, 1.3H, CH₂), 2.73 (m, 0.6H, CH₂), 3.39 (s, 0.5H, CH₂), 5.55 (s, 0.6H, CH-olefinisch, Enol)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ[ppm]= 13.88, 14.03, 19.68, 19.77, 30.42, 33.49, 37.41, 37.63, 38.65, 46.36, 58.00, 104.00, 193.01, 203.84.

MS (EI, 70eV): 41 (98), 42 (100), 43 (39), 50 (3), 51 (5), 53 (13), 54 (4), 55 (96), 56 (26), 57 (3), 58 (3), 65 (3), 67 (6), 68 (10), 69 (30), 70 (9), 83 (67), 84 (45), 85 (3), 96 (22), 97 (55), 98 (4), 111 (10), 112 (2), 126 (2), 154 (2).

Darstellung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion

0.49 g (3.2 mmol) 5-Propyl-1,3-cyclohexandion wurden in 5 ml Ethanol gelöst und mit 1 ml Ethylbromid und 0.3 g NaOH versetzt. Das Gemisch wurde auf 60 °C erwärmt und acht Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 angesäuert und die wässrige Lösung dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE/EE 3:1).

MS (EI, 70eV): 41 (81), 42 (31), 43 (27), 51 (4), 53 (9), 55 (83), 56 (8), 57 (3), 65 (4), 67 (7), 68 (6), 69 (50), 70 (13), 71 (4), 73 (4), 77 (4), 79 (4), 81 (4), 82 (2), 83 (7), 84 (42), 85 (4), 96 (7), 97 (100), 98 (8), 111 (15), 112 (12), 125 (12), 139 (8), 154 (5), 167 (2), 182 (7), 183 (1).

10 Literaturverzeichnis

- ¹ Butenand, A.; Beckmann, R.; Stamm, D.; Hecker, E.; *Z. Naturforsch.*, **1960** , 15b, 283.
- ² Butler, C. G.; Simpson, J.; *Proc. Royal Entomol. Soc.*, **1967**, A 42, 149.
- ³ Loper, G. M.; Wolf, W. W.; Taylor, O. R.; *J. Chem. Ecol.*, **1993**, 19, 1929.
- ⁴ Winston, M. L.; Slessor, K. N.; Smirle, M. J.; Kandil, A. A.; *J. Chem Ecol.*, **1982**, 8, 1283.
- ⁵ Callow, R. K.; Johnston, N.C.; *Bee World*, **1960**, 41, 152.
- ⁶ Kangas, E.; *Ann. Ent. Fenn.*, **1952**, 18, 154.
- ⁷ Francke, W.; Schröder, W.; *Current Organic Chemistry*, **1999**, 3, 407.
- ⁸ Francke, W.; Kitching, W.; *Current Organic Chemistry*, **2001**, 5, 233.
- ⁹ Silverstein, R. M.; Brownlee, R. G.; Bellas, T. E.; Wood, D. L.; Browne, L. E.; *Science*, **1968**, 159, 889.
- ¹⁰ Schmidt, H.; *Die Termiten*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, **1955**.
- ¹¹ Edwards, R., Mill, A. E.; *Termites in Buildings*, Rentokill Limited, East Gristead, **1986**.
- ¹² Reinhard, J.; Lacey, M. J.; Ibarra, F.; Schröder, F.; Kaib, M.; Lenz, M.; *J. Chem. Ecol.* **2002**, 28, 1, 1.
- ¹³ Fischer, R. M.; *Ins. Soc.*; **1988**, 35, 341.
- ¹⁴ Dodson, C. H.; Dressler, R. H.; Hills, H. G.; Adams, R. M.; Williams, N. H.; *Science*, **1969**, 164, 1234.
- ¹⁵ Nilsson, L. A.; *Nature*, **1983**, 305, 799.
- ¹⁶ Kullenberg, B., *Zool. Bidr. Uppsala*, **1961**, 34, 1.
- ¹⁷ Vogel, S.; *The role of scent glands in pollination*. Smithsonian Institutions Libraries, Washington D.C., **1990**.
- ¹⁸ Paulus, H. F.; *Verh. Dtsch. Zool. Ges.*, **1988**, 81, 25.
- ¹⁹ Dressler, R. L.; *Die Orchideen*, **1996**, Bechtermünz Verlag, Augsburg.
- ²⁰ Delforge, P.; *Orchids of Britain and Europe*, Harper Collins Publisher, London, **1995**.
- ²¹ Pouyanne, A.; *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Noire*, **1917**, 8, 6.

-
- ²² Nilsson, L. A.; *Tree*, **1992**, 7, 255.
- ²³ Hafernik, J.; Saul-Gershenz, L.; *Nature*, **2000**, 405, 35.
- ²⁴ Linnaeus, C.; *Öländska och Gothländska Resa*, Stockholm, **1745**.
- ²⁵ Baumann, H.; *Die Orchideen Europas*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, **1988**.
- ²⁶ Ettenauer, D. E.; Diplomarbeit, Universität Wien, **2001**.
- ²⁷ Burns-Balogh, P.; Borg-Karlson, A. K.; Kullenberg, B.; *The Canadian Orchid Journal*, **1985**, 3, 1, 29.
- ²⁸ Borg-Karlson, A.-K.; Bergström, G.; Groth, I.; *Chem. Scr.*, **1985**, 25, 283.
- ²⁹ Borg-Karlson, A.-K.; Tengö, J.; *J. Chem. Ecol.*; **1986**, 12, 9, 1927.
- ³⁰ Borg-Karlson, A.-K.; *Chem. Scr.*, **1987**, 27, 313.
- ³¹ Borg-Karlson, A.-K.; *Phytochemistry*, **1990**, Vol. 29, No. 5, 1359-1387.
- ³² Persönliche Mitteilung M. Ayasse.
- ³³ Godfery, M.; *J. Bot.*, **1925**, 63, 33.
- ³⁴ Borg-Karlson, A.-K.; Bergström, G.; Kullenberg, B.; *Chem. Scr.*, **1987**, 27, 303.
- ³⁵ Erdmann, D. H.; Dissertation, Universität Hamburg, **1996**
- ³⁶ Priesner, E.; *ZOON Suppl.*, **1973**, 1, 43.
- ³⁷ Ågren, L.; Borg-Karlson, A.-K.; *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. V:C*, **1984**, 3, 111.
- ³⁸ Dale, J. A.; Dull, D. L.; Mosher, H. S.; *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 9, 2543.
- ³⁹ Dale, J. A.; Mosher, H. S.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2, 512.
- ⁴⁰ Slessor, K. N.; King, G. G. S.; Miller, D. R.; Winston, M. L.; Cutforth, T. L.; *J. Chem. Ecol.*, **1985**, Vol. 11, No. 12, 1659.
- ⁴¹ Mori, K.; *Chem. Commun.*; **1997**, 1153.
- ⁴² Mori, K.; *Eur. J. Org. Chem.*; **1998**, 1479.
- ⁴³ Plettner, E.; Slessor, K. N.; Winston, M. L.; Oliver, J. E.; *Science*, **1996**, 271, 1851.
- ⁴⁴ Slessor, K. N.; Kaminski, L.-A.; King, G. G. S.; Borden, J. H.; Winston, M. L.; *Nature*, **1988**, 332, 354.
- ⁴⁵ Plettner, E.; Otis, G. W.; Wimalaratne, P. D. C.; Winston, M. L.; Slessor, K. N.; Pankiw, T.; PUNCHIHEWA, P. W. K.; *J. Chem. Ecol.*; **1997**, 23, 2, 363.
- ⁴⁶ Plettner, E.; Sutherland, G. R. J.; Slessor, K. N.; Winston, M. L.; *J. Chem. Ecol.*; **1995**, 21, 7, 1017.

-
- ⁴⁷ Plettner, E.; Slessor, K. N.; Winston, M. L.; *Insect Biochem. Molec. Biol.*; **1998**, 28, 1, 31.
- ⁴⁸ Schiestl, F. P.; Ayasse, M.; Paulus, H. F.; Löfstedt, C.; Hansson, B. S.; Ibarra, F.; Francke, W.; *Nature*, **1999**, 399, 421-422.
- ⁴⁹ Schiestl, F. P.; Ayasse, M.; Paulus, H. F.; Löfstedt, C.; Hansson, B. S.; Ibarra, F.; Francke, W.; *J. Comp. Physiol. A*, **2000**, 186, 567-574.
- ⁵⁰ Schiestl, F. P.; Ayasse, M.; *Oecologia*, **2000**,
- ⁵¹ Schiestl, F. P.; Ayasse, M.; Paulus, H. F.; Löfstedt, C.; Hansson, B. S.; Ibarra, F.; Francke, W.; *Evolution*, **2000**
- ⁵² Buttler, K. P.; *Orchideen*, Mosaik Verlag, München, 1996
- ⁵³ Grant, V.; *Proc. Natl. Acad. Sci.*; **1994**, 91, 3.
- ⁵⁴ Ehrendorfer, F.; *Die Orchidee*, **1980**, 55.
- ⁵⁵ Kullenberg, B.; *Zoon Suppl.*1, **1973**, 9.
- ⁵⁶ Dafni, A.; Bernhardt, P.; *Evolutionary Biology*, Vol. 24, Hecht, M. K.; Wallace, B.; Macintyre, R. J.; (Eds.), Plenum Publishing Corporation, **1990**.
- ⁵⁷ Bower, C. C.; *Aust. J. Bot.*; **1996**, 44, 15.
- ⁵⁸ Stoutamire, W. P.; *American Orchid Society Bulletin*, **1974**, 43, 13.
- ⁵⁹ Handel, S. N.; Peakall, R.; *Oecologia*, **1993**, 95, 241.
- ⁶⁰ Peakall, R.; Handel, S. N.; *Evolution*, **1993**, 47, 1681.
- ⁶¹ Günzler, H.; Böck, H.; *IR-Spektroskopie*, 2. Aufl.; Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- ⁶² Attygale, A. B.; *Pure & Appl. Chem.*; **1994**, 66, 10/11, 2323.
- ⁶³ Schamp, N.; Vanderwalle, M.; Francque, M.; *Bull. Soc. Chim. Belges*, **1967**, 76, 528.
- ⁶⁴ Hassall, C. H.; *Progress in Organic Chemistry*, Cook, J. W. (Ed.); Vol. 4, London, **1958**.
- ⁶⁵ Rubinov, D. B.; Rubinova, I. L.; Akhrem, A. A.; *Chem. Rev.*; **1999**, 99, 1047.
- ⁶⁶ Vanderwalle, M.; Schamp, N.; De Wilde, H.; *Bull. Soc. Chim. Belges*, **1967**, 76, 111.
- ⁶⁷ Vanderwalle, M.; Schamp, N.; De Wilde, H.; *Bull. Soc. Chim. Belges*, **1967**, 76, 123.
- ⁶⁸ Maquestiau, A.; Lejeune, P.; *Bull. Soc. Chim. Belges*, **1967**, 76, 133.
- ⁶⁹ Tóth, M.; Szöcs, G.; Majoros, B.; Bellas, T. E.; Novák, L.; *J. Chem. Ecol.*, **1983**, 9,

1317.

- ⁷⁰ Dunkelblum, E.; Gothilf, S.; *Z. Naturforsch.*, **1983**, 38c, 1011.
- ⁷¹ Dunkelblum, E.; Mazor, M.; *J. Chem. Ecol.*, **1992**, 18, 2373.
- ⁷² Kaiser, R.; *Vom Duft der Orchideen*, F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, **1993**.
- ⁷³ Joulain, D; König, W. A.; *The atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons*, E.B.-Verlag, Hamburg, **1998**.
- ⁷⁴ Plepys, D.; Ibarra, F.; Francke, W.; Löfstedt, C.; *Oikos*, **2001**,99, 75.
- ⁷⁵ Plepys, D.; Ibarra, F.; Löfstedt, C.; *Oikos*, **2001**, 99, 69.
- ⁷⁶ Wakayama, S.; Namba, S.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1974**, 47, 1293.
- ⁷⁷ Wakayama, S.; Namba, S.; Hosoi, K.; Ohno, M.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1971**, 44, 875.
- ⁷⁸ Westrich, P., *Die Wildbienen Baden-Württembergs*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, **1989**
- ⁷⁹ Krohn, S.; Dissertation, Universität Hamburg,
- ⁸⁰ Fleck, O.; Dissertation, Universität Hamburg,
- ⁸¹ Tengö, J., Bergström, G., *J. Chem. Ecol.* **1976**, 2, 57.
- ⁸² Tengö, J., Bergström, G., *Science*, **1977**, 196, 1117.
- ⁸³ Lahav, S., Soroker, V., Hefetz, A., Vander Meer, R. K., *Naturwiss.* **1999**, 86, 246.
- ⁸⁴ Adams, E. S., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1991** 88, 2031.
- ⁸⁵ Cane, J. H., *Anim. Behav.*, **1983**, 31, 138.
- ⁸⁶ Hölldobler, B.; Wilson, E. O.; *Ameisen*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1995**.
- ⁸⁷ Bonavita-Cougourdan, A.; Bagneres, A.-G.; Provost, E.; Dusticier, G.; Clement, J.-L., *Comp.Biochem. Physiol.*; **1997**, 116B, 287.
- ⁸⁸ Habersetzer, C.; Bonavita-Cougourdan, A.; *Physiological Entomology*, **1993**, 18, 150.
- ⁸⁹ D'Etorre, P.; Errard, C.; *Ins. Soc. Life*, **1999**, 2, 71-77.
- ⁹⁰ Mori, A.; Grasso, D. A.; Visicchio, R.; Le Moli, F.; *Insectes Soc.*, **2000**, 47, 7-10.
- ⁹¹ Lenoir, A.; D'Etorre, P.; Errard, C.; Hefetz, A.; *Annu. Rev. Entomol.*; **2001**, 46, 573.
- ⁹² D'Etorre, P.; Errard, C.; Ibarra, F.; Francke, W.; Hefetz, A.; *Chemoecology*, **2000**,10, 135.
- ⁹³ Bonavita-Cougourdan, A.; Riviere, G.; Provost, E.; Bagneres, A.-G.; Roux, M.;

-
- Dusticier, G.; Clement, J.-L.; *Comp. Biochem. Physiol.*, **1996**, 113B, 313.
- ⁹⁴ Van Honk, C. G. J.; Velthuis, H. H. W.; Röseler, P. F.; Malotaux, M. E.; *Ent. Exp. Appl.*, **1980**, 28, 191.
- ⁹⁵ Oldham, N. J.; Billen, J.; Morgan, E. D.; *Physiol. Entomol.*, **1992**, 19, 115.
- ⁹⁶ Tengö, J.; Hefetz, A.; Bertsch, A.; Schmitt, U.; Lübke, G.; Francke, W.; *Comp. Biochem. Physiol.*, **1991**, 99b, 641.
- ⁹⁷ Schmitt, U.; Lübke, G.; Francke, W.; *Chemoecol.*, **1991**, 2, 35.
- ⁹⁸ Ayasse, M.; Mündliche Mitteilung.
- ⁹⁹ Taghizadeh, O.; Dissertation, **1996**, Universität Hamburg.
- ¹⁰⁰ Valterova I.; Svatos, A.; Hovorka, O.; *Coll. Czech. Chem. Commun.*; **1996**, Vol. 61, No 10, 1501.
- ¹⁰¹ Valterova, I.; Urbanova, K.; *Chem. Listy*, **1997**, 91, 846.
- ¹⁰² Fisher, R. M., *Ins. Soc.*, **1988**, Vol. 35, 4, 341.
- ¹⁰³ Röseler, P. F.; van Honk, C. G. J.; In: *Social Insects*, Engels, W. (Ed.), **1990**.
- ¹⁰⁴ Hefetz, A.; Tengö, J.; Lübke, G.; Francke, W.; In: *Arthropode sensory systems*, Wiese, K.; Kapitsky, S.; Renninger, G. (Eds.), **1990**.
- ¹⁰⁵ Genin, E.; Jullien, R.; Prez F.; Fonta, C.; Masson, C.; **1984**, *C. R. Acad. Sc. Paris*, Série III, 8, 299.
- ¹⁰⁶ Jarvis, J. U. M.; O'Riain, M. J.; Bennett, N. C.; Sherman, P. W.; **1994**, *Trends Ecol. Evol.* 9, 47.
- ¹⁰⁷ Michener, C. D.; *The Social Behaviour of the Bees*, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, **1974**.
- ¹⁰⁸ Dewenter, I. S.; Tschardtke, T.; *Oecologia*, **2000**, 122:288–296.
- ¹⁰⁹ Stanghellini, M. S.; Ambrose, J. T.; Schultheis, J. R.; *Hort. Science*, **1998**, 33, 1, 28.
- ¹¹⁰ Whidden, T. L.; *Canadian Entomologist*, **1996**, 128, 5, 957-958.
- ¹¹¹ Stout, J. C.; Goulson, D.; Allen, J. A.; *Behav Ecol Sociobiol*, **1998**, 43: 317-326.
- ¹¹² Persönliche Mitteilung A.. Hefetz.
- ¹¹³ Chittka, L.; *Journal of Experimental Biology*, **1998**, 201, 515-524.
- ¹¹⁴ Kukuk, P. F.; Sage, G. K.; *Ins. Soc.*; **1994**, 41, 443.
- ¹¹⁵ Richards, M. H.; *Ins. Soc.*; **1994**, 41, 315.
- ¹¹⁶ Hefetz, A.; Bergström, G.; Tengö, J.; *J. Chem. Ecol.*; **1986**, 12, 1, 197.

-
- ¹¹⁷ Smith, B. H.; Carlson, R. G.; Frazier, J.; *J. Chem. Ecol.*; **1985**, 11, 10, 1447.
- ¹¹⁸ Ayasse, M.; Engels, W.; Hefetz, A.; Tengö, J.; Lübke, G.; Francke, W.; *Ins. Soc.*; **1993**, 40, 41.
- ¹¹⁹ Plateaux-Quenu, C.; *Ins. Soc.*; **1992**, 39, 351.
- ¹²⁰ Barbier, M.; Lederer, E.; Riechstein, T.; Schindler, O.; *Helv. Chim. Acta*, **1960**, 43, 1682.
- ¹²¹ Boch, R.; Shearer, D. A.; Stone, B. C.; *Nature*, **1962**, 195, 1018.
- ¹²² Shearer, D. A.; Boch, R.; *Nature*, **1965**, 206, 530.
- ¹²³ Callow, R. K.; Johnston, N. C.; Simpson, J.; *Experientia*, **1959**, 15, 421.
- ¹²⁴ Monnin, T.; Ratnieks, F. L. W.; *Behav. Ecol. Sociobiol.*, **2001**, 50, 97.
- ¹²⁵ Kikuta, N.; Tsuji, K.; *Behav. Ecol. Sociobiol.*, **1999**, 46, 180.
- ¹²⁶ Foster, K. R.; Ratnieks, F. L. W.; *Nature*, **2000**, 407, 692.
- ¹²⁷ Halling, L. A.; Oldroyd, B. P.; Wattanachaiyingcharoen, W.; Barron, A. B.; Nanork, P.; Wongsiri, S.; *Behav. Ecol. Sociobiol.*, **2001**, 49, 509.
- ¹²⁸ Oldroyd, B. P.; Ratnieks, F. L. W.; *Behav. Ecol. Sociobiol.*, **2000**, 47, 268.
- ¹²⁹ Kazav-Gozansky, T.; Soroker, V.; Francke, W.; Hefetz, A.; 16th Ann. Meeting ISCE, **1999**.
- ¹³⁰ Bellmann, H.; *Die Hautflügler Mitteleuropas*, **1995**, Franckh-Kosmos Verlag, Stuttgart.
- ¹³¹ Königsmann, E.; Koch, F.; in: *Urania Tierreich - Insekten*, **1989**, Urania Verlag, Leipzig.
- ¹³² Ayasse, M.; mündliche Mitteilung.
- ¹³³ Ayasse, M.; Dutzler, G.; Schiestl, F.; Ibarra, F.; Francke, W.; Manuskript in Vorbereitung.
- ¹³⁴ Ayasse, M.; Paxton, R.; Tengö, J.; *Annu. Rev. Entomol.*; **2001**, 46, 31.
- ¹³⁵ Duchateau, M. J.; Velthuis, H. H. W.; *Behavior*, **1988**, 107, 168.
- ¹³⁶ Van Doorn, A.; Heringa, J.; *Insectes Sociaux*, **1986**, 33, 3.
- ¹³⁷ Beekman, M.; van Stratum, P.; *Proc. R. Soc. Lond. B*, **1998**, 265, 1535.
- ¹³⁸ Calam, D. H.; *Nature*, **1969**, 221, 856.
- ¹³⁹ Bergström, G.; Svensson, B. G.; *Chem. Scr.*, **1973**, 4, 231.
- ¹⁴⁰ Röseler, P. F.; Röseler, I.; van Honk, C. G. J.; *Experientia*, **1978**, 37, 348.
- ¹⁴¹ Fonta, C.; Masson, C.; *J. Chem. Ecol.*; **1984**, 10, 31.

-
- ¹⁴² Baer, B.; Morgan, D. E.; Schmid-Hempel, P.; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2001**, 98, 7, 3926.
- ¹⁴³ Stoermer, D.; Stéphane, C.; Heathcock, C.H.; *J. Org. Chem.*; **1996**, 61, 9115.
- ¹⁴⁴ Lee, J.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1966**, 88(14), 3440.
- ¹⁴⁵ Posner, G.H.; Whitten, C.E.; McFarland, P.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1972, 94(14) , 5106.
- ¹⁴⁶ Fried, J.; Chiu-Hong, L.; Ford, S.H.; *Tetrahedron Lett.*; **1969**, 18, 1379.
- ¹⁴⁷ Takano, S.; Shimazaki, Y.; Takahashi, M.; Ogasawara, K.; *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*; **1988**, 1004.

11 Abkürzungsverzeichnis

9-ODA	(E)-9-Oxo-2-decensäure
Abb.	Abbildung
abs.	absolut (wasserfrei)
b	breit
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid
BuLi	Butyllithium
CLSA	<i>Closed Loop Stripping Analysis</i>
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung in NMR-Experimenten
DC	Dünnschichtchromatographie
dest.	destilliert
Dimedon	1,3-Cyclohexandion
DMDS	Dimethyldisulfid
DMF	N,N-Dimethylformamid
EAD	Elektroantennographische Detektion
ee	Enantiomerenüberschuß (<i>enantiomeric excess</i>)
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation (<i>Electron Impact Ionization</i>)
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisations Detektion
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
M	molar
M ⁺	Molekularion
MHz	Megahertz
min.	Minuten
m/z	Masse/Ladung
NaOEt	Natriumethanolat
NMR	magnetische Kernspin Resonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PDC	Pyridiniumdichromat
PE	Petrolether
Py	Pyridin
q	Quartett
rac	Racemisch
RDA	Retro Diels Alder
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

12 Sicherheitshinweise

Die folgende Liste beinhaltet sämtliche Verbindungen und Lösungsmittel, mit denen während dieser Arbeit umgegangen wurde. Die Gefahrstoffe sind, soweit vorhanden, mit den jeweiligen Gefahrensymbolen, R- und S-Sätzen versehen worden.

Die Stoffe, für die keine bekannte Einstufung existiert, sind als gefährlich anzusehen. Es ist unbedingt zu vermeiden, daß man sich mit diesen Stoffen in irgendeiner Weise kontaminiert oder daß diese Stoffe in die Umwelt eingebracht werden.

Diese Verbindungen sind in der Liste mit leeren Feldern für die Gefahrensymbole, R- und S-Sätze gekennzeichnet.

Substanzname	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetessigsäureethylester	-	-	-
Aceton	F	11-36-66-67	(2-)9-16-26
Aceton-d ₆	F	11	9-16-23.3-33
Acetonitril	F, T	11-23/24/25	16-27-45
Acetoxypionsäurechlorid	C	34	26-36/37/39-45
Acetylchlorid	F, C	11-14-34	9-16-26-45
Ammoniumcarbonat	Xn	22	-
Benzylbromid	Xi	36/37/38	39
1-Bromdecan	-	-	-
1-Bromdodecan	-	-	-
1-Bromhexadecan	-	-	-
6-Brom-1-hexen	Xi	10-36/37/38	-
1-Bromnonan	-	-	-
1-Bromoctan	-	-	-
BSTFA/TMSCl	Xn	10-34	1626-27-36/37/39
tert.-Butanol	F, Xn	11-20	9-16
Buttersäurechlorid	C, F	11-34	16-23-26-36-45
n-Butylbromid	F, Xi	11-36/37/38	16-26-33
n-Butyllithium-Lösung	F, C	14/15-17-34-48/20	6.1-26-36/37/39-45
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chloroform-d ₁	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chromtrioxid	O, T, C, N	49-8-25.1-35-43- 50/53	53.1-45-60-61
Cyclohepten	Xi	10	16-3/7-29-33
1-Decanol	Xi	36/38	26
Decansäure	Xi	36/38	
Decansäurechlorid	C	34	26-36/37/39-45
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F ⁺	12-19-22-66-67	(2-)9-16-29-33
Dimethyldisulfid	F, Xn	11-20-36/37/38	16-33
Dimethylformamid	T	61-E20/21-36	53-45
N,N-Dimethylhydrazin	F, T, N	45-11-E23/25-34- 51/53	53-45-61
Dimethylsulfoxid	Xi	36/38	26
Dodecanal	-	-	-
1-Dodecanol	Xi	38	-
Dodecansäure	-	-	-
Dodecansäurechlorid	C	34	26-36/37/39-45
1-Eicosanol	-	-	-
Eisessig	C	10-35	23.2-26-45
Essigsäureanhydrid	C	10-34	26-45

d ₅ -Ethanol	F	11	7-16
Ethanol	F	11	7-16
Ethylacetat	F	11-36-66-67	(2-)16-26-33
Ethylacetoacetone	F	36/37/38	26-36/37/38
<i>all-trans</i> -Farnesol	-	-	-
2-Hexadecanol	-	-	-
Hexadecansäure	-	-	-
Hexadecansäurechlorid	C	14-22-34-37	26-36/37/39-45
Hexamethylphosphorsäuretriamid	T	45-46-36/37/38	23-45-26-36/37/39
n-Hexan	F, Xn	11-36/37-67	(2-)9-16-29-33-36/37-61-62
Hexansäure	C	34	26-36/37/39-45
Hexadecansäurechlorid	C	14-34-37	26-36/37/39-45
2-Hexanol	-	10	-
(E)-2-Hexensäure	C	34	26-36/37/39-45
n-Hexyltriphenylphosphoniumbromid	Xi	36/37/38	26-36
Iod	Xn	20/21	23-25
Kaliumcarbonat	Xn	22-36/37/38	22-26
Kaliumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Kaliumiodid	-	-	-
Kieselgel	-	-	22
Lithiumaluminiumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Magnesium	F	11-15	7/8-43.6
Magnesiumsulfat	-	-	-
Methanol	F, T	11-23/25	7-16-24-45
2-Methyl-1-butanol	Xn	10-20	24/25
Methylithium-Lösung	F, C	15, 17, 34	16-26-30-36-/37/39-43.11-45
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Natriumborhydrid	F, C	15-34	26-36/37/39-43.12-45
Natriumchlorid	-	-	-
Natriumhydrid	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriumthiosulfat	-	-	-
Natriumsulfat	-	-	-
1-Nonadecanol	-	-	-
2-Nonanol	-	-	-
n-Nonyltriphenylphosphoniumbromid	Xi	36/37/38	26-36
Octadecansäure	-	-	-
1-Octadecanol	-	-	-
(Z)-1-Octadec-9-enol	-	-	-
1-Octanol	Xi	36/38	23.2
n-Octyltriphenylphosphoniumbromid	Xi	36/37/38	26-36
Ölsäure	-	-	-
Ölsäuremethylester	-	-	-
Oxalychlorid	T, C	14-23/24/25-34	26-36/37/39-45
Palladium auf Aktivkohle	F, Xi	7, 36/37/38	17-26-36
1-Pentadecanol	-	-	-
n-Pentan	F	11	(2-)9-16-29-33-61-62
Petrolether	F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-62

Phosphortribromid	C	14-34-37	26-45
Propylenoxid	F+, T	45-12-E20/21/22-36/37/38	53-45
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Pyridiniumdichromat	O, T, N	49-8-43-50/53	53-17-45-60-61
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Sauerstoff	O	8	17
Schwefelkohlenstoff	F, T	23-34	9-26-36/37/39-45
Schwefelsäure	C	35	26-30-45
Tetrachlorkohlenstoff	T, N	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23-36/37-45-59-61
1-Tetracosanol	-	-	-
Tetradecansäure	-	-	-
Tetradecansäurechlorid	C	14-22-34-37	26-36/37/39-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Tetramethylsilan (TMS)	F+	12	9-16-29-43.3
Thionylchlorid	C	14-20/22-29-35	26-36/37/39-45
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
Triphenylphosphin	Xn, N	22-43-48/20/22-50/53	26-36/37/39-61
Wasserstoff	F+	12	9-16-33

R - Sätze

Hinweis auf besondere Gefahren

- R 1 Im trockenen Zustand explosionsgefährlich
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder 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 hochentzündlicher Gase
- R 16 explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger / leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich
- R 19 Kann explosionsgefährliche 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 Irreversibler Schaden möglich
- 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 länger 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

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 beim 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 40/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R 40/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut

- R 40/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
- R 40/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 40/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 40/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 40/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit 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 bei 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, bei 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 bei 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

S - Sätze

Sicherheitsratschläge

- S 1 Unter Verschuß 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 5.1 Unter Wasser aufbewahren
- S 5.2 Unter Petroleum aufbewahren
- S 5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren

- S 6 Unter... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- S 6.1 Unter Stickstoff aufbewahren
- S 6.2 Unter Argon aufbewahren
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten
- S 8 Behälter trocken halten
- S 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
- S 14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten
- S 14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten
- S 14.3 Von Eisen fernhalten
- S 14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten
- S 14.5 Von Säuren fernhalten
- S 14.6 Von Laugen fernhalten
- S 14.7 Von Metallen fernhalten
- S 14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten
- S 14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten
- S 14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten
- S 14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- 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
- S 23.1 Gas nicht einatmen
- S 23.2 Dampf nicht einatmen
- S 23.3 Aerosol nicht einatmen
- S 23.4 Rauch nicht einatmen
- S 23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort 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 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser
- S 28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife
- S 28.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400
- S 28.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol und anschließend mit viel Wasser und Seife
- S 28.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400
- S 28.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser
- S 28.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden

- S 35.1 Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln mit 2%-iger Natronlauge 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
- S 40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen (Material vom Hersteller anzugeben)
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- S 42 Bei Räuchem/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen und ... (geeignete Bezeichnungen vom Hersteller anzugeben)
- S 43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: " Kein Wasser verwenden")
- S 43.1 Zum Löschen Wasser verwenden
- S 43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden
- S 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden
- S 43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden
- S 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden
- S 43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden
- S 43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden
- 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 ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
- S 49 Nur in Originalbehälter aufbewahren
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 50.1 Nicht mischen mit Säuren
- S 50.2 Nicht mischen mit Laugen
- S 50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen
- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
- S 56 Diesen Stoff 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 Dieser Stoff 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 das Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhig stellen
- 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 Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut belüfteten Ort entfernt von ... aufbewahren

- (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/14.1 An einem kühlen, gut belüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren
 - S 3/9/14.2 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren
 - S 3/9/14.3 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren
 - S 3/9/14.4 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren
 - S 3/9/14.5 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren
 - S 3/9/14.6 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren
 - S 3/9/14.7 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren
 - S 3/9/14.8 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren
 - S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen 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 (inkompatible Substanzen 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 und Rauchen
 - S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
 - S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff 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 er 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 nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)

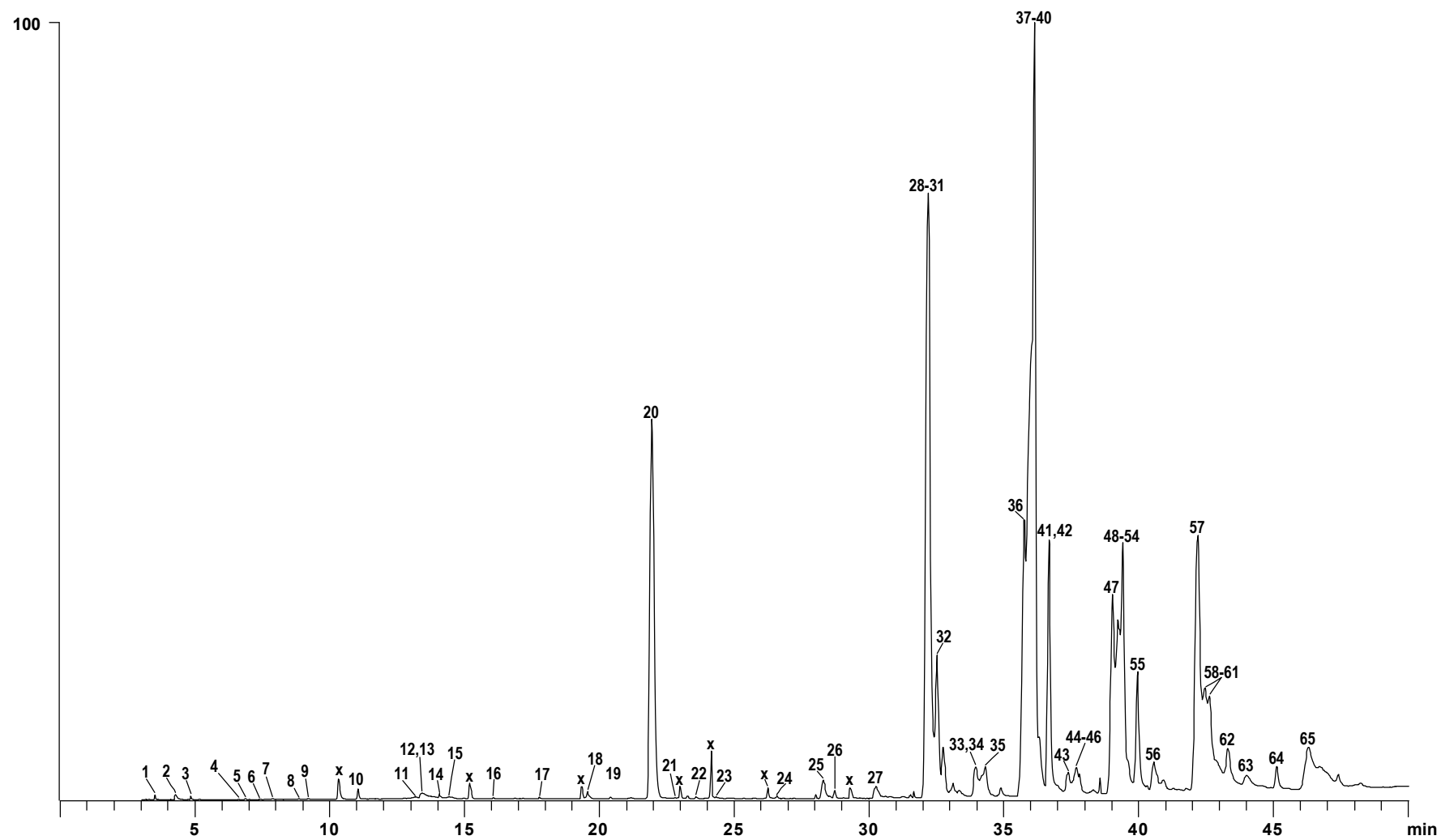
Anhang

An dieser Stelle werden exemplarische Gaschromatogramme der untersuchten Spezies dargestellt. Der aufmerksame Leser wird bemerken, dass nicht immer alle der in den Tabellen des Hauptteils aufgeführten Substanzen zu finden sind. Das liegt daran, dass zur Identifizierung vieler Substanzen zusätzliche GC-MS-Untersuchungen an derivatisierten Naturextrakten notwendig sind. Eine Abbildung all dieser Chromatogramme würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

In einigen Chromatogramme sind Peaks mit einem **X** gekennzeichnet. Dieses steht für Artefakte, die nicht weiter spezifiziert werden. In der Regel handelt es sich dabei um Phthalate oder Silicone, die wohlbekannte Verunreinigungen bei GC-MS-Untersuchungen darstellen.

Absolute Konfigurationen oder Geometrien von Doppelbindungen sind in der Regel nicht angegeben. Wurden diese durch weitere Experimente ermittelt, so sind die Daten im Hauptteil dieser Arbeit zu finden.

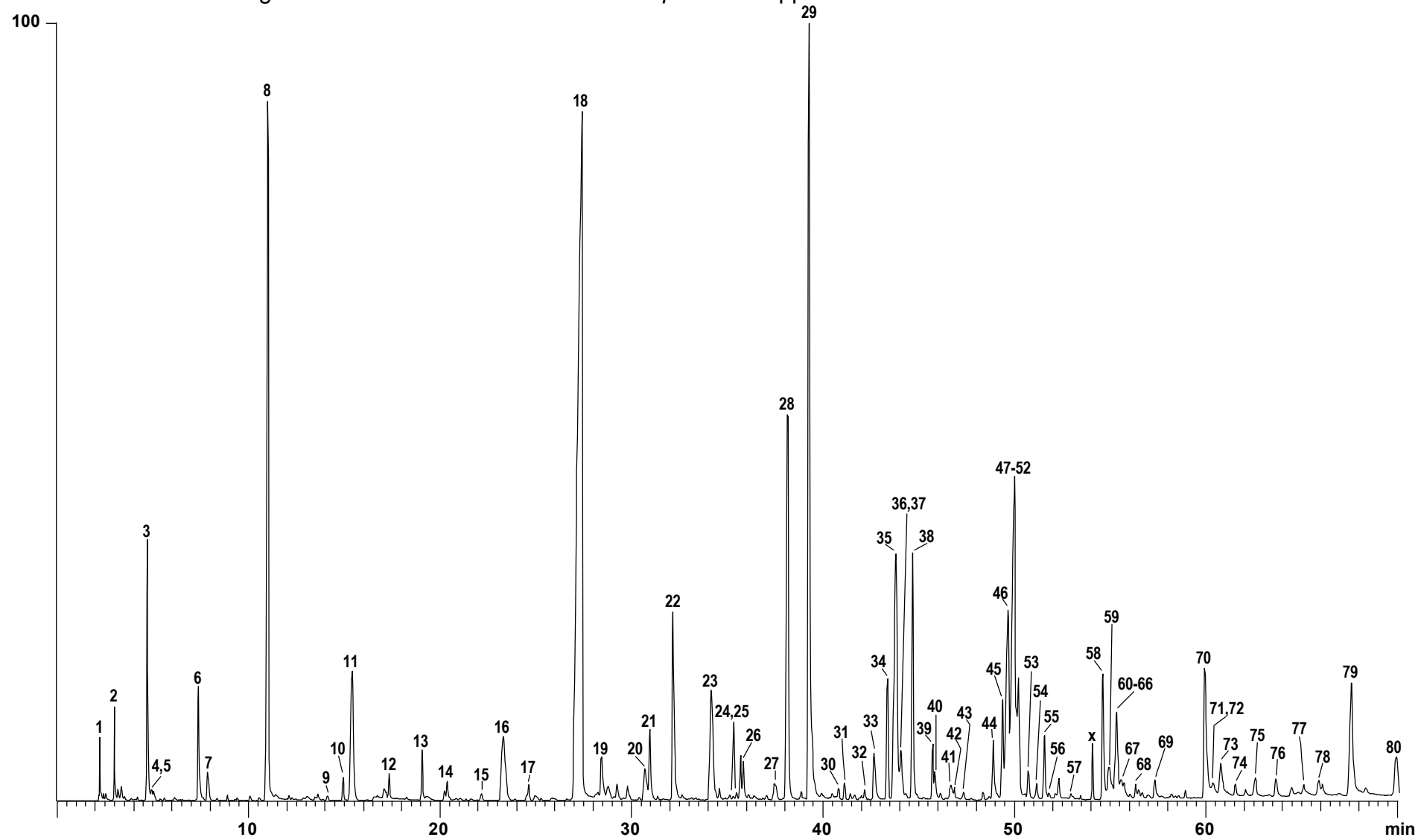
Abb. A.1: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Campsoscolia ciliata* Weibchenextrakten



Tab. A.1: Inhaltsstoffe von *C. ciliata* Weibchenextrakten, FFAP, 60-5-5-240, 60s sl

1	3-Heptanon	23	Tetradecanal	45	9-Hexacosen
2	2-Heptanon	24	2-Pentadecanon	46	Octadecansäure-butylester
3	Heptanal	25	Heneicosan	47	Heptacosan
4	Limonen	26	Hexadecanal	48	5-Heptacosen
5	Styrol	27	Docosan	49	7-Heptacosen
6	Hexylacetat	28	Tricosan	50	9-Heptacosen
7	Octanal	29	5-Tricosen	51	10-Heptacosen
8	3-Heptanol	30	7-Tricosen	52	11-Heptacosen
9	2-Heptanol	31	9-Tricosen	53	12-Heptacosen
10	Nonanal	32	9-Oxodecansäure	54	13-Heptacosen
11	2-Nonenal	33	Tetracosan	55	Heptacosadien
12	Essigsäure	34	7-Hydroxyoctansäure	56	Octacosan
13	Decanal	35	Hexadecansäure-butylester	57	Nonacosan
14	Benzaldehyd	36	Pentacosan	58	5-Nonacosen
15	2-Tridecanon	37	5-Pentacosen	59	7-Nonacosen
16	Undecanal	38	7-Pentacosen	60	9-Nonacosen
17	2-Decenal	39	9-Pentacosen	61	11-Nonacosen
18	β -Caryophyllen	40	11-Pentacosen	62	Nonacosadien
19	2-Undecenal	41	Pentacosadien	63	Tricontan
20	Octadecan	42	9-Hydroxydecansäure	64	Squalen
21	Geranylaceton	43	Hexacosan	65	Hentricontan
22	Dodecylacetat	44	7-Hexacosen		

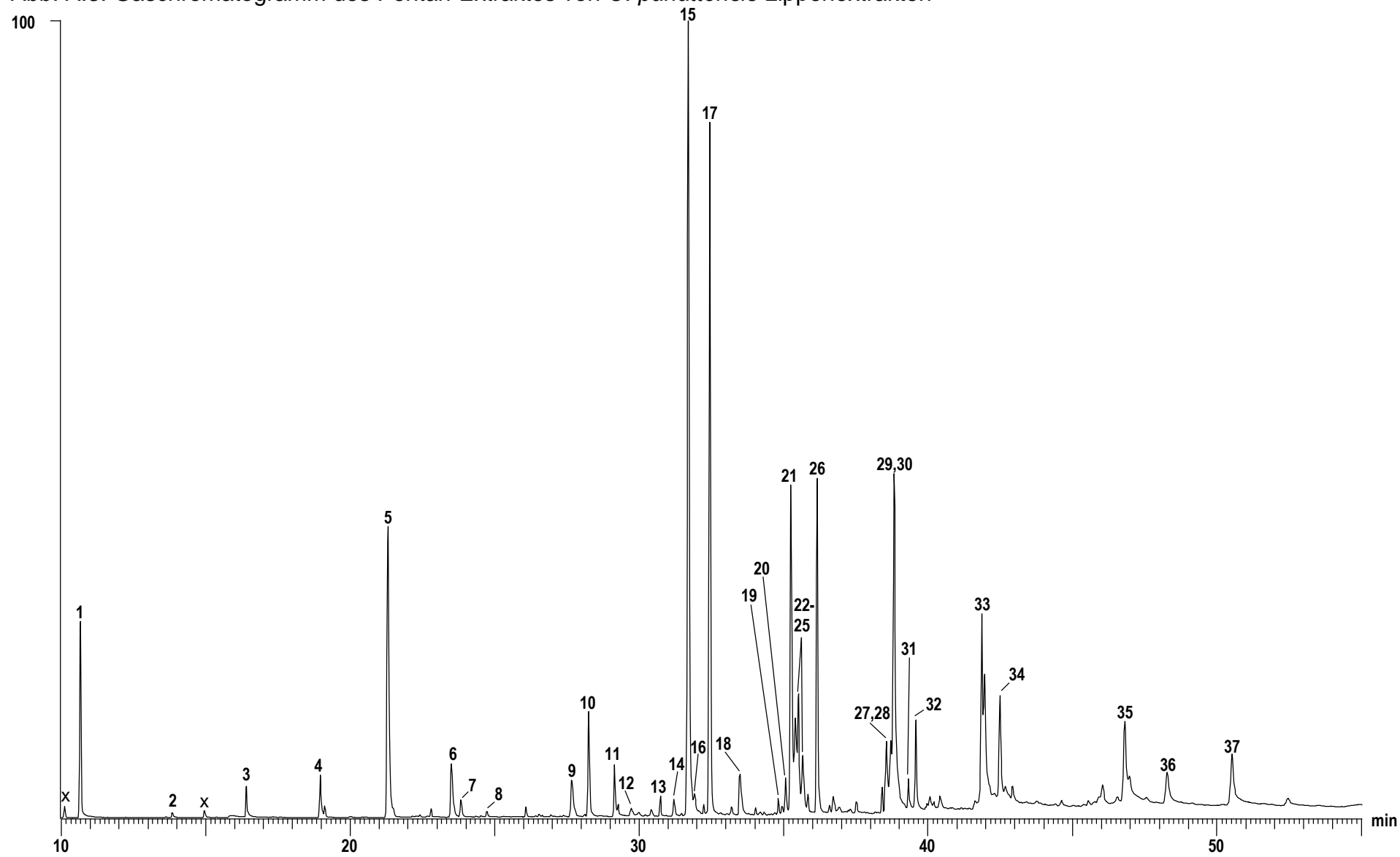
Abb. A.2: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *O. speculum* Lippenextrakten



Tab. A.2: Inhaltsstoffe von *O. speculum* Lippenextrakten, FFAP, 60-5-5-240, 60s sl

1	Decanal	28	Hexadecanal	55	1-Octadecanol
2	Hexanal	29	Nonansäure	56	Tridecansäure
3	Heptanal	30	Hexadecansäure- methylester	57	Octadecansäure- butylester
4	Limonen	31	Hexadecansäure- ethylester	58	Tetradecansäure
5	Dodecan	32	Hexadecansäure- isopropylester	59	Heptacosan
6	Octanal	33	Decansäure	60	5-Heptacosen
7	Tridecan	34	Hexadecylacetat	61	7-Heptacosen
8	Nonanal	35	Tricosan	62	9-Heptacosen
9	Octylacetat	36	7-Tricosen	63	10-Heptacosen
10	Decanal	37	9-Tricosen	64	11-Heptacosen
11	Pentadecan	38	Octadecanal	65	12-Heptacosen
12	1-Octanol	39	1-Hexadecanol	66	13-Heptacosen
13	Undecanal	40	Undecansäure	67	Tetradecansäure- decylester
14	2-Decenal	41	Tetracosan	68	Docosanal
15	Decylacetat	42	Nonadecanal	69	Pentadecansäure
16	Heptadecan	43	Hexadecansäure- butylester	70	Hexadecansäure
17	δ-Cadinen	44	Dodecansäure	71	7-Nonacosen
18	Octadecan	45	Octadecylacetat	72	9-Nonacosen
19	Hexansäure	46	Pentacosan	73	Hexadecansäure
20	Nonadecan	47	5-Pentacosen	74	Tetracosanal
21	Tetradecanal	48	7-Pentacosen	75	Hydrochinon
22	Heptansäure	49	9-Pentacosen	76	Squalen
23	Eicosan	50	11-Pentacosen	77	Octadecansäure
24	Tetradecansäure- ethylester	51	12-Pentacosen	78	Ölsäure
25	Tetradecansäure- isopropylester	52	Octadecenylacetat	79	Hentriconten
26	Octansäure	53	Eicosanal	80	Linolensäure
27	Heneicosan	54	Pentacosadien		

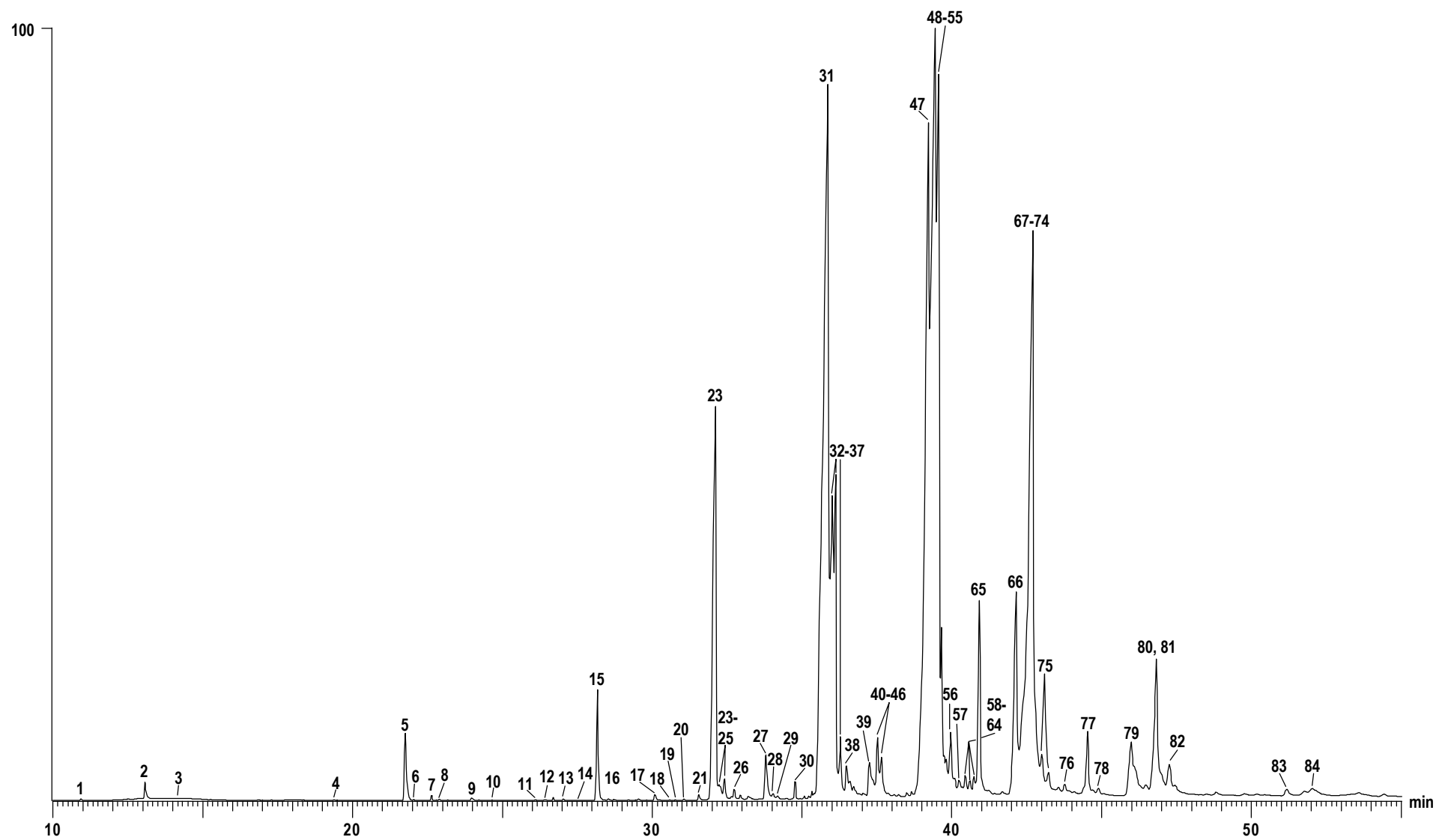
Abb. A.3: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *O. panattensis* Lippenextrakten



Tab. A.3: Inhaltsstoffe von *Ophrys panattensis* Lippenextrakten, FFAP, 60-5-5-240, 60s sl

1	Nonanal	14	9-Hexadecensäure-ethylester	27	Heptacosan
2	Pentadecan	15	Tricosan	28	Tetradecansäure
3	Undecanal	16	9-Tricosen	29	11-Heptacosen
4	Heptadecan	17	Octadecanal	30	9-Heptacosen
5	Octadecan	18	Tetracosan	31	Tetradecensäure
6	Nonadecan	19	9-Octadecensäure-ethylester	32	Docosanal
7	Tetradecanal	20	Dodecansäure	33	Hexadecansäure
8	Heptansäure	21	Pentacosan	34	Hexadecensäure
9	Heneicosan	22	12-Pentacosen	35	Ölsäure
10	Hexadecanal	23	11-Pentacosen	36	Linolsäure
11	Nonansäure	24	9-Pentacosen	37	Linolensäure
12	Docosan	25	7-Pentacosen		
13	Hexadecansäure-ethylester	26	Eicosanal		

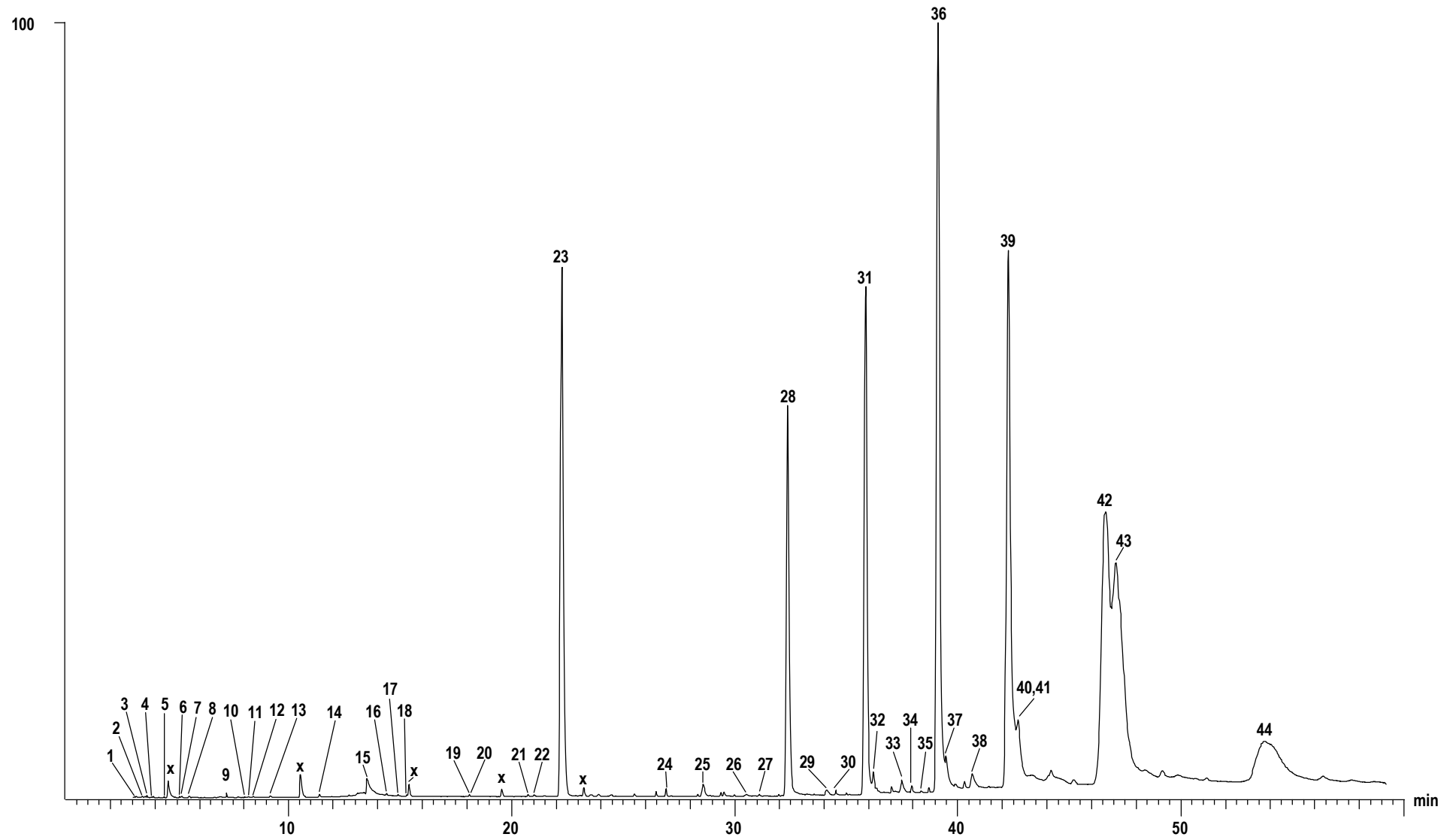
Abb. A.4: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Osmia rufa* Weibchenextrakten



Tab. A.4: Inhaltsstoffe von *Osmia rufa* Weibchenextrakten, FFAP, 60-5-5-240, 60s sl

1	Nonanal	29	9-Tetracosen	57	Octacosan
2	Essigsäure	30	Octadecansäure- ethylester	58	7-Octacosen
3	Pentadecan	31	Pentacosan	59	8-Octacosen
4	Heptadecan	32	5-Pentacosen	60	9-Octacosen
5	Octadecan	33	7-Pentacosen	61	10-Octacosen
6	Geraniol	34	8-Pentacosen	62	11-Octacosen
7	Dodecansäure- ethylester	35	9-Pentacosen	63	12-Octacosen
8	Hexansäure	36	10-Pentacosen	64	13-Octacosen
9	Nonadecan	37	11-Pentacosen	65	Heptacosatrien
10	Undecanol	38	Pentacosadien	66	Nonacosan
11	Eicosan	39	Hexacosan	67	7-Nonacosen
12	2-Tetradecanon	40	7-Hexacosen	68	8-Nonacosen
13	Tetradecansäure- ethylester	41	8-Hexacosen	69	9-Nonacosen
14	Octansäure	42	9-Hexacosen	70	10-Nonacosen
15	Heneicosan	43	10-Hexacosen	71	11-Nonacosen
16	Heneicosen	44	11-Hexacosen	72	12-Nonacosen
17	Docosan	45	12-Hexacosen	73	13-Nonacosen
18	2-Pentadecanon	46	13-Hexacosen	74	14-Nonacosen
19	Hexadecansäure- isopropylester	47	Heptacosan	75	Nonacosadien
20	Hexadecansäure- ethylester	48	5-Heptacosen	76	Tricontan
21	Decansäure	49	7-Heptacosen	77	Nonacosatrien
22	Tricosan	50	8-Heptacosen	78	Nonacosatetraen
23	5-Tricosen	51	9-Heptacosen	79	Hentricontan
24	7-Tricosen	52	10-Heptacosen	80	7-Hentriconten
25	9-Tricosen	53	11-Heptacosen	81	9-Hentriconten
26	7-Methyltricosan	54	12-Heptacosen	82	Hetricontadien
27	Tetracosan	55	13-Heptacosen	83	Tritricontan
28	7-Tetracosen	56	Heptacosadien	84	Tritriconten

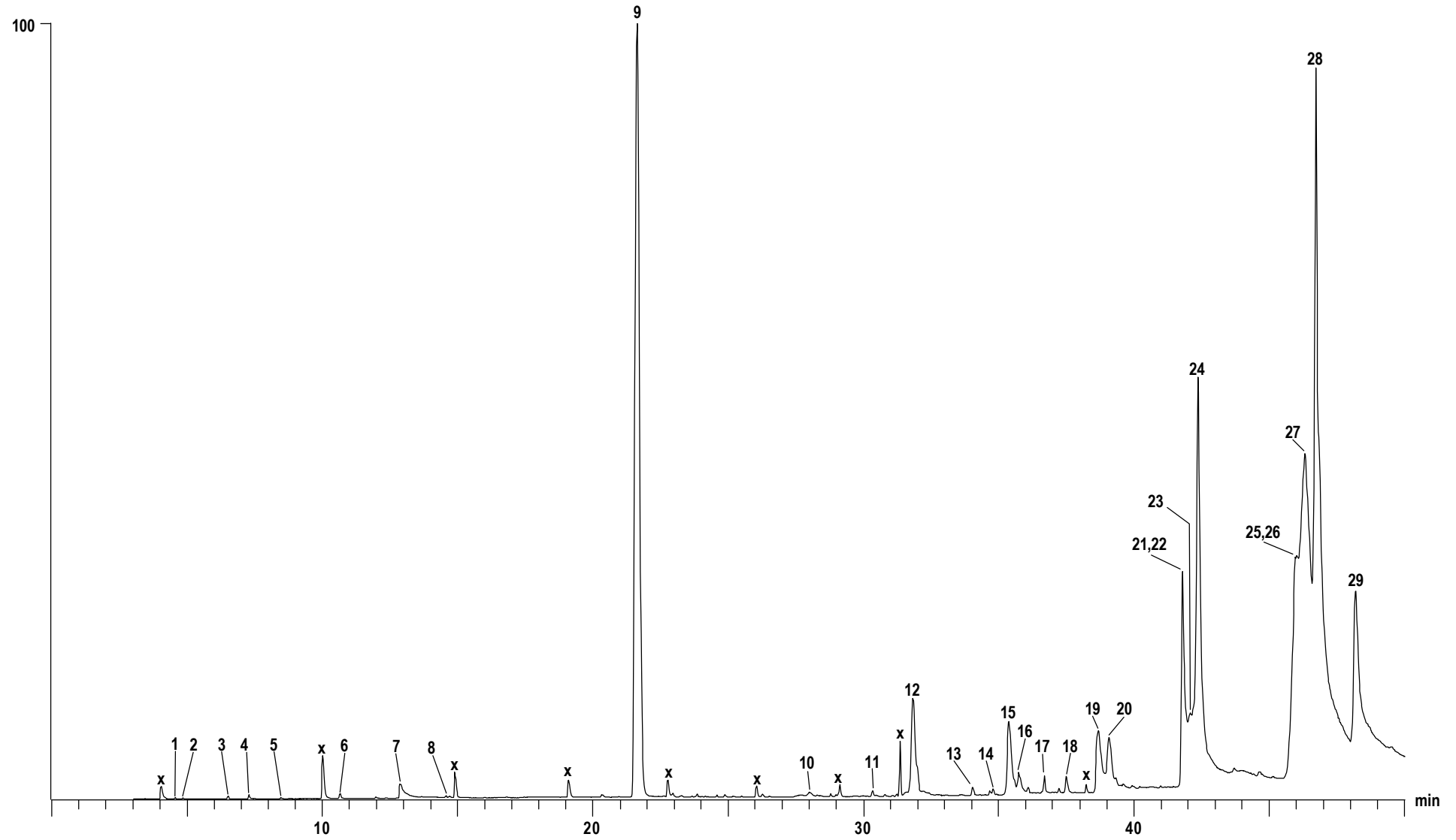
Abb. A.5: Gaschromatogramm von *Chalicodoma sicula* Kutikulaextrakten



Tab. A.5: Inhaltsstoffe von *Chalicodoma sicula* Kutikulaextrakten, FFAP, 30 m, 60-5-5-240, 30s sl

1	Hexanal	16	Decanal	31	Pentacosan
2	3-Pentanol	17	Benzaldehyd	32	7-Pentacosen
3	2-Pentanol	18	2-Nonenal	33	Hexacosan
4	4-Heptanon	19	2-Decenal	34	Octadecansäure-butylester
5	3-Heptanon	20	Acetophenon	35	Eicosansäureethylester
6	2-Heptanon	21	Azulen	36	Heptacosan
7	Heptanal	22	2-Undecanol	37	7-Heptacosen
8	Limonen	23	Octadecan	38	Octacosan
9	Styrol	24	Tetradecansäure-isopropylester	39	Nonacosan
10	4-Heptanol	25	Heneicosan	40	7-Nonacosen
11	Octanal	26	Docosan	41	9-Nonacosen
12	3-Heptanol	27	Hexadecansäure-isopropylester	42	Hentricontan
13	2-Heptanol	28	Tricosan	43	Hentriconten
14	Nonanal	29	Tetracosan	44	Tritricontan
15	Essigsäure	30	Hexadecansäurebutylester		

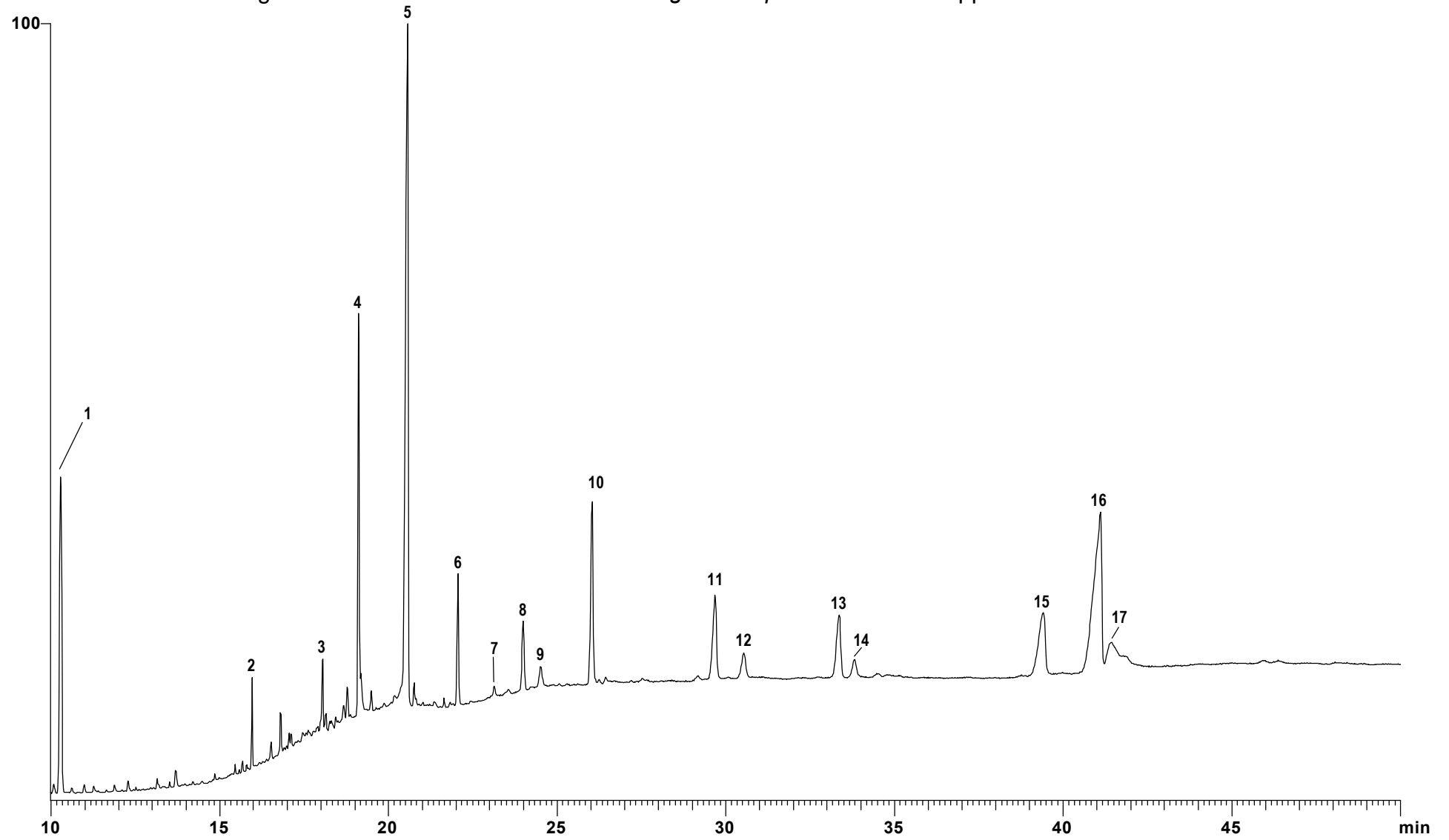
Abb. A.6: Gaschromatogramm von *Chalicodoma sicula* Kopfextrakten



Tab. A.6: Inhaltsstoffe von *Chalicodoma sicula* Kopfextrakten, FFAP, 30 m, 60-5-5-240, 30s sl

1	Heptanal	11	Hexadecansäure-ethylester	21	Hexadecansäure
2	Limonen	12	Tricosan	22	Nonacosan
3	Styrol	13	Hexadecansäure-butylester	23	7-Nonacosen
4	3-Hydroxy-2-butanon	14	Octadecansäure-ethylester	24	Hexadecansäure
5	2-Heptenal	15	Pentacosan	25	Octadecansäure
6	Nonanal	16	7-Pentacosen	26	Hentricontan
7	Essigsäure	17	Linolensäureethylester	27	Hentriconten
8	2-Nonenal	18	Octadecansäure-butylester	28	Octadecansäure
9	Octadecan	19	Heptacosan	29	Octadecadiensäure
10	Heneicosan	20	7-Heptacosen		

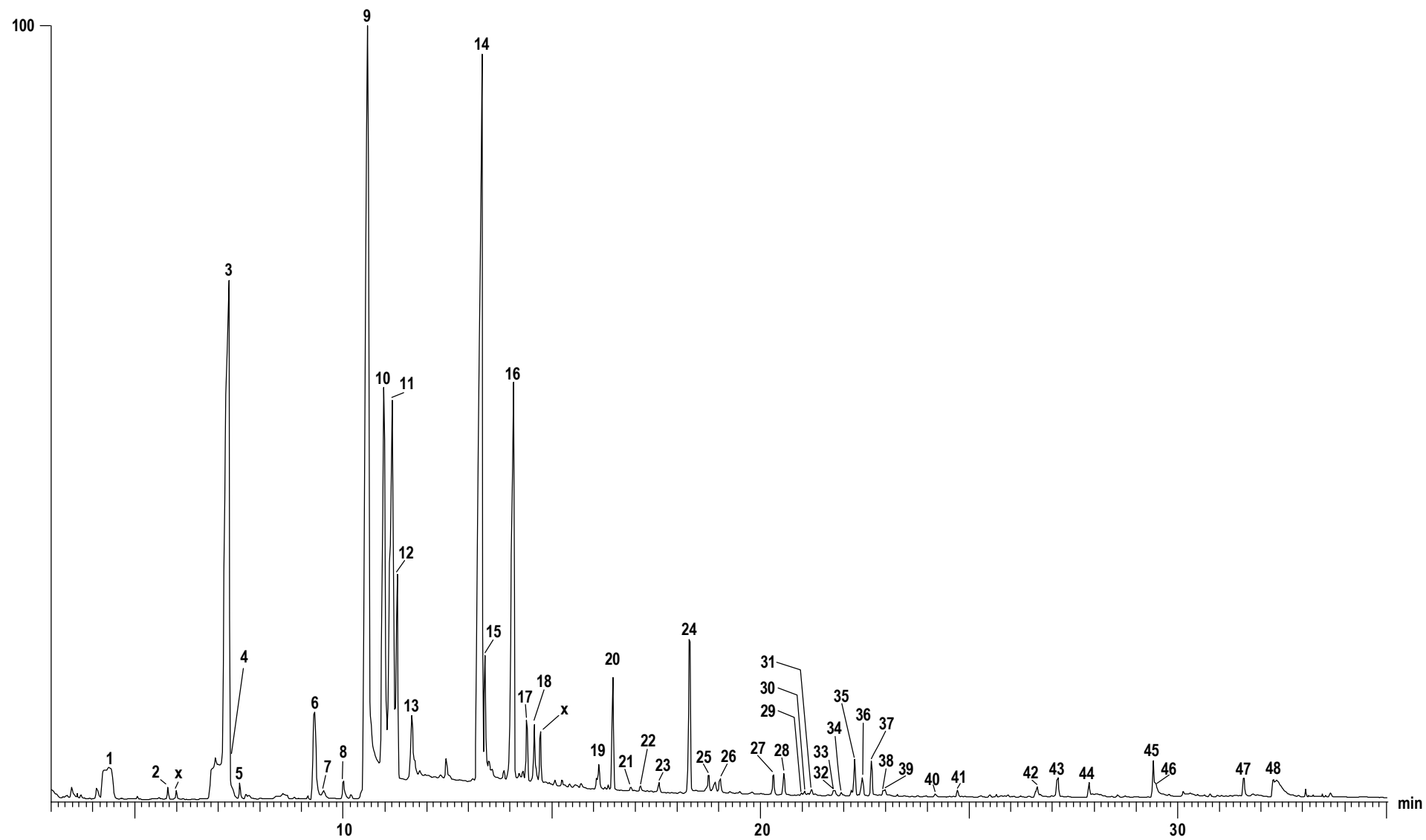
Abb. A.7: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Chiloglottis trapeziformis* Blütenlippen



Tab. A.7: Inhaltsstoffe von *Chiloglottis trapeziformis* Lippenextrakten, FFAP, 60-1-10-240, 60s sl

1	Nonanal	7	2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion	13	Eicosanal
2	Nonadecan	8	Pentacosan	14	Octacosan
3	Heneicosan	9	Pentacosen	15	Nonacosan
4	Nonansäure	10	Octadecanal	16	Nonacosen
5	Tricosan	11	Heptacosan	17	Hexadecansäure
6	Tetracosan	12	Heptacosen		

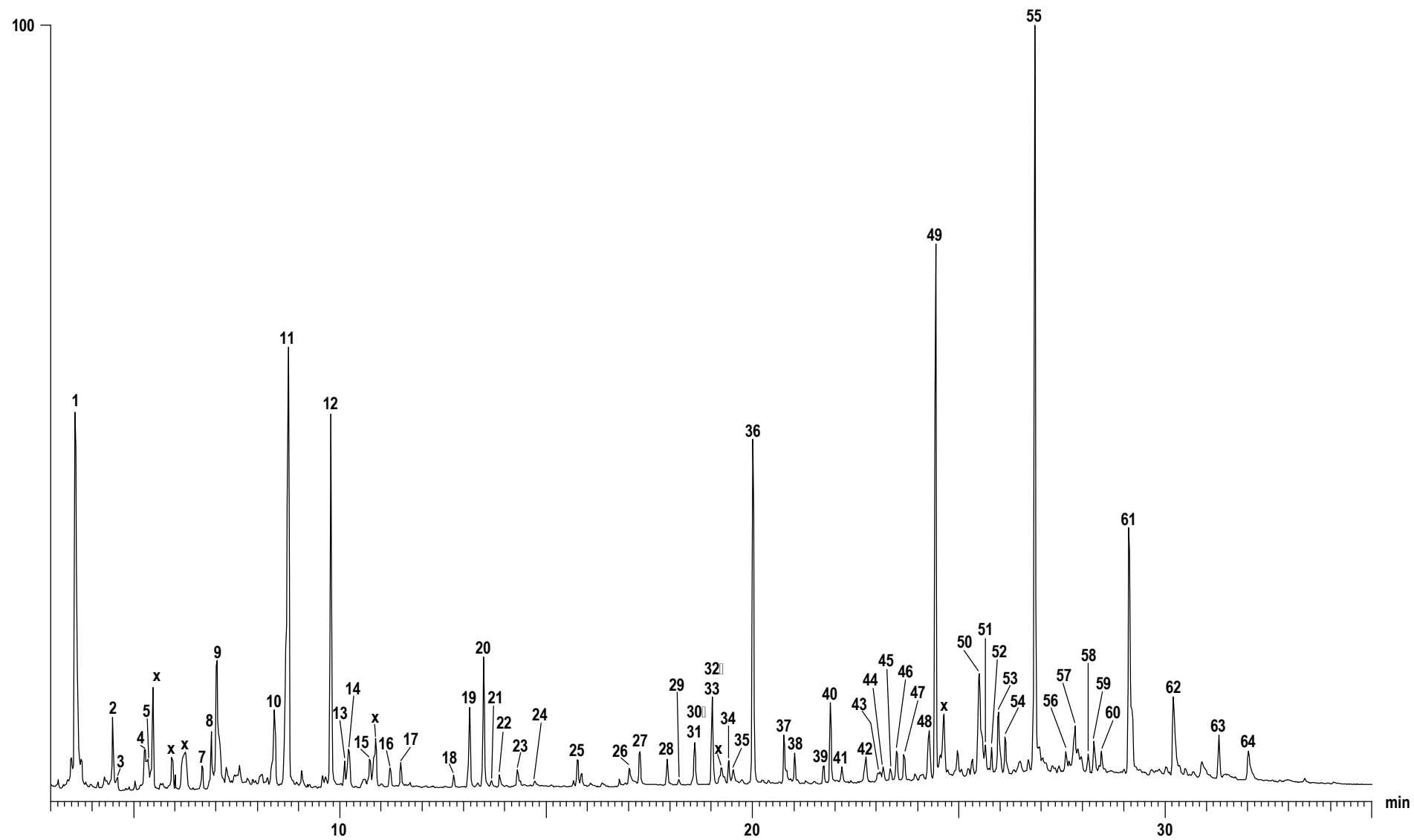
Abb. A.8: Gaschromatogramm vom CLSA-Extrakt von *Cirsium arvense*



Tab. A.8: Inhaltsstoffe von *Cirsium arvense*, BPX-5, 60-3-5-300, on column

1	4-Methyl-4-hydroxy-2-pentanon	17	(E)-Hexansäurehex-3-enylester	33	β -Acoradien
2	Hexansäuremethylester	18	Benzylacetaldehyddimethylacetal	34	ar-Curcumen
3	Benzaldehyd	19	Nonanaldimethylacetal	35	β -Selinen
4	Decan	20	Unbekannt: m/z=151	36	ST
5	6-Methyl-5-hepten-2-on	21	Oxophenyl-essigsäuremethylester	37	Benzyltiglat
6	Benzylalkohol	22	Benzylhydroxy-essigsäuremethylester	38	δ -Cadinen
7	Phenylacetaldehyd	23	Decansäuremethylester	39	Dodecansäuremethylester
8	cis-Linalooloxid (furanoid)	24	2-Methoxybenzoesäuremethylester	40	Dendrolasin
9	cis-Linalooloxid (furanoid)	25	Phenylmethoxyacetaldehyddimethylacetal	41	Hexadecan
10	Linalool	26	α -Copaen	42	Unbekannt: m/z=236
11	Hotrienol	27	(E)- β -Caryophyllen	43	Heptadecan
12	Benzaldehyddimethylacetal	28	trans- α -Bergamoten	44	Tetradecansäuremethylester
13	Phenylethanol	29	(E)- β -Farnesen	45	Octadecan
14	cis-Linalooloxid (pyranoid)	30	α -Humulen	46	Benzylbenzoat
15	cis-Linalooloxid (pyranoid)	31	4-Methoxymethylsalicylat	47	Nonadecan
16	Salicylsäuremethylester	32	Selina-4,11-dien	48	Hexadecansäuremethylester

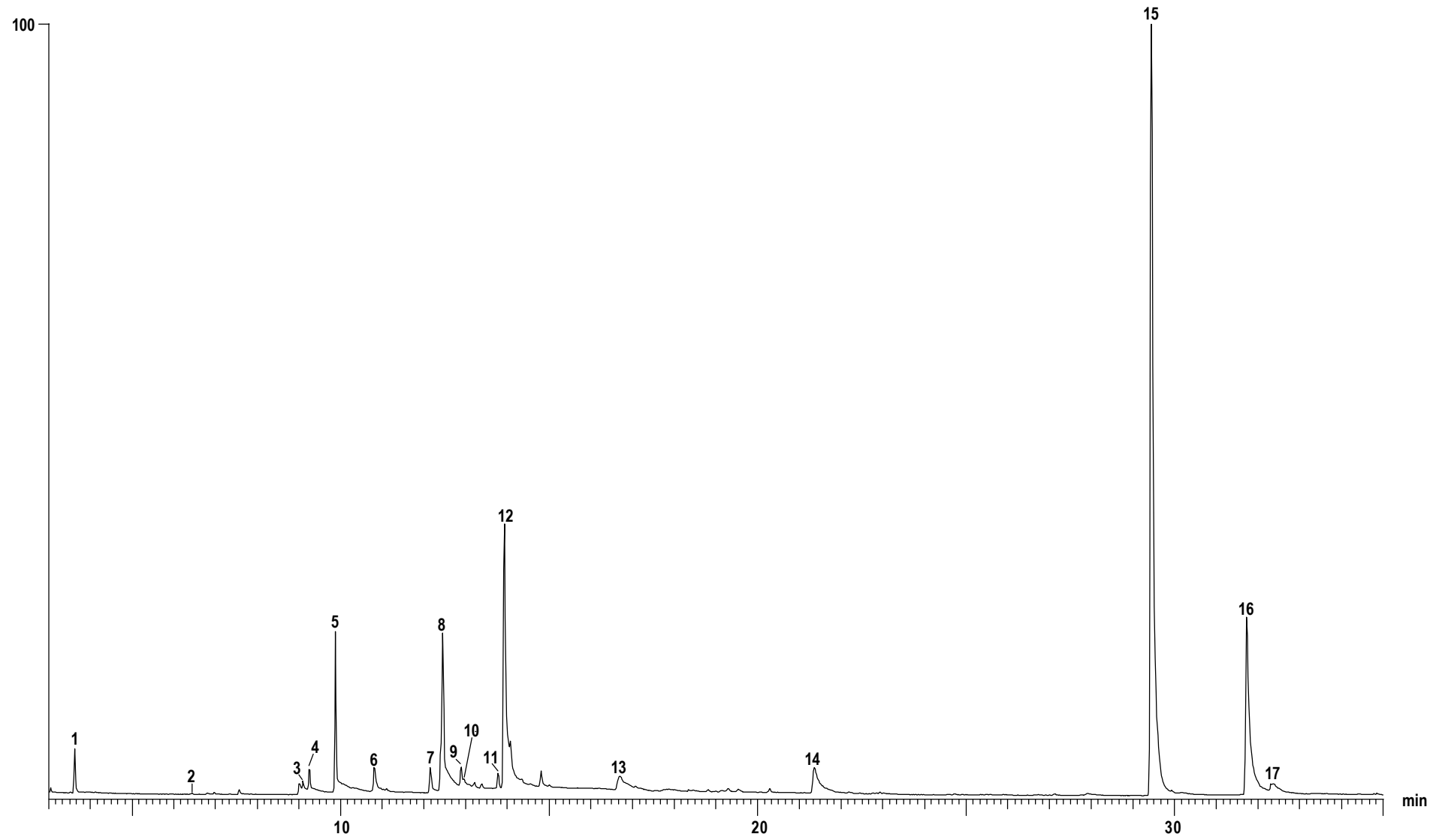
Abb. A.9: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Trifolium pratense*



Tab. A.9: Inhaltsstoffe von *Trifolium pratense*, BPX-5 60-3-5-300, on column

1	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	23	Nonansäuremethylester	45	4-Methylpentadecan
2	2-Heptanon	24	2-Aminobenzaldehyd	46	3-Methylpentadecan
3	Styrol (A)	25	Nonanaldimethoxyacetal	47	2-Methylpentadecan
4	Hexansäuremethylester	26	Indol	48	Hexadecen
5	α -Pinen	27	Decansäuremethylester	49	Hexadecan
6	Benzaldehyd	28	Unbekannt: m/z = 166	50	7-Methylhexadecan
7	1-Octen-3-ol	29	ST	51	6-Methylhexadecan
8	3-Octanon	30	ST	52	5-Methylhexadecan
9	Decan	31	Decanaldimethoxyacetal	53	4-Methylhexadecan
10	(Z)-Ocimen	32	Tetradecen	54	3-Methylhexadecan
11	(E)-Ocimen	33	ST	55	Heptadecan
12	Acetophenon	34	Zimtsäuremethylester	56	Tetradecansäuremethylester
13	5-Ethyl-5-methoxy-2-furanon	35	cis-Jasmon	57	6-Methylheptadecan
14	Undecan	36	Isocaryophyllen	58	5-Methylheptadecan
15	Nonanal	37	β -Caryophyllen	59	4-Methylheptadecan
16	Octansäuremethylester	38	α -Humulen	60	3-Methylheptadecan
17	p-Mentha-1,3,8-trien	39	Pentadecen	61	Octadecan
18	Octanaldimethoxyacetal	40	Pentadecan	62	6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on
19	Dodecen	41	β -Acoradien	63	Nonadecan
20	Azulen	42	δ -Cadinen	64	Hexadecansäuremethylester
21	Salicylsäuremethylester	43	6-Methylpentadecan		
22	Decanal	44	5-Methylpentadecan		

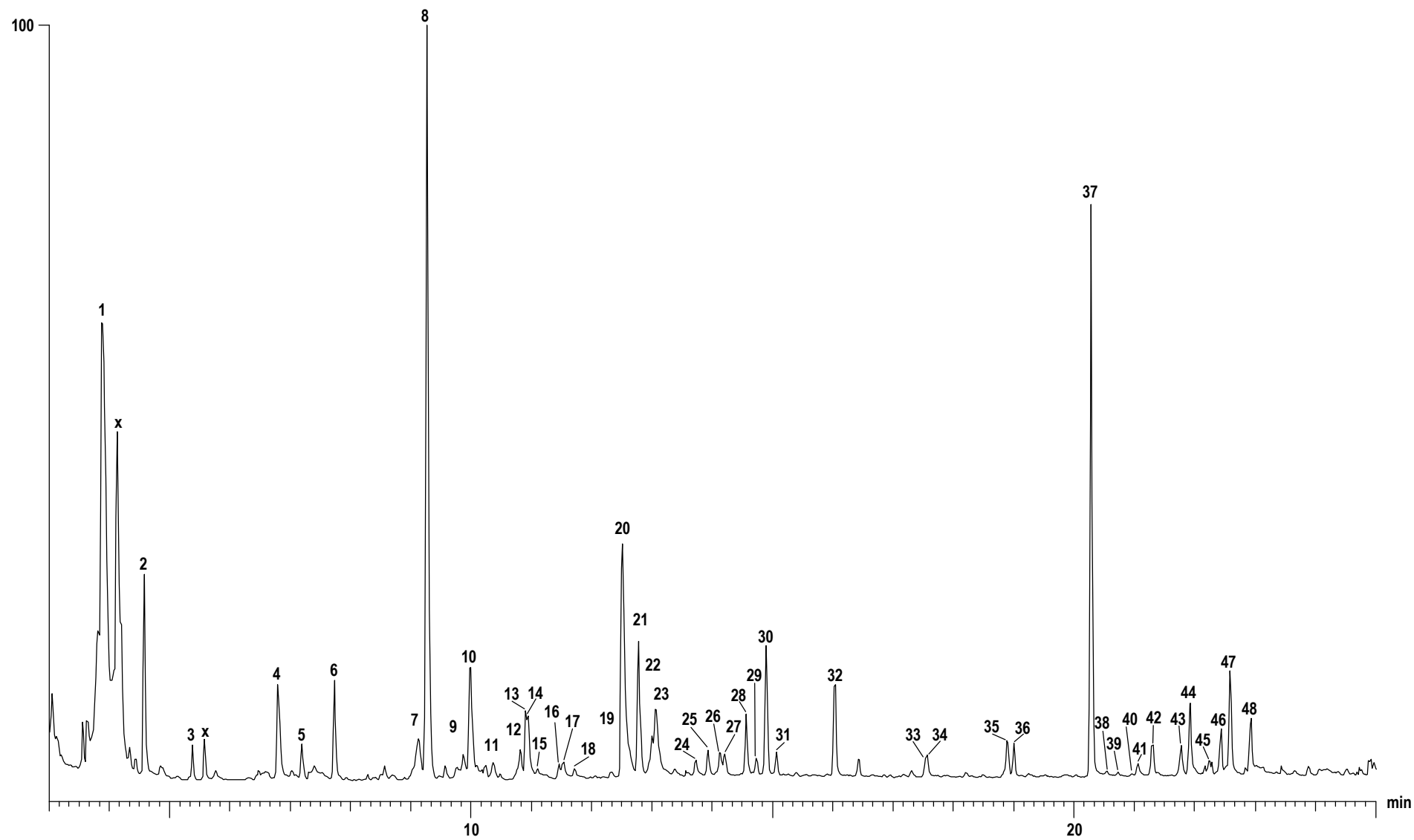
Abb. 10: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Platanthera bifolia*



Tab. 10: Inhaltsstoffe von *Platanthera bifolia*, BPX-5, 60-3-5-300, on column

1	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	7	Fliederaldehyd c	13	Zimtalkoholacetat
2	Benzaldehyd	8	Fliederaldehyd d	14	Benzylbenzoat
3	Benzylalkohol	9	Essigsäurebenzylester	15	Benzylsalicylat
4	Fliederaldehyd a	10	Azulen	16	Hexadecansäuremethylester
5	Benzoessäuremethylester	11	Salicylsäuremethylester		
6	Fliederaldehyd b	12	Zimtaldehyd		

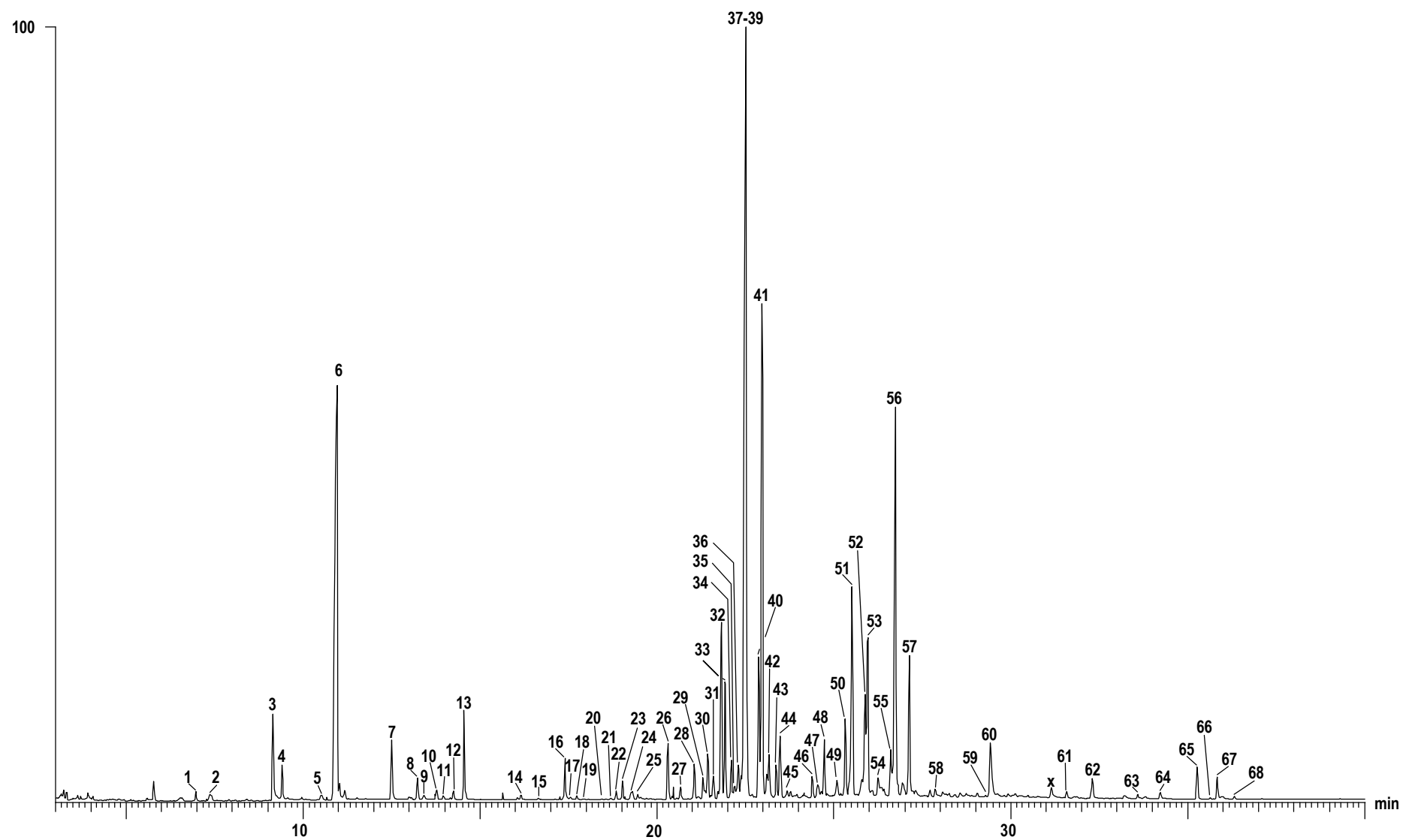
Abb. A.11: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Centaurea scabiosa*



Tab. A.11: Inhaltsstoffe von *Centaurea scabiosa*, BPX-5, 60-3-5-300, on column

1	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	17	Phenylethanol	33	Decansäuremethylester
2	2-Heptanon	18	7-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan	34	(Z)-3-Hexenyltiglat
3	Hexansäuremethylester	19	(E)-3-Nonenol	35	Decanaldimethylacetal
4	Benzaldehyd	20	(Z)-3-Nonenol	36	α -Copaen
5	6-Methyl-5-hepten-2-on	21	(E)-2-Nonenal	37	(E)- β -Caryophyllen
6	(Z)-3-Hexenylacetat	22	Octanaldimethylacetal	38	ST
7	Benzylalkohol	23	1-Nonanol	39	ST
8	(E)-7-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan	24	Azulen	40	3-Methylbutylbenzoat
9	Heptanaldimethylacetal	25	Salicylsäuremethylester	41	Nerylaceton
10	Acetophenon	26	Decanal	42	α -Humulen
11	Linalooloxid (furanoid)	27	Benzoessäureisopropylester	43	β -Acoradien
12	Benzoessäuremethylester	28	Nonansäuremethylester	44	α -Curcumen
13	Pentyl-3-methylbutanoat	29	(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutanoat	45	ST
14	Nonanal	30	(Z)-3-Hexenyl-3-methylbutanoat	46	ST
15	Benzaldehyddimethylacetal	31	Hexylisovalerat	47	β -Bisabolen
16	Octansäuremethylester	32	Nonanaldimethylacetal	48	δ -Cadinen

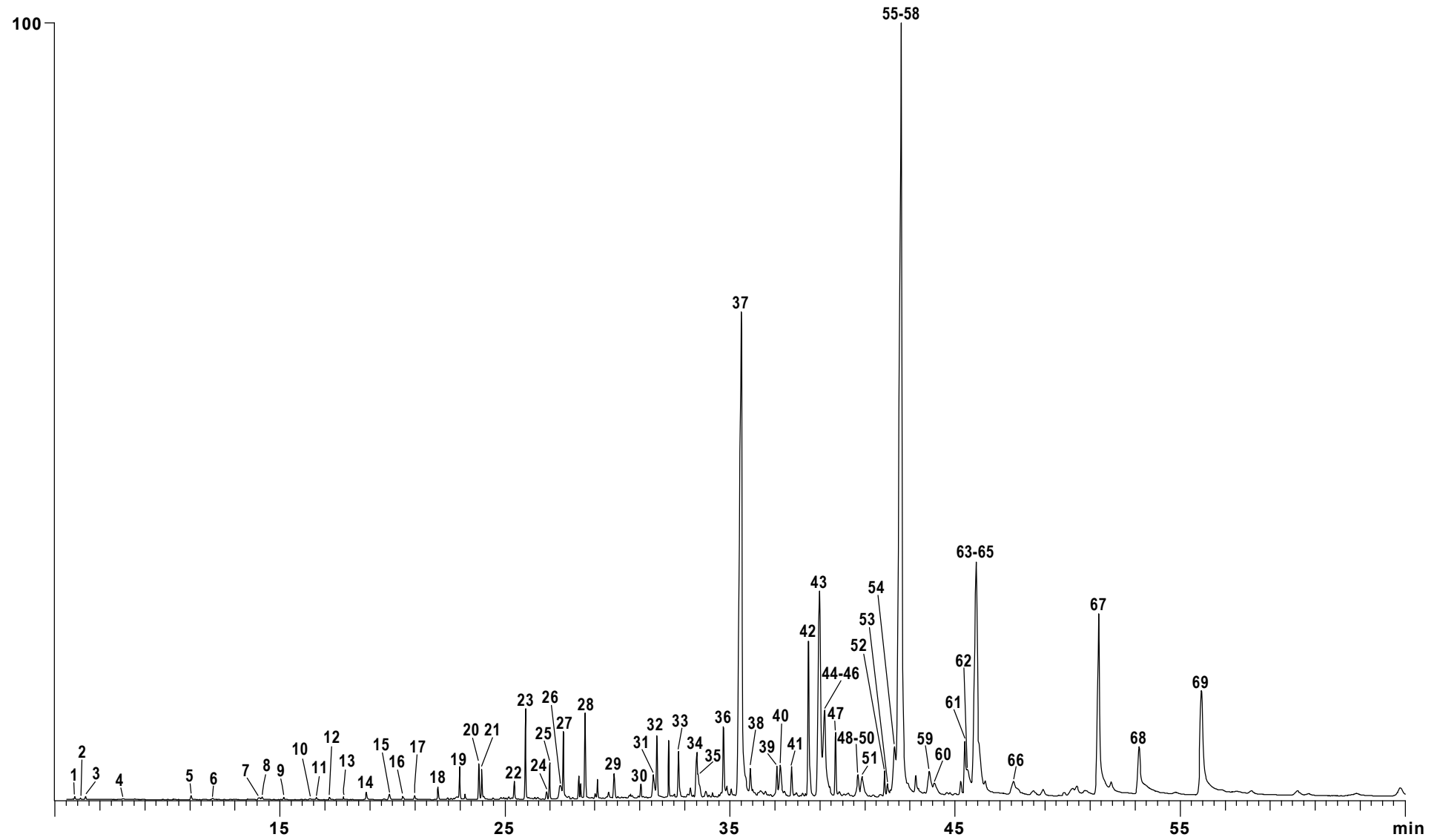
Abb. A.12: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Saponaria officinalis*



Tab. A.12: Inhaltsstoffe von *Saponaria officinalis*, BPX-5, 60-3-5-300, on column

1	Benzaldehyd	24	Tetradecan	47	ST
2	Decan	25	ST	48	Hexadecan
3	Benzylalkohol	26	(E)- β -Caryophyllen	49	Oxygeniertes ST
4	Phenylacetaldehyd	27	ST	50	Oxygeniertes ST
5	Undecan	28	β -Farnesen	51	Oxygeniertes ST
6	Benzoessäure-methylester	29	ST	52	ST
7	Phenylacetnitril	30	allo-Aromandren	53	Oxygeniertes ST
8	Benzoessäureethylester	31	ST	54	2-Methyl-hexadecan
9	Phenyllessigsäure-methylester	32	γ -Muurolen	55	Oxygeniertes ST
10	Azulen	33	α -Amorphen	56	ST
11	Salicylsäuremethylester	34	Germacren-D	57	Heptadecan
12	Benzoessäure-isopropylester	35	Pentadecan	58	Tetradecansäure-methylester
13	Phenylacetaldehyd-dimethylester	36	ST	59	Octadecan
14	Nonanaldimethylacetal	37	epi-Zonaren	60	Benzylbenzoat
15	Tridecan	38	α -Muurolen	61	Nonadecan
16	1-Nitro-2-phenylethan	39	δ -Amorphen	62	Hexadecansäure-methylester
17	Decansäuremethylester	40	γ -Cadinen	63	Cembren
18	ST	41	δ -Cadinen	64	Kaur-15-en
19	Benzoessäure-isobutylester	42	Zonaren	65	Kaur-16-en
20	Buttersäurebenzylester	43	Cadina-1,4-dien	66	Heneicosan
21	ST	44	α -Cadinen	67	Ölsäuremethylester
22	α -Ylangen	45	ST	68	Stearinsäure-methylester
23	α -Copaen	46	ST		

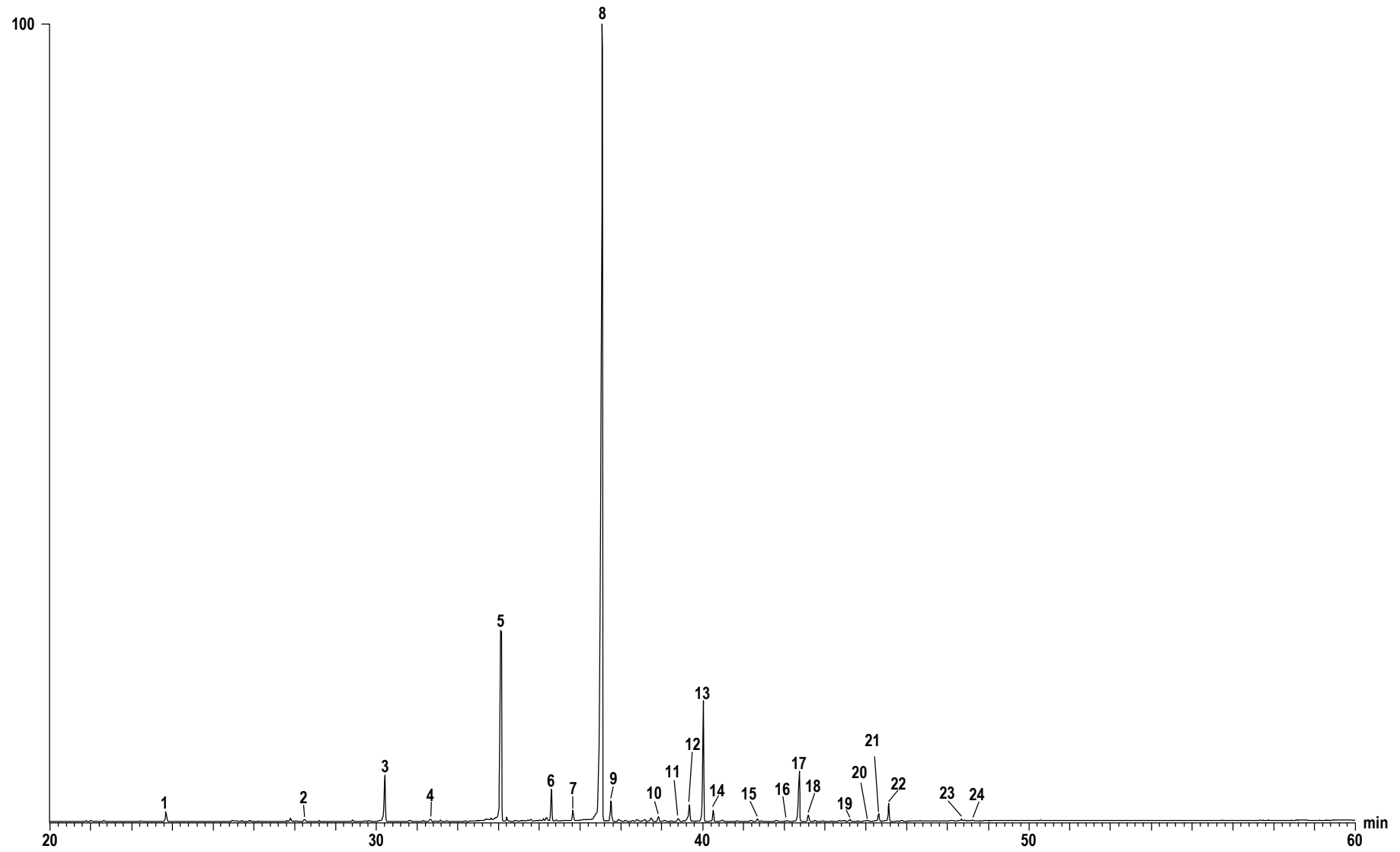
Abb. A.13: Gaschromatogramm des Kopfextraktes von *Andrena scotica* Weibchen



Tab. A.13: Inhaltsstoffe des Kopfextraktes von *Andrea scotica* Weibchen, FFAP 60m, 60-5-5-240, 60s sl

1	Hexanal	24	Essigsäure-dodecylester	47	Linolensäure-methylester
2	3-Pentanol	25	Buttersäuregeranylester	48	Hexacosan
3	2-Pentanol	26	Nonadecan	49	Decansäure-dodecylester
4	Heptanal	27	2-Tridecanol	50	Dodecansäure-decylester
5	Octanal	28	1-Dodecanol	51	9-Hexacosen
6	3-Methyl-2-buten-1-ol	29	Buttersäure-dodecylester	52	Dodecansäuregeranylester
7	2-Nonanon	30	Hexansäuregeranylester	53	Tetradecansäure
8	Nonanal	31	Heneicosan	54	Heptacosan
9	2-Octenal	32	2-Pentadecanol	55	11-Heptacosen
10	Essigsäure	33	1-Tetradecanol	56	9-Heptacosen
11	Essigsäure-octylester	34	Decansäure-octylester	57	8-Heptacosen
12	Decanal	35	Docosan	58	7-Heptacosen
13	2-Nonanol	36	Decansäure	59	Octacosan
14	1-Octanol	37	Tricosan	60	9-Octacosen
15	2-Undecanon	38	Geraniumsäure	61	Hexadecansäure
16	Buttersäure-octylester	39	Tetracosan	62	Nonacosan
17	2-Decenal	40	Decansäure-decylester	63	9-Nonacosen
18	Essigsäure-decylester	41	Ölsäuremethylester	64	8-Nonacosen
19	2-Undecanol	42	Decansäuregeranylester	65	7-Nonacosen
20	Essigsäuregeranylester	43	Pentacosan	66	Tricontan
21	1-Decanol	44	11-Pentacosen	67	Ölsäure
22	Buttersäure-decylester	45	9-Pentacosen	68	Linolsäure
23	Geraniol	46	7-Pentacosen	69	Linolensäure

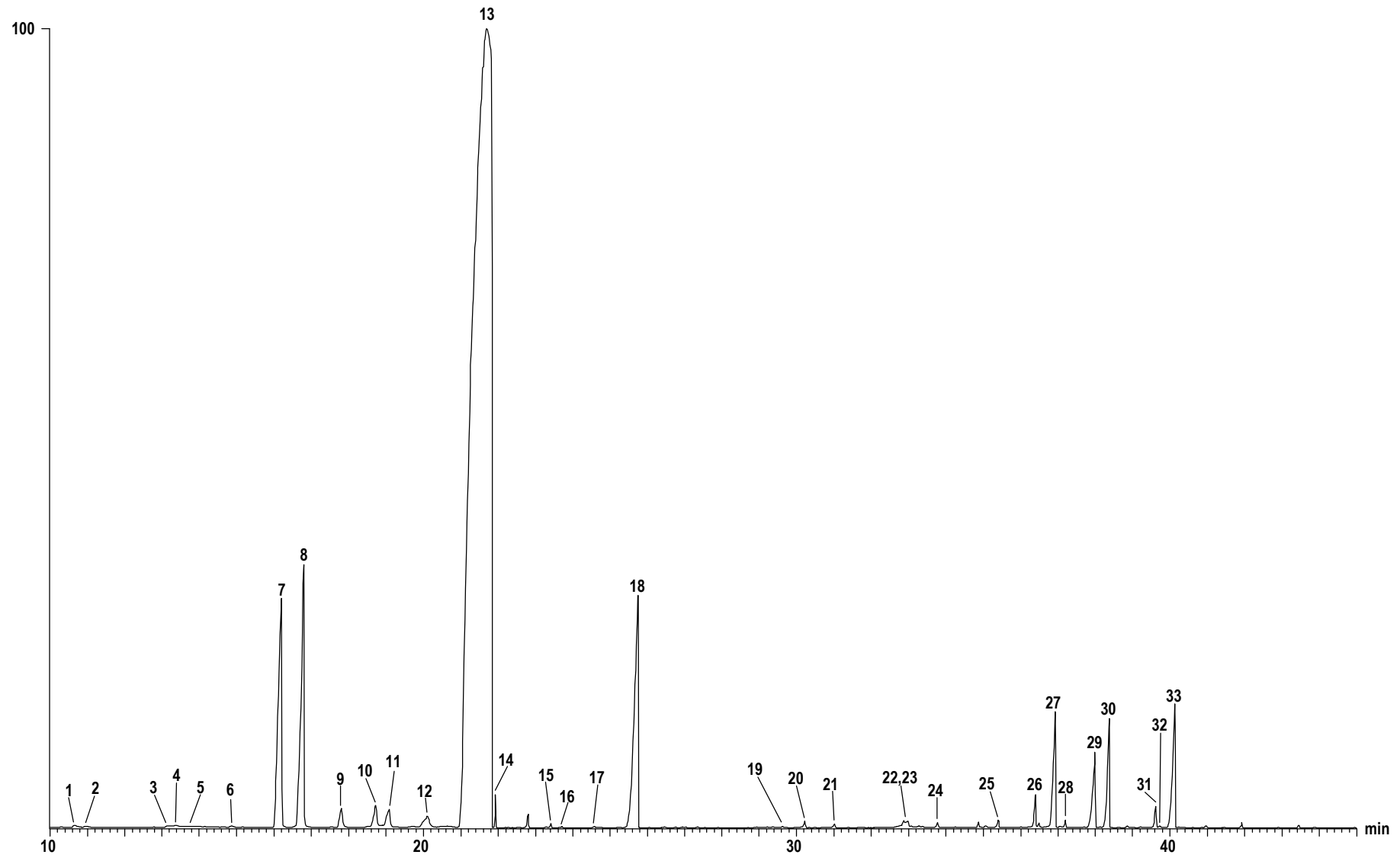
Abb. A.14: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Polyergus rufescens* Arbeiterinnen.



Tab. A.14: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Polyergus rufescens* Arbeiterinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Heptadecan	9	Essigsäureeicosylester	17	Buttersäure-docosylester
2	Nonadecan	10	Propionsäure-eicosylester	18	Essigsäure-tetracosylester
3	Octadecanal	11	Isobuttersäure-eicosylester	19	Propionsäure-tetracosylester
4	Heneicosan	12	Buttersäure-eicosenylester	20	Isobuttersäure-tetracosylester
5	Essigsäure-octadecylester	13	Buttersäureeicosylester	21	Buttersäure-teracosenylester
6	Propionsäure-octadecylester	14	Essigsäure-docosylester	22	Buttersäure-tetracosylester
7	Isobuttersäure-octadecylester	15	Propionsäure-docosylester	23	Buttersäure-hexacosenylester
8	Buttersäure-octadecylester	16	Isobuttersäure-docosylester	24	Buttersäure-hexacosylester

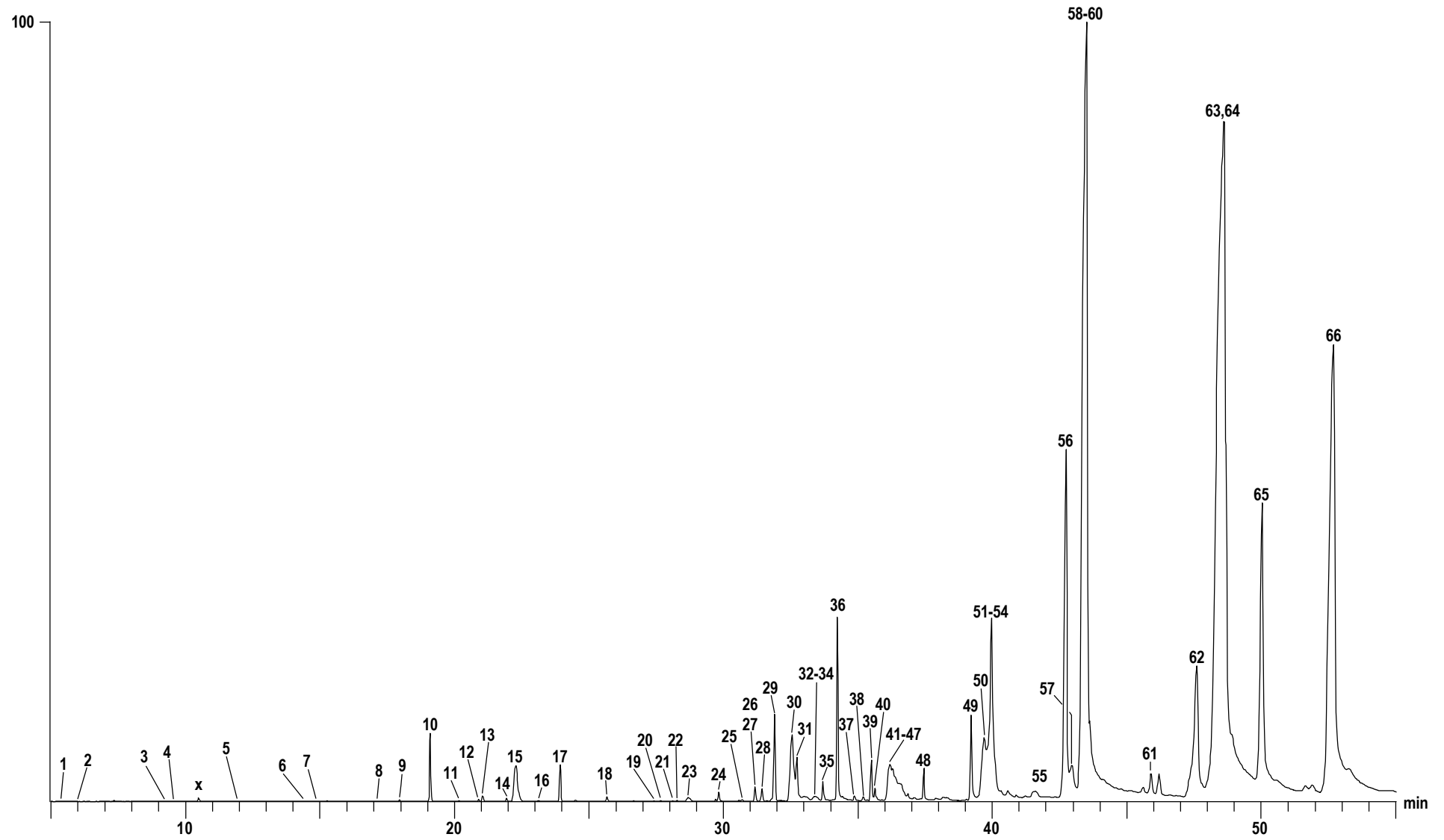
Abb. A.15: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Polyergus rufescens* Königinnen.



Tab. A.15: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Polyergus rufescens* Königinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Decanal	12	Isobuttersäure-decylester	23	Ölsäure
2	Essigsäure-octylester	13	Buttersäuredecylester	24	Essigsäure-octadecylester
3	1-Decanol	14	Essigsäure-dodecylester	25	Geranylgeraniol
4	2-Undecanon	15	Buttersäure-undecylester	26	Isobuttersäure-octadecylester
5	Propionsäure-octylester	16	Propionsäure-dodecylester	27	Buttersäure-octadecylester
6	Isobuttersäure-octylester	17	Isobuttersäure-dodecylester	28	Essigsäureeicosylester
7	Buttersäure-octylester	18	Buttersäure-dodecylester	29	Buttersäure-octadecadienylester
8	Essigsäure-decylester	19	Buttersäure-teradecylester	30	Farnesylcitronellol
9	Geranylaceton	20	Farnesol	31	Buttersäure-eicosenylester
10	Buttersäure-nonylester	21	Nonadecenal	32	Isobuttersäure-eicosylester
11	Propionsäure-decylester	22	Linolsäure	33	Buttersäureeicosylester

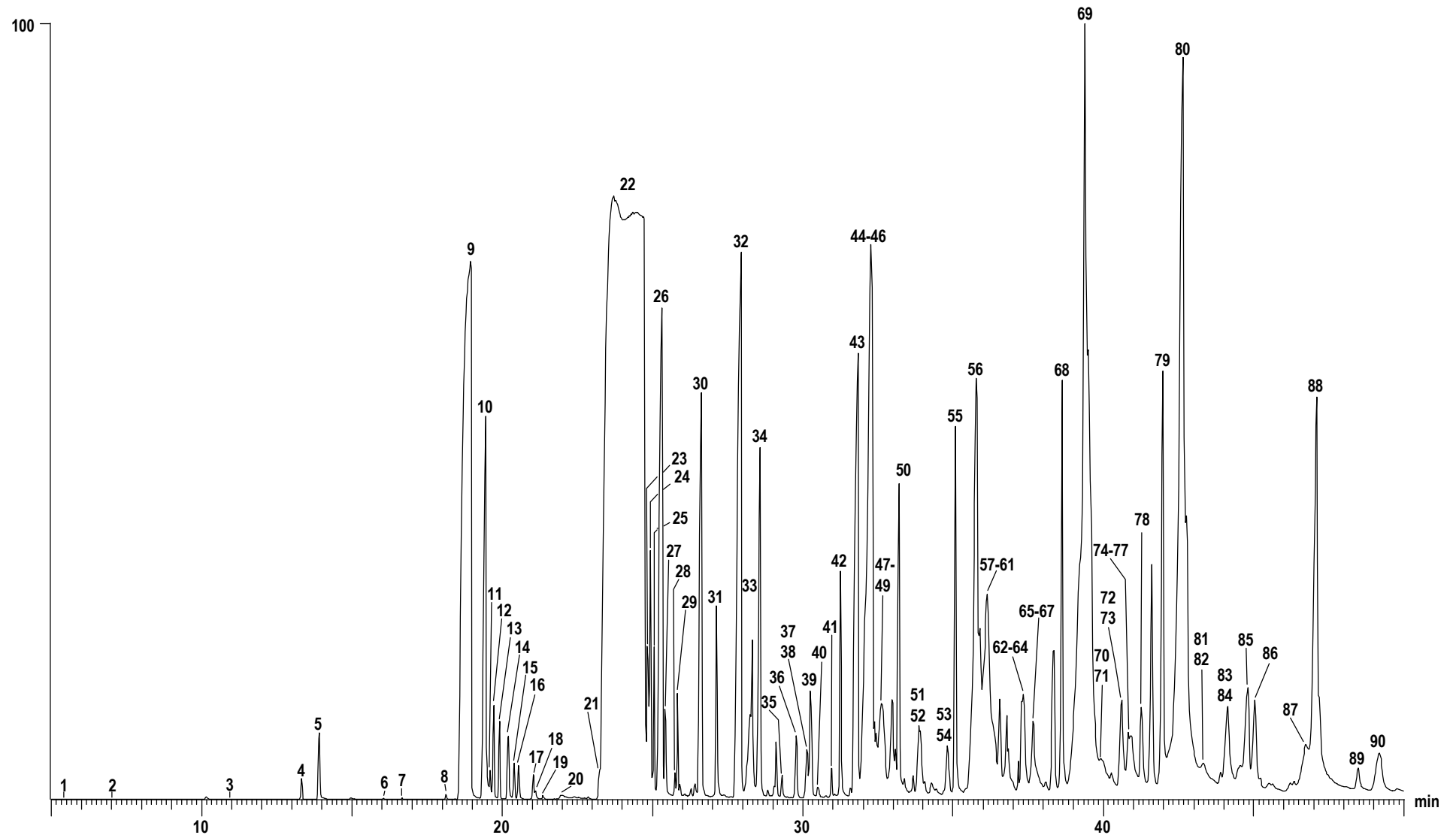
Abb. A.16: Gaschromatogramm des Kopfextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen



Tab. A.16: Inhaltsstoffe des Kopfextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen, Innowax, 30 m, 60-5-5-240, 60s sl

1	Heptanal	24	Tetradecanol	47	9-Methylpentacosan
2	Limonen	25	Hexadecansäure-methylester	48	Octadecatrien-methylester
3	2-Heptanol	26	Hexadecensäure-methylester	49	Tetradecansäure
4	6-Methyl-5-Hepten-2-on	27	Hexadecansäure-propylester	50	Heptacosan
5	Nonanal	28	Hexadecansäure-ethylester	51	9-Heptacosen
6	Decanal	29	Hexadecensäure-ethylester	52	7-Heptacosen
7	3,5-Octadien-2-on	30	Tricosan	53	13-Methylheptacosan
8	Benzoesäure-methylester	31	Essigsäure-hexadecenylester	54	11-Methylheptacosan
9	Buttersäure	32	11-Methyltricosan	55	Octacosan
10	Essigsäuredecylester	33	9-Methyltricosan	56	Hexadecansäure
11	Essigsäurenerylester	34	7-Methyltricosan	57	Nonacosan
12	Essigsäuregeranylester	35	Hexadecanol	58	9-Nonacosen
13	Decanol	36	Hexadecenol	59	7-Nonacosen
14	3-Methyl-2-butensäure	37	Octadecensäure-methylester	60	Hexadecensäure
15	Octadecan	38	Octadecansäure-ethylester	61	Hexadecensäuredecylester
16	Hexansäure	39	Octadecensäure-ethylester	62	Octadecansäure
17	Essigsäuredodecylester	40	Dodecansäure	63	Hentricontan
18	Dodecanol	41	Pentacosan	64	Ölsäure
19	Tetradecansäure-ethylester	42	Octadecadiensäure-ethylester	65	Linolsäure
20	Octansäure	43	9-Pentacosen	66	Linolensäure
21	Tetradecensäure-ethylester	44	7-Pentacosen		
22	Essigsäuretetradecylester	45	13-Methylpentacosan		
23	Heneicosan	46	11-Methylpentacosan		

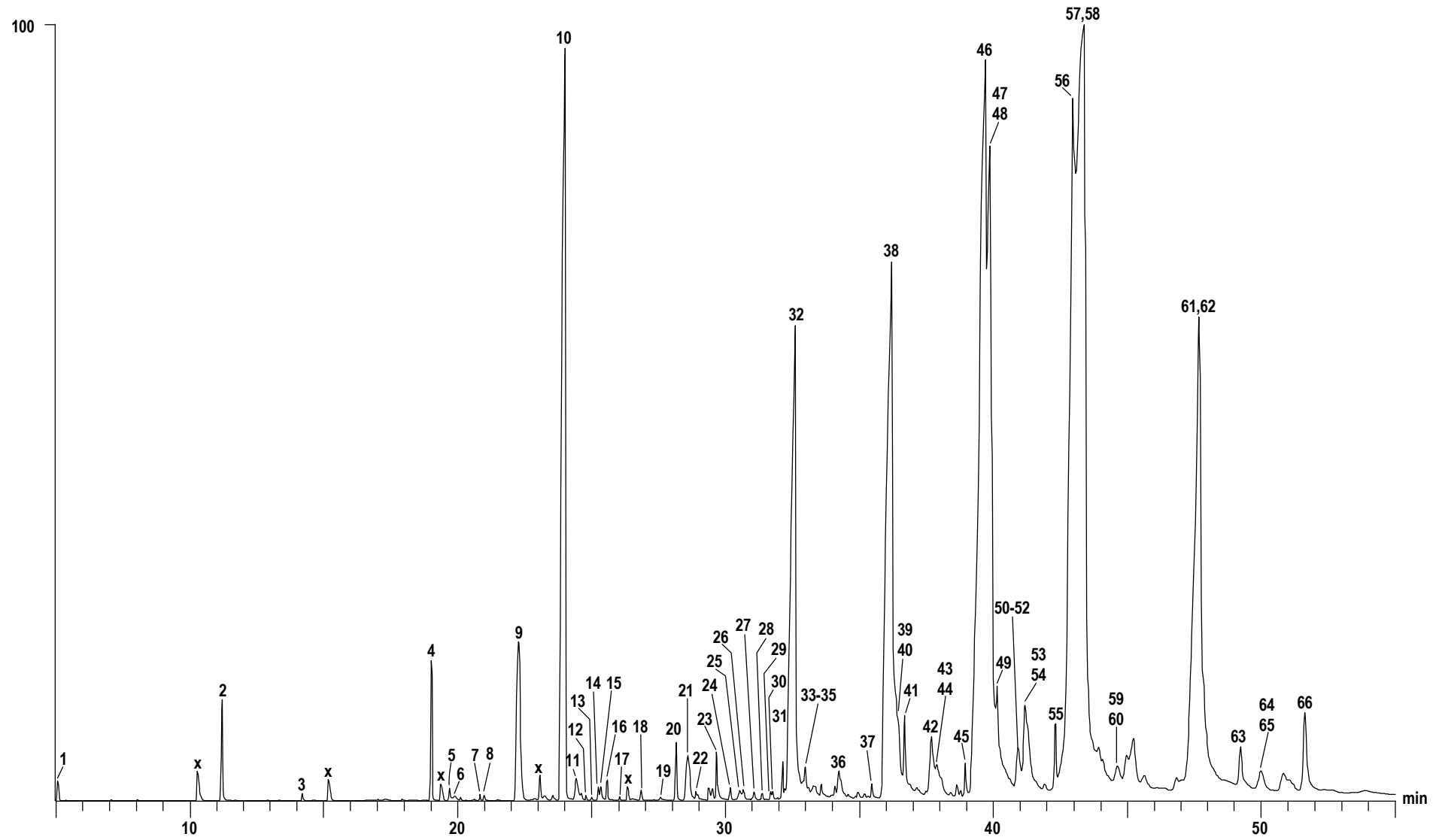
Abb. A.17: Gaschromatogramm des Dufourdrüsenextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen



Tab. A.17: Inhaltsstoffe des Dufourdrüsenextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen, Innowax, 30 m, 60-5-5-240, 60s sl

1	Limonen	31	Octansäure	61	7-Methylpentacosan
2	Styrol	32	Essigsäuretetradecylester	62	Dodecansäuredecylester
3	Nonanal	33	Heneicosan	63	Decansäuredodecylester
4	Essigsäureoctylester	34	Essigsäuretetradec-7-enylester	64	Hexacosan
5	Decanal	35	1-Tetradecanol	65	13-Methylhexacosan
6	Essigsäurenonylester	36	Essigsäurepentadecylester	66	12-Methylhexacosan
7	Undecanal	37	Octansäuredecylester	67	11-Methylhexacosan
8	Essigsäurecitonellylester	38	Docosan	68	Tetradecansäure
9	Essigsäuredecylester	39	Essigsäurepentadec-8-enylester	69	Heptacosan
10	Dodecanal	40	Buttersäureteradecylester	70	9-Heptacosen
11	Essigsäure-2-undecylester	41	Essigsäurefarnesylester	71	7-Heptacosen
12	Essigsäurenerylester	42	Decansäure	72	Dodecansäure-dodecylester
13	Essigsäuredec-9-enylester	43	Essigsäurehexadecylester	73	Tetradecansäure-decylester
14	Propionsäuredecylester	44	Tricosan	74	14-Methyloctacosan
15	Essigsäuregeranylester	45	9-Tricosen	75	13-Methyloctacosan
16	1-Decanol	46	7-Tricosen	76	12-Methyloctacosan
17	Essigsäureundecylester	47	11-Methyltricosan	77	11-Methyloctacosan
18	Propionsäuregeranylester	48	9-Methyltricosan	78	Tetradecensäure
19	Nerol	49	7-Methyltricosan	79	Hexadecansäure
20	Buttersäuredecylester	50	1-Hexadecanol	80	Nonacosan
21	Octadecan	51	Decansäuredecylester	81	9-Nonacosen
22	Essigsäuredodecylester	52	Tetracosan	82	7-Nonacosen
23	Essigsäure-2-tridecylester	53	11-Methyltetracosan	83	Tetradecansäure-dodecylester
24	Essigsäuredodec-9-enylester	54	12-Methyltetracosan	84	Hexadecansäure-decylester
25	Essigsäuredodec-7-enylester	55	Dodecansäure	85	Hexadecensäure-decylester
26	Propionsäuredodecylester	56	Pentacosan	86	Tetradecensäure-dodecylester
27	1-Dodecanol	57	13-Methylpentacosan	87	Hentricontan
28	Propionsäuretridecylester	58	11-Methylpentacosan	88	Ölsäure
29	Essigsäuretridecylester	59	9-Methylpentacosan	89	Linolsäure
30	Buttersäuredodecylester	60	8-Methylpentacosan	90	Hexadecansäure-dodecylester

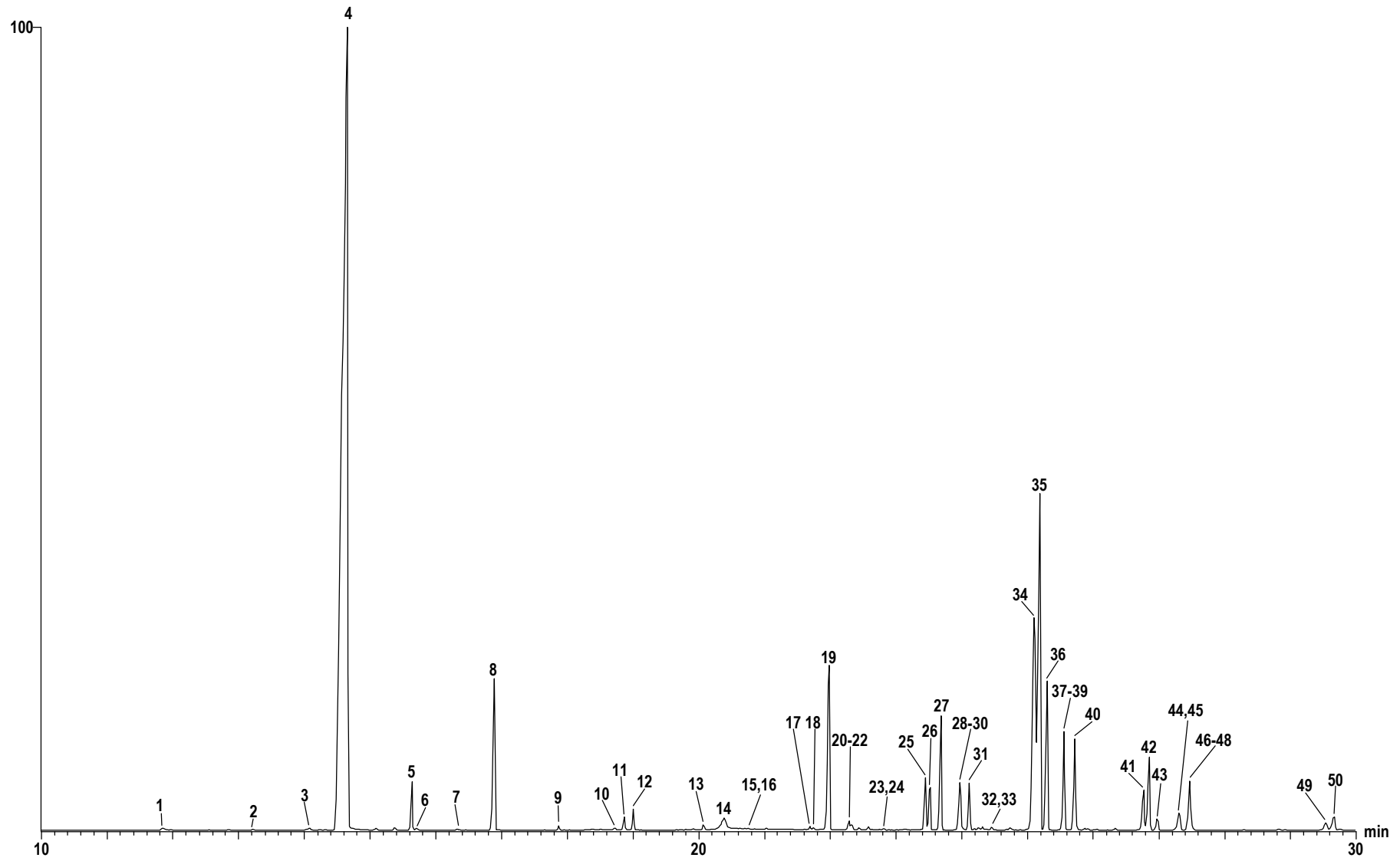
Abb. A.18: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen



Tab. A.18: Inhaltsstoffe des Kutikulaextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen, Innowax, 30 m, 60-5-5-240, 60s sl

1	Heptanal	24	Essigsäure-pentadecylester	47	9-Heptacosen
2	Nonanal	25	Docosan	48	7-Heptacosen
3	Decanal	26	Essigsäurepentadec-8-enylester	49	Docosanal
4	Essigsäuredecylester	27	Hexadecansäure-isopropylester	50	Dodecansäure-dodecylester
5	Dodecanal	28	Essigsäure-farnesylester	51	Tetradecansäure-decylester
6	Heptadecan	29	Decansäure	52	Octacosan
7	Essigsäure-geranylester	30	Hexadecansäure-ethylester	53	9-Octacosen
8	1-Decanol	31	Hexadecansäure-ethylester	54	7-Octacosen
9	Octadecan	32	Tricosan	55	Hexadecansäure
10	Essigsäure-dodecylester	33	Octadecanal	56	Nonacosan
11	Nonadecan	34	9-Tricosen	57	9-Nonacosen
12	Essigsäuredodec-9-enylester	35	7-Tricosen	58	7-Nonacosen
13	Essigsäuredodec-7-enylester	36	Tetracosan	59	Tetradecansäure-dodecylester
14	Propionsäure-dodecylester	37	Dodecansäure	60	Hexadecansäure-decylester
15	Heptansäure	38	Pentacosan	61	9-Hentriconten
16	1-Dodecanol	39	9-Pentacosen	62	7-Hentriconten
17	Essigsäure-tridecylester	40	7-Pentacosen	63	Linolsäure
18	Buttersäure-dodecylester	41	Eicosanal	64	Hexadecansäure-dodecylester
19	Octansäure	42	Hexacosan	65	Tetradecansäure-tetradecylester
20	Essigsäure-tetradecylester	43	9-Hexacosen	66	Linolensäure
21	Heneicosan	44	7-Hexacosen		
22	Essigsäuretetradec-9-enylester	45	Tetradecansäure		
23	Nonansäure	46	Heptacosan		

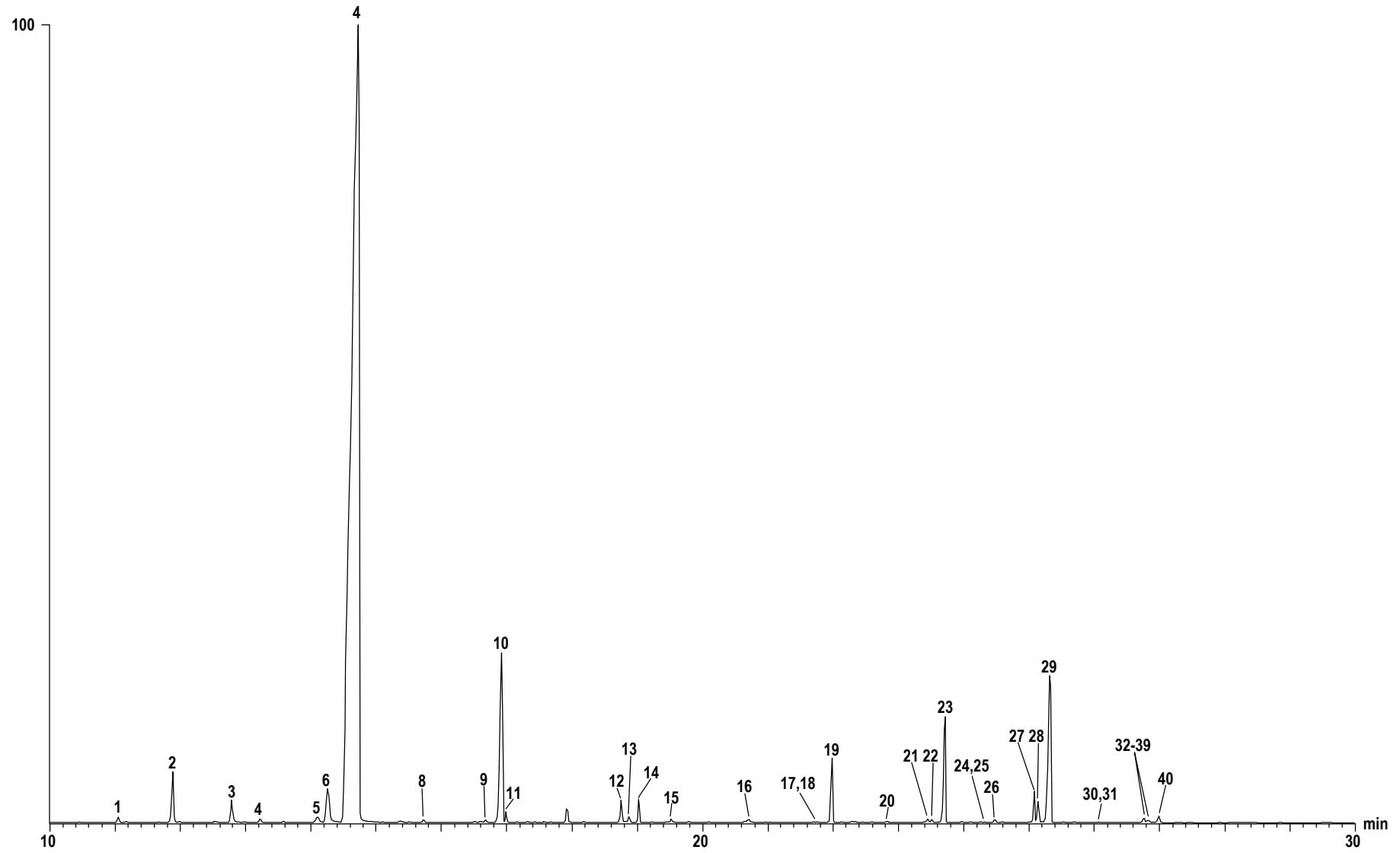
Abb. A.19: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen.



Tab. A.19: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Essigsäure-decylester	18	(Z)-7-Tricosen	35	(Z)-7-Heptacosen
2	Essigsäure-undecylester	19	Tricosan	36	Heptacosan
3	Dodecansäure	20	11-Methyltricosan	37	13-Methylheptacosan
4	Essigsäure-dodecylester	21	9-Methyltricosan	38	11-Methylheptacosan
5	Propionsäure-dodecylester	22	7-Methyltricosan	39	9-Methylheptacosan
6	Essigsäure-tridecylester	23	Decansäure-dodecylester	40	Tetradecansäure-dodecylester
7	Tetradecansäure	24	Dodecansäure-decylester	41	(Z)-9-Nonacosen
8	Essigsäure-tetradecylester	25	(Z)-9-Pentacosen	42	(Z)-7-Nonacosen
9	Propionsäure-tetradecylester	26	(Z)-7-Pentacosen	43	Nonacosan
10	Essigsäure-(Z)-7-hexadecenylester	27	Pentacosan	44	15-Methylnonacosan
11	Essigsäure-(Z)-11-hexadecenylester	28	13-Methylpentacosan	45	13-Methylnonacosan
12	Essigsäure-hexadecylester	29	11-Methylpentacosan	46	(Z)-11-Hexadecensäure-dodecylester
13	Heneicosan	30	9-Methylpentacosan	47	Hexadecansäure-dodecylester
14	Ölsäure	31	Dodecansäure-dodecylester	48	Tetradecansäure-teradecylester
15	Essigsäure-(Z)-9-octadecenylester	32	(Z)-9-Hexacosen	49	(Z)-9-Octadecensäure-dodecylester
16	Essigsäure-(Z)-11-octadecenylester	33	(Z)-7-Hexacosen	50	(Z)-11-Octadecensäure-dodecylester
17	(Z)-9-Tricosen	34	(Z)-9-Heptacosen		

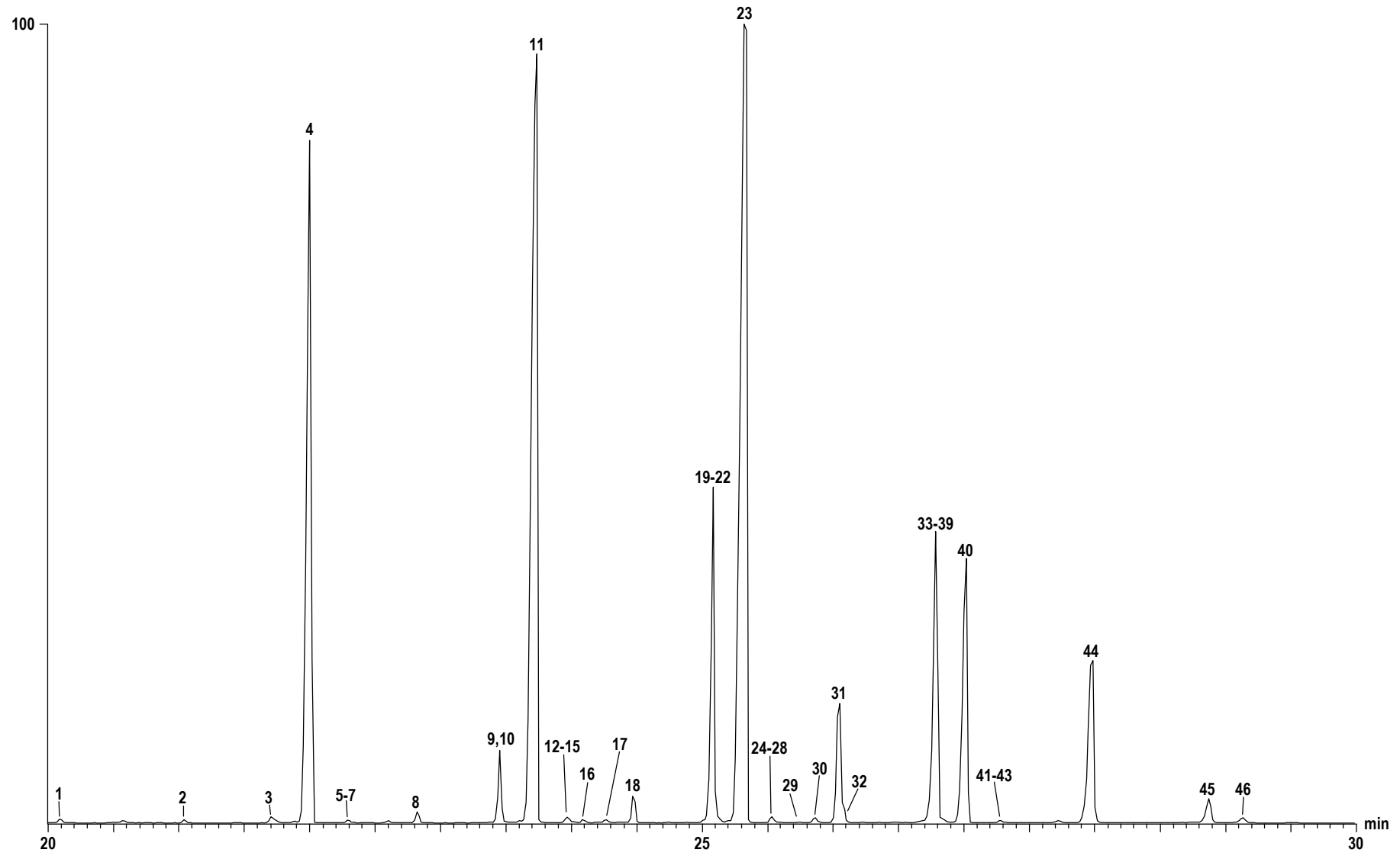
Abb. A.20: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen.



Tab. A.20: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Essigsäure-citronellylester	15	(Z)-9-Octadecenol	29	Heptacosan
2	Essigsäure-decylester	16	Essigsäure-(Z)-9-octadecenylester	30	(Z)-9-Octacosen
3	Dodecanol	17	(Z)-9-Tricosen	31	(Z)-7-Octacosen
4	Essigsäure-undecylester	18	(Z)-7-Tricosen	32	(Z)-14-Nonacosen
5	Essigsäure-dodecenylester	19	Tricosan	33	(Z)-13-Nonacosen
6	Essigsäure-(Z)-3-dodecenylester	20	Tetracosan	34	(Z)-12-Nonacosen
7	Essigsäure-dodecylester	21	(Z)-9-Pentacosen	35	(Z)-10-Nonacosen
8	Essigsäure-tridecylester	22	(Z)-7-Pentacosen	36	(Z)-9-Nonacosen
9	(Z)-7-Hexadecenal	23	Pentacosan	37	(Z)-8-Nonacosen
10	Essigsäure-tetradecylester	24	(Z)-9-Hexacosen	38	(Z)-7-Nonacosen
11	Hexadecanal	25	(Z)-7-Hexacosen	39	(Z)-5-Nonacosen
12	Essigsäure-(Z)-7-hexadecenylester	26	Hexacosan	40	Nonacosan
13	(Z)-9-Octadecenal	27	(Z)-9-Heptacosen		
14	Essigsäure-hexadecylester	28	(Z)-7-Heptacosen		

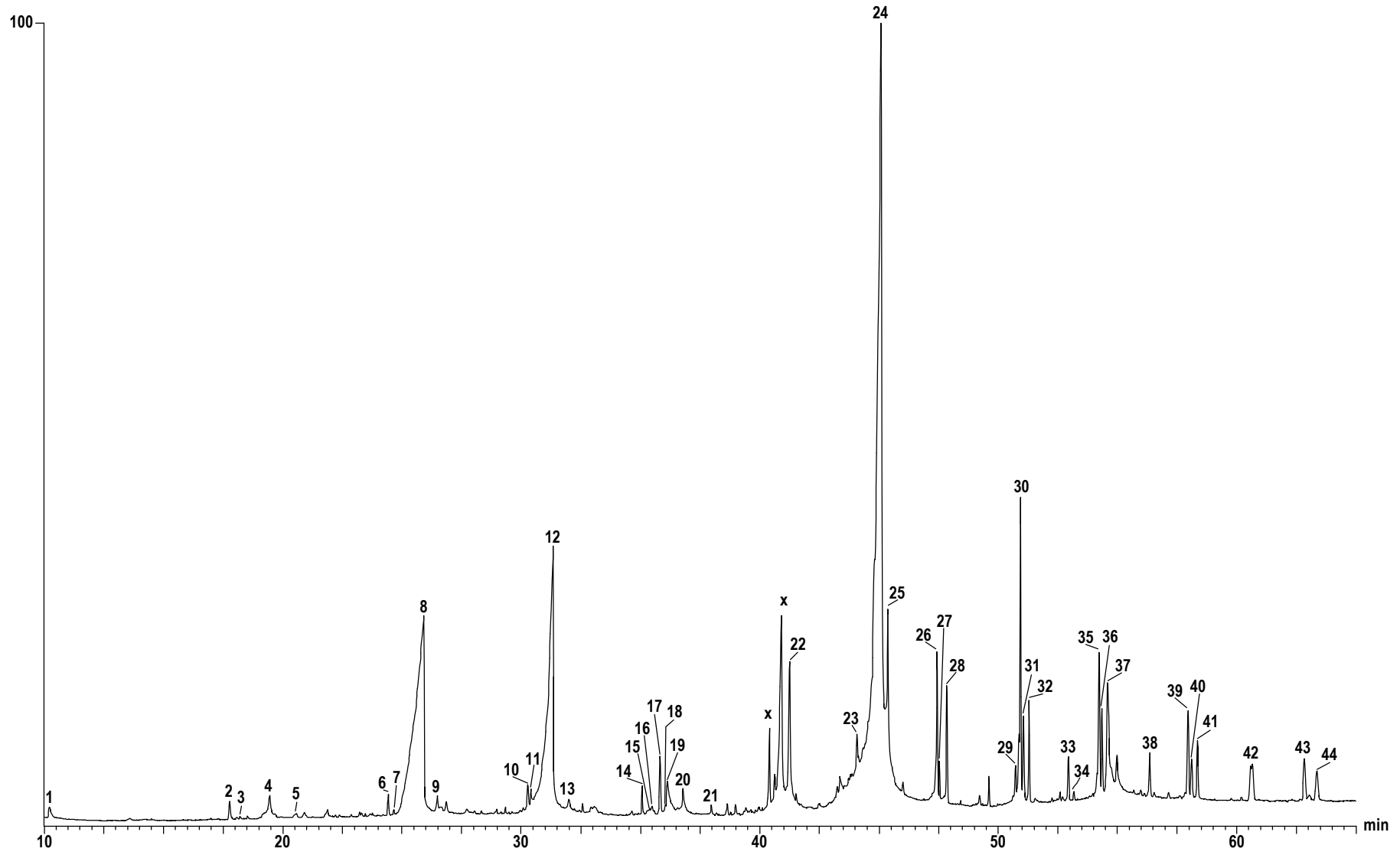
Abb. A.21: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Bombus hypnorum* Weibchen.



Tab. A.21: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Bombus hypnorum* Weibchen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Heneicosan	17	(Z)-9-Hexacosen	33	(Z)-14-Nonacosen
2	Docosan	18	Hexacosan	34	(Z)-13-Nonacosen
3	(Z)-9-Tricosen	19	(Z)-11-Heptacosen	35	(Z)-12-Nonacosen
4	Tricosan	20	(Z)-9-Heptacosen	36	(Z)-11-Nonacosen
5	11-Methyltricosan	21	(Z)-8-Heptacosen	37	(Z)-10-Nonacosen
6	9-Methyltricosan	22	(Z)-7-Heptacosen	38	(Z)-9-Nonacosen
7	7-Methyltricosan	23	Heptacosan	39	(Z)-7-Nonacosen
8	Tetracosan	24	15-Methylheptacosan	40	Nonacosan
9	(Z)-9-Pentacosen	25	13-Methylheptacosan	41	15-Methylnonacosan
10	(Z)-7-Pentacosen	26	11-Methylheptacosan	42	13-Methylnonacosan
11	Pentacosan	27	9-Methylheptacosan	43	7-Methylnonacosan
12	13-Methylpenta- cosan	28	7-Methylheptacosan	44	Essigsäure- hexacosylester
13	11-Methylpenta- cosan	29	5-Methylheptacosan	45	(Z)-9-Hentriconten
14	9-Methylpenta- cosan	30	(Z)-9-Octacosen	46	Hentricontan
15	7-Methylpenta- cosan	31	Essigsäure- tetracosylester		
16	5-Methylpenta- cosan	32	Octacosan		

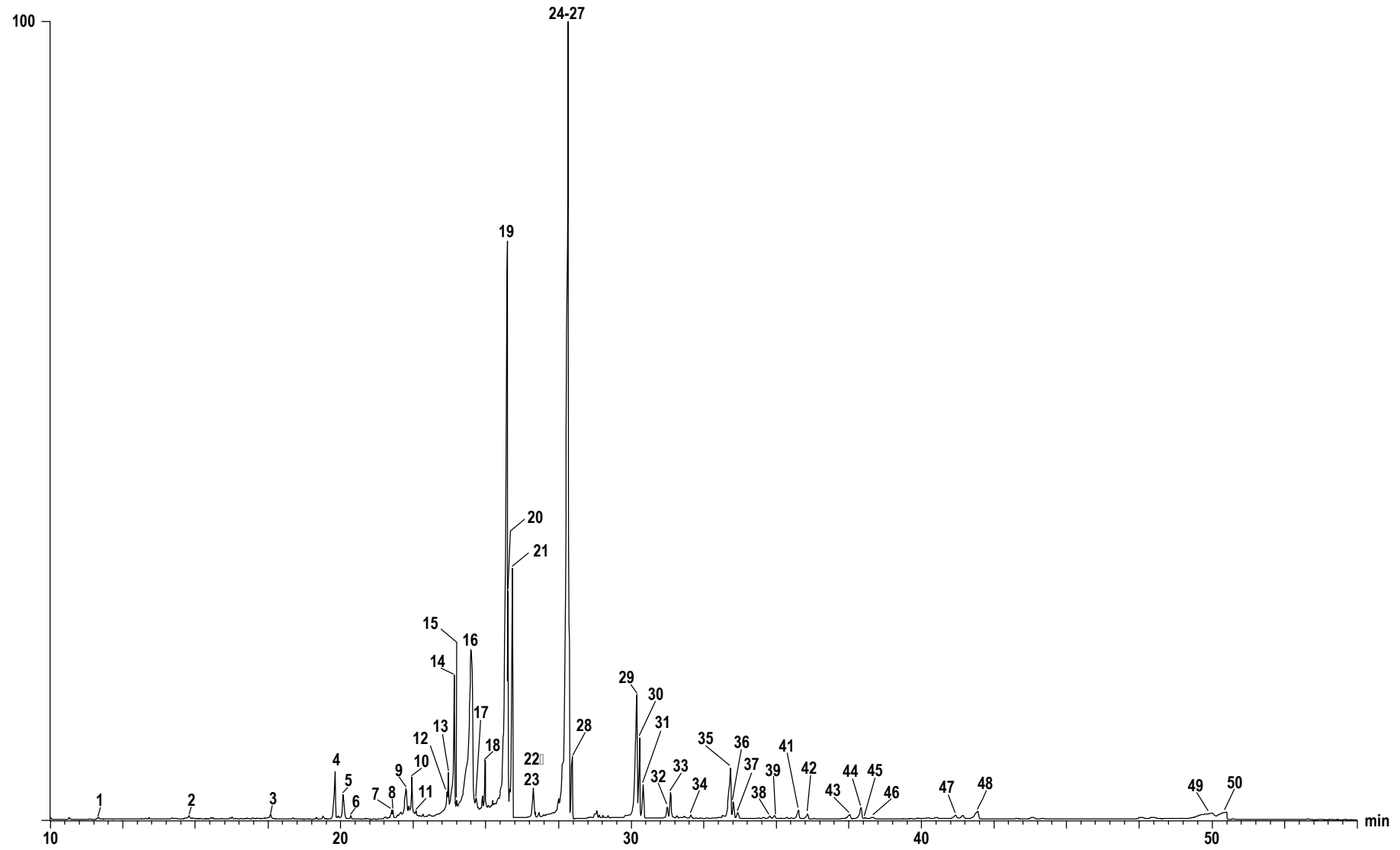
Abb. A.22: Gaschromatogramm des Mandibulardrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



Tab. A.22: Inhaltsstoffe der Mandibulardrüsenextrakte von *Bombus impatiens*
Königinnen, DB-5, 60 m, 60-5-5-300, 60s sl

1	2-Heptanon	16	2-Pentadecanol	31	7-Pentacosen
2	2-Nonanon	17	δ -Dodecalacton	32	Pentacosan
3	2-Nonanol	18	Farnesol	33	9-Hexacosen
4	3-Hydroxyhexansäure	19	3-Hydroxydodecansäure	34	Hexacosan
5	Octansäure	20	Tetradecansäure	35	9-Heptacosen
6	2-Undecanon	21	2-Hexadecanon	36	7-Heptacosen
7	2-Undecanol	22	Hexadecansäure	37	Heptacosan
8	3-Hydroxyoctansäure	23	Heneicosan	38	Octacosan
9	Geraniumsäure	24	Ölsäure	39	9-Nonacosen
10	2-Tridecanon	25	Octadecansäure	40	7-Nonacosen
11	2-Tridecanol	26	9-Tricosen	41	Nonacosan
12	3-Hydroxydecansäure	27	7-Tricosen	42	9-Tricosen
13	Dodecansäure	28	Tricosan	43	9-Hentricosen
14	γ -Dodecalacton	29	11-Pentacosen	44	Hentricontan
15	2-Pentadecanon	30	9-Pentacosen		

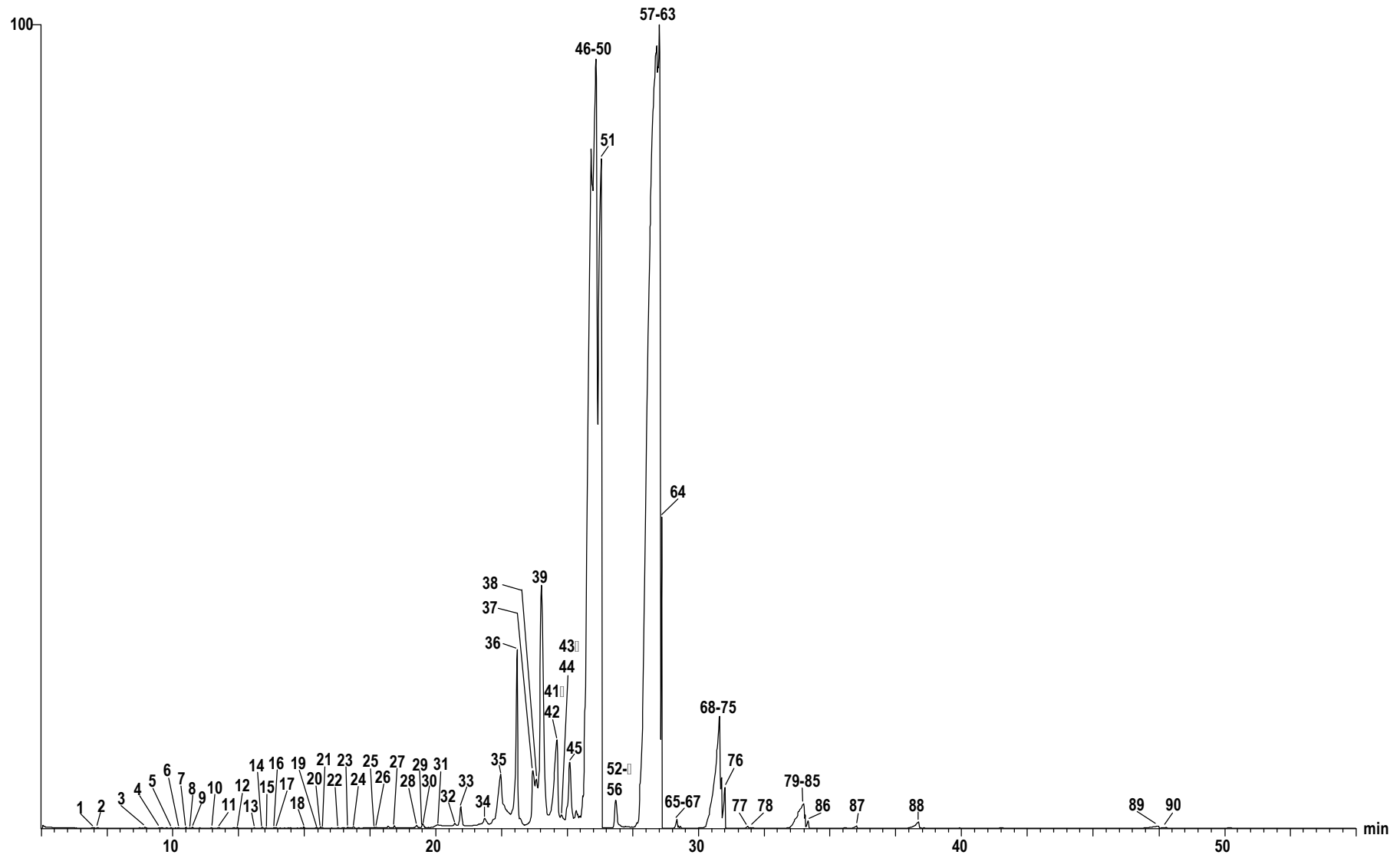
Abb. A.23: Gaschromatogramm des Labialdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



Tab. A.23: Inhaltsstoffe des Labialdrüsenextraktes von *Bombus impatiens*
Königinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Octansäure	18	Docosan	35	9-Nonacosen
2	Decansäure	19	9-Tricosen	36	7-Nonacosen
3	Dodecansäure	20	7-Tricosen	37	Nonacosan
4	Farnesol	21	Tricosan	38	Ölsäure-geranylester
5	Tetradecansäure	22	9-Tetracosen	39	Decylsäure-octadecenylester
6	Octansäureoctylester	23	7-Tetracosen	40	9-Tricosen
7	Nonadecan	24	11-Pentacosen	41	Essigsäure-heptacosylester
8	2-Tridecanon	25	9-Pentacosen	42	Tetradecansäure-farnesylester
9	Hexadecansäure	26	7-Pentacosen	43	Farnesylfarnesol-acetat
10	Hexadecansäure	27	5-Pentacosen	44	9-Hentricosen
11	Octansäuredecylester	28	Pentacosan	45	7-Hentriconten
12	9-Heneicosen	29	9-Heptacosen	46	Hentricontan
13	7-Heneicosen	30	7-Heptacosen	47	Hexadecansäure-farnesylester
14	Heneicosan	31	Heptacosan	48	Hexadecansäure-farnesylester
15	Ölsäuremethylester	32	Octansäure-octadecenylester	49	Octadecansäure-farnesylester
16	Ölsäure	33	9-Octacosen	50	Octadecansäure-farnesylester
17	9-Docosan	34	Dodecansäure-farnesylester		

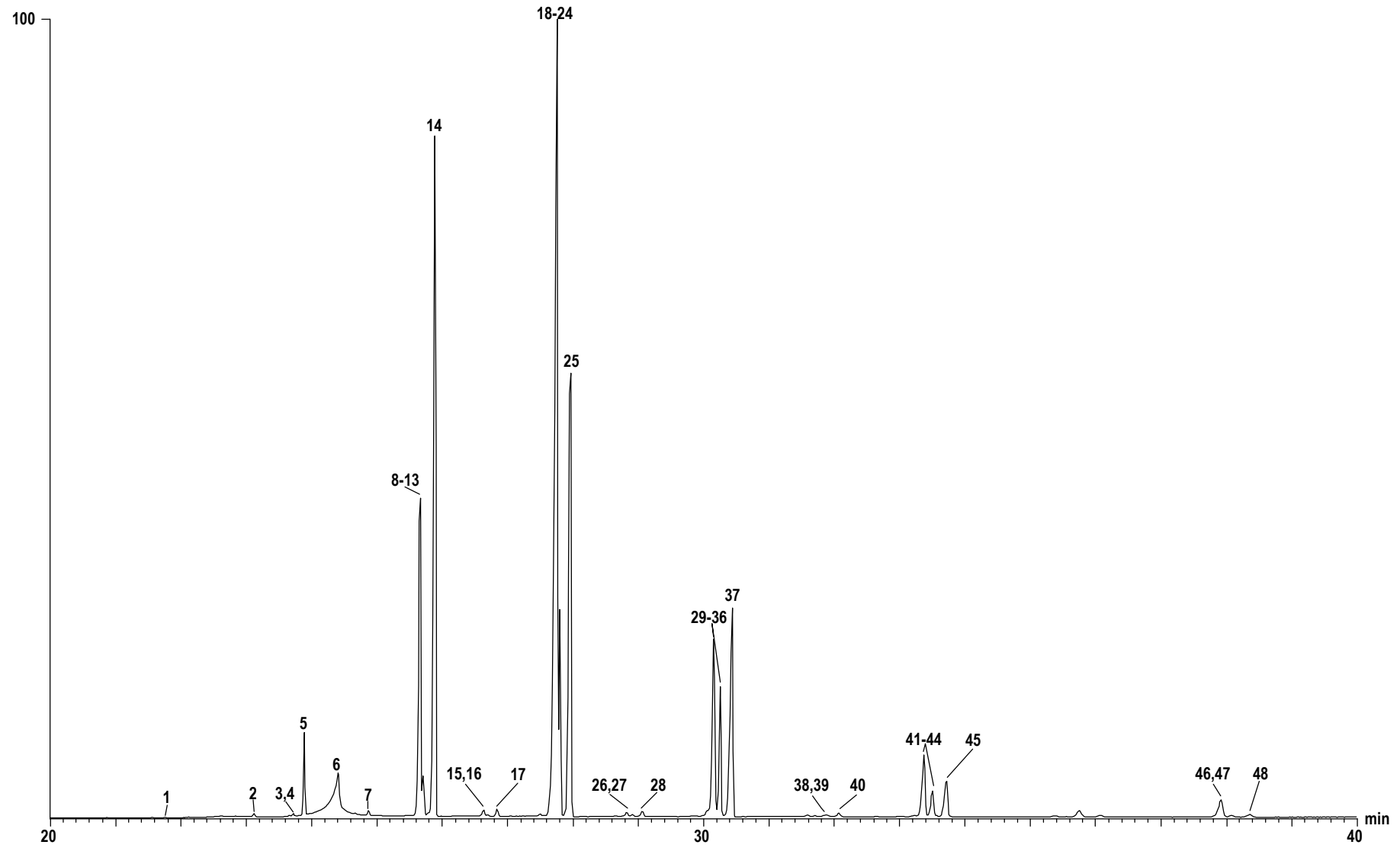
Abb. A.24: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



Tab. A.24: Inhaltsstoffe des Dufourdrüsenextraktes von *Bombus impatiens* Königinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	2-Heptanon	31	Tetradecansäure	61	8-Pentacosen
2	Heptanal	32	Hexadecenal	62	7-Pentacosen
3	Octanal	33	Hexadecanal	63	5-Pentacosen
4	Limonen	34	Nonadecan	64	Pentacosan
5	Nonenal	35	Hexadecansäure	65	9-Hexacosen
6	2-Nonanon	36	Octadecenal	66	8-Hexacosen
7	Benzacetaldehyd	37	Octadecanal	67	7-Hexacosen
8	Undecan	38	9-Heneicosen	68	13-Heptacosen
9	Nonanal	39	7-Heneicosen	69	12-Heptacosen
10	α -Terpinen	40	Heneicosan	70	11-Heptacosen
11	2-Nonenal	41	Ölsäure	71	10-Heptacosen
12	Decanal	42	Stearinsäure	72	9-Heptacosen
13	Neral	43	Docosen	73	8-Heptacosen
14	2-Decenal	44	Docosan	74	7-Heptacosen
15	Geranial	45	Farnesylhexanoat	75	5-Heptacosen
16	2-Undecanon	46	11-Tricosen	76	Heptacosan
17	Tridecan	47	10-Tricosen	77	9-Octacosen
18	2-Undecanal	48	9-Tricosen	78	Octacosan
19	Tetradecan	49	7-Tricosen	79	13-Nonacosen
20	Dodecanal	50	5-Tricosen	80	12-Nonacosen
21	Geranylaceton	51	Tricosan	81	11-Nonacosen
22	2-Dodecenal	52	11-Tetracosen	82	10-Nonacosen
23	2-Tridecanon	53	10-Tetracosen	83	9-Nonacosen
24	Pentadecan	54	90-Tetracosen	84	8-Nonacosen
25	Tridecanal	55	8-Tetracosen	85	7-Nonacosen
26	Dodecadienal	56	7-Tetracosen	86	Nonacosan
27	Tetradecanal	57	12-Pentacosen	87	Heptacosylacetat
28	Heptedecen	58	11-Pentacosen	88	9-Hentriconten
29	Heptadecan	59	10-Pentacosen	89	Tritriconten
30	2-Pentadecanon	60	9-Pentacosen	90	Tritriconten

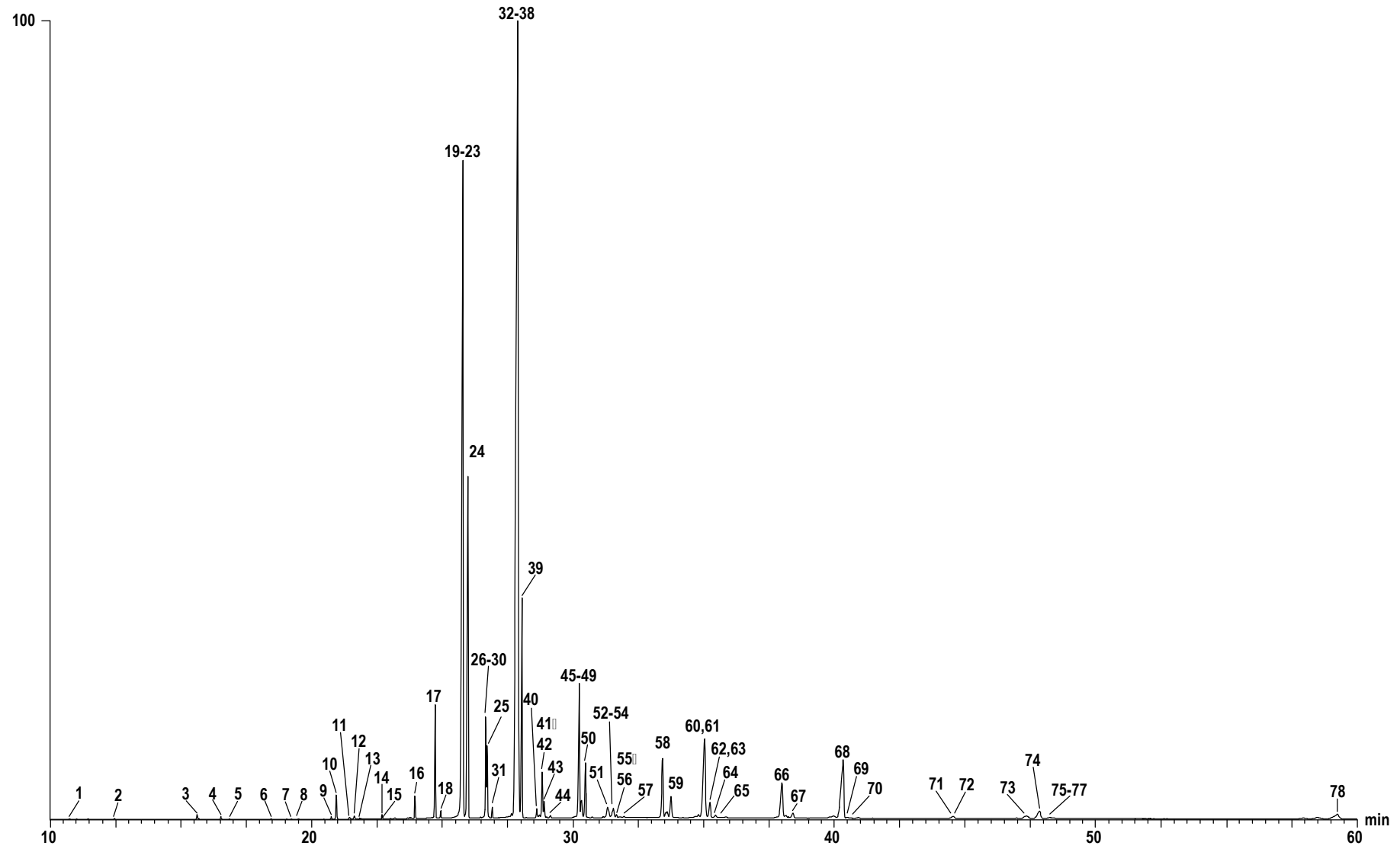
Abb. A.25: Gaschromatogramm des Tarsaldrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



Tab. A.25: Inhaltsstoffe des Tarsaldrüsenextraktes von *Bombus impatiens* Königinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Nonadecan	17	Tetracosan	33	9-Heptacosen
2	Octadecanal	18	12-Pentacosen	34	8-Heptacosen
3	9-Heneicosen	19	11-Pentacosen	35	7-Heptacosen
4	7-Heneicosen	20	10-Pentacosen	36	5-Heptacosen
5	Heneicosan	21	9-Pentacosen	37	Heptacosan
6	Octadecansäure	22	8-Pentacosen	38	9-Octacosen
7	Docosan	23	7-Pentacosen	39	7-Octacosen
8	11-Tricosen	24	5-Pentacosen	40	Octacosan
9	10-Tricosen	25	Pentacosan	41	11-Nonacosen
10	9-Tricosen	26	9-Hexacosen	42	9-Nonacosen
11	8-Tricosen	27	7-Hexacosen	43	7-Nonacosen
12	7-Tricosen	28	Hexacosan	44	5-Nonacosen
13	5-Tricosen	29	13-Heptacosen	45	Nonacosan
14	Tricosan	30	12-Heptacosen	46	9-Hentriconten
15	9-Tetracosen	31	11-Heptacosen	47	7-Hentriconten
16	7-Tetracosen	32	10-Heptacosen	48	Hentricontan

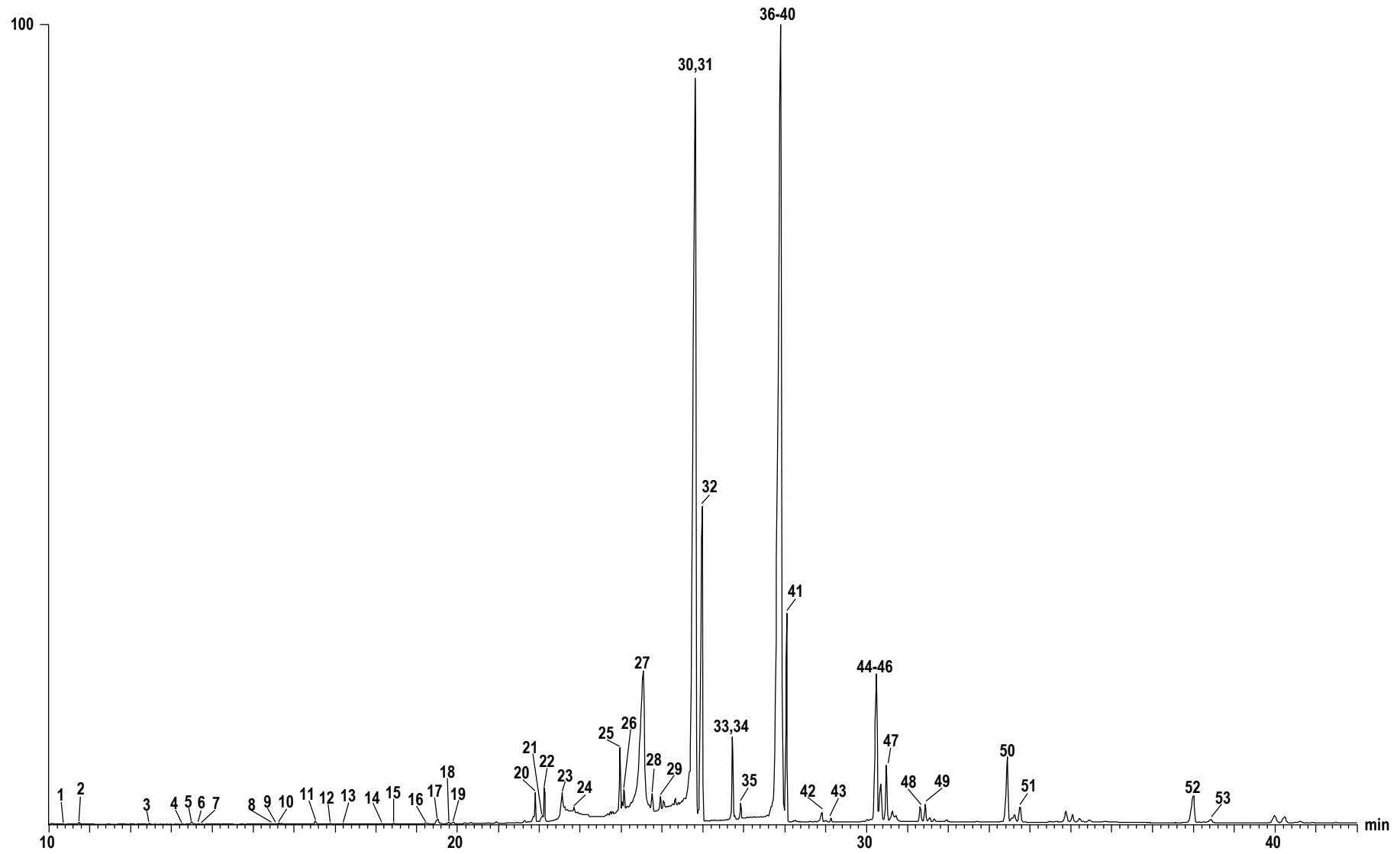
Abb. A.26: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen



Tab. A.26: Inhaltsstoffe des Dufourdrüsenextraktes von *Bombus impatiens*
Arbeiterinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Nonanal	27	9-Tetracosen	53	Dodecansäure-tetradecylester
2	Decanal	28	8-Tetracosen	54	Decansäure-hexadecylester
3	Dodecanal	29	7-Tetracosen	55	9-Octacosen
4	Dodecanol	30	5-Tetracosen	56	7-Octacosen
5	2-Tridecanon	31	Tetracosan	57	Octacosan
6	Tetradecanal	32	12-Pentacosen	58	9-Nonacosen
7	Heptadecan	33	11-Pentacosen	59	Nonacosan
8	2-Pentadecanon	34	10-Pentacosen	60	Hexadecensäure-dodecylester
9	Hexadecenal	35	9-Pentacosen	61	Octadecensäure-decylester
10	Hexadecanal	36	8-Pentacosen	62	Hexadecansäure-dodecylester
11	Heptadecanal	37	7-Pentacosen	63	Dodecansäure-hexadecylester
12	Hexadecanol	38	5-Pentacosen	64	Triconten
13	Nonadecan	39	Pentacosan	65	Tricontan
14	Octansäuredecylester	40	Dodecansäure-dodecenylester	66	7-Hentriconten
15	Hexensäure-dodecylester	41	Dodecansäure-dodecylester	67	Hentricontan
16	Heneicosan	42	Decansäure-tetradecylester	68	Octadecensäure-dodecylester
17	Octansäure-dodecylester	43	Octansäure-hexadecylester	69	Hexadecansäure-tetradecylester
18	Docosan	44	Hexacosan	70	Tetradecansäure-hexadecylester
19	11-Tricosen	45	11-Heptacosen	71	Tritriconten
20	10-Tricosen	46	10-Heptacosen	72	Tritricontan
21	9-Tricosen	47	9-Heptacosen	73	Hexadecensäure-hexadecylester
22	8-Tricosen	48	8-Heptacosen	74	Hexadecensäure-hexadecylester
23	7-Tricosen	49	7-Heptacosen	75	Octadecansäure-tetradecylester
24	Tricosan	50	Heptacosan	76	Hexadecansäure-hexadecylester
25	Decansäure-dodecylester	51	Tetradecensäure-dodecylester	77	Octadecensäure-tetradecylester
26	10-Tetracosen	52	Tetradecansäure-dodecylester	78	Octadecensäure-octadecylester

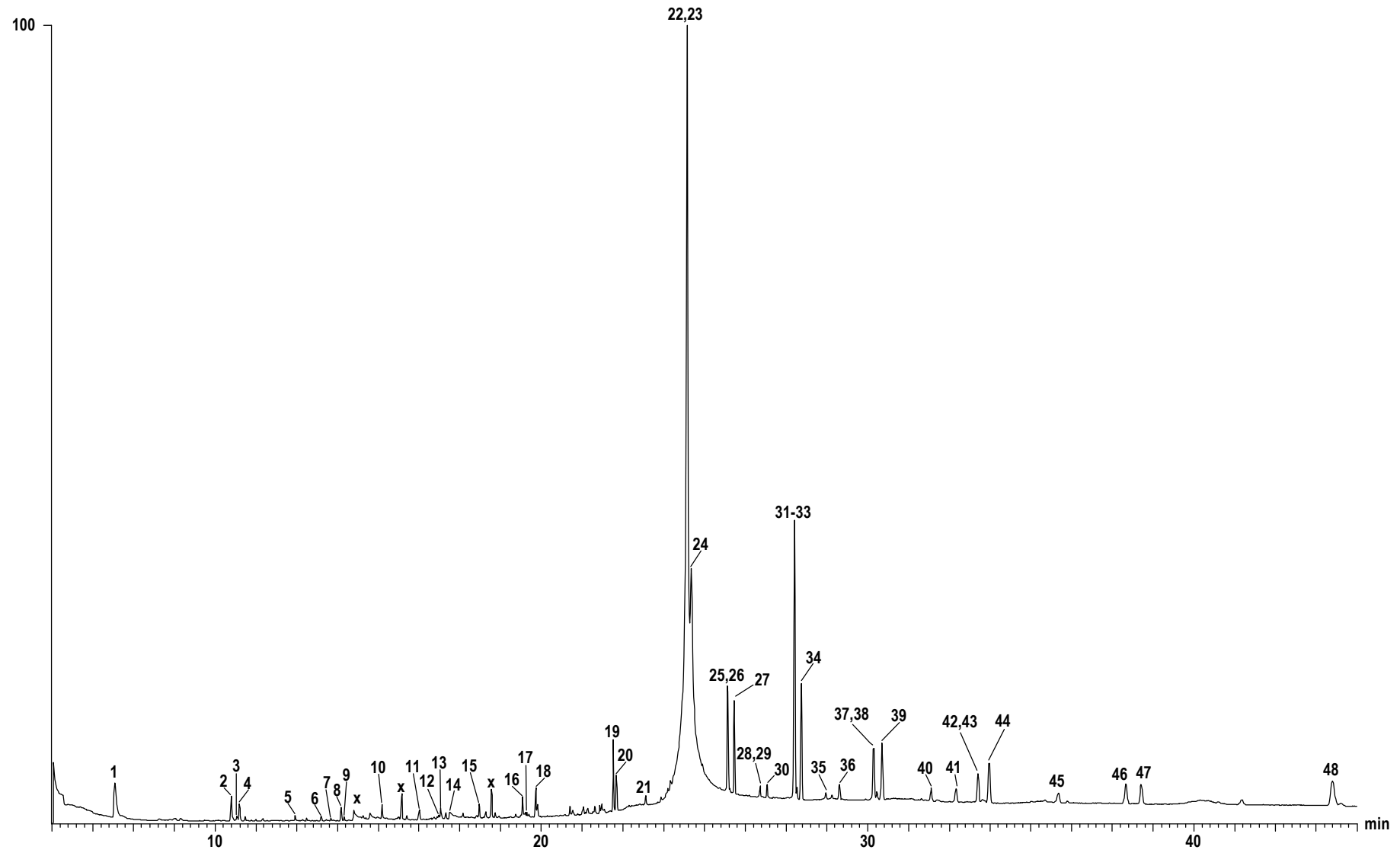
Abb. A.27: Gaschromatogramm des Labialdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen



Tab. A.27: Inhaltsstoffe des Labialdrüsenextraktes von *Bombus impatiens*
Arbeiterinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	2-Nonanon	19	Farnesol	37	11-Pentacosen
2	Nonanal	20	Nonadecan	38	9-Pentacosen
3	Decanal	21	2-Tridecanon	39	7-Heptacosen
4	2-Decenal	22	Hexadecansäure- methylester	40	5-Pentacosen
5	Decanol	23	Hexadecansäure	41	Pentacosan
6	2-Undecanon	24	Hexadecansäure- ethylester	42	9-Hexacosen
7	Tridecan	25	Heneicosan	43	Hexacosan
8	2-Undecenal	26	Octadecansäure- methylester	44	11-Heptacosen
9	Tetradecan	27	Octadecansäure	45	9-Heptacosen
10	Dodecanal	28	7-Docosen	46	7-Heptacosen
11	Dodecanol	29	Docosan	47	Heptacosan
12	Pentadecan	30	9-Tricosen	48	7-Octacosen
13	Dodecansäure- methylester	31	7-Tricosen	49	Octacosan
14	Dodecansäure- ethylester	32	Tricosan	50	7-Nonacosen
15	Tridecanal	33	9-Tetracosen	51	Nonacosan
16	Heptadecen	34	7-Tetracosen	52	Hentriconten
17	Tetradecensäure- methylester	35	Tetracosan	53	Hentricontan
18	Tetradecansäure- methylester	36	12-Pentacosen		

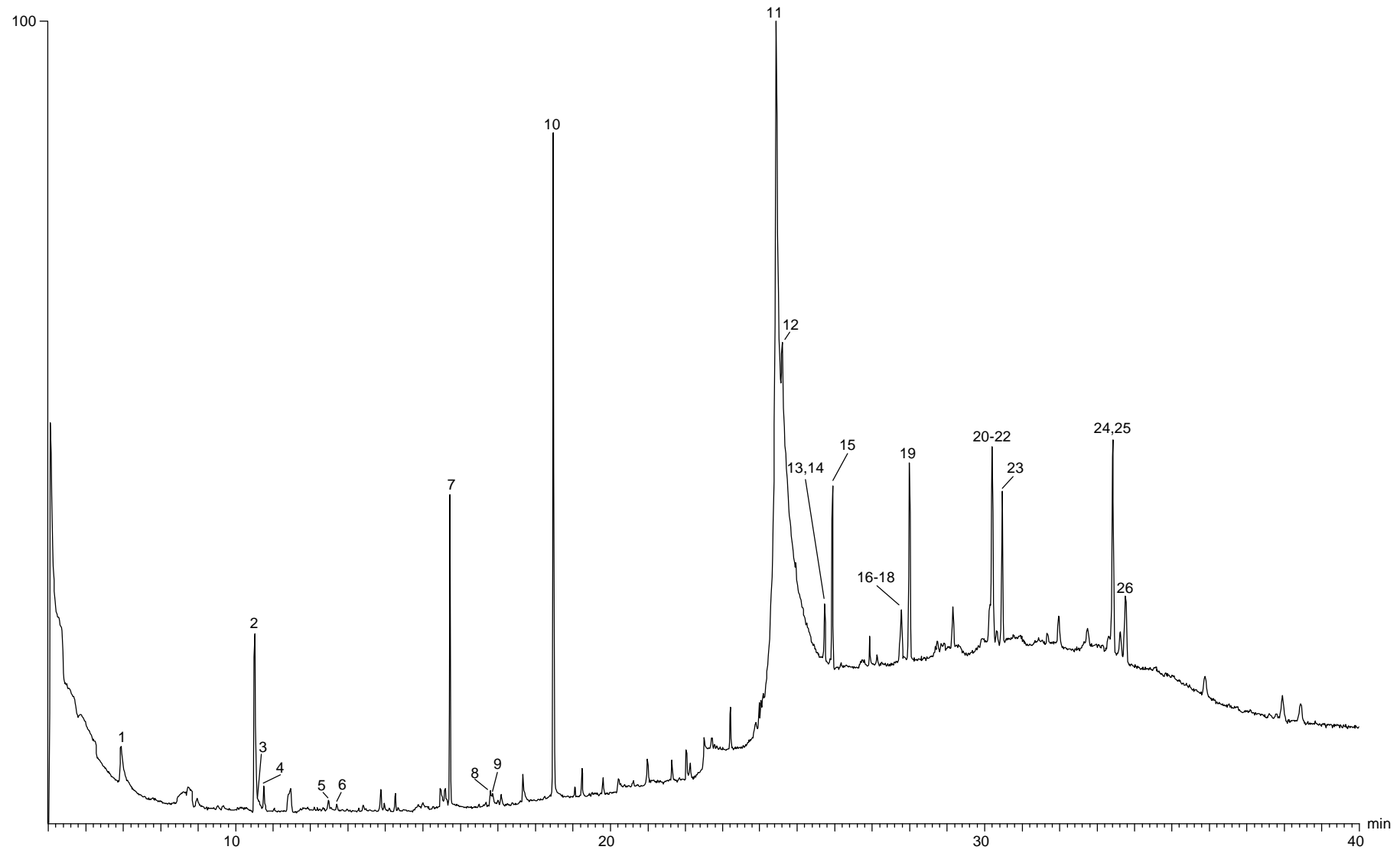
Abb. A.28: Gaschromatogramm des Mandibulardrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen



Tab. A.28: Inhaltsstoffe des Mandibulardrüsenextraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	2-Heptanon	17	2-Tetradecanol	33	5-Pentacosen
2	2-Heptanon	18	δ -Dodecalacton	34	Pentacosan
3	Linalool	19	Terpenoid m/z=236	35	9-Hexacosen
4	Nonanal	20	Terpenoid m/z=236	36	Hexacosan
5	Decanal	21	Hexadecanal	37	9-Heptacosen
6	Geranial	22	Linolsäure	38	7-Heptacosen
7	Geraniol	23	Ölsäure	39	Heptacosan
8	2-Undecanon	24	Octadecansäure	40	Octacosan
9	2-Undecanol	25	9-Tricosen	41	Squalen
10	Terpenoid m/z=166	26	7-Tricosen	42	9-Nonacosen
11	Terpenoid m/z=168	27	Tricosan	43	7-Nonacosen
12	2-Tridecanon	28	9-Tetracosen	44	Nonacosan
13	2-Tridecanol	29	5-Tetracosen	45	Tricontan
14	Dodecansäure	30	Tetracosan	46	9-Hentriconten
15	Terpenoid m/z=166	31	9-Pentacosen	47	Hentricontan
16	γ -Dodecalacton	32	7-Pentacosen	48	Tritriconten

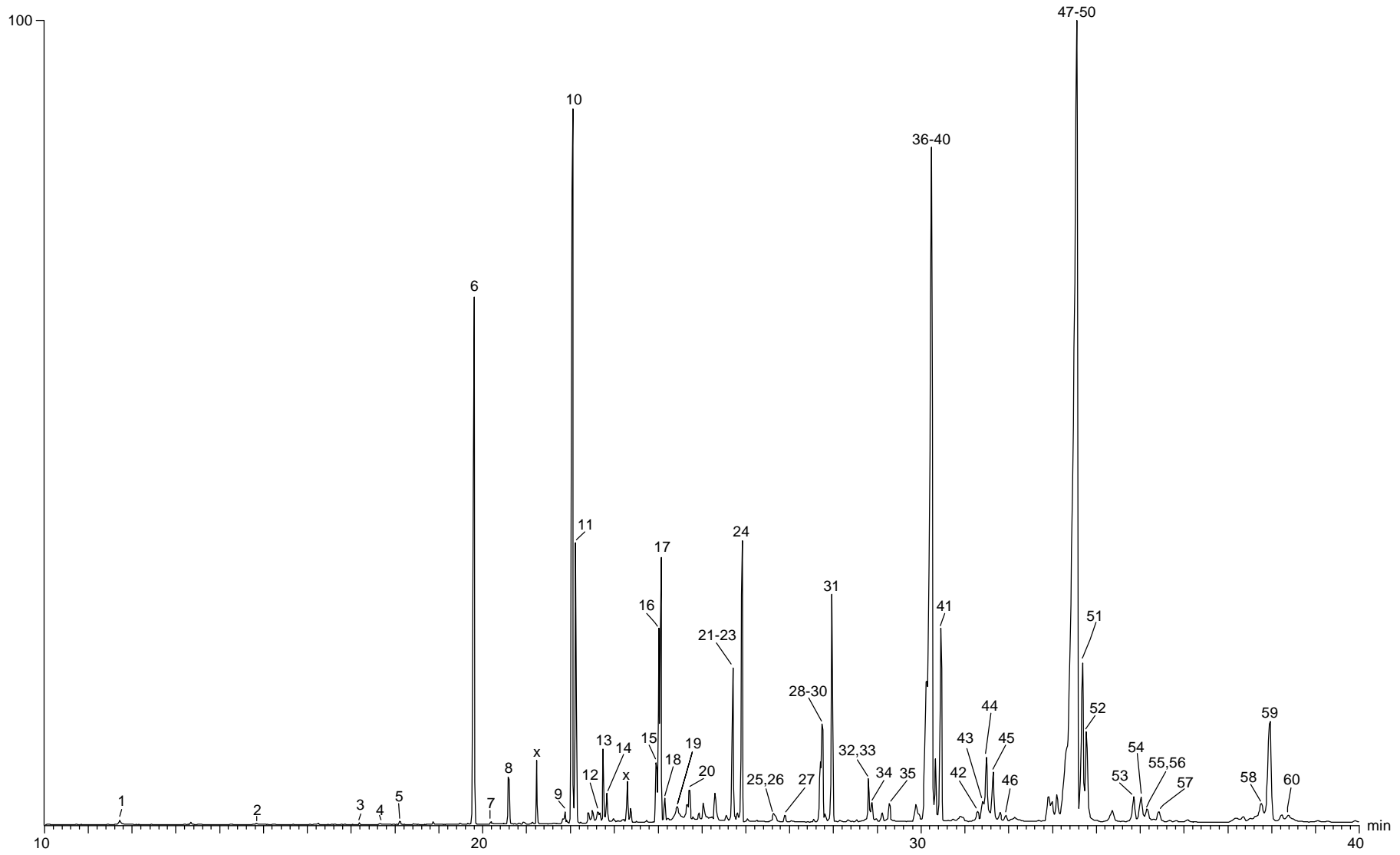
Abb. A.29: Gaschromatogramm des Mandibulardrüsenextraktes von *Bombus occidentalis* Weibchen



Tab. A.29: Inhaltsstoffe der Mandibulardrüsenextrakte von *Bombus occidentalis* Weibchen, DB-5, 60-5-5-240, 60s sl

1	2-Heptanon	10	Unbek. M=244	19	Pentacosan
2	2-Nonanon	11	Ölsäure	20	11-Heptacosen
3	2-Nonanol	12	Stearinsäure	21	9-Heptacosen
4	Nonanal	13	9-Tricosen	22	7-Heptacosen
5	2-Undecanon	14	7-Tricosen	23	Heptacosan
6	2-Undecanol	15	Tricosan	24	9-Nonacosen
7	Unbek. M=216	16	11-Pentacosen	25	7-Nonacosen
8	2-Tridecanon	17	9-Pentacosen	26	Nonacosan
9	2-Tridecanol	18	7-Pentacosen		

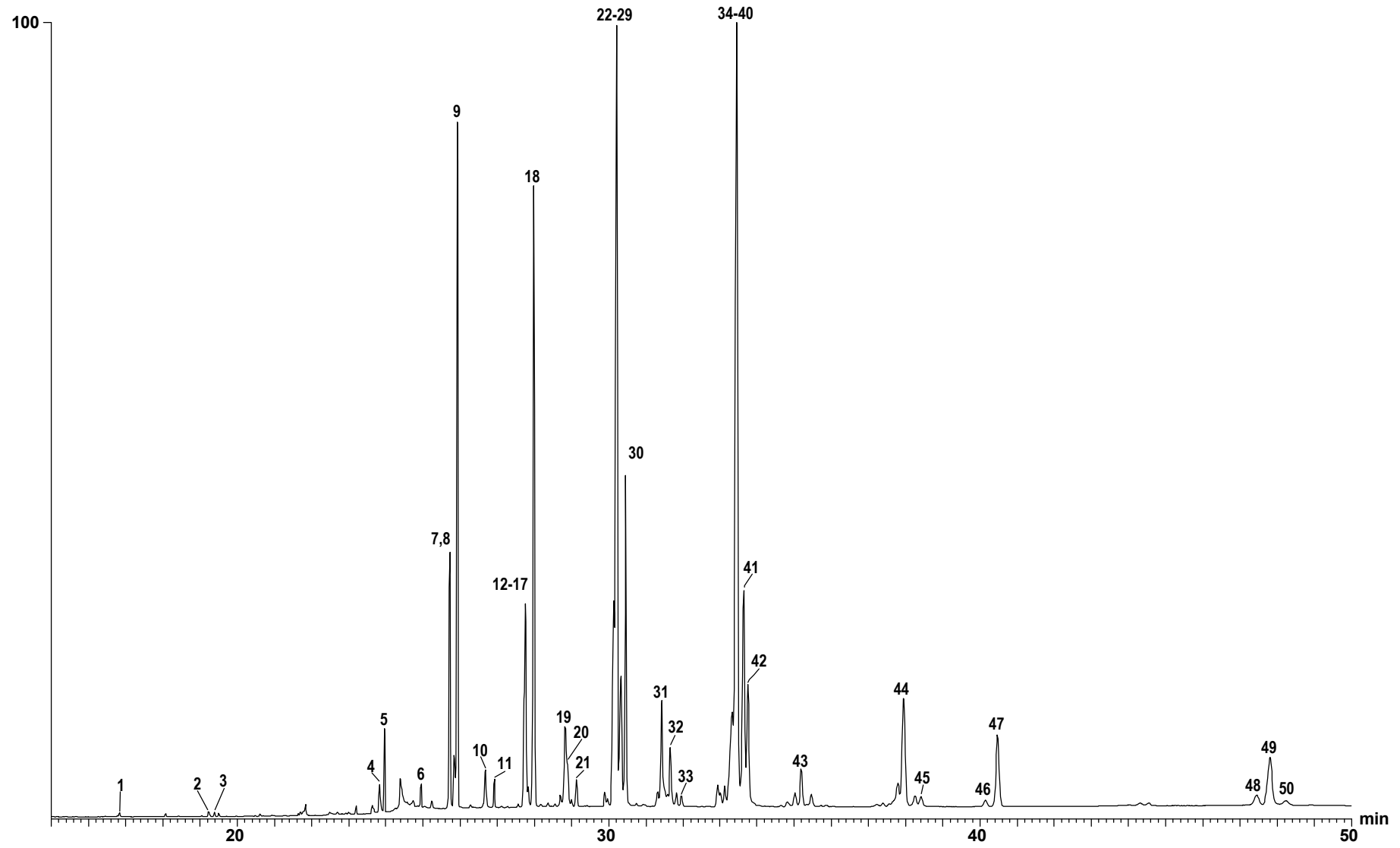
Abb. A.30: Gaschromatogramm des Labialdrüsenextraktes von *Bombus occidentalis* Weibchen



Tab. A.30: Inhaltsstoffe der Labialdrüsenextrakte von *Bombus occidentalis* Weibchen, DB-5, 60-5-5-240, 60s sl

1	Octansäure	21	11-Tricosen	41	Heptacosan
2	Nonansäure	22	9-Tricosen	42	Octadecensäure-decylester
3	Dodecansäure-methylester	23	7-Tricosen	43	Octadecensäure-decylester
4	Decansäure	24	Tricosan	44	Hexadecensäure-octylester
5	Dodecansäure-ethylester	25	Dodecansäure-decylester	45	9-Octacosen
6	Tetradecansäure-methylester	26	Tetradecansäure-octylester	46	Octacosan
7	Tetradecansäure	27	Tetracosan	47	12-Nonacosen
8	Tetradecansäure-ethylester	28	11-Pentacosen	48	11-Nonacosen
9	11-Hexadecensäure-methylester	29	9-Pentacosen	49	9-Nonacosen
10	9-Hexadecensäure-ethylester	30	7-Pentacosen	50	7-Nonacosen
11	Hexadecansäure-ethylester	31	Pentacosan	51	Unbek. M=402
12	Hexadecansäure	32	Tetradecansäure-decylester	52	Nonacosan
13	11-Hexadecensäure-ethylester	33	Tetradecansäure-octylester	53	Octadecensäure-dodecylester
14	9-Hexadecensäure-ethylester	34	Hexadecensäure-octylester	54	Octadecensäure-dodecylester
15	Linolsäuremethylester	35	Hexacosan	55	Tetradecansäure-hexadecylester
16	13-Octadecensäure-methylester	36	12-Heptacosen	56	Hexadecensäure-tetradecylester
17	11-Octadecensäure-methylester	37	11-Heptacosen	57	7-Triconten
18	9-Octadecensäure-methylester	38	10-Heptacosen	58	7-Hentriconten
19	Stearinsäure	39	9-Heptacosen	59	9-Hentriconten
20	9-Octadecensäure-ethylester	40	7-Heptacosen	60	Hentricontan

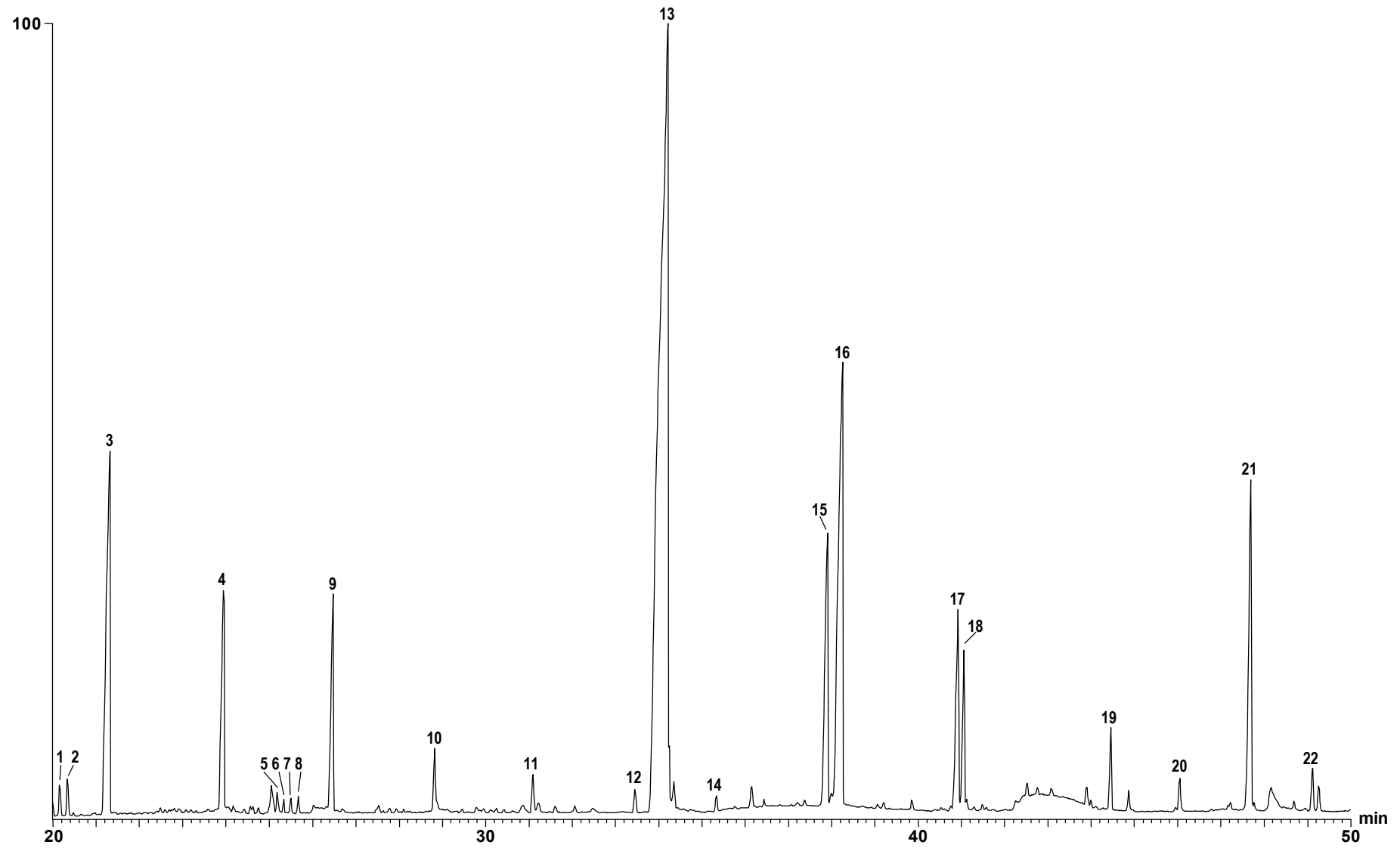
Abb. A.31: Gaschromatogramm des Dufourdrüsenextraktes von *Bombus occidentalis* Weibchen



Tab. A.31: Inhaltsstoffe der Dufourdrüsenextrakte von *Bombus occidentalis* Weibchen, DB-5, 60-5-5-240, 60s sl

1	2-Tridecanon	18	Pentacosan	35	8-Nonacosen
2	1-Tetradecanol	19	Hexadecensäure-octylester	36	9-Nonacosen
3	2-Pentadecanon	20	Hexadecensäure-octylester	37	10-Nonacosen
4	Heneicosen	21	Hexacosan	38	11-Nonacosen
5	Heneicosan	22	5-Heptacosen	39	12-Nonacosen
6	Docosan	23	7-Heptacosen	40	13-Nonacosen
7	7-Tricosen	24	8-Heptacosen	41	Hexacosatetraesäure-methylester
8	9-Tricosen	25	9-Heptacosen	42	Nonacosan
9	Tricosan	26	10-Heptacosen	43	Tetradecansäure-tetradecylester
10	Tetradecansäure-octylester	27	11-Heptacosen	44	9-Hentriconten
11	Tetracosan	28	12-Heptacosen	45	Hentricontan
12	5-Pentacosen	29	13-Heptacosen	46	Hexadecensäure-tetradecylester
13	7-Pentacosen	30	Heptacosan	47	Hexadecansäure-tetradecylester
14	9-Pentacosen	31	Octadecensäure-octylester	48	Octadecadiensäure-tetradecylester
15	10-Pentacosen	32	9-Octacosen	49	Octadecensäure-tetradecylester
16	11-Pentacosen	33	Octacosan	50	Octadecansäure-tetradecylester
17	12-Pentacosen	34	7-Nonacosen		

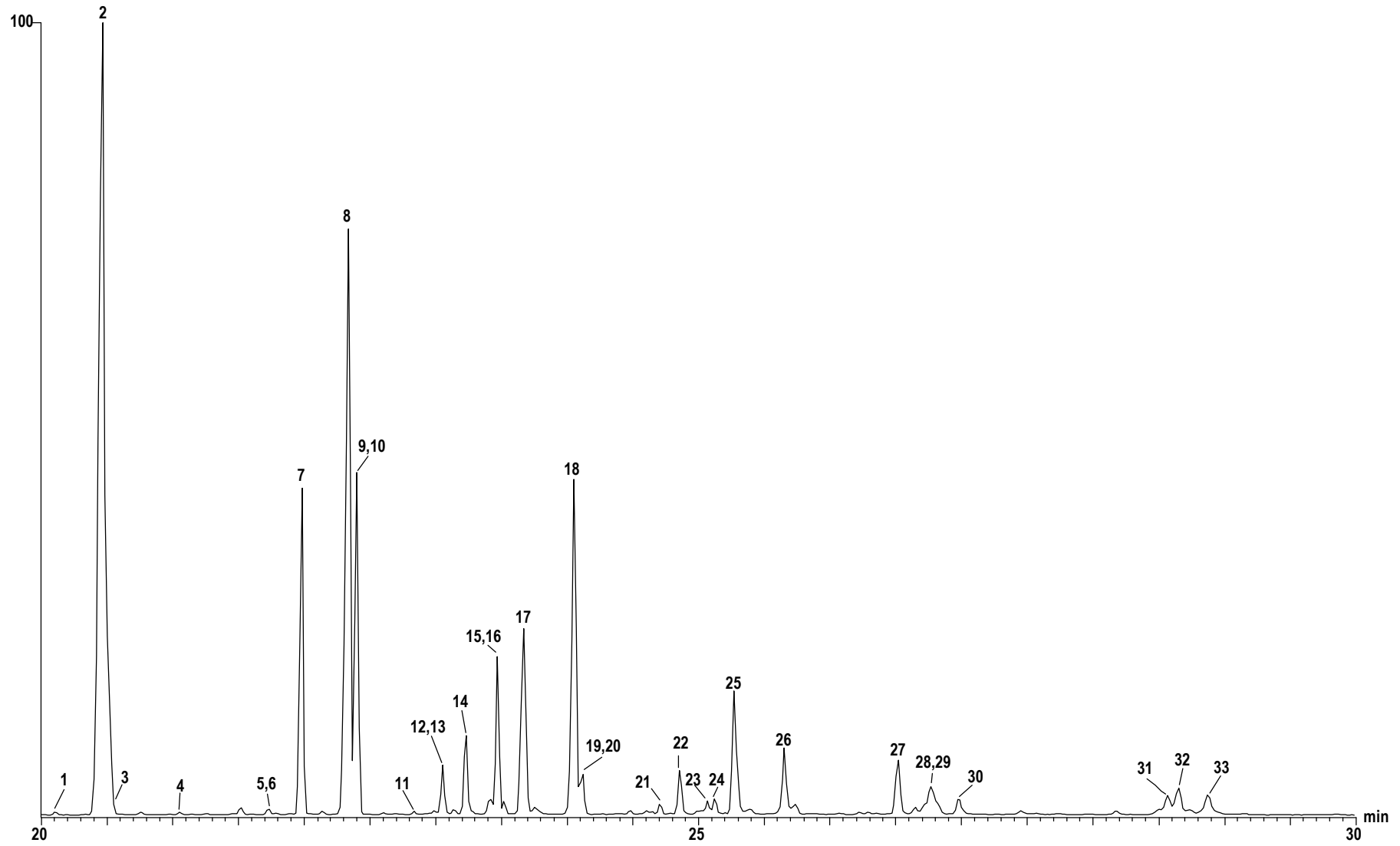
Abb. A.32: Gaschromatogramm der Inhaltsstoffe vom Dufoudrüsenextrakt eines *Evylaeus albipes*-Weibchens



Tab. A.32: Inhaltsstoffe des Dufourdrüsenextraktes eines *E. albipes*-Weibchens, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	4-Methyltridecan	9	Hexadecan	17	Methacrylsäure-hexadecylester
2	3-Methyltridecan	10	Heptadecan	18	Tricosan
3	Tetradecan	11	Octadecan	19	Pentacosan
4	Pentadecan	12	Nonadecan	20	Hexacosan
5	6-Methylpentadecan	13	Hexadecan-16-olid	21	Heptacosan
6	5-Methylpentadecan	14	Eicosan	22	Octacosan
7	4-Methylpentadecan	15	Octadecan-18-olid		
8	3-Methylpentadecan	16	Octadec-9-en-18-olid		

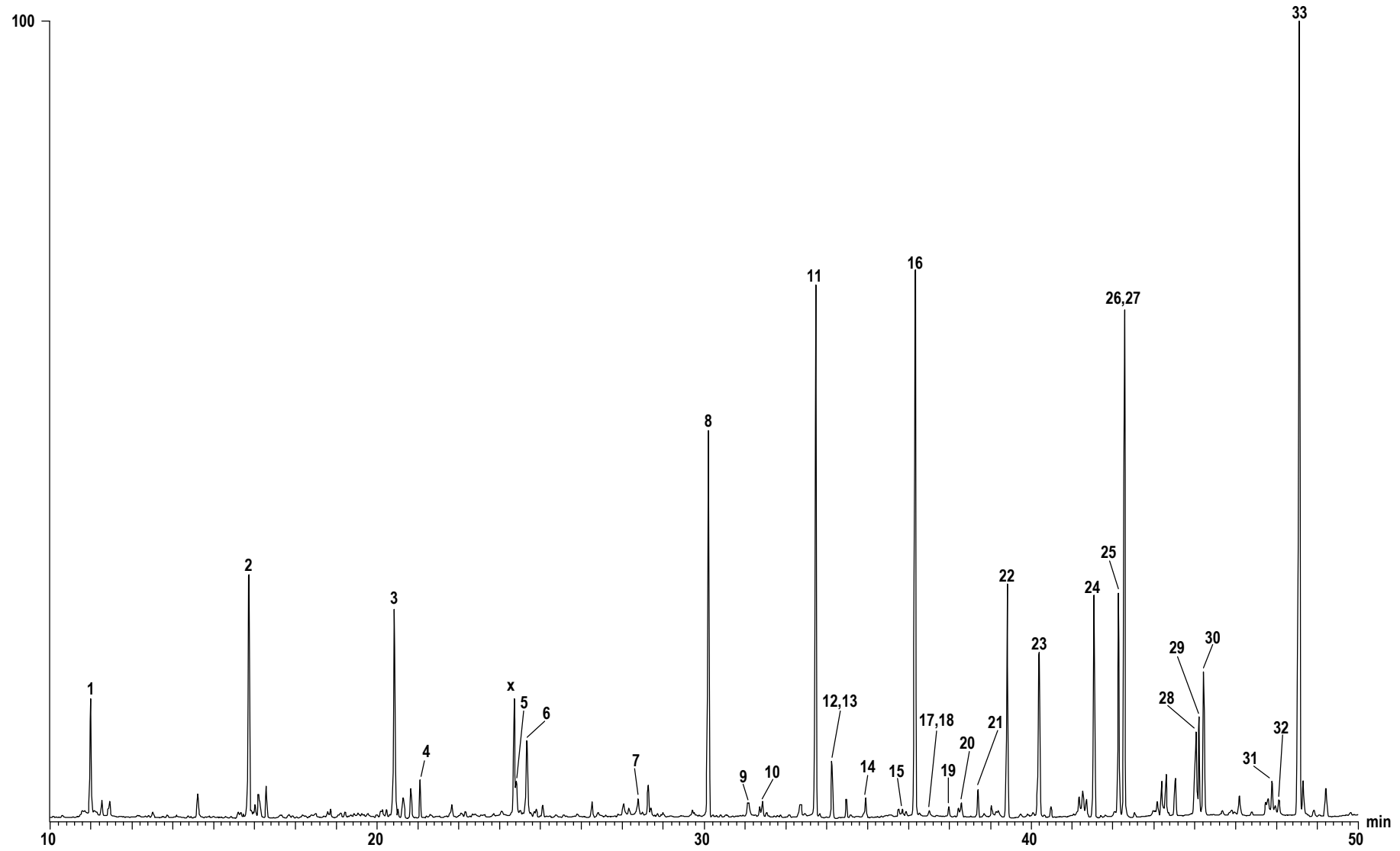
Abb. A.33: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Lasioglossum marginatum* Königinnen



Tab. A.33: Inhaltsstoffe von *Lasioglossum marginatum* Königinnenextrakten, DB-1, 30 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Heneicosan	12	(Z)-13-Octadecensäure-(3-methyl)-3-butenylester	23	9-Heptacosen
2	Octadecan-18-olid	13	(Z)-11-Octadecensäure-(3-methyl)-3-butenylester	24	7-Heptacosen
3	(Z)-Octadec-9-en-18-olid	14	Octadecansäure-(3-methyl)-3-butenylester	25	Heptacosan
4	Docosan	15	9-Pentacosen	26	Tetracosan-24-olid
5	9-Tricosen	16	7-Pentacosen	27	Docosansäure-(3-methyl)-3-butenylester
6	7-Tricosen	17	Pentacosan	28	9-Nonacosen
7	Tricosan	18	Docosan-22-olid	29	7-Nonacosen
8	Eicosan-20-olid	19	(Z)-Docos-11-en-22-olid	30	Nonacosan
9	(Z)-Eicos-9-en-20-olid	20	(Z)-Docos-13-en-22-olid	31	9-Hentriconten
10	(Z)-Eicos-11-en-20-olid	21	(Z)-13-Eicosensäure-(3-methyl)-3-butenylester	32	7-Hentriconten
11	Tetracosan	22	Eicosansäure-(3-methyl)-3-butenylester	33	Hentricontan

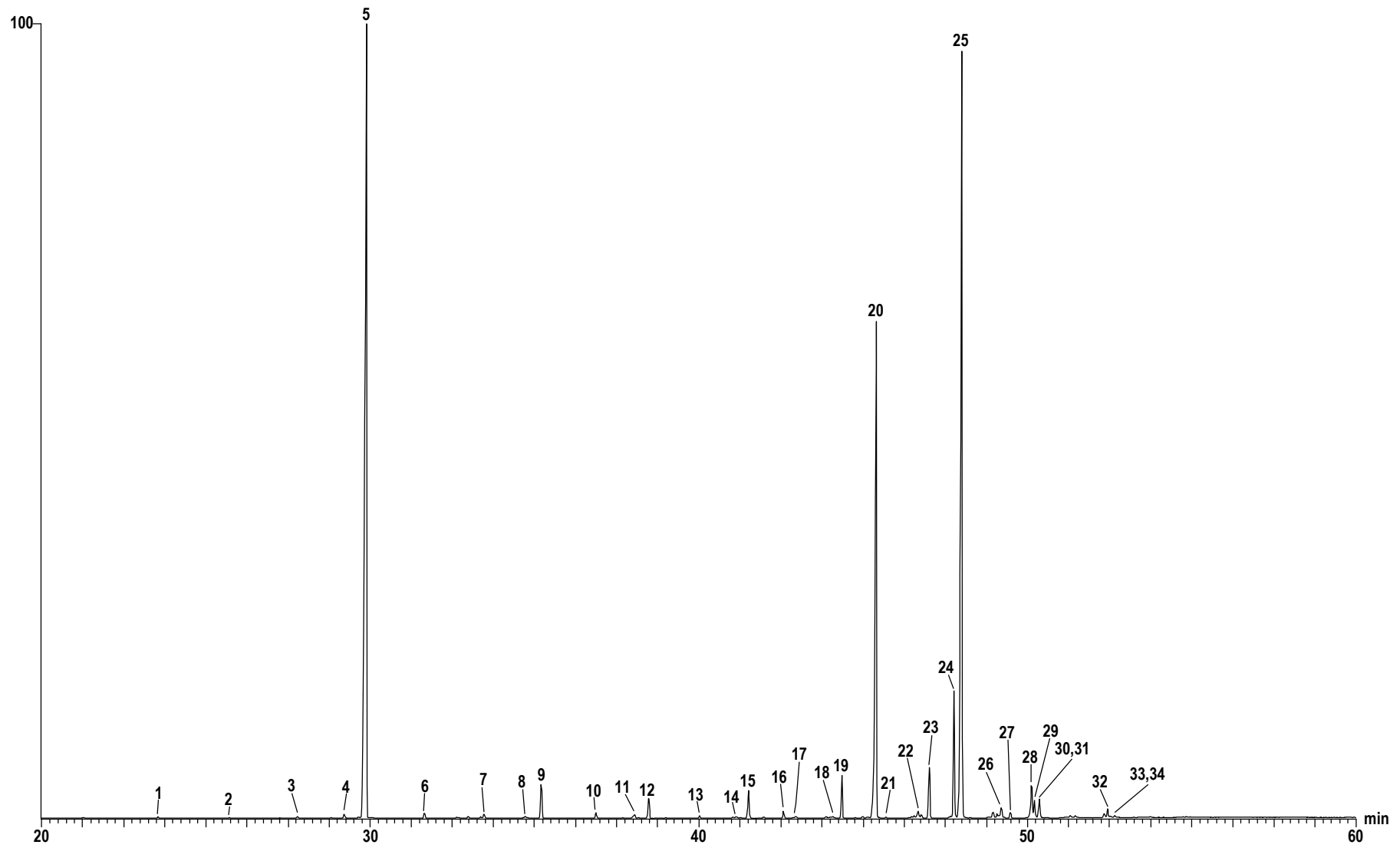
Abb. A.34: Gaschromatogramm der Inhaltsstoffe vom Abdomenextrakt einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*)



Tab. A.34: Inhaltsstoffe des Abdomenextraktes einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*), DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	1-Tetradecanol	12	13-Methylpentacosan	23	Tetracosansäure-tetradecylester
2	1-Hexadecanol	13	11-Methylpentacosan	24	Tricontan
3	Octadecanal	14	Hexacosan	25	(Z)-9-Hexadecensäure-tetradecylester
4	Tetradecansäure-isopropylester	15	Heptacosen	26	Hexadecansäure-tetradecylester
5	Hexadecansäure	16	Heptacosan	27	Tetradecansäure-hexadecylester
6	1-Octadecanol	17	13-Methylheptacosan	28	(Z)-9-Octadecensäure-(Z)-9-hexadecenylester
7	Octadecansäure	18	11-Methylheptacosan	29	(Z)-9-Octadecensäure-hexadecylester
8	Tricosan	19	Dodecansäure-tetradecylester	30	Hexadecansäure-octadecylester
9	3-Methyltricosan	20	Octacosan	31	(Z)-9-Octadecensäure-octadecylester
10	Tetracosan	21	Squalen	32	Hexadecansäure-eicosylester
11	Pentacosan	22	Nonacosan	33	

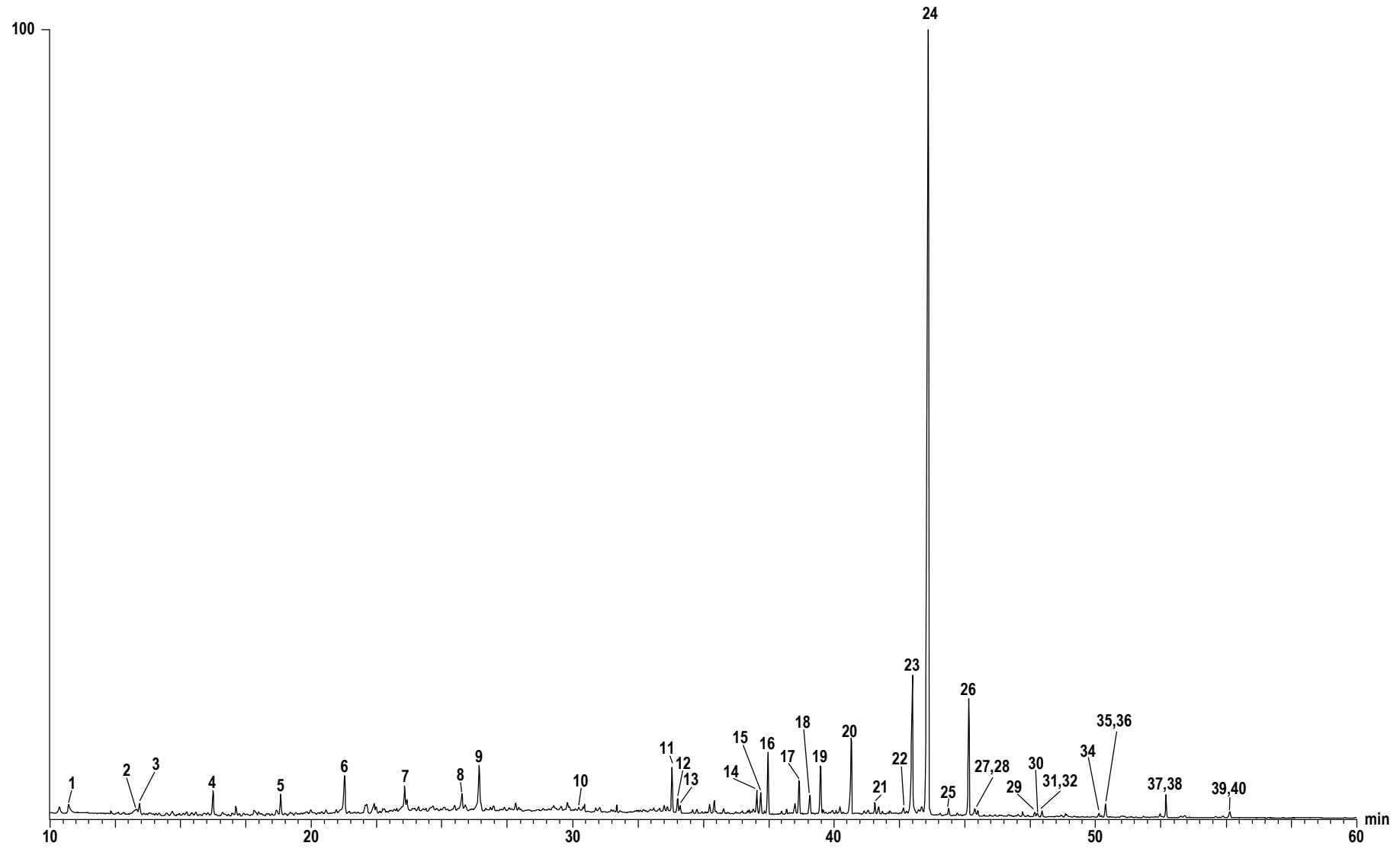
Abb. A.35: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*)



Tab. A.35: Inhaltsstoffe des Dufourdrüsenextraktes einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*), DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Heptadecan	13	Hexacosan	25	Tetradecansäure-hexadecylester
2	Octadecan	14	Heptacosen	26	Tritricontene
3	Nonadecan	15	Heptacosan	27	Tritricontan
4	3-Methylnonadecan	16	Dodecansäure-tetradecylester	28	(Z)-9-Octadecensäure-tetradecylester
5	Eicosan	17	Octacosan	29	(Z)-9-Hexadecensäure-hexadecylester
6	Heneicosan	18	Nonacosen	30	Hexadecansäure-hexadecylester
7	Docosan	19	Nonacosan	31	Tetradecansäure-octadecylester
8	Tricosen	20	Tetradecansäure-tetradecylester	32	(Z)-9-Octadecensäure-octadecylester
9	Tricosan	21	Tricontan	33	Hexadecansäure-octadecylester
10	Tetracosan	22	Hentriconten	34	Tetradecansäure-eicosylester
11	Pentacosen	23	Hentricontan		
12	Pentacosan	24	(Z)-9-Hexadecensäure-tetradecylester		

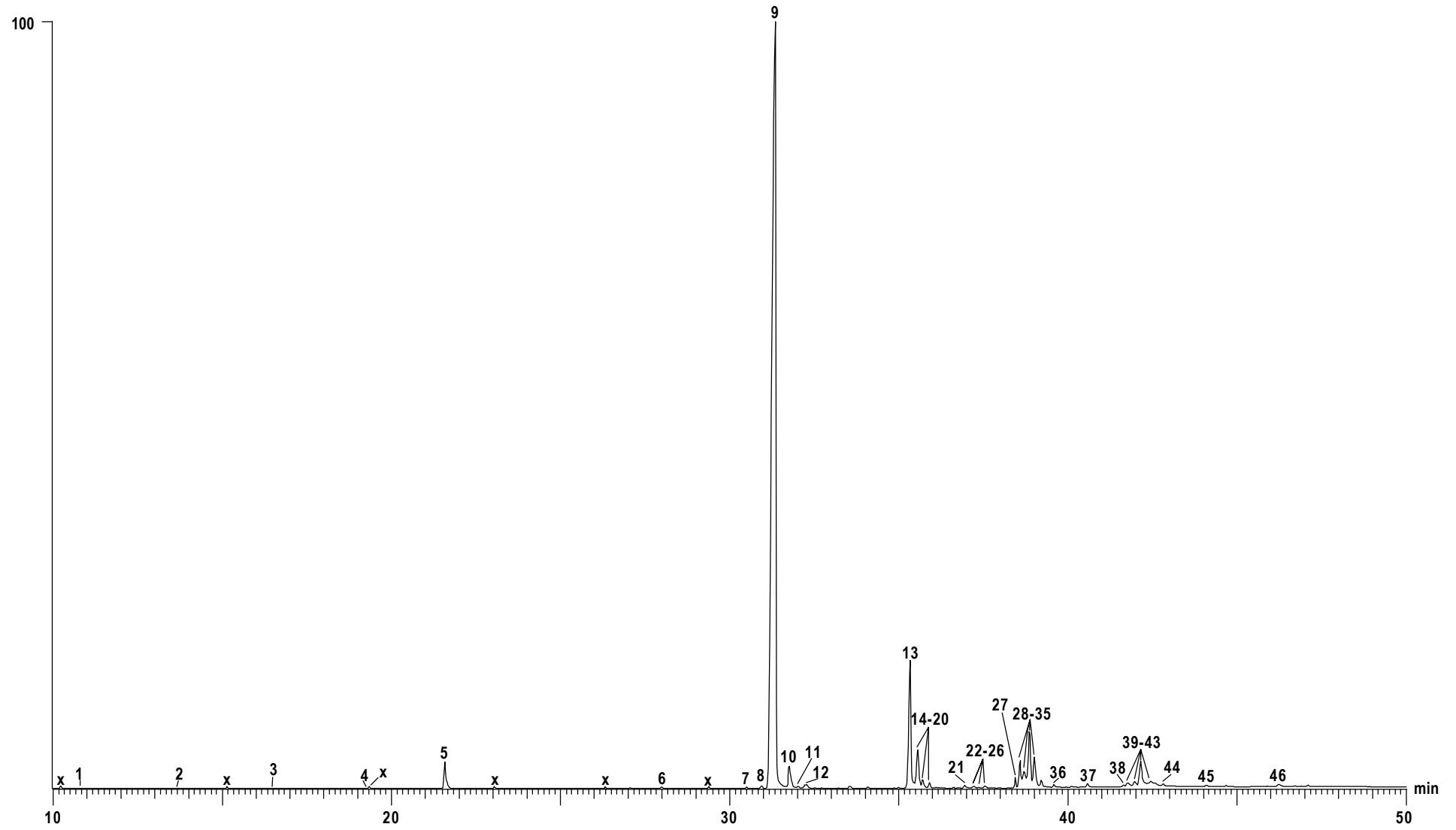
Abb. A.36: Gaschromatogramm eines Extraktes von Eiern einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*)



Tab. A.36: Gaschromatogramm eines Extraktes von Eiern einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*), DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Decanal	15	Essigsäure-octadecylester	29	(Z)-11-Hexadecensäure-tetradecylester
2	Nonansäure	16	Octadecanal	30	(Z)-9-Hexadecensäure-tetradecylester
3	Tridecan	17	Hexadecansäure-2-heptylester	31	Hexadecansäure-tetradecylester
4	Tetradecan	18	Eicosanal	32	Tetradecansäure-hexadecylester
5	Pentadecan	19	Pentacosan	33	(Z)-9-Hexadecensäure-hexadecylester
6	Hexadecan	20	Docosanal	34	Hexadecansäure-hexadecylester
7	Heptadecan	21	Heptacosan	35	Tetradecansäure-octadecylester
8	Octadecan	22	Hexadecansäure-decylester	36	Hexadecansäure-octadecylester
9	Tetradecansäure-isopropylester	23	Docosanamid	37	Octadecansäure-hexadecylester
10	Hexadecansäure-isopropylester	24	Squalen	38	Octadecansäure-hexadecylester
11	Essigsäure-hexadecylester	25	Nonacosan	39	Hexadecansäure-eicosylester
12	Hexadecanal	26	(Z)-9-Octadecensäure-decylester	40	
13	Heneicosan	27	Tetradecansäure-tetradecylester		
14	Tricosan	28	Hexadecansäure-dodecylester		

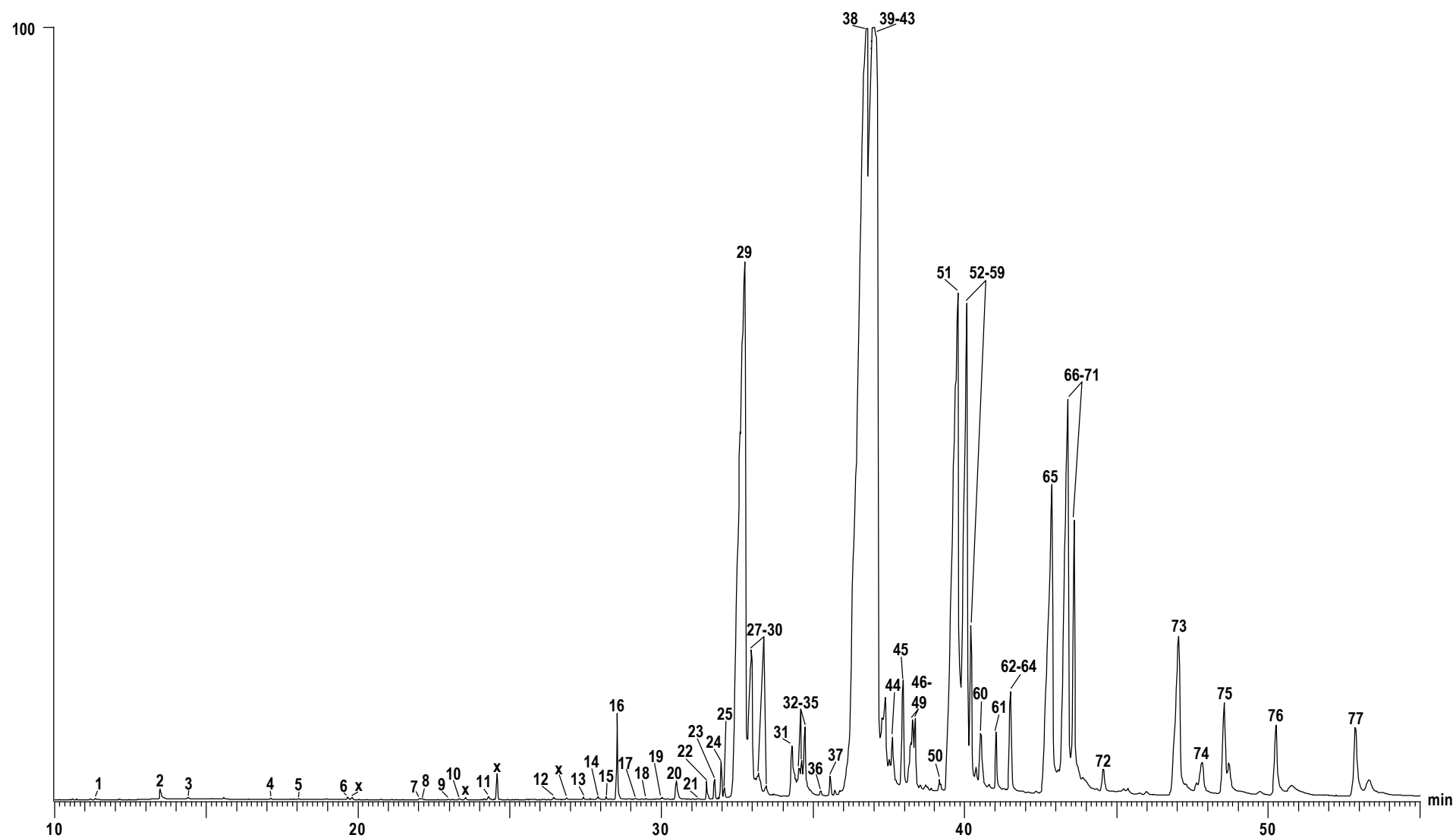
Abb. A.37: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes der Sternaldrüsen von *Osmia rufa* Männchen



Tab. A.37: Inhaltsstoffe von *Osmia rufa* Männchen, FFAP, 60-5-5-240, 60s sl

1	Nonanal	17	9-Pentacosen	33	8-Heptacosen
2	Decanal	18	8-Pentacosen	34	7-Heptacosen
3	Hexadecan	19	7-Pentacosen	35	5-Heptacosen
4	Heptadecan	20	5-Pentacosen	36	Heptacosadien
5	Octadecan	21	Hexacosan	37	Heptacosatrien
6	Heneicosan	22	11-Hexacosen	38	Nonacosan
7	7-Hexadecensäuremethylester	23	10-Hexacosen	39	14-Nonacosen
8	Hexadecansäureethylester	24	9-Hexacosen	40	12-Nonacosen
9	7-Hexadecensäureethylester	25	8-Hexacosen	41	10-Nonacosen
10	Tricosan	26	7-Hexacosen	42	9-Nonacosen
11	9-Tricosen	27	Heptacosan	43	7-Nonacosen
12	7-Tricosen	28	13-Heptacosen	44	Nonacosadien
13	Pentacosan	29	12-Heptacosen	45	Nonacosatrien
14	12-Pentacosen	30	11-Heptacosen	46	7-Hentriconten
15	11-Pentacosen	31	10-Heptacosen		
16	10-Pentacosen	32	9-Heptacosen		

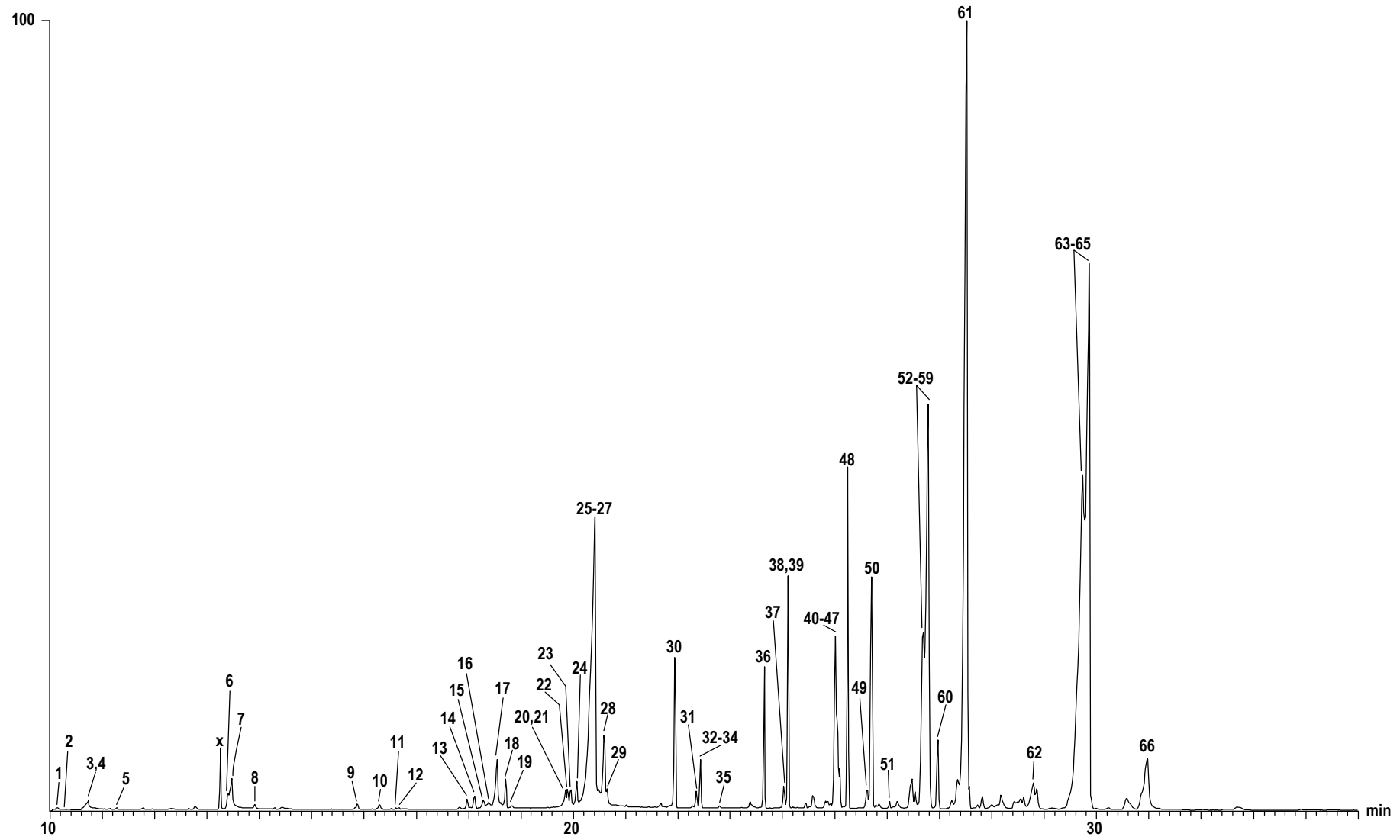
Abb. A.38: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Osmia cornuta*



Tab. A.38: Inhaltsstoffe von *Osmia cornuta*, FFAP, 30m, 60-5-5-240, 60s sl

1	Tetradecan	27	5-Tricosen	53	7-Heptacosen
2	Essigsäure	28	7-Tricosen	54	8-Heptacosen
3	Pentadecan	29	8-Tricosen	55	9-Heptacosen
4	Hexadecan	30	9-Tricosen	56	10-Heptacosen
5	Decansäureethylester	31	Tetracosan	57	11-Heptacosen
6	Heptadecan	32	7-Tetracosen	58	12-Heptacosen
7	Octadecan	33	8-Tetracosen	59	13-Heptacosen
8	2,4-Decadienal	34	9-Tetracosen	60	Heptacosadien
9	Dodecansäure-ethylester	35	10-Tetracosen	61	Octacosan
10	Hexansäure	36	Octadecansäure-ethylester	62	7-Octacosen
11	Nonadecan	37	Ölsäureethylester	63	10-Octacosen
12	Eicosan	38	Pentacosan	64	11-Octacosen
13	Tetradecansäure-ethylester	39	5-Pentacosen	65	Nonacosan
14	Octansäure	40	7-Pentacosen	66	7-Nonacosen
15	Tetradecensäure-ethylester	41	8-Pentacosen	67	9-Nonacosen
16	Heneicosan	42	9-Pentacosen	68	11-Nonacosen
17	Pentadecadienal	43	11-Pentacosen	69	12-Nonacosen
18	Pentadecansäure-ethylester	44	Linolensäureethylester	70	13-Nonacosen
19	Nonansäure	45	Hexacosan	71	14-Nonacosen
20	Docosan	46	7-Hexacosen	72	Tricontan
21	Hexadecansäure-isopropylester	47	8-Hexacosen	73	Hentricontan
22	Hexadecansäure-ethylester	48	9-Hexacosen	74	Hentriconten
23	Unbekannt: m/z=250	49	10-Hexacosen	75	Ölsäure
24	9-Hexadecensäure-ethylester	50	Tetradecansäure	76	Linolsäure
25	Decansäure	51	Heptacosan	77	Linolensäure
26	Tricosan	52	5-Heptacosen	78	Tritricontan

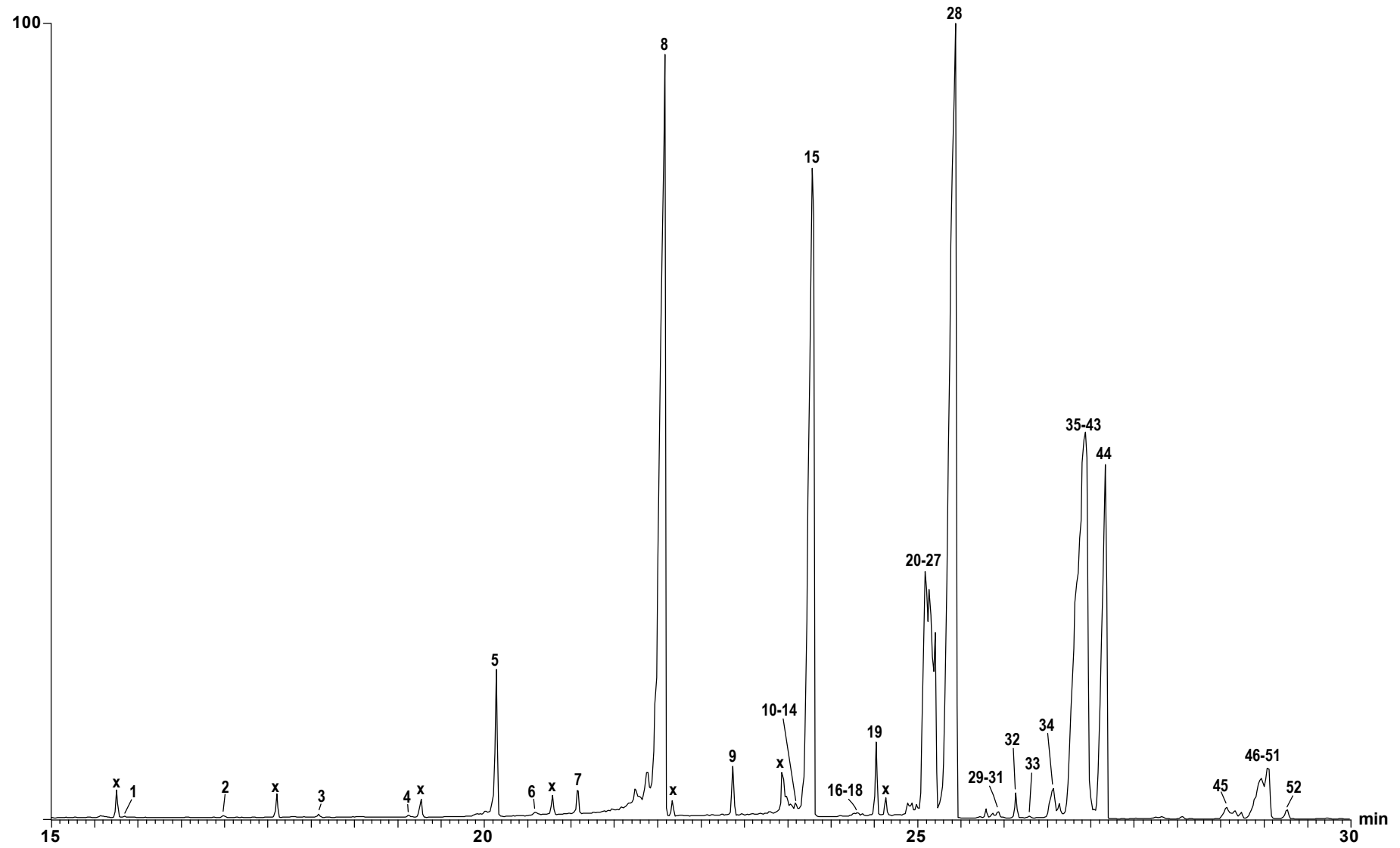
Abb. A.39: Gaschromatogramm eines Kopfextraktes von *Bombus terrestris* Königinnen.



Tab. A.39: Gaschromatogramm eines Kopfextraktes von *Bombus terrestris*
Königinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	2-Undecanon	23	(Z)-11-Octadecensäuremethylester	45	(Z)-8-Heptacosen
2	2-Undecanol	24	Heneicosan	46	(Z)-7-Heptacosen
3	3-Hydroxyoctansäure	25	Linolensäure	47	(Z)-5-Heptacosen
4	Decansäuremethylester	26	Linolsäure	48	Heptacosan
5	Decansäure	27	Ölsäure	49	Tetradecansäuredodecylester
6	Dodecansäuremethylester	28	Stearinsäure	50	Tetradecansäuredodecylester
7	3-Hydroxydecansäure	29	Octansäuredodecylester	51	Octacosan
8	Dodecansäure	30	Tricosan	52	(Z)-14-Nonacosen
9	Tetradecansäuremethylester	31	Decansäuredodecylester	53	(Z)-13-Nonacosen
10	Tetradecansäure	32	Decansäuredodecylester	54	(Z)-12-Nonacosen
11	3-Hydroxydodecansäure	33	Dodecansäuredecylester	55	(Z)-11-Nonacosen
12	Tetradecansäureethylester	34	Tetradecansäureoctylester	56	(Z)-10-Nonacosen
13	(Z)-11-Hexadecensäuremethylester	35	Tetracosan	57	(Z)-9-Nonacosen
14	Hexadecansäuremethylester	36	Pentacosan	58	(Z)-8-Nonacosen
15	(Z)-11-Hexadecensäure	37	Dodecansäuredodecylester	59	(Z)-7-Nonacosen
16	Hexadecensäure	38	Dodecansäuredodecylester	60	Nonacosan
17	Hexadecansäure	39	Tetradecansäuredecylester	61	Hexadecensäuredodecylester
18	Hexansäuredodecylester	40	(Z)-13-Heptacosen	62	(Z)-9-Hentriconten
19	Hexadecansäureethylester	41	(Z)-12-Heptacosen	63	Linolensäuredodecylester
20	Linolensäuremethylester	42	(Z)-11-Heptacosen	64	Linolsäuredodecylester
21	Linolsäuremethylester	43	(Z)-10-Heptacosen	65	Ölsäuredodecylester
22	(Z)-9-Octadecanmethylester	44	(Z)-9-Heptacosen	66	Unbek. Steroid, M=314

Abb. A.40: Gaschromatogramm eines Kutikulaextraktes von *Bombus terrestris* Königinnen.



Tab. A.40: Gaschromatogramm eines Kutikulaextraktes von *Bombus terrestris* Königinnen, DB-5, 60 m, 60-1-10-300, 60s sl

1	Heptadecan	19	Hexacosan	37	12-Nonacosen
2	Octadecan	20	14-Heptacosen	38	11-Nonacosen
3	Nonadecan	21	13-Heptacosen	39	10-Nonacosen
4	Eicosan	22	12-Heptacosen	40	9-Nonacosen
5	Heneicosan	23	11-Heptacosen	41	8-Nonacosen
6	Ölsäure	24	10-Heptacosen	42	7-Nonacosen
7	Docosan	25	9-Heptacosen	43	5-Nonacosen
8	Tricosan	26	8-Heptacosen	44	Nonacosan
9	Tetracosan	27	7-Heptacosen	45	Hentriacontadien
10	12-Pentacosen	28	Heptacosan	46	13-Hentriconten
11	11-Pentacosen	29	13-Octacosen	47	12-Hentriconten
12	10-Pentacosen	30	11-Octacosen	48	11-Hentriconten
13	9-Pentacosen	31	9-Octacosen	49	10-Hentriconten
14	7-Pentacosen	32	Octacosan	50	9-Hentriconten
15	Pentacosan	33	Squalen	51	8-Hentriconten
16	9-Hexacosen	34	Nonacosadien	52	Hentricontan
17	7-Hexacosen	35	14-Nonacosen		
18	5-Hexacosen	36	13-Nonacosen		

Danksagung

Zum erfolgreichen Entstehen dieser Arbeit haben aufgrund ihres interdisziplinären Charakters zu einem beträchtlichen Teil meine Kooperationspartner beigetragen. Besonders und an erster Stelle möchte ich dafür Prof. Manfred Ayasse und Dr. Florian Schiestl (beide Universität Wien) für die hervorragende Kooperation und viele fruchtbare Gespräche danken. Sie unterrichteten mich in vielen biologischen Aspekten der chemischen Ökologie und verstärkten meine Begeisterung für die behandelten Themen. Ebenso geht mein besonderer Dank an Herrn Dr. Jan Tengö (Universität Upsala, Schweden) für die unkomplizierte und herzliche Aufnahme in seiner Forschungsstation während zweier Forschungsaufenthalte auf Öland (Schweden). Auch bei Dr. Dainius Plepys und Prof. Christer Löfstedt (Universität Lund, Schweden) sowie Dr. Marie Trabalon (Universität Nancy, Frankreich) bedanke ich mich für die unkomplizierte Aufnahme während meiner Forschungsaufenthalte in ihren Arbeitsgruppen. Mein Dank gilt ebenso Dr. Abraham Hefetz (Universität Tel Aviv, Israel) für die gute Zusammenarbeit und zahlreiche anregende Gespräche bei seinen Besuchen in Hamburg.

Allen Kollegen der Arbeitsgruppe Francke möchte ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit danken. Besondere Erwähnung müssen natürlich meine lieben Laborkollegen (241) finden; Jan und Mimi haben mich durch manche freudlose Zeit begleitet und mir in dieser Zeit viel Freude bereitet. Vielen Dank!

Sven, Susi und besonders Michael haben einen großen Beitrag zum Funktionieren des Geräteparks geleistet und damit uns Allen die Arbeit erleichtert. Sven und Jan werden sogar ein zweites Mal mit Dank bedacht für das sorgfältige Korrekturlesen des Manuskripts.

Dr. Stefan Franke gilt besonderer Dank für die vielen massenspektrometrischen Spezialfragen, die er in dieser Zeit bearbeitet hat.

Auch außerhalb des Universitätsbetriebes habe ich viel Unterstützung gefunden und so danke ich meinem Bruder Daniel für sein stetes Interesse am Verlauf meiner Arbeit. Martin und Stephan meinen Freunden und Diplommitstreitern danke für die unvergessliche Zeit während der Vorbereitung auf die Diplomprüfungen (und auch für manche gemeinsame Zeit danach). Biba und Dieter möchte ich danken für vielerlei Hilfe, die sich von moralischem Zuspruch bis hin zum Babysitten erstreckte.

Zuletzt geht der größte Dank an meine Frau Jana, die allerhand durchzustehen hatte in den vergangenen Jahren. Sie hat mir durch ihre fortwährende Unterstützung viel Kraft für die Arbeit an dieser Dissertation geschenkt und mir immer die Gewißheit gegeben, daß es ein Leben nach dem Labor gibt.

Lebenslauf

Name	Fernando Ibarra
geboren am	25. November 1970 in Hamburg
Eltern	Jorge Ibarra Calquin Victoria Ibarra, geb. Wiltschek
Familienstand	Verheiratet, ein Kind
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulbildung

1977-1981	Grundschule Glashütte, Norderstedt
1981-1990	Gymnasium im Schulzentrum Süd, Norderstedt
31. Mai 1990	Abitur

Wehrdienst

Juli 1990- Juni 1991	Grundwehrdienst
-------------------------	-----------------

Universitätsausbildung

Ab April 1992	Chemiestudium an der Universität Hamburg
Oktober 1995- März 1996	Aufenthalt an der University of Southampton (UK) (ERASMUS-Stipendium)
18. Februar 1997	Diplomhauptprüfung
März 1997- Januar 1998	Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel "Identifizierung und Synthese von Inhaltsstoffen verschiedener Termitenarten" in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wittko Francke
Seit Januar 1998	Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Francke. Titel: "Intra- und interspezifische chemische Kommunikation bei Insekten - Identifizierung und Synthese flüchtiger Signalstoffe"

Berufliche Tätigkeiten

April 1995- Juni 1995	Studentische Hilfskraft im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg
--------------------------	--

September 1997- Dezember 1997	Studentische Hilfskraft im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg
Januar 1998- April 1998	Forschungsauftrag: "Durchführung von Synthesen von Naturstoffen für Biotests an Orchideen-Bestäubern"
April 1998- September 1998	Lehrbeauftragter im Nebenfachpraktikum für Mediziner
Mai 1998- Juli 1998	Forschungsauftrag: "GC-MS Untersuchungen an CLSA-Extrakten und Direktextrakten brasilianischer Baumblüten"
August 1998- März 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF-Projekt "Dioxin-Abbau" - Prof. Francke/Fortnagel
April 1999- September 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im EU-Projekt "Biocombi"
Februar 2000- April 2000	Forschungsauftrag: "Freilandversuche mit synthetischen Duftstoffen am System <i>Ophrys speculum</i> / <i>Campsoscolia ciliata</i> "
April 2001- August 2001	Forschungsauftrag: "Untersuchung von Blütenduftstoffen"
Seit September 2001	Angestellter im Bereich Forschung & Entwicklung des Hamburger Unternehmens Nanosolutions GmbH

Hiermit erkläre ich, dass ich bisher keine Promotionsversuche unternommen habe.
Weiterhin versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, den 03. Juli 2002