

# **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.**

|   |    |
|---|----|
| <b>1 Einleitung</b>   | 1  |
| <b>2 Themenübersicht</b>  | 6  |
| <u>2.1 Intra- und interspezifische Kommunikation bei Hymenopteren</u>   | 6  |
| <u>2.2 Attraktivität von Blütenduftstoffen für Insekten</u>   | 7  |
| <b>3 Interaktionen zwischen Blütenpflanzen und deren Bestäubern</b>   | 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<br>1,3-Cyclohexandionen   | 49 |
| <u>3.3 Gemeinsamkeiten im Duftbukett verschiedener Blütenpflanzen mit dem<br/>        gleichen Bestäuberinsekt: <i>Autographa gamma</i></u> | 54 |
| <b>4 Untersuchungen von brutparasitierenden Hymenopteren<br/>    und ihren Wirten</b>   | 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 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>5 Dominanzverhalten bei sozialen Bienen</b>                         | 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 |
| <br>   |     |
| <b>6 Chemische Kommunikation im Paarungsverhalten von Hymenopteren</b> | 111 |
| <u>6.1 Osmia rufa</u>  | 112 |
| <u>6.2 Osmia cornuta</u>   | 117 |
| <u>6.3 Bombus terrestris</u>   | 120 |
| <br>   |     |
| <b>7 Zusammenfassung</b>   | 124 |
| <br>   |     |
| <b>8 Summary</b>   | 128 |
| <br>   |     |
| <b>9 Experimenteller Teil</b>  | 129 |
| <u>9.1 Allgemeines</u>   | 129 |
| <u>9.2 Derivatisierung der Naturextrakte</u>                           | 130 |
| <u>9.3 Synthesen</u>   | 131 |
| <br>   |     |
| <b>10 Literatur</b>  | 151 |
| <br>   |     |
| <b>11 Abkürzungsverzeichnis</b>  | 158 |
| <br>   |     |
| <b>12 Sicherheitshinweise</b>  | 159 |
| <br>   |     |
| <b>13 Anhang</b>   | 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

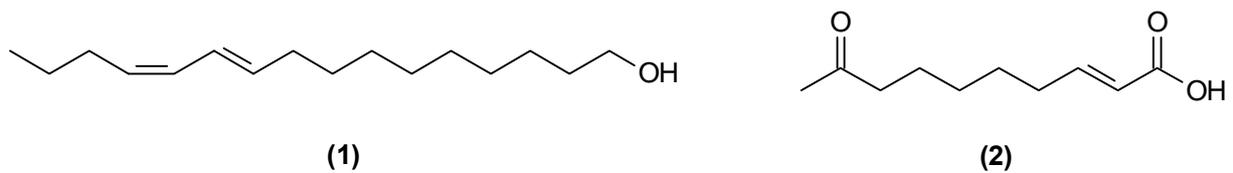
Das als chemische Ökologie bezeichnete interdisziplinäres Forschungsfeld gehört zu den faszinierendsten Gebieten der Naturwissenschaften. Es verknüpft verschiedene Disziplinen der Biologie, wie Ökologie, Evolution oder Ethologie mit unterschiedlichsten Bereichen der Chemie. Dazu gehören die Isolierung 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 wurde<sup>1</sup>. 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 worden<sup>2</sup>, die wie 9-Oxo-(*E*)-2-decensäure (9-ODA, **(2)**) nicht nur eine Rolle in der Paarungsbiologie spielen<sup>3</sup>, sondern auch wichtige Funktionen in der Schwarmstabilisierung<sup>4</sup> und zur Unterdrückung der Fertilität von Arbeiterinnen besitzen<sup>5</sup>.

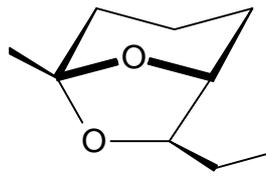
---

\* 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 Forschungsweig zu starkem Auftrieb.

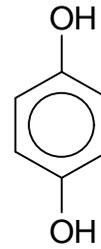


**Abb. 1-1:** Bombykol (1) und 9-Oxo-(E)-2-decensäure (2) als Beispiele für Insektenpheromone von Nützlingen.

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 erkannt<sup>6</sup>. 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*<sup>7</sup> und Spiroacetale sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert<sup>8,9</sup>. 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<sup>10,11</sup>. 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 identifiziert<sup>12</sup>. 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 geprägt<sup>13</sup>. 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 spielen<sup>14</sup>. 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 imitiert<sup>15</sup>. 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 ähneln<sup>16</sup>. 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 Maßnahmen<sup>17</sup>. 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.

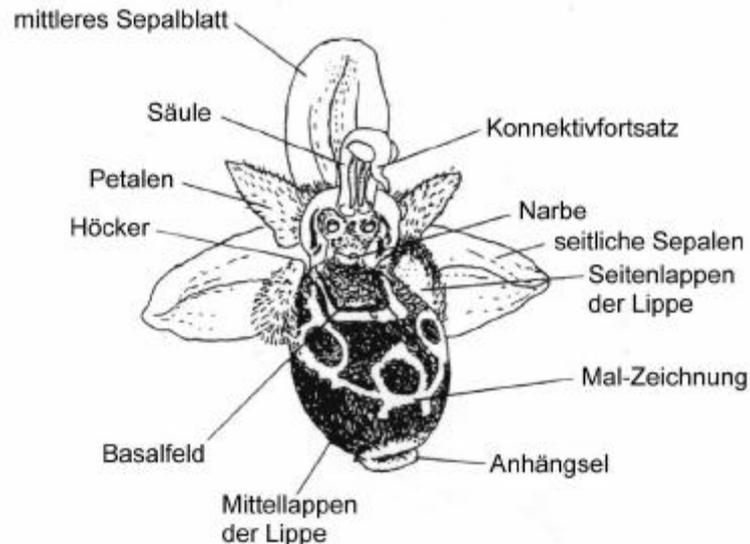
### 3.1 Sexualmimikry in der Orchideengattung *Ophrys*

Die Orchideengattung *Ophrys* umfaßt etwa einhundert Arten im europäischen Raum<sup>18</sup> und hat eine besondere Stellung innerhalb des ungefähr 1100 Arten starken Tribus *Orchideae*<sup>19</sup>. 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 Selbstbestäubung<sup>20</sup> 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 veranlassen<sup>21</sup>. 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<sup>22,\*,23</sup>. Obwohl schon lange bekannt war, daß die Blüten in ihrer Form und Farbe bestimmten Insekten ähneln<sup>24</sup> 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 Bestäuber<sup>16</sup>. Zu diesen Reizen gehören optische, taktile und olfaktorische Signale.



**Abb. 3.1-2:** Schematischer Aufbau einer Ophrysblüte<sup>25</sup>. 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 Bedeutung<sup>26</sup>, während die taktilen Reize (Größe, Form und besonders die Behaarung der Blüte) vor allem für die Orientierung des Insekts auf der Blüte wichtig sind<sup>18, 27</sup>.

\* Ein interessanter neuartiger Mechanismus der Sexualtäuschung wurde kürzlich bei Ölkäferlarven der Spezies *Meloe franciscanus* beschrieben<sup>23</sup>. 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.

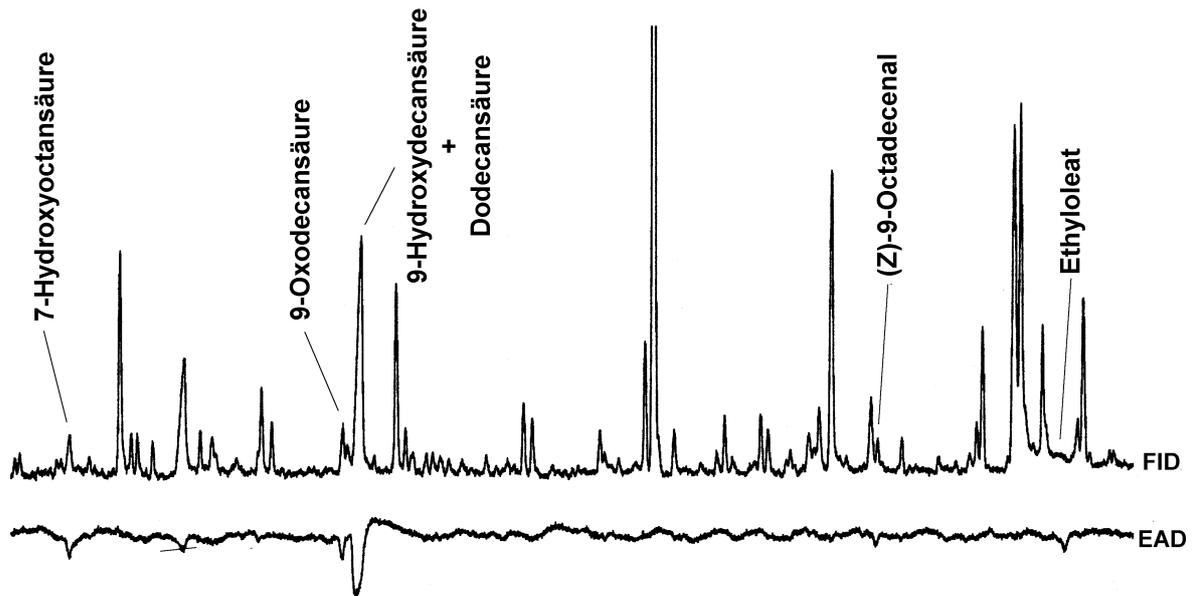
Es hat sich gezeigt, daß ohne den olfaktorischen Reiz ein Kopulationsversuch des Männchens unterbleibt. Die von der Blüte emittierten Duftstoffe ähneln in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung den Inhaltsstoffen der Weibchen der Bestäuberarten. In diesem Zusammenhang hat es eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen an *Ophrys*-Arten und ihren Bestäubern sowie Biotests an diesen Systemen gegeben<sup>28-31</sup>. 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 Begattung<sup>32</sup>.

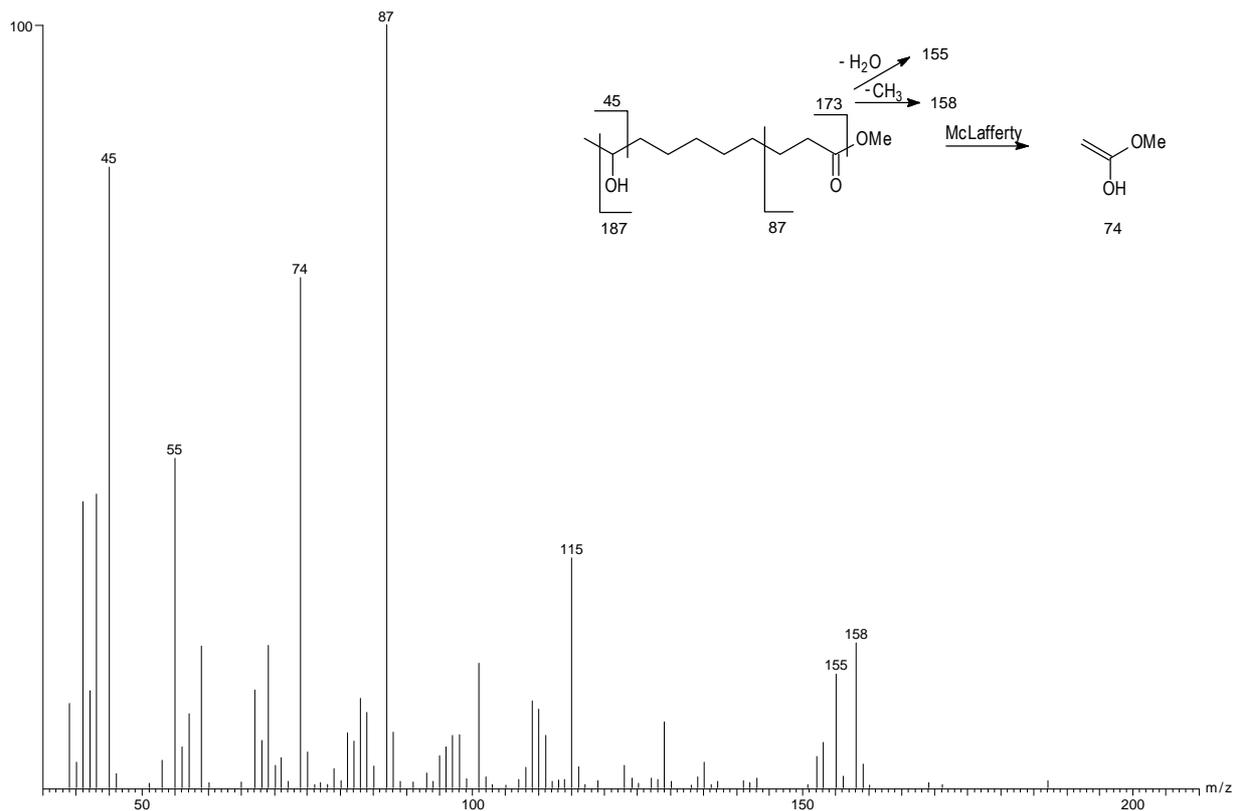
Die Männchen, die einige Tage vor den Weibchen erscheinen, sind Bestäuber der Spiegelragwurz *Ophrys speculum*<sup>20</sup>, die ebenfalls im Mittelmeerraum beheimatet ist. Es handelt sich um eine Sexaltäuschblume, die keinen Nektar produziert und ausschließlich männliche Individuen der Bestäuberspezies 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 reflektieren<sup>26</sup>. 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<sup>33, 34</sup>.

Nach früheren Untersuchungen wurde ein Großteil des Duftstoffbuketts für die attraktive Wirkung dieser Blüten verantwortlich gemacht<sup>35</sup>. 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<sup>36, 37</sup>. 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.



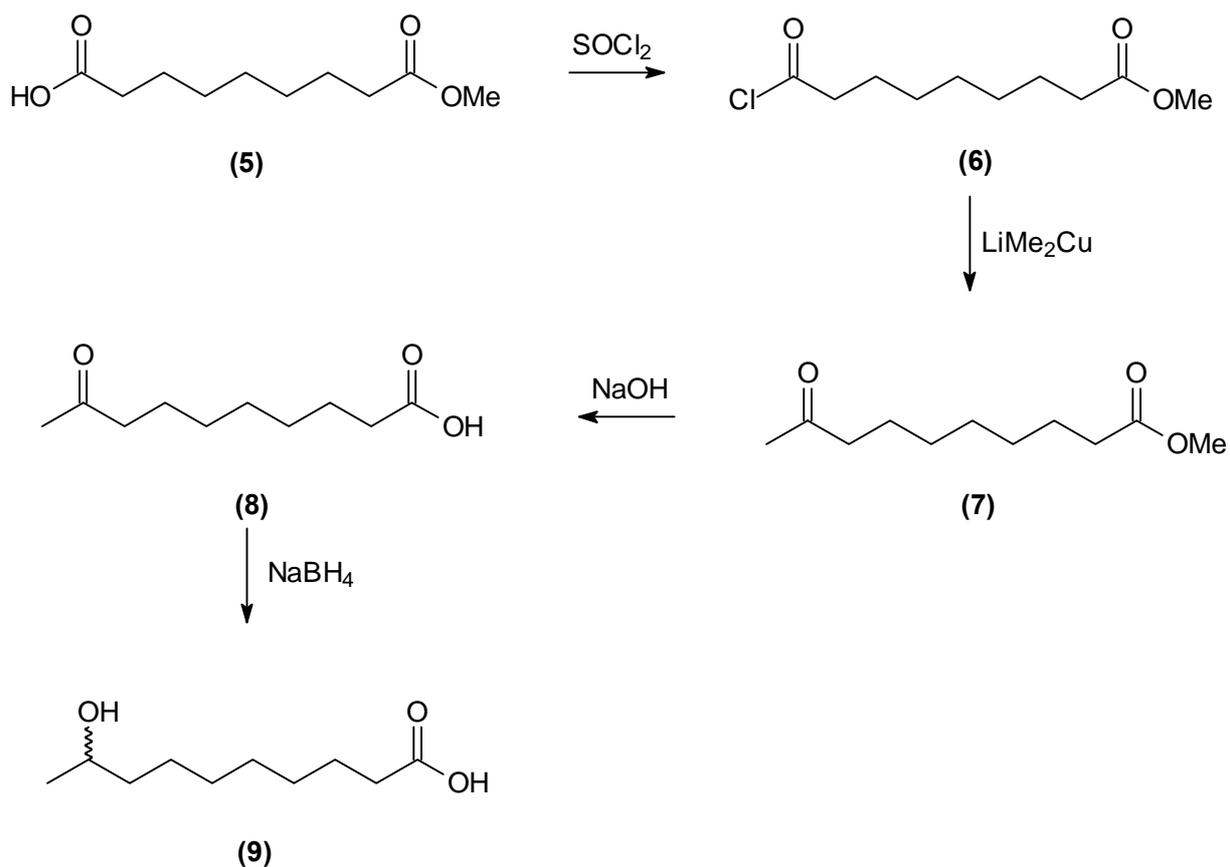
*Abb. 3.1.1 - 1: Simultane Aufzeichnung von GC-FID und GC-EAD Signalen. Die elektrophysiologischen Signale wurden von einer männlichen *C. ciliata* Antenne erzeugt, der untersuchte Extrakt stammt von einer *O. speculum* Blütenlippe. FFAP; 60°C-1min-10°C/min-220°C.*

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.

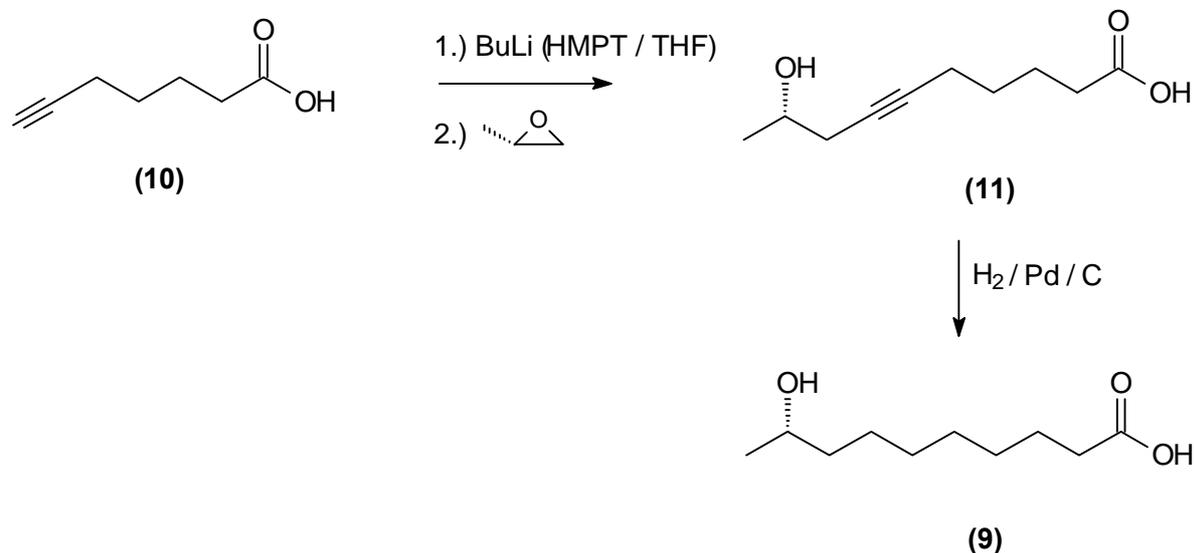


**Abb. 3.1.1 - 3:** Synthese von 9-Oxodecansäure (8) und racemischer 9-Hydroxydecansäure (9).

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-ensäure (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

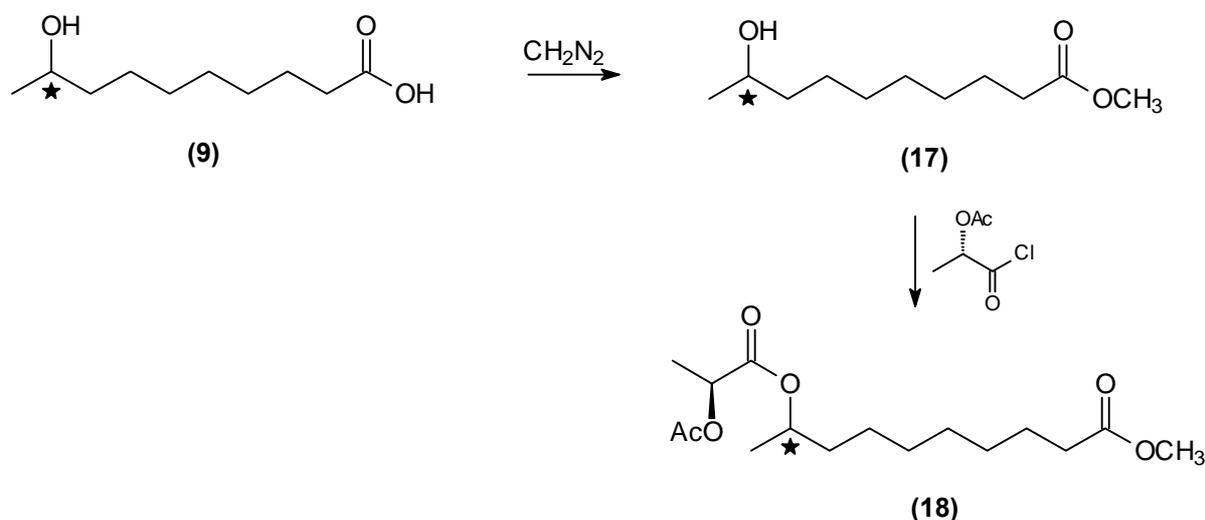
Kopulationsversuche der Männchen mit dem (R)-Enantiomer ausgelöst werden. Zu diesem Zeitpunkt war die natürliche Enantiomerenzusammensetzung der 9-Hydroxydecansäure noch nicht bekannt.



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

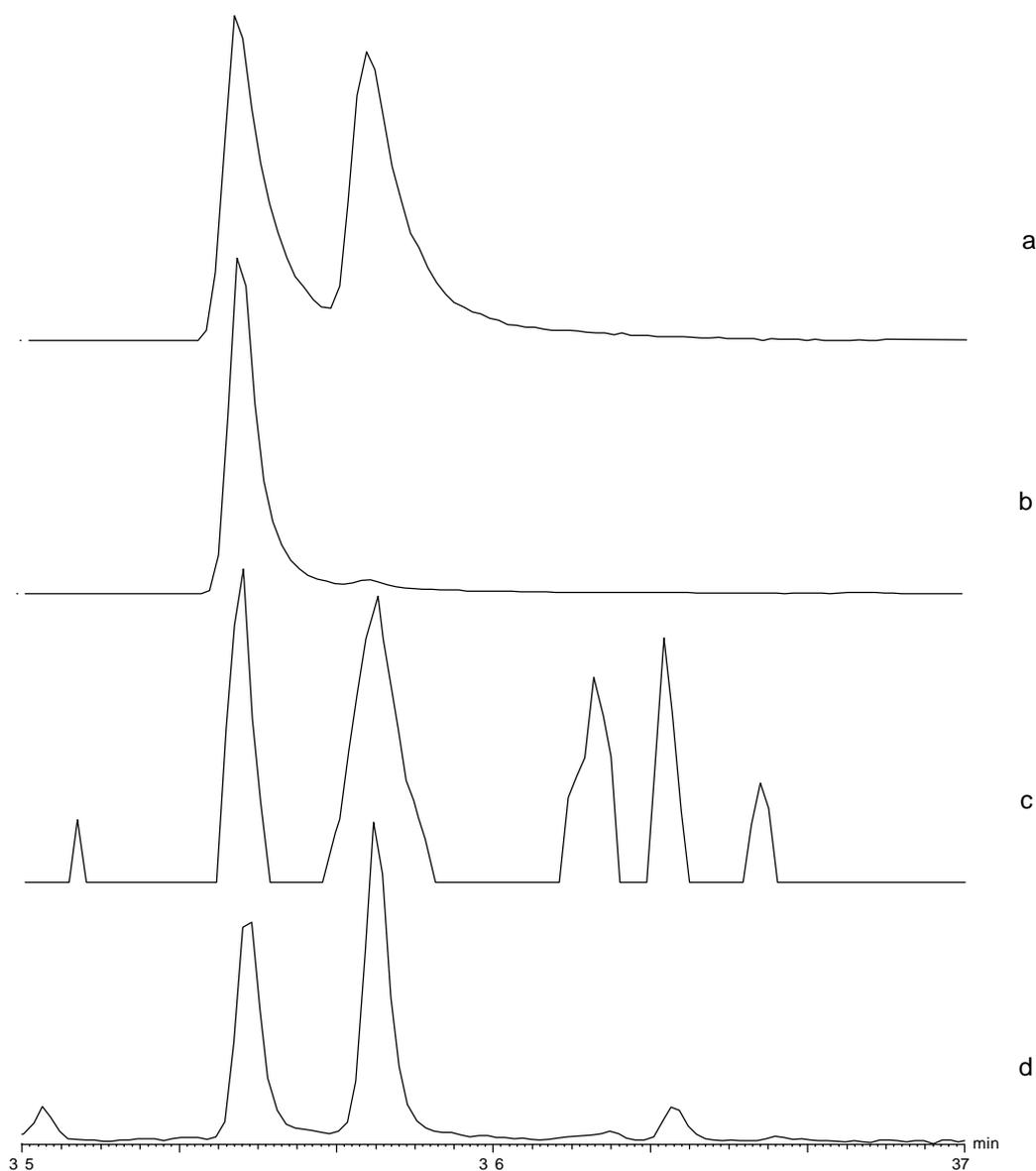
Für eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses der 9-Hydroxydecansäure durch Gaschromatographie an enantioselektiven stationären Phasen (insbesondere an modifizierten Cyclodextrinen) wurde die Naturprobe zunächst methyliert. Trennungsversuche dieses Derivates sowie des trifluoracetylierten Methylesters 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<sup>38,39</sup>. 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 erreicht<sup>40</sup> (Abb. 3.1.1-7). Für die gaschromatographischen Untersuchungen mußten die Proben zunächst mit Diazomethan methyliert werden, um die Hydroxysäure (9) in 9-Hydroxydecansäuremethylester (17) umzuwandeln. Anschließend wurden die

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



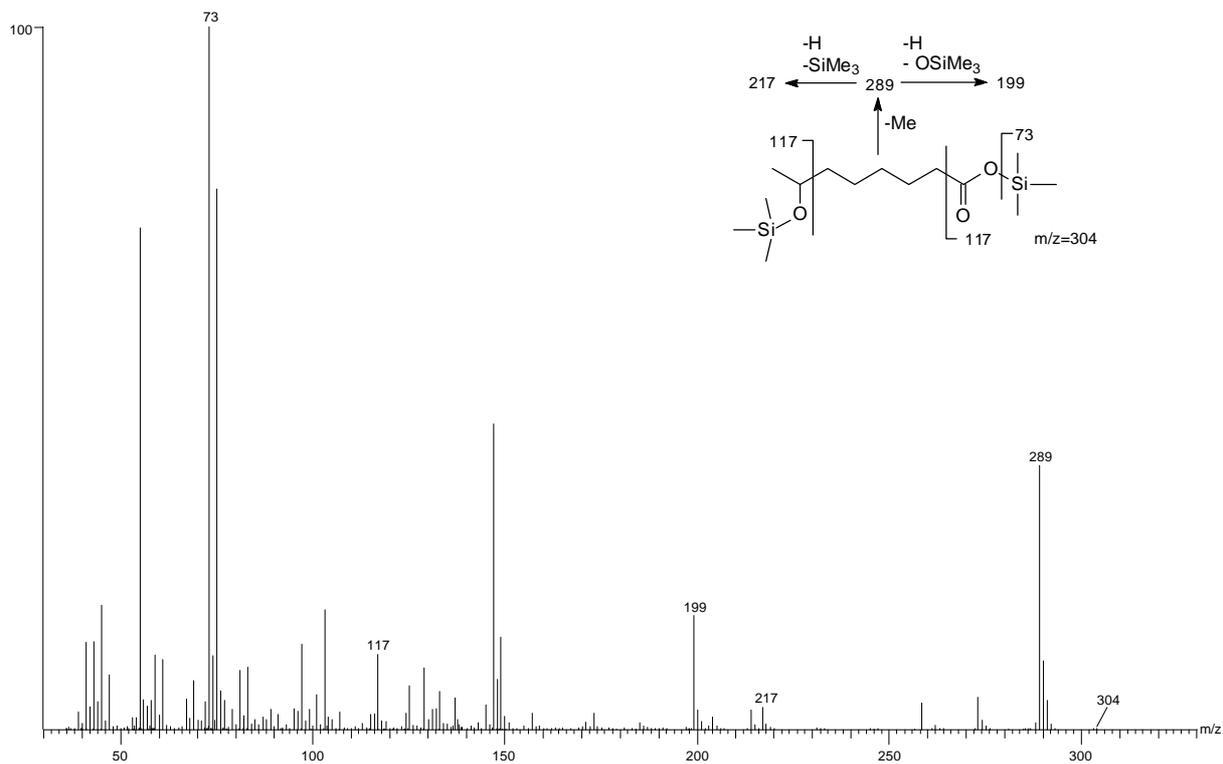
**Abb. 3.1.1 - 5:** Darstellung der (S)-2-Acetoxypropansäureester **(18)** von natürlicher und synthetischer 9-Hydroxydecansäure. Der Stern markiert das stereogene Zentrum im Molekül.

Durch die Umsetzung des Naturextraktes sowie synthetischer enantiomerenreiner 9-Hydroxydecansäure 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<sup>41,42</sup>. Interessanterweise findet man in Extrakten von Königinnen der Honigbiene (*A. mellifera*) ebenfalls die identifizierten  $\omega$ -1-oxygenierten Säuren<sup>43</sup>. Von den Enantiomeren der (E)-9-Hydroxydec-2-ensäure liegt hier ein Gemisch von 70:30 (R:S) vor<sup>44,45</sup>. Da die biogenetischen Vorläufer dieser ungesättigten Hydroxysäuren die auch in *C. ciliata* identifizierten  $\omega$ -1-Hydroxycarbonsäuren sind, wäre eine vergleichende Untersuchung der Biogenese dieser Substanzen in den genannten Organismen sehr interessant.



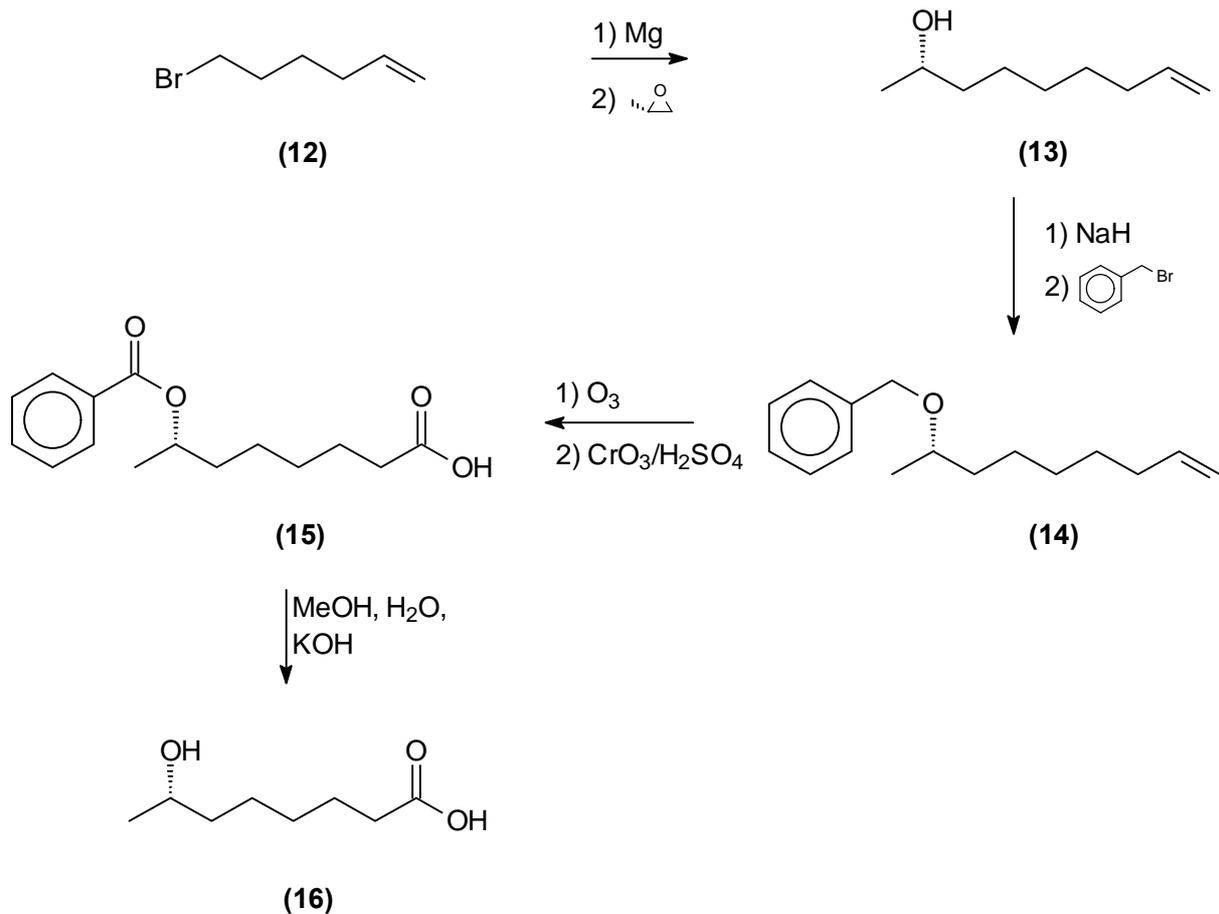
**Abb. 3.1.1 - 6:** Diastereomerentrennungen der (S)-2-Acetoxypropansäureester von natürlicher und synthetischer 9-Hydroxydecansäure. **a)** Racemat, **b)** Derivat der (S)-9-Hydroxydecansäure, **c)** *Ophrys speculum*, **d)** *Campsoscolia ciliata*.

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                  | <i>O. speculum</i> | <i>C. ciliata</i> |
|---------------------------|--------------------|-------------------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |                    |                   |
| <b>Alkane</b>             |                    |                   |
| Decan                     | +                  |                   |
| Dodecan                   | +                  |                   |
| Tridecan                  | +                  |                   |
| Pentadecan                | +                  |                   |
| Heptadecan                | +                  |                   |
| Nonadecan                 | +                  |                   |
| Eicosan                   | +                  |                   |
| Heneicosan                | +                  | +                 |
| Docosan                   | +                  | +                 |
| Tricosan                  | +++                | +++               |
| Tetracosan                | ++                 | +                 |
| Pentacosan                | +++                | ++                |
| Hexacosan                 | +                  | +                 |
| Heptacosan                | ++                 | ++                |
| Octacosan                 |                    | +                 |
| Nonacosan                 | +                  | +                 |
| Tricosan                  |                    | +                 |
| Hentricosan               |                    | ++                |
| Tritricosan               |                    | +                 |
| <b>Alkene</b>             |                    |                   |
| 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            |     | +   |
| <b>Terpene</b>             |     |     |
| Limonen                    | +   | +   |
| Bornylacetat               |     | +   |
| Geranylaceton              |     | +   |
| (E)- $\beta$ -Caryophyllen |     | +   |
| $\delta$ -Cadinen          | +   |     |
| Squalen                    | +   | +   |
| <b>Alkohole</b>            |     |     |
| 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                 | +  |   |
| <b>Carbonylverbindungen</b>   |    |   |
| <b>Aldehyde</b>               |    |   |
| Hexanal                       | +  |   |
| Heptanal                      | +  | + |
| Octanal                       | +  | + |
| 2-Octenal                     |    | + |
| Nonanal                       | ++ | + |
| Decanal                       | +  | + |
| 2-Decenal                     | +  | + |
| Undecanal                     | +  |   |
| 2-Undecenal                   |    | + |
| Tetradecanal                  | +  | + |
| Pentadecanal                  | +  |   |
| Hexadecanal                   | +  | + |
| (Z)-9-Octadecenal (EAD)       |    | + |
| Octadecanal                   | +  | + |
| Nonadecanal                   | +  |   |
| Eicosanal                     | +  | + |
| Docosanal                     | +  | + |
| Tetracosanal                  | +  |   |
| <b>Ketone</b>                 |    |   |
| 3-Heptanon                    |    | + |
| 2-Heptanon                    |    | + |
| 2-Pentadecanon                |    | + |
| <b>Carbonsäureester</b>       |    |   |
| Essigsäurehexylester          |    | + |
| Essigsäureoctylester          | +  |   |
| Essigsäuredecylester          | +  |   |
| Essigsäuredodecylester        |    | + |
| Tetradecansäureethylester     | +  |   |
| Tetradecansäureisopropylester | +  | + |
| Hexadecansäuremethylester     | +  |   |
| Essigsäurehexadecylester      | +  |   |
| Hexadecansäureethylester      | +  |   |
| Hexadecansäureisopropylester  | +  | + |
| Hexadecansäurebutylester      | +  | + |

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

| 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  $\omega$ -1-Hydroxycarbonsäuren und der 9-Oxodecansäure neue Substanzen in dieser Gattung gefunden. Die  $\omega$ -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<sup>46, 47</sup>. 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.

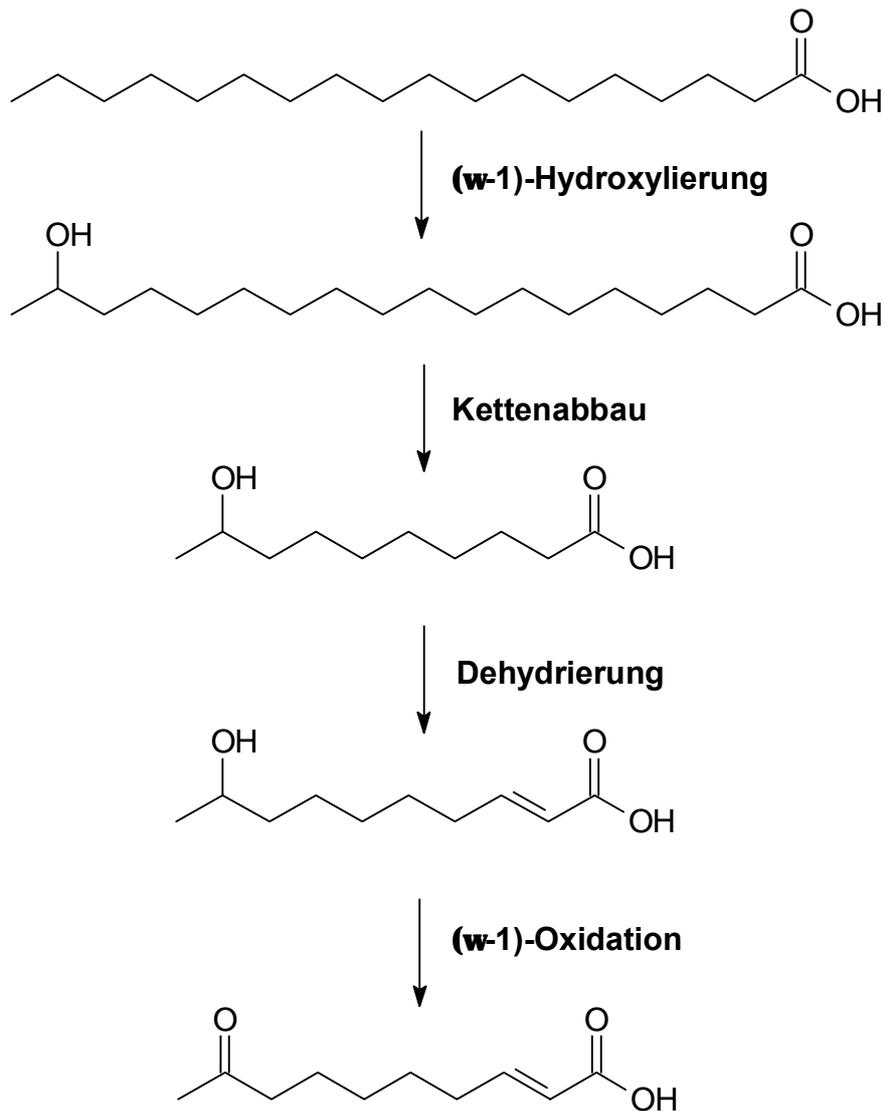


Abb. 3.1.1-8: Biosynthese der Königinnensubstanz in Honigbienen. Nach Plettner et al<sup>45,46</sup>.

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* - bestäubt<sup>20</sup>. 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 vorkommen<sup>48</sup> (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 wird<sup>49</sup>. Auf eine Auflistung der Analyseergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet, da sie in den wesentlichen Punkten nicht von jenen von Erdmann abweicht<sup>35</sup>.

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 Blüten<sup>50</sup>. 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 verändern<sup>51</sup>. 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 betrachtet<sup>52</sup>. 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 bekannt<sup>53</sup>. Wie die meisten Arten dieser Gattung können auch diese beiden Spezies miteinander Hybride bilden<sup>54</sup>. 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> |
|---------------------------|----------------------|-----------------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |                      |                 |
| <b>Alkane</b>             |                      |                 |
| 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              |                      | +               |
| <b>Alkene</b>             |                      |                 |
| 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              | +                    |                 |

|                              |         |           |
|------------------------------|---------|-----------|
| <b>Carbonylverbindungen</b>  |         |           |
| <b>Aldehyde</b>              |         |           |
| Nonanal                      |         | +         |
| Hexadecanal                  |         | +         |
| Octadecanal                  | +       | +++ (EAD) |
| Nonadecanal                  | +       | + (EAD)   |
| Eicosanal                    | ++      | ++        |
| Heneicosanal                 |         | +         |
| Docosanal                    | +       | ++        |
| Tetracosanal                 | + (EAD) | ++        |
| Hexacosanal                  | +       | ++        |
| <b>Carbonsäureester</b>      |         |           |
| Hexadecansäuremethylester    | +       | +         |
| Hexadecansäureethylester     | +       | +         |
| Hexadecansäureisopropylester | +       |           |
| Hexadecansäurebutylester     | +       | ++        |
| Essigsäureoctadecylester     | +       |           |
| Octadecansäurebutylester     |         | ++        |
| Decansäuredodecylester       | +       |           |
| <b>Carbonsäuren</b>          |         |           |
| 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> |
|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |                       |                   |
| <b>Alkane</b>             |                       |                   |
| Tridecan                  | +                     |                   |
| Pentadecan                | +                     | +                 |
| Heptadecan                | +                     | +                 |
| Nonadecan                 | +                     | +                 |
| Eicosan                   |                       | +                 |
| Heneicosan                | +                     | ++                |
| Docosan                   | +                     | +                 |
| Tricosan                  | ++++                  | ++                |
| 7-Methyltricosan          |                       | +                 |
| Tetracosan                | +                     | +                 |
| Pentacosan                | +++                   | +++               |
| Hexacosan ( <b>EAD</b> )  | +                     | +                 |
| Heptacosan                | +                     | +++               |
| Octacosan                 |                       | +                 |

|                    |    |      |
|--------------------|----|------|
| Nonacosan          | +  | ++   |
| Tricontan          |    | +    |
| Hentricontan       |    | +    |
| Tritricontan       |    | +    |
| <b>Alkene</b>      |    |      |
| 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                      |    | + |
| <b>Alkohole</b>                   |    |   |
| 1-Undecanol                       |    | + |
| <b>Carbonylverbindungen</b>       |    |   |
| <b>Aldehyde</b>                   |    |   |
| Heptanal                          | +  |   |
| Octanal                           | +  |   |
| Nonanal                           | ++ | + |
| Decanal                           | +  |   |
| Undecanal                         | +  |   |
| Tetradecanal                      | +  |   |
| Hexadecanal                       | ++ |   |
| Heptadecanal (EAD)                | +  |   |
| Octadecanal                       | ++ |   |
| Octadecadienal                    | +  |   |
| Eicosanal (EAD)                   | ++ |   |
| Docosanal                         | ++ |   |
| Tetracosanal                      | +  |   |
| <b>Ketone</b>                     |    |   |
| 2-Tridecanon                      |    | + |
| 2-Pentadecanon                    |    | + |
| <b>Carbonsäureester</b>           |    |   |
| Dodecansäureethylester            | +  | + |
| Tetradecansäureethylester         | +  | + |
| Hexadecansäuremethylester         | +  |   |
| Hexadecansäureethylester          | +  | + |
| 9-Hexadecensäureethylester (EAD)  | +  | + |
| Hexadecansäureisopropylester      |    | + |
| Hexadecansäurebutylester          | +  |   |
| Octadecansäureethylester          |    | + |
| 9-Octadecensäuremethylester (EAD) | +  |   |
| 9-Octadecensäureethylester        | +  | + |
| <b>Carbonsäuren</b>               |    |   |
| 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* besucht<sup>55</sup>. Der hauptsächliche Bestäuber ist allerdings die Mörtelbiene *Chalicodoma sicula* (Megachilidae). Um die Untersuchungen von D. Erdmann<sup>35</sup> 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%)
- +++ : Nebenkomponente (50 - 100%)
- ++ : Spurenkomponente (10 - 50%)
- + : Restkomponente (<10%)

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

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

|                                 |     |     |
|---------------------------------|-----|-----|
| Tetradecensäure                 | +   |     |
| Pentadecensäure                 | +   |     |
| Palmitinsäure                   | +++ | +++ |
| Palmitoleinsäure                | +++ |     |
| Stearinsäure                    | ++  | ++  |
| Ölsäure                         | +++ |     |
| Linolsäure                      | ++  |     |
| Linolensäure                    | ++  |     |
| Nonadecensäure                  | +   |     |
| Eicosensäure                    | +   |     |
| Docosensäure                    | +   |     |
| <b>Aromatische Verbindungen</b> |     |     |
| 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 <sup>35</sup>). 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 Sexaltäuschung männliche Bestäuber anlocken<sup>56</sup>. Sie gehören alle zum Subtribus Caladeniinae innerhalb der Diurideae. Obschon bisher chemische Untersuchungen an diesen Pflanzen fehlen, ist die Bestäubungsbiologie bereits Gegenstand intensiver Forschung gewesen<sup>57-60</sup>. 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.



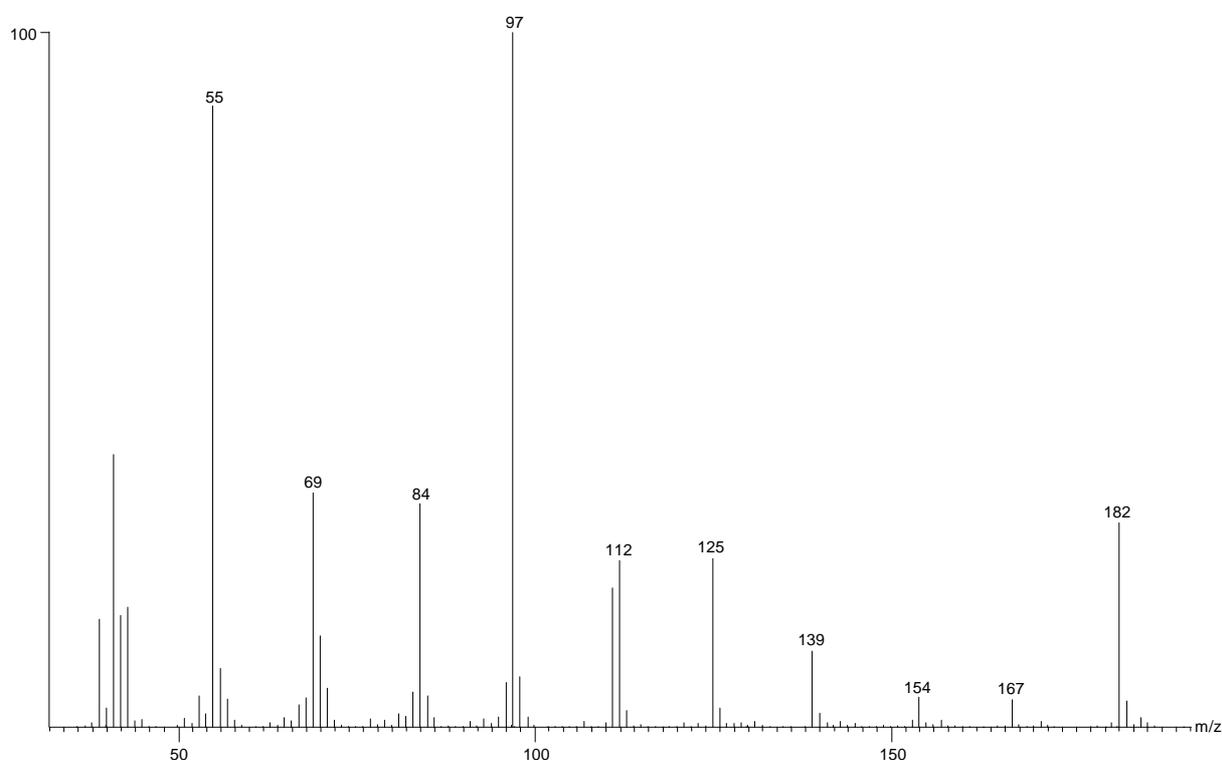
Abb. 3.2-1: Blüte von *Chiloglottis trapeziformis* mit zwei Männchen der Bestäuberart *Neozeleboria cryptoides*. Deutlich sichtbar an dem linken Männchen sind die beiden gelben Pollenpakete (Pollinien) am Kopf. Foto von Dr. F. Schiestl.

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*

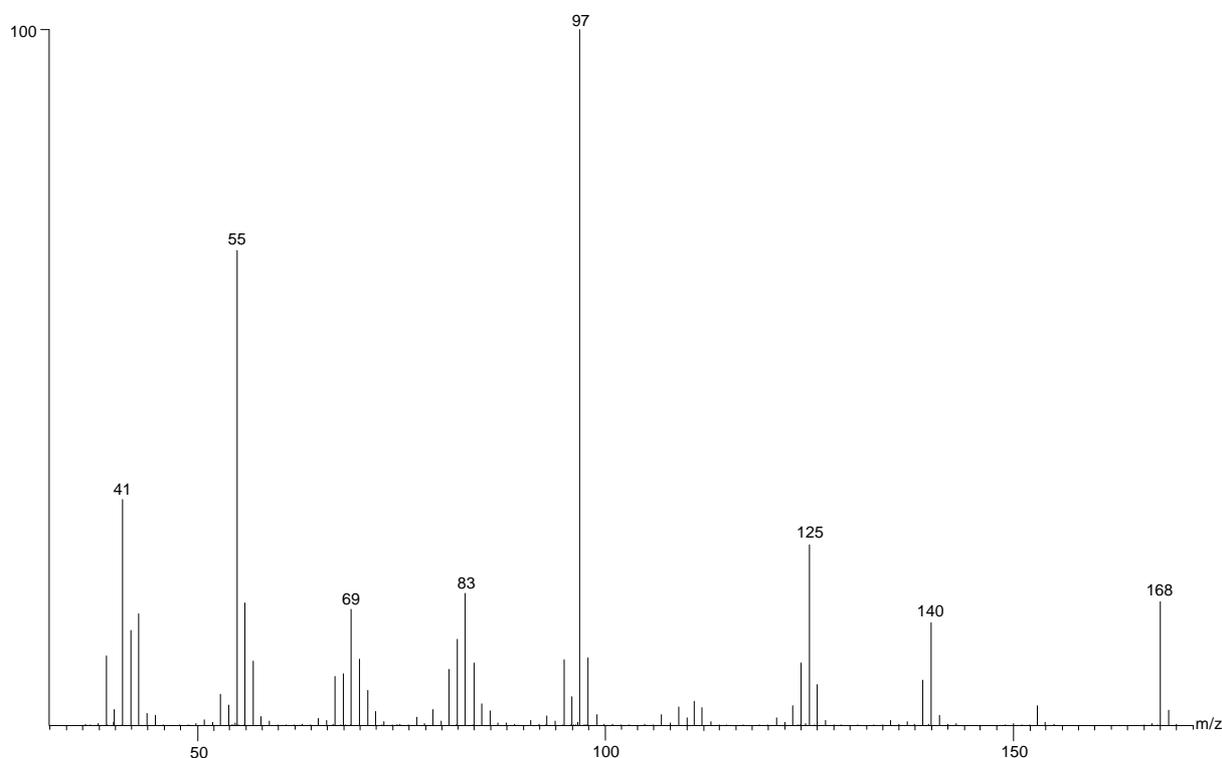
Bei elektrophysiologischen Untersuchungen von Lippenextrakten mit Antennen von Männchen der Bestäuberart stellte sich heraus, daß sich unter den Substanzen im Blütenlippenextrakt lediglich eine aktive Verbindung befand. Das gaschromatographische Retentionsverhalten deutete auf eine sehr polare Verbindung 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, H<sub>2</sub>, 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/I<sub>2</sub>), Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> und Reaktion mit N,N-Dimethylhydrazin führten entweder zu keiner Umsetzung oder es

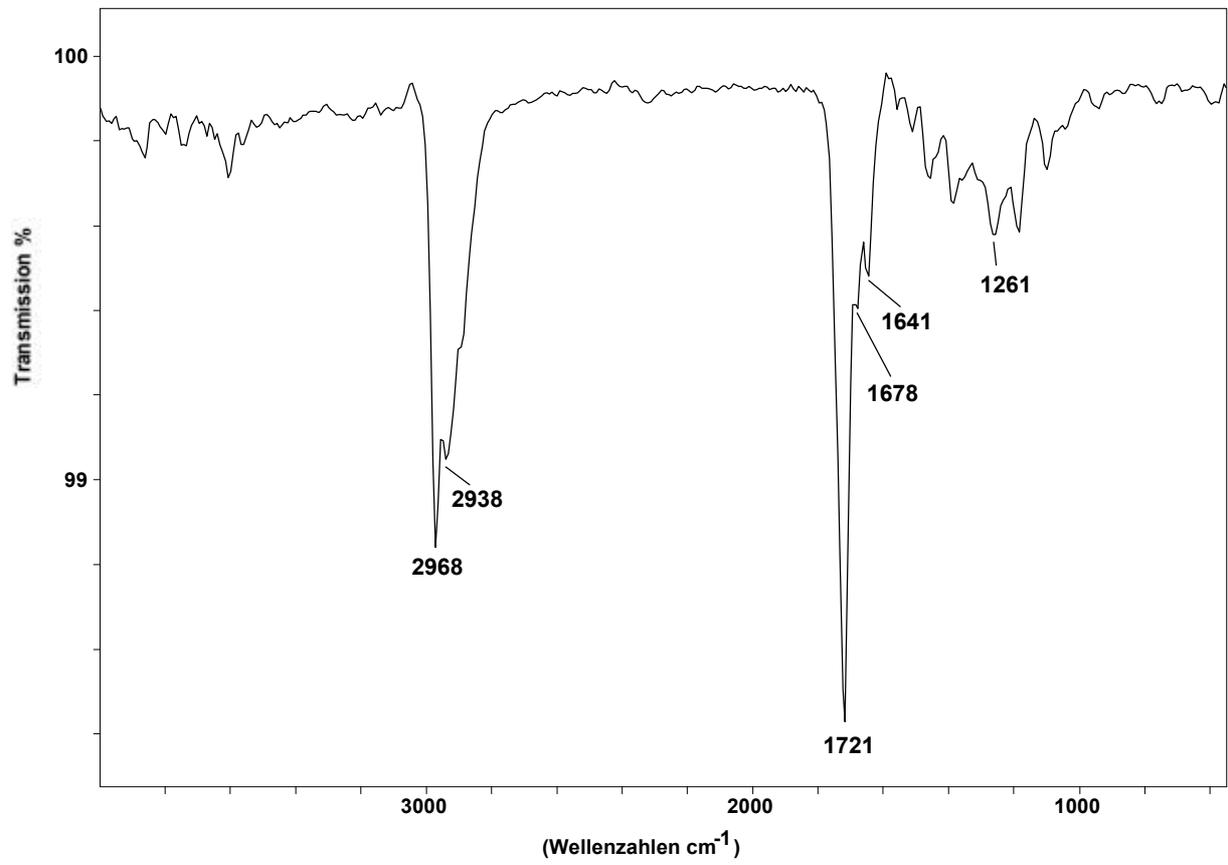
konnten keine korrespondierenden Reaktionsprodukte detektiert werden. Dieser Umstand deutete auf mögliche Neben- oder Folgereaktionen wie Polymerisierung hin.



**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 Molekülions 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  $2700\text{ cm}^{-1}$ ) treten in dem erhaltenen Spektrum nicht auf. Eine Carbonylbande bei  $1721\text{ cm}^{-1}$  lieferte einen klaren Hinweis auf eine Ketogruppe. Ihre Lage und das Vorhandensein einer Schulter ( $1678\text{ cm}^{-1}$ ) deuteten allerdings auf eine Keto-Enol-Tautomerie, die bei einfachen Ketonen nicht so stark ausgeprägt ist<sup>61, 62</sup>.

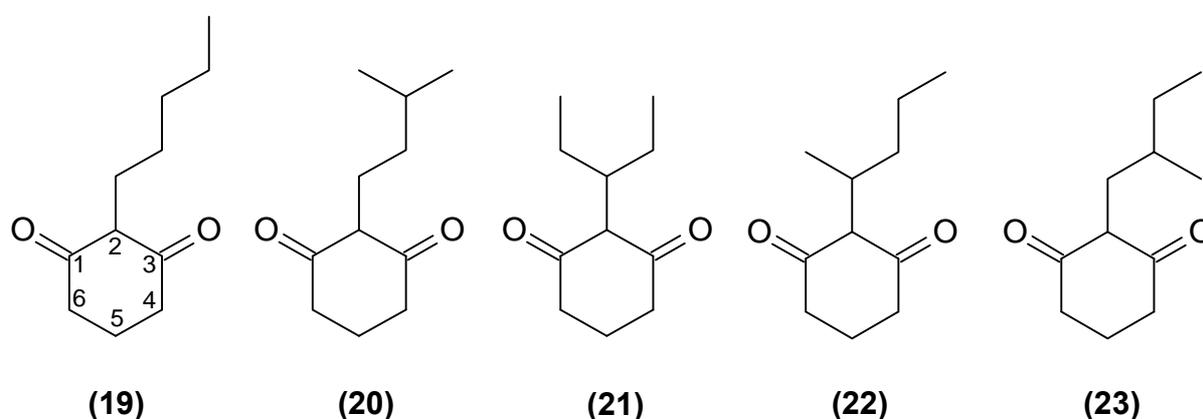
\* Für die Hilfsbereitschaft bei der Aufnahme der GC-FTIR-Läufe sei an dieser Stelle Herrn Dipl. Chem. Gregor Brasse (TU-Braunschweig) herzlich gedankt.



*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.

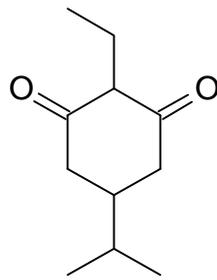
Vergleiche mit synthetisierten Referenzsubstanzen (**19** - **23**) bestätigten die Grundstruktur, zeigten jedoch, daß zwei Substituenten am Ring angebracht sein mußten, da die einfach alkylierten Derivate sowohl in ihrem Retentionsverhalten, als auch in ihren Massenspektren zu stark abwichen.



*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-Spaltung<sup>63</sup>. 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.

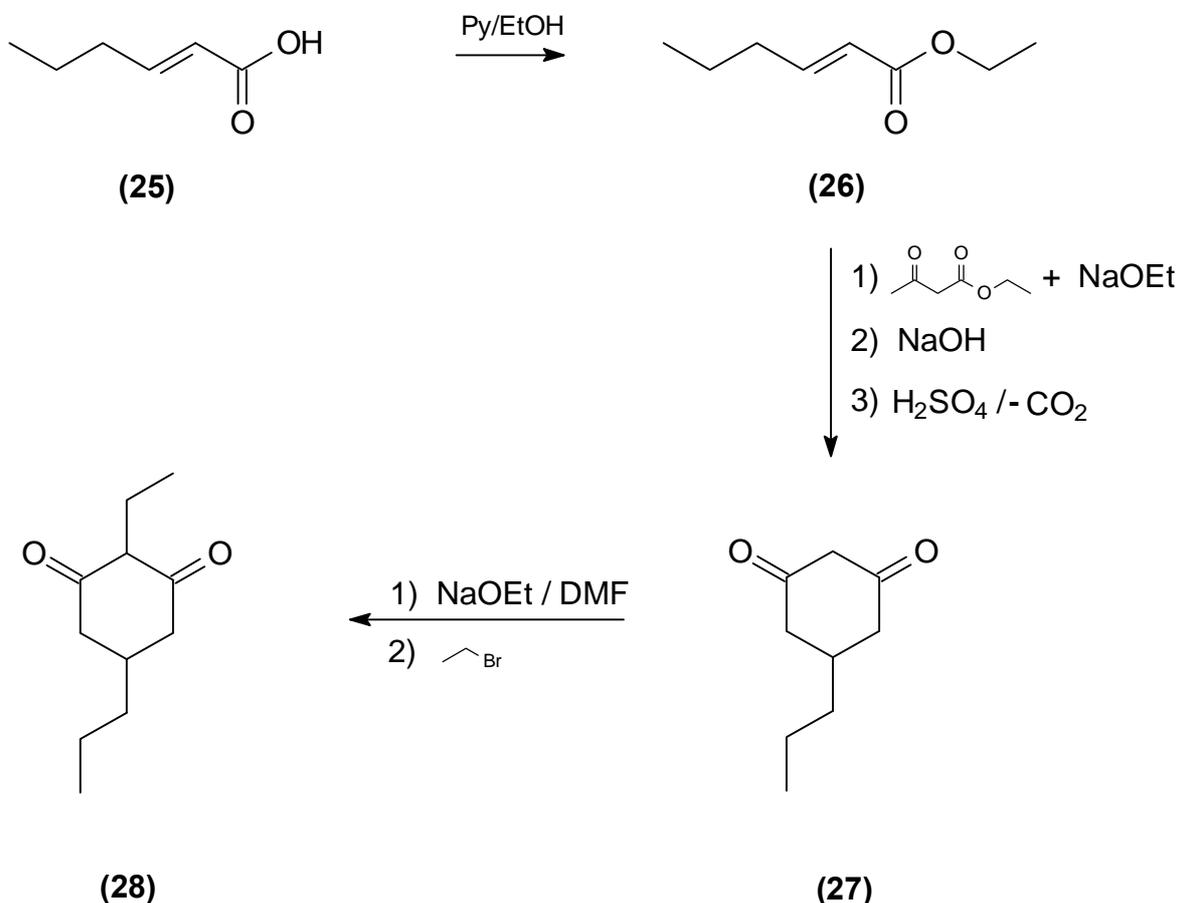


Abb. 3.3.1-6: Synthese von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (28).

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<sup>64, 65</sup>, 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).

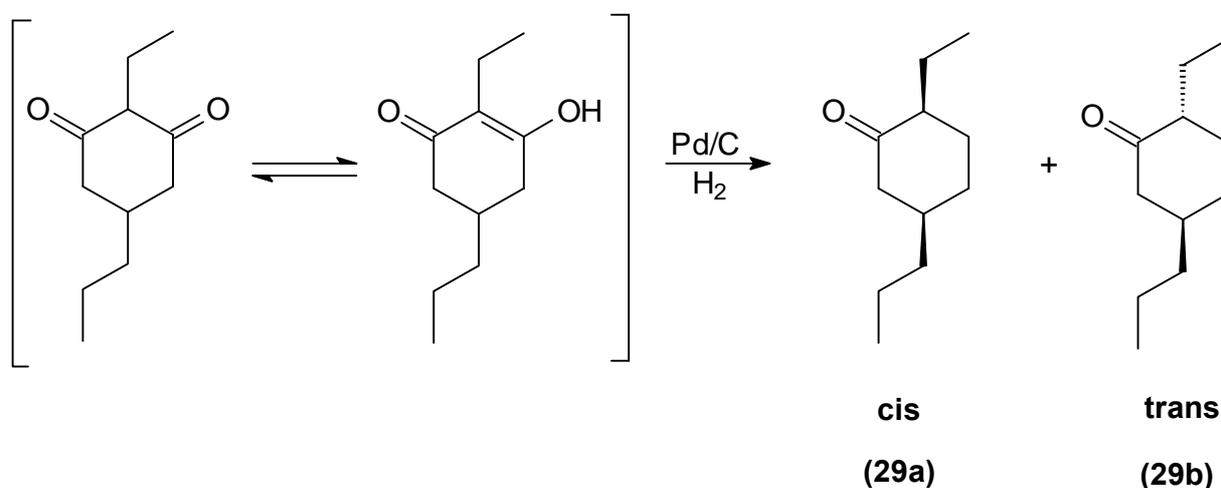


Abb. 3.2.1-7: Die katalytische Hydrierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion liefert das cis-trans-Gemisch des Reaktionsproduktes.

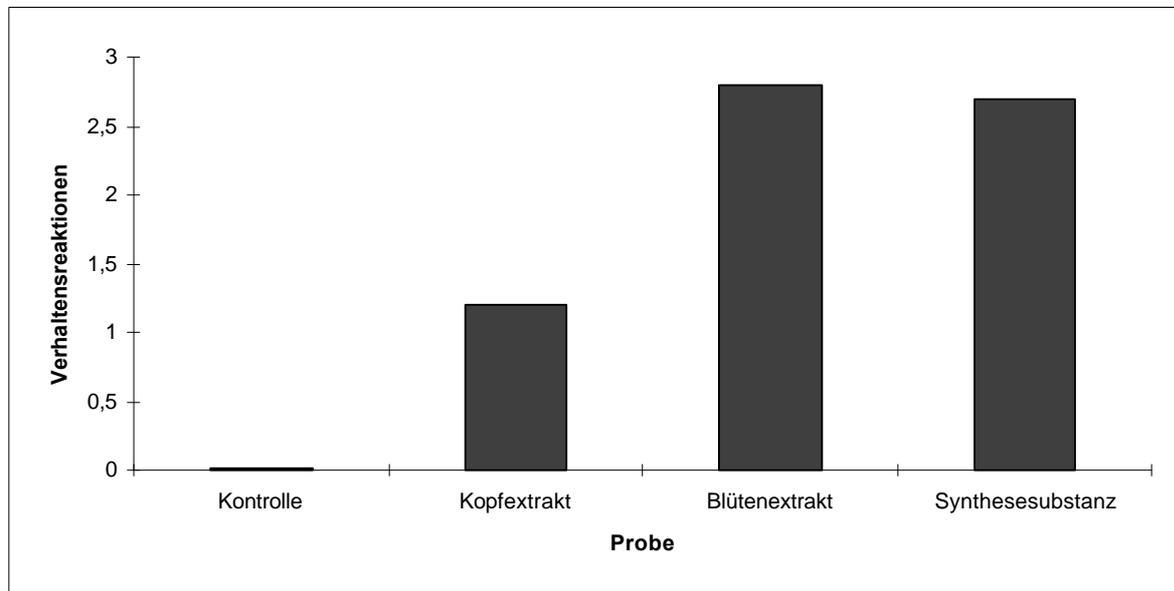
*Tab. 3.2.1-1: Inhaltsstoffe von Chiloglottis trapeziformis. Die elektrophysiologisch aktive Substanz ist gekennzeichnet (EAD). Die EAD-Untersuchungen wurden an Antennen der Männchen von Neozeleboria cryptoides durchgeführt.*

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

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

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



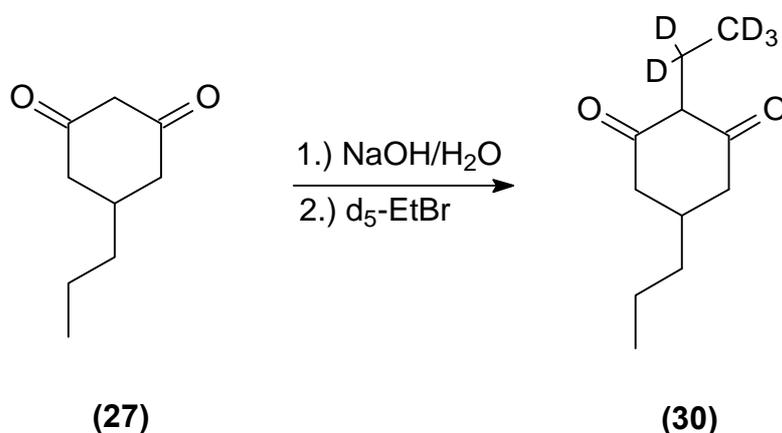
**Abb. 3.2.1-9:** Verhaltensreaktionen von *Neozeleboria cryptoides* Männchen auf Dummies, die mit Weibchen-Kopfextrakten, Blütenextrakten oder synthetischem 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion behandelt wurden.

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

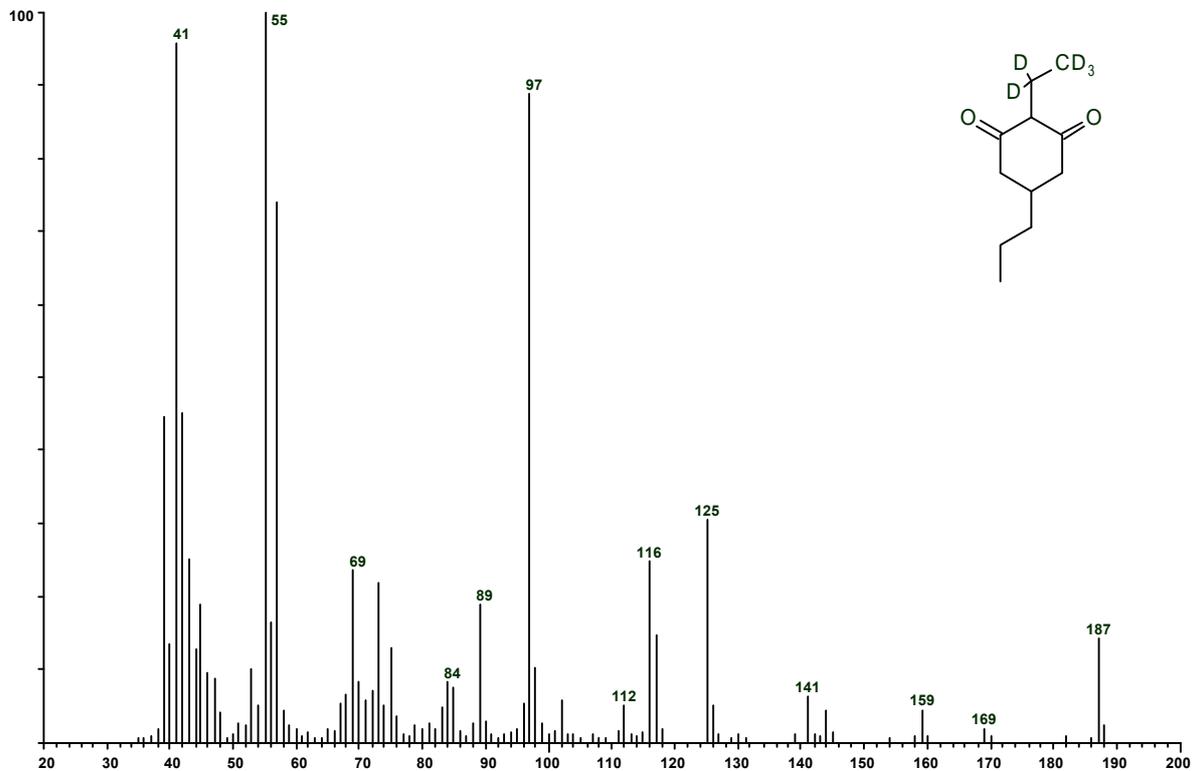
Um den massenspektrometrischen Zerfall von 2,5-Dialkyl-1,3-cyclohexandionen zu klären wurden mit den synthetisierten 1,3-Cyclohexandionen entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Eine publizierte Arbeit über die Fragmentierungsmechanismen dieser Stoffgruppe umfaßt lediglich Derivate mit kurzen unverzweigten Alkylsubstituenten<sup>66</sup>. Deuterierte Derivate wurden bislang nur von 2-Alkyl-1,3-cyclohexandionen ohne weitere Substituenten<sup>67</sup> beziehungsweise von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandionderivaten<sup>68</sup> 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.

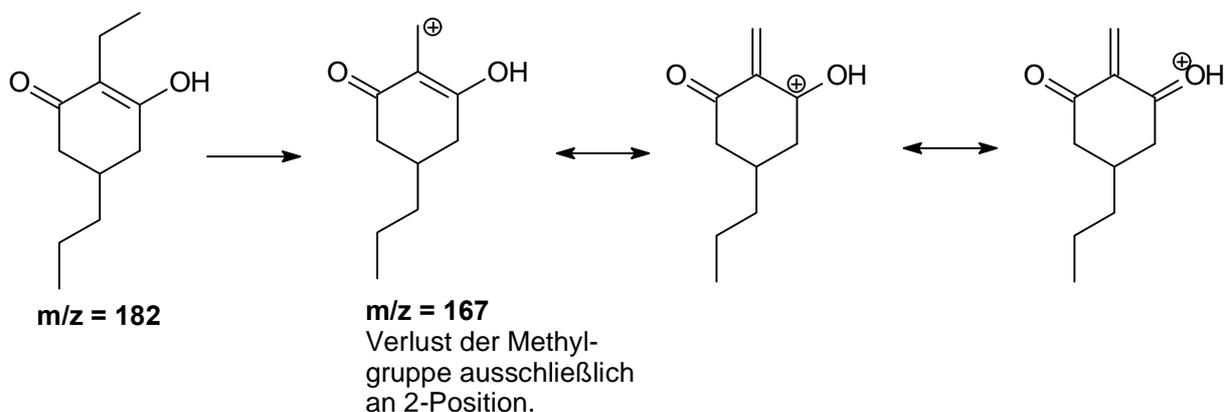


Abb. 3.2-3: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

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.

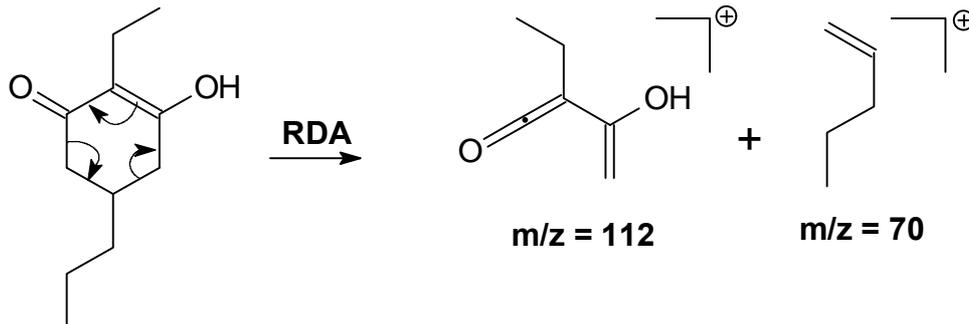
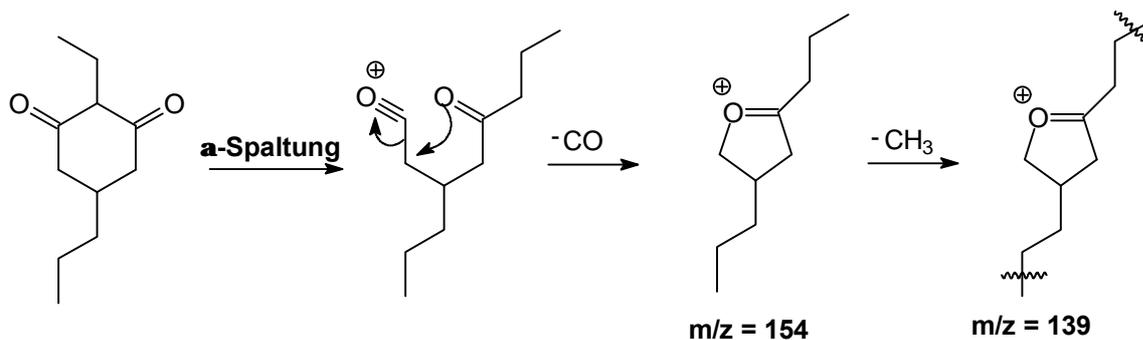


Abb. 3.2-3: Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

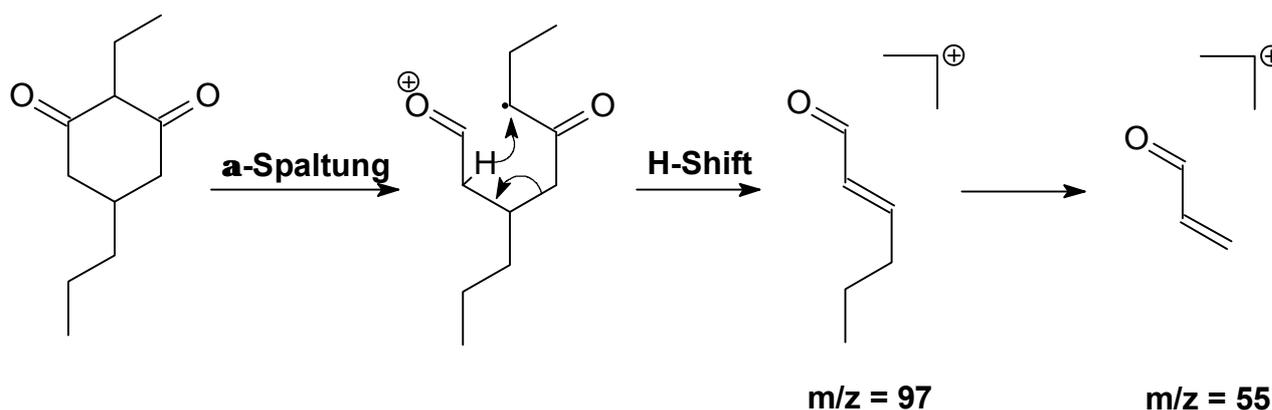
Überraschenderweise findet in der Diketoform keine McLafferty-Umlagerung unter Abspaltung des Ethylsubstituenten statt. Das Spektrum der deuterierten Verbindung zeigt deutlich, daß die Abspaltung von 28 Masseneinheiten der nicht deuterierten Verbindung ausschließlich auf den Verlust von Kohlenmonoxid 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.

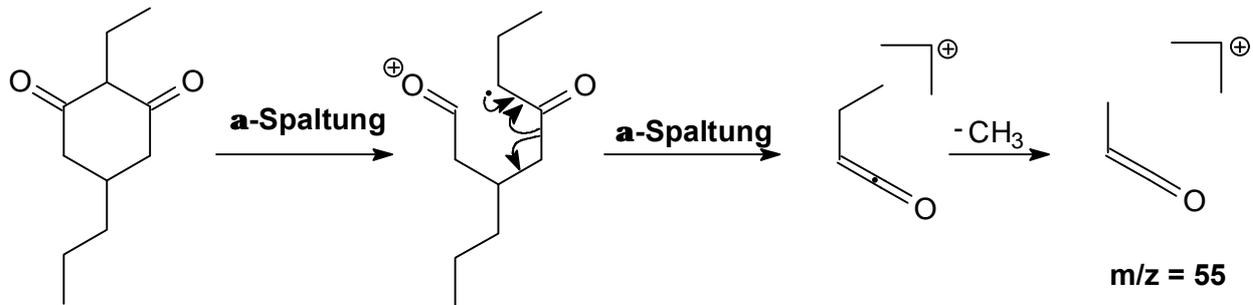
**Abb. 3.2-4:** Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion.

Eine anfängliche  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.

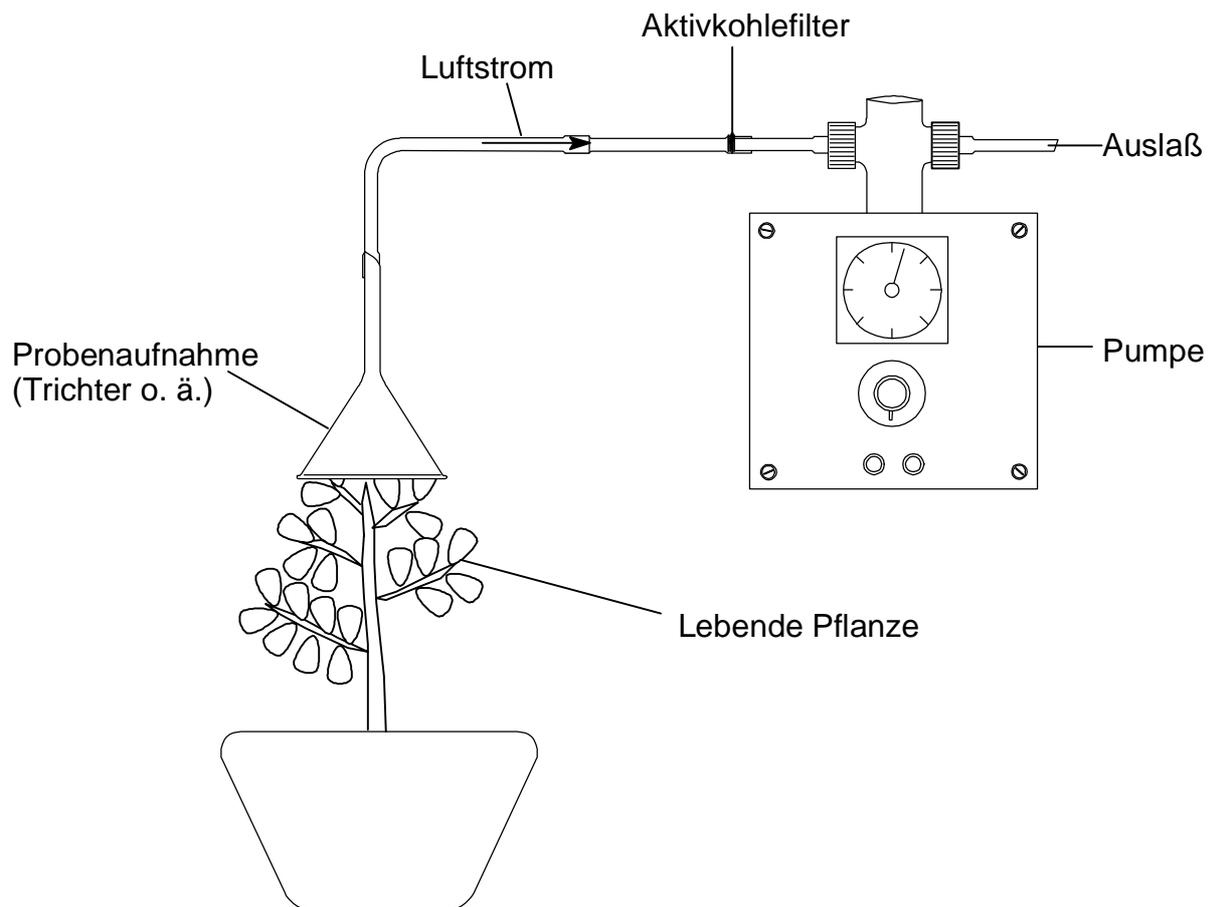
Für die Bildung der sauerstoffhaltigen Ionen mit  $m/z=55$  konnten also zwei verschiedene Zerfallswege gefunden werden. Es handelt sich um zwei klar unterscheidbare strukturelle Einheiten, die unter Einbeziehung verschiedener Molekülteile entstehen.

### 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 an<sup>69</sup>. 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 getestet<sup>70</sup>. Weiterhin wurde die Spezifität dieser Stoffe in Hinsicht auf die reproduktive Isolation der Gammaeule von verwandten Arten untersucht<sup>71</sup>. Von Toth *et al.* wurden elektrophysiologische Experimente durchgeführt<sup>69</sup> 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*<sup>72</sup>) 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 identifiziert<sup>73</sup>. 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. |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Alkane</b>            |       |       |       |       |       |
| Decan                    | +     |       |       |       | +     |
| Undecan                  | +     |       | +     | +     |       |
| Tridecan                 |       |       | +     |       |       |
| Tetradecan               | +     |       | +     |       |       |
| Pentadecan               | +     |       | +     |       |       |
| Hexadecan                | +     |       | +     |       | +     |
| Heptadecan               | +++   |       | ++    |       | +     |
| Octadecan (EAD)          | ++++  |       | +     |       | +     |
| Nonadecan                | +++   |       | +     |       | +     |
| Heneicosan               |       |       | +     |       |       |
| <b>Verzweigte Alkane</b> |       |       |       |       |       |
| 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       | +     |       |       |       |       |
| <b>Alkene</b>            |       |       |       |       |       |
| Dodecen                  | +     |       |       |       |       |
| Tetradecen               | +     |       |       |       |       |
| Pentadecen               | +     |       |       |       |       |
| Hexadecen                | +     |       |       |       |       |
| <b>Terpene</b>           |       |       |       |       |       |
| Limonen                  |       |       |       |       | +     |
| 1,8-Cineol               |       |       |       |       |       |
| (Z)-Ocimen (EAD)         | +     |       |       |       |       |

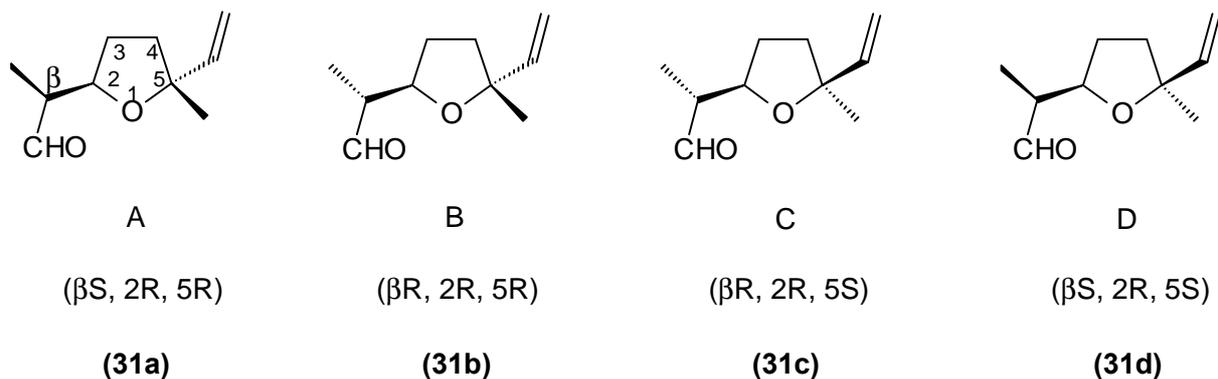
|                                   |     |  |     |     |      |
|-----------------------------------|-----|--|-----|-----|------|
| (E)-Ocimen                        | +++ |  |     |     | +    |
| p-Mentha-1,3,8-trien              | +   |  |     |     |      |
| (Z)-Linalooloxid (furanoid) (EAD) |     |  |     | +   | ++++ |
| (E)-Linalooloxid (furanoid)       |     |  |     |     | +    |
| Linalool (EAD)                    |     |  |     |     | +++  |
| (Z)-Linalooloxid (pyranoid) (EAD) |     |  |     |     | +++  |
| (E)-Linalooloxid (pyranoid) (EAD) |     |  |     |     | +    |
| $\alpha$ -Ylangen                 |     |  | +   |     |      |
| $\alpha$ -Copaen                  |     |  | +   | +   | +    |
| Isocaryophyllen                   | ++  |  |     |     |      |
| (E)- $\beta$ -Caryophyllen (EAD)  | +   |  | +   | +++ | +    |
| trans- $\alpha$ -Bergamoten       |     |  |     |     | +    |
| (E)- $\beta$ -Farnesen (EAD)      |     |  | +   |     | +    |
| $\alpha$ -Humulen                 | +   |  |     | +   | +    |
| allo-Aromandren                   |     |  | +   |     |      |
| $\beta$ -Acoradien                | +   |  |     | +   | +    |
| ar-Curcumen                       |     |  |     | +   | +    |
| $\gamma$ -Muurolen                |     |  | ++  |     |      |
| Selina-4,11-dien                  |     |  |     |     | +    |
| $\alpha$ -Amorphen                |     |  | ++  |     |      |
| Germacren D                       |     |  | +   |     |      |
| $\beta$ -Selinen                  |     |  |     |     | +    |
| epi-Zonaren                       |     |  | +++ |     |      |
| $\alpha$ -Muurolen                |     |  | +++ |     |      |
| $\delta$ -Amorphen                |     |  | +++ |     |      |
| $\beta$ -Bisabolen                |     |  |     | +   |      |
| $\gamma$ -Cadinen                 |     |  | +   |     |      |
| $\delta$ -Cadinen                 | +   |  | +++ | +   | +    |
| Zonaren                           |     |  | +   |     |      |
| Cadina-1,4-dien                   |     |  | +   |     |      |
| $\alpha$ -Cadinen                 |     |  | +   |     |      |
| Cembren                           |     |  | +   |     |      |
| Kaur-15-en                        |     |  | +   |     |      |
| Kaur-16-en                        |     |  | +   |     |      |
| <b>Alkohole</b>                   |     |  |     |     |      |
| 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                         |     |  |     | +   |      |

|  |    |    |   |    |     |
|--|----|----|---|----|-----|
| <b>Carbonylverbindungen</b>            |    |    |   |    |     |
| <b>Aldehyde/Dimethylacetale</b>        |    |    |   |    |     |
| 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 |    |    |   |    | +   |
| Dimethoxydecen                         | +  | +  |   | +  |     |
| Zimtaldehyd                            | +  | ++ |   |    |     |
| Zimtaldehyddimethylacetal              |    | +  |   |    |     |
| Vanillin                               |    | +  |   |    |     |
| <b>Ketone</b>                          |    |    |   |    |     |
| 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                         | +  |    |   | +  |     |
| <b>Ester</b>                           |    |    |   |    |     |
| <b>Methylester</b>                     |    |    |   |    |     |
| Milchsäuremethylester (EAD)            | +  |    |   | +  | +   |
| Hexansäuremethylester                  | +  | +  | + | +  | +   |
| Octansäuremethylester                  | +  | +  |   | +  | +   |
| Benzoessäuremethylester (EAD)          |    | ++ | + | +  |     |
| Phenyllessigsäuremethylester           |    |    | + |    |     |
| Salicylsäuremethylester (EAD)          | +  | +  | + | +  | +++ |
| Nonansäuremethylester                  | +  |    |   | +  |     |
| Decansäuremethylester                  | +  |    | + | +  | +   |
| Zimtsäuremethylester                   | +  |    |   |    |     |
| Dodecansäuremethylester                |    |    |   |    | +   |
| Tetradecansäuremethylester             | +  | +  | + |    | +   |
| 2-Methoxybenzoessäuremethylester (EAD) |    |    |   |    | ++  |

|   |   |      |   |    |   |
|---|---|------|---|----|---|
| Pentadecansäuremethylester ( <b>EAD</b> ) |   | +    |   | +  |   |
| Hexadecansäuremethylester ( <b>EAD</b> )  | + | ++   | + |    | + |
| 2-Hydroxy-2-phenyllessigsäuremethylester  |   |      |   |    | + |
| 2-Oxo-2-phenyllessigsäuremethylester      |   |      |   |    | + |
| 4-Methoxysalicylsäuremethylester          |   |      |   |    | + |
| Anthranilsäuremethylester ( <b>EAD</b> )  |   |      | + |    |   |
| Heptadecansäuremethylester                |   |      |   | +  |   |
| Octadecansäuremethylester                 | + |      | + |    | + |
| Ölsäuremethylester                        | + |      | + | +  |   |
| Linolsäuremethylester                     | + |      |   |    |   |
| <b>Andere Ester</b>                       |   |      |   |    |   |
| (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 ( <b>EAD</b> )      |   | +    |   |    |   |
| Benzoessäureethylester                    |   | +    | + |    |   |
| Benzoessäureisopropylester                |   |      | + |    |   |
| Benzoessäureisobutylester                 |   |      | + |    |   |
| Buttersäurebenzylester                    |   |      | + |    |   |
| Benzoessäureisopentylester                |   |      |   | +  |   |
| Essigsäurecinnamylester                   |   | +    |   |    |   |
| Benzoessäurebenzylester ( <b>EAD</b> )    | + | +    | + |    | + |
| Salicylsäurebenzylester ( <b>EAD</b> )    | + | ++++ |   |    |   |
| Nepetalacton ( <b>EAD</b> )               |   |      |   |    |   |
| <b>Carbonsäuren</b>                       |   |      |   |    |   |
| Essigsäure                                | + |      | + | +  |   |
| Buttersäure                               |   |      |   | +  |   |
| 2-Methylbuttersäure                       |   |      |   | +  |   |
| Benzoessäure                              | + |      |   | +  | + |
| Tetradecansäure ( <b>EAD</b> )            | + |      | + |    |   |
| Hexadecansäure                            | + |      | + |    |   |
| <b>Aromaten</b>                           |   |      |   |    |   |
| Styrol                                    | + |      |   |    |   |
| Benzylalkohol ( <b>EAD</b> )              |   | +    | + | +  | + |
| Benzonitril                               |   |      | + |    |   |
| Phenylethanol                             | + |      | + | +  | + |
| Phenylacetonitril                         |   |      | + |    |   |
| 1-Nitro-2-phenylethan                     |   |      | + |    |   |
| Zimtalkohol ( <b>EAD</b> )                |   | +    |   |    |   |
| Azulen                                    | + | +    | + | +  |   |
| Indol ( <b>EAD</b> )                      | + |      |   |    |   |
| Biphenyl                                  | + |      |   |    |   |

|                                       |   |  |   |      |  |
|---------------------------------------|---|--|---|------|--|
| Anthracen                             |   |  |   |      |  |
| <b>Oxime</b>                          |   |  |   |      |  |
| 2-Propanoxim                          |   |  | + |      |  |
| <b>Andere</b>                         |   |  |   |      |  |
| 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* wirken<sup>74</sup>. Die in *P. bifolia* gefundenen Fliederaldehyde (**31a - 31d**) zeigten besonders hohe Aktivität ohne Beimischung der anderen EAD-aktiven Inhaltsstoffe<sup>75</sup>. 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<sup>76,77</sup>.

\* 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)<sup>78</sup>. 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 Futtermittelvorräte. 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<sup>79,80</sup>. 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 ist<sup>81</sup>. 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 erhalten<sup>82</sup>. 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<sup>83,84</sup>. Auch ihre Funktion als Sexualpheromone<sup>48</sup> spricht dafür, daß Kohlenwasserstoffen eine wichtige Rolle in der chemischen Kommunikation zukommen kann.

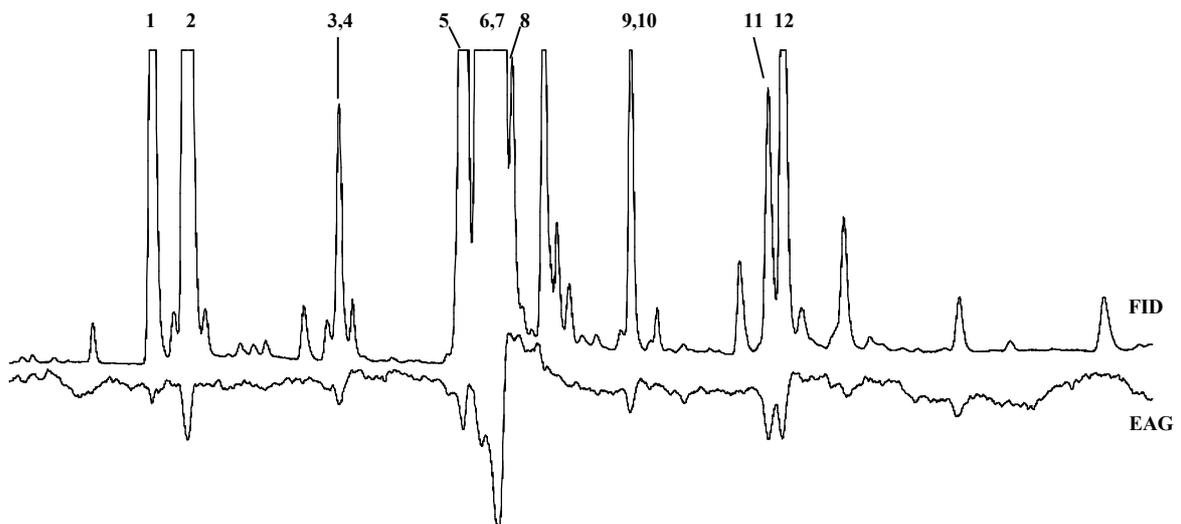


Abb. 4.1-1: Gaschromatogramm eines Abdomenextraktes von *A. scotica*. Aufgezeichnet wurden simultan das Elektroantennogramm (EAG) an der Antenne eines *N. marshamella* Weibchens und das FID. Die Numerierung bezieht sich auf Tab. 4.1-1. Da die Extrakte in dieser Art recht variabel sind, finden sich nicht 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 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b>    |     |     |     |     |     |    |
| <b>Alkane</b>                |     |     |     |     |     |    |
| Tetradecan                   | +   |     |     |     |     |    |
| Pentadecan                   | +   |     |     |     |     |    |
| Hexadecan                    | +   |     | +   |     |     |    |
| Heptadecan                   | +   | +   | +   | +   |     |    |
| Octadecan                    | +   |     |     | +   |     |    |
| Nonadecan                    | +   | +   | +   | +   | +   |    |
| Eicosan                      | +   | +   | +   | +   | +   |    |
| <b>Heneicosan (EAD) (1)</b>  | ++  | +   | +++ | +   | +++ | ++ |
| <b>Docosan (EAD)</b>         | +   | +   | +   | +   | +   | +  |
| <b>Tricosan (EAD) (5)</b>    | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ |
| <b>Tetracosan (EAD)</b>      | +   | +   | +   | +   | +   | +  |
| <b>Pentacosan (EAD) (11)</b> | ++  | +++ | ++  | +++ | ++  | ++ |

|                                  |    |   |    |    |    |     |
|----------------------------------|----|---|----|----|----|-----|
| Hexacosan ( <b>EAD</b> )         | +  | + | +  | +  | +  | +   |
| Heptacosan ( <b>EAD</b> )        | +  | + | ++ | +  | ++ | +++ |
| Octacosan                        | +  | + | +  |    | +  | +   |
| Nonacosan                        | +  | + | ++ |    | ++ | ++  |
| Triacontan                       |    | + | +  |    |    |     |
| Hentriacontan                    | +  |   |    |    |    |     |
| <b>Methylalkane</b>              |    |   |    |    |    |     |
| 3-Methylheneicosan               | +  |   |    |    | +  |     |
| 5-Methylpentacosan               | +  |   |    |    |    |     |
| <b>Alkene</b>                    |    |   |    |    |    |     |
| 6-Nonadecen                      |    |   | +  |    | +  |     |
| 7-Nonadecen                      |    |   | +  |    | +  |     |
| 8-Nonadecen                      |    |   | +  |    | +  |     |
| 9-Nonadecen                      |    |   | +  |    | +  |     |
| 7-Eicosen                        |    |   | +  |    | +  |     |
| 8-Eicosen                        |    |   | +  |    | +  |     |
| 4-Heneicosen                     | +  |   |    |    |    |     |
| 6-Heneicosen                     | +  |   |    |    |    |     |
| 7-Heneicosen ( <b>EAD</b> )      | ++ |   | +  |    | ++ |     |
| 8-Heneicosen                     | +  |   | +  |    | +  |     |
| 9-Heneicosen ( <b>EAD</b> ) (2)  | +  |   | +  |    | +  |     |
| 10-Heneicosen                    | +  |   | +  |    | +  |     |
| 5-Docosen                        | +  |   |    |    |    |     |
| 7-Docosen                        | +  |   | +  |    | +  |     |
| 8-Docosen ( <b>EAD</b> ) (3)     | +  |   | +  |    | +  |     |
| 9-Docosen ( <b>EAD</b> ) (4)     | +  |   | +  |    | +  |     |
| 10-Docosen                       | +  |   | +  |    | +  |     |
| 4-Tricosen                       | +  |   |    |    |    |     |
| 5-Tricosen                       | +  |   | +  | +  | +  |     |
| 6-Tricosen                       | +  |   | +  |    | +  |     |
| 7-Tricosen ( <b>EAD</b> ) (8)    | ++ |   | ++ | +  | ++ |     |
| 8-Tricosen ( <b>EAD</b> ) (7)    | +  |   | +  |    | +  |     |
| 9-Tricosen ( <b>EAD</b> ) (6)    | ++ |   | ++ | ++ | ++ | +   |
| 10-Tricosen                      | +  |   | +  |    | +  |     |
| 11-Tricosen                      | +  |   |    |    | +  | +   |
| 5-Tetracosen                     |    |   | +  |    |    |     |
| 6-Tetracosen                     |    |   | +  |    |    |     |
| 7-Tetracosen                     | +  |   | +  | +  | +  |     |
| 8-Tetracosen ( <b>EAD</b> ) (9)  | +  |   | +  |    |    |     |
| 9-Tetracosen ( <b>EAD</b> ) (10) | +  |   | +  | +  | +  |     |
| 10-Tetracosen                    | +  |   | +  |    |    |     |
| 11-Tetracosen                    | +  |   |    |    |    |     |
| 12-Tetracosen                    |    |   | +  |    |    |     |
| 5-Pentacosen                     |    |   | +  | +  |    |     |
| 6-Pentacosen                     |    |   | +  |    |    |     |
| 7-Pentacosen ( <b>EAD</b> )      | +  | + | ++ | ++ | ++ | +   |
| 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        |   |    |   |     | +  | +   |
| <b>Alkadiene</b>        |   |    |   |     |    |     |
| 6,17-Heptacosadien      |   |    | + |     |    |     |
| 7,15-Heptacosadien      |   |    | + |     |    |     |
| 7,19-Nonacosadien       |   |    | + |     |    |     |
| 6,17-Nonacosadien       |   |    | + |     |    |     |
| 7,17-Nonacosadien       |   |    | + |     |    |     |
| 9,19-Nonacosadien       |   |    | + |     |    |     |
| 11,17-Nonacosadien      |   |    | + |     |    |     |
| 10,20-Hentriacontadien  |   |    | + |     |    |     |
| <b>Alkohole</b>         |   |    |   |     |    |     |
| 3-Pentanol              |   | +  |   |     |    |     |
| 2-Pentanol              | + | +  | + |     | +  |     |

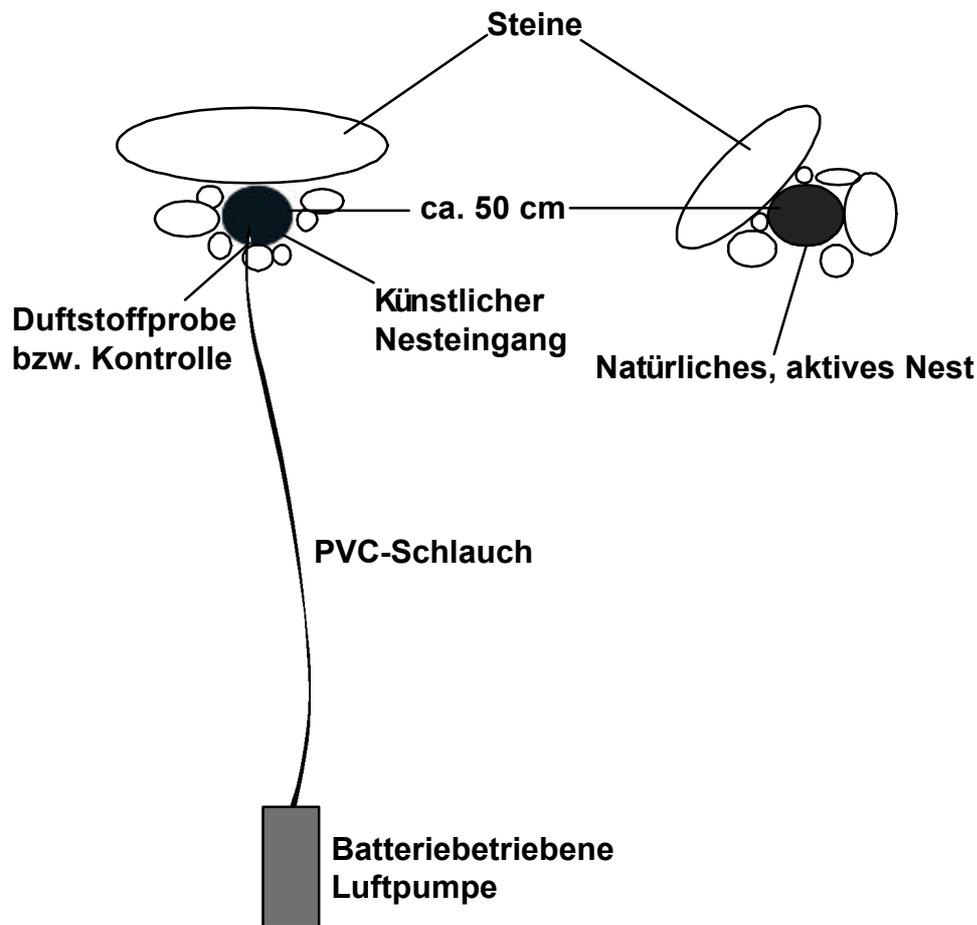
|                             |   |   |   |   |   |  |
|-----------------------------|---|---|---|---|---|--|
| 2-Nonanol                   |   | + |   |   |   |  |
| 1-Octanol                   |   | + |   |   |   |  |
| Geraniol                    |   | + |   |   |   |  |
| 2-Undecanol            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

| <b>Carbonsäuren</b> |   |     |   |  |   |  |
|---------------------|---|-----|---|--|---|--|
| Essigsäure          | + | +   |   |  | + |  |
| Hexansäure          |   | +   |   |  |   |  |
| Heptansäure         | + |     | + |  |   |  |
| Octansäure          |   | +   | + |  |   |  |
| Nonansäure          |   |     | + |  |   |  |
| Decansäure          |   | +   |   |  |   |  |
| Geraniumsäure       |   | +   |   |  |   |  |
| Dodecansäure        |   | +   |   |  |   |  |
| Tetradecansäure     |   | +   |   |  |   |  |
| Hexadecansäure      | + | +   | + |  | + |  |
| Stearinsäure        | + | +   |   |  |   |  |
| Ölsäure             | + | +   |   |  |   |  |
| Linolsäure          |   | +   |   |  |   |  |
| Linolensäure        |   | ++  |   |  |   |  |
| <b>Terpenester</b>  |   |     |   |  |   |  |
| 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 spielen<sup>85</sup>. Eine weitere mögliche Funktion dieser Substanzen liegt in der chemischen Mimikry, die es den Kuckucksbienen erlaubt, unerkannt 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*.*

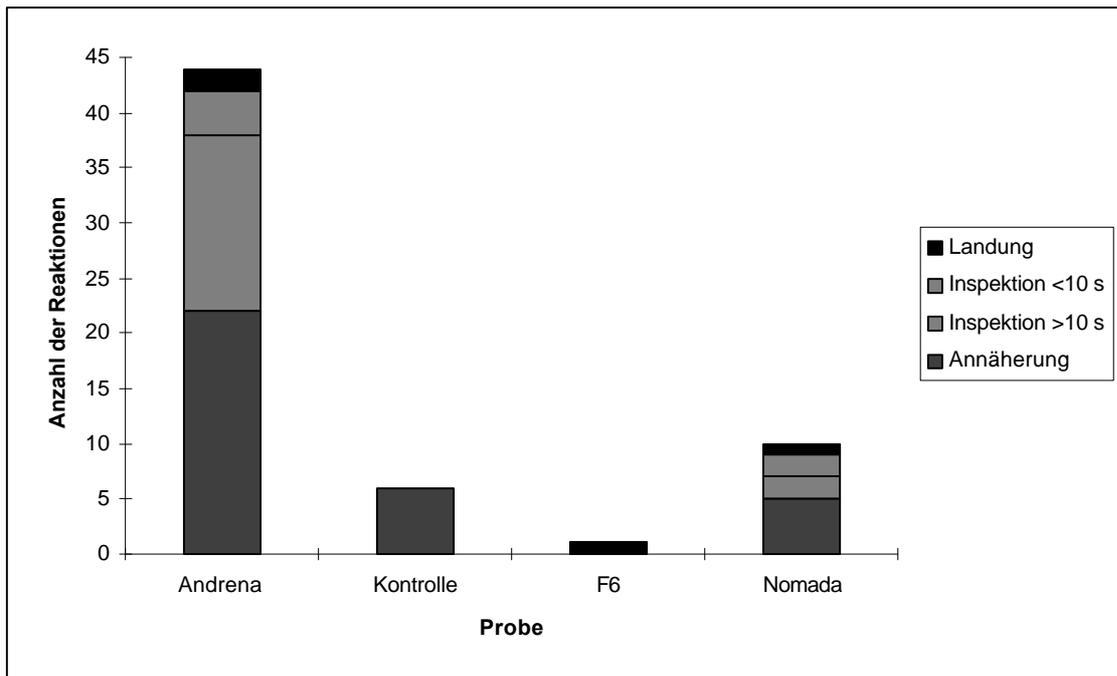
Die Dauer der Experimente wurde variiert, da die Zahl von patroullierenden *Nomada*-Weibchen nicht konstant war. Es wurde stets die Anzahl der anwesenden *Nomada*-Weibchen gezählt, ebenso die Anzahl der Individuen der Wirtsart (Männchen und Weibchen), die die Nester verließen oder hineinflogen. Folgende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

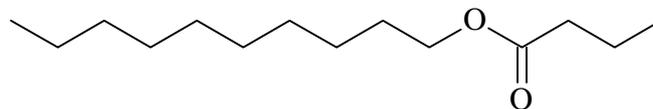


**Abb. 4.1-3:** Verhaltensreaktionen von *Nomada*-Weibchen in der ersten Flugphase auf die *Andrena*-Duftmischung, Kontrolle (Pentan), Farnesylhexanoat (F6) und *Nomada*-Duftmischung.

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 sind<sup>86</sup>. 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*<sup>87,88</sup>. Die Königin benutzt dabei eine duale Strategie: Einerseits besitzt sie ein Duftstoffbukett, das jenem der Wirtsart sehr ähnelt<sup>89</sup>, andererseits produziert sie in ihrer Dufourdrüse Substanzen, die auf die Arbeiterinnen der Wirtsart abschreckend wirken<sup>90,91</sup>. Als Hauptkomponente wurde im Rahmen dieser Arbeit neben 49 anderen Substanzen Decylbutanoat identifiziert und in Biotests die Funktion als Repellent bewiesen<sup>92</sup>.



(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 identisch<sup>93</sup>. 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.

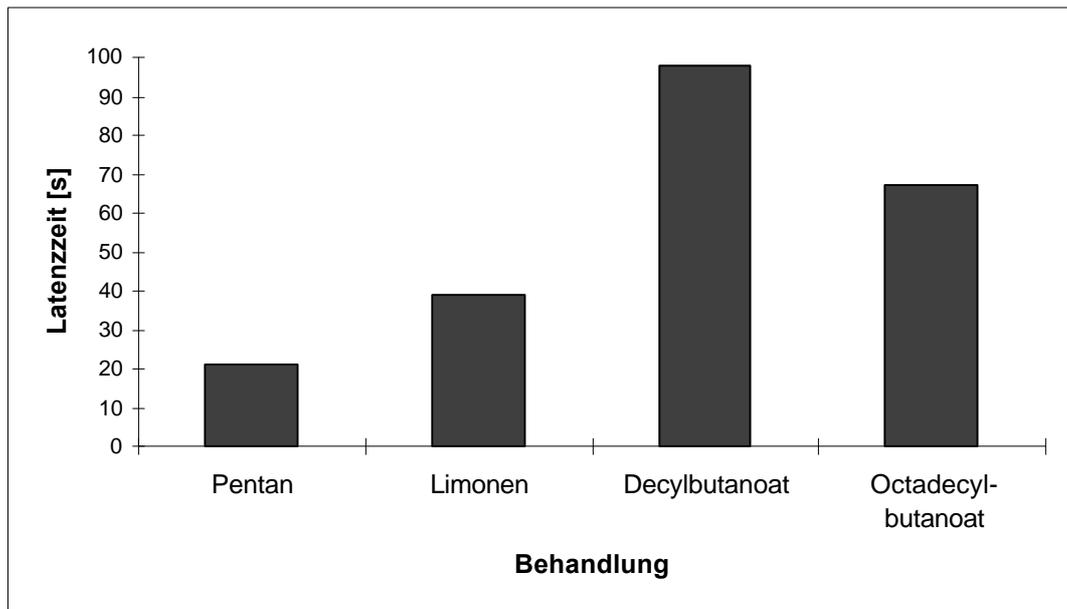
Tab. 4.2-1: Inhaltsstoffe der Pentanextrakte von *P. rufescens* Arbeiterinnen und Königinnen.

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

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

|                               |    |    |
|-------------------------------|----|----|
| Buttersäureeicosylester       | ++ | ++ |
| Essigsäuredocosylester        | +  |    |
| Propionsäuredocosylester      | +  |    |
| Isobuttersäuredocosylester    | +  |    |
| Buttersäuredocosylester       | +  |    |
| Essigsäuretetracosylester     | +  |    |
| Propionsäuretetracosylester   | +  |    |
| Isobuttersäuretetracosylester | +  |    |
| Buttersäuretetracosenylester  | +  |    |
| Buttersäuretetracosylester    | +  |    |
| Buttersäurehexacosenylester   | +  |    |
| Buttersäurehexacosylester     | +  |    |
| Hexadecansäuretetracosylester | +  |    |
| <b>Aldehyde</b>               |    |    |
| Decanal                       |    | +  |
| Octadecanal                   | +  |    |
| Nonedecanal                   |    | +  |
| Docosanal                     |    | +  |
| <b>Ketone</b>                 |    |    |
| 2-Undecanon                   | +  |    |
| <b>Carbonsäuren</b>           |    |    |
| 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.

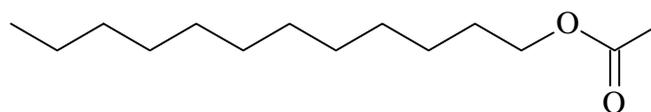


*Abb. 4.2-2: Darstellung der abschreckenden Wirkung der als Inhaltsstoffe in *P. rufescens* gefundenen Butanoate auf Arbeiterinnen der Wirtsart *F. cunicularia*. Die Wirkung von Decylbutanoat ist signifikant höher als die von Limonen, welches als Ameisenrepellent bekannt ist.*

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 stattfindet<sup>94</sup>. 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 worden<sup>95-97</sup>. Es ist außerdem beobachtet worden, daß Arbeiterinnen der Wirtsart das eindringende *Psithyrus*-Weibchen gelegentlich umkreisen, jedoch nicht angreifen<sup>98</sup>. 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 worden<sup>99</sup>. Chemische Untersuchungen der Parasitenart sind bisher lediglich an Labialdrüsenextrakten von *Psithyrus* Männchen durchgeführt worden, um die Markierung von Flugrouten innerhalb der Paarungsareale zu untersuchen<sup>100, 101</sup>.

**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  |
|---------------------------|-----|----|-----|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |     |    |     |
| <b>Alkane</b>             |     |    |     |
| Heptadecan                |     |    | +   |
| Octadecan (IS)            | +   | +  | ++  |
| Nonadecan                 |     |    | +   |
| Heneicosan                | +   | +  | +   |
| Docosan                   | +   |    | +   |
| Tricosan                  | +++ | +  | +++ |
| Tetracosan                | +   |    | +   |
| Pentacosan                | +++ | +  | +++ |
| Hexacosan                 | +   |    | +   |
| Heptacosan                | +++ | +  | +++ |
| Octacosan                 |     |    | +   |
| Nonacosan                 | +++ | +  | +++ |
| Hentricontan              | +   | +  | +   |
| <b>Methylalkane</b>       |     |    |     |
| 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          | +   |    |      |
| <b>Alkene</b>               |     |    |      |
| 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              |     |    | +++  |
| <b>Methylalkene</b>         |     |    |      |
| 11-Methyltetracosen         | +   |    |      |
| 12-Methyltetracosen         | +   |    |      |
| 11-Methylhexacosen          | +   |    |      |
| 12-Methylhexacosen          | +   |    |      |
| 13-Methylhexacosen          | +   |    |      |
| 13-Methyloctacosen          | +   |    |      |
| 14-Methyloctacosen          | +   |    |      |
| <b>Terpene</b>              |     |    |      |
| Limonen                     | +   | +  |      |
| Essigsäurecitronellylester  | +   |    |      |
| Essigsäurenerylester        | +   | +  |      |
| Essigsäuregeranylester      | +   | +  | +    |
| Propionsäuregeranylester    | +   |    |      |
| Nerol                       | +   |    |      |
| Essigsäurefarnesylerster    | +   |    | +    |
| <b>Alkohole</b>             |     |    |      |
| 2-Heptanol                  |     | +  |      |
| 1-Decanol                   | +   | +  | +    |
| 1-Dodecanol                 | +   | +  | +    |
| 1-Tetradecanol              | +   | +  |      |
| 1-Tetradecenol              |     | +  |      |
| 1-Hexadecanol               | ++  | +  |      |
| 1-Hexadecenol               | +   | ++ |      |
| <b>Carbonylverbindungen</b> |     |    |      |
| <b>Aldehyde</b>             |     |    |      |

|                                |      |    |     |
|--------------------------------|------|----|-----|
| Hexanal                        |      |    | +   |
| Heptanal                       |      | +  | +   |
| Nonanal                        | +    | +  | ++  |
| Decanal                        | +    | +  | +   |
| Undecanal                      | +    |    | +   |
| Dodecanal                      | ++   |    | +   |
| Octadecanal                    |      |    | +   |
| Eicosanal                      |      |    | +   |
| Docosanal                      |      |    | +   |
| <b>Ketone</b>                  |      |    |     |
| 3-Hydroxy-2-butanon            |      | +  |     |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on         |      | +  |     |
| 3,5-Octadien-2-on              |      | +  |     |
| Octadien-2-on                  |      | +  |     |
| <b>Carbonsäureester</b>        |      |    |     |
| 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      |      | +  |     |
| Essigsäuretetradecylester      | +++  |    | +   |
| Essigsäuretetradec-5-enylester | ++   |    | +   |
| Essigsäuretetradec-7-enylester | ++   |    | +   |
| Essigsäurepentadecylester      | +    |    | +   |
| Octansäuredecylester           | +    |    |     |
| Essigsäurepentadec-8-enylester | ++   |    | +   |
| Hexadecansäuremethylester      |      | +  |     |
| Buttersäuretetradecylester     | +    |    | +   |
| Hexadecansäureisopropylester   |      | +  | +   |
| Hexadecensäuremethylester      |      | +  |     |
| Hexadecansäureethylester       |      | +  |     |
| Hexadecensäureethylester       |      | ++ | +   |
| Essigsäurehexadecylester       | +++  |    | +   |
| Essigsäurehexadec-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  |     |      | + |
| <b>Carbonsäuren</b>             |     |      |   |
| Buttersäure                     |     | +    |   |
| 3-Methyl-2-butensäure           |     | +    |   |
| Hexansäure                      |     | +    |   |
| Heptansäure                     |     |      | + |
| Octansäure                      | ++  | +    | + |
| Nonansäure                      |     |      | + |
| Decansäure                      | ++  |      | + |
| Dodecansäure                    | ++  | +    | + |
| Tetradecansäure                 | ++  | ++   | + |
| Tetradecansäure                 |     | +    |   |
| Hexadecansäure                  | +++ | ++   | + |
| Palmitoleinsäure                |     | ++++ |   |
| Octadecansäure                  |     | ++   |   |
| Ölsäure                         | ++  | +++  |   |
| Linolsäure                      | +   | ++   | + |
| Linolensäure                    | +   | +++  | + |
| <b>Aromatische Verbindungen</b> |     |      |   |
| 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 Aspekte<sup>102</sup>. Ihre Wirtsart, *B. hypnorum*, ist hinsichtlich ihrer Kastenstruktur innerhalb eines Volkes sowohl verhaltensbiologisch<sup>103</sup> als auch chemisch<sup>104, 105</sup> 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).

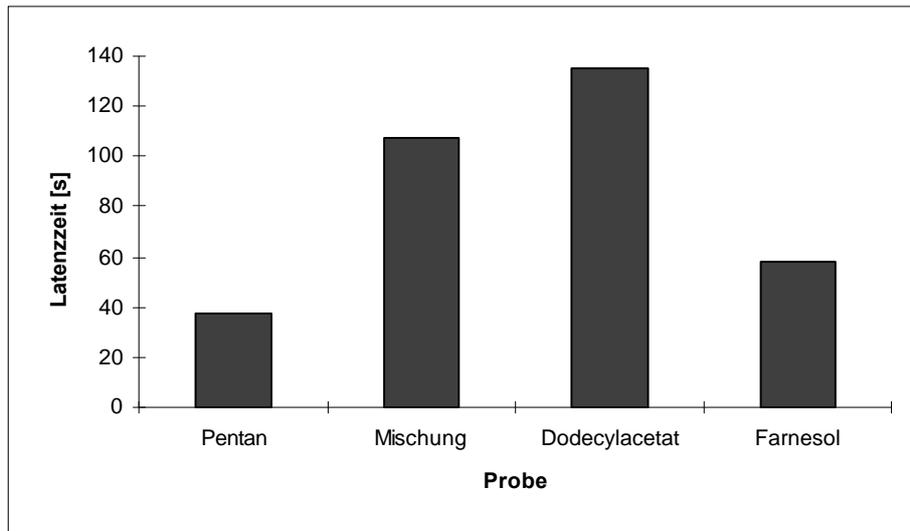
- ++++: Hauptkomponente (100%)
- +++: Nebenkomponekte (50 - 100%)
- ++: Spurenkomponekte (10 - 50%)
- +: Restkomponente (<10%)

| Substanz                  | Dufour Pn | Abdomen Pn | Abdomen Bh |
|---------------------------|-----------|------------|------------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |           |            |            |
| <b>Alkane</b>             |           |            |            |
| Tetradecan                |           | +          |            |
| Heneicosan                | +         |            | +          |
| Docosan                   |           |            | +          |
| Tricosan                  | ++        | ++         | +++        |
| Tetracosan                |           | +          | +          |
| Pentacosan                | ++        | ++         | +++        |
| Hexacosan                 |           | +          | +          |
| Heptacosan                | ++        | ++         | ++++       |
| Octacosan                 |           |            | +          |
| Nonacosan                 | +         | +          | ++         |
| Hentricontan              |           |            | +          |
| <b>Methylalkane</b>       |           |            |            |
| 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                | +    |      | +  |
| <b>Alkene</b>                     |      |      |    |
| (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                |      |      | +  |
| <b>Alkohole</b>                   |      |      |    |
| Decanol                           |      | +    |    |
| Dodecanol (EAD)                   |      | +    |    |
| Tetradecanol                      |      | +    |    |
| (Z)-9-Octadecenol (EAD)           |      | +    |    |
| Octadecanol                       |      | +    |    |
| Hexacosanol                       |      | +    |    |
| <b>Aldehyde</b>                   |      |      |    |
| (Z)-7-Hexadecenal (EAD)           |      | +    |    |
| Hexadecanal (EAD)                 |      | +    |    |
| (Z)-9-Octadecenal (EAD)           |      | +    |    |
| <b>Carbonsäureester</b>           |      |      |    |
| Citronellylacetat                 |      | +    |    |
| Essigsäuredecylester (EAD)        | +    | +    |    |
| Essigsäureundecylester            | +    | +    |    |
| Essigsäuredodecadienylester       |      | +    |    |
| Essigsäuredodec-3-enylester (EAD) |      | +    |    |
| Essigsäuredodec-4-enylester       |      | +    |    |
| Essigsäuredodec-7-enylester       |      | +    |    |
| Essigsäuredodecylester (EAD)      | ++++ | ++++ |    |

|  |    |    |   |
|--|----|----|---|
| Propionsäuredodecylester                         | +  |    |   |
| Essigsäuretridecylester                          | +  | +  |   |
| Essigsäuretetradecylester ( <b>EAD</b> )         | ++ | ++ |   |
| Propionsäuretetradecylester                      | +  |    |   |
| Essigsäure-(Z)-7-hexadecenylester ( <b>EAD</b> ) | +  | +  |   |
| Essigsäure-(Z)-11-hexadecenylester               | +  |    |   |
| Essigsäurehexadecylester                         | +  | +  |   |
| (Z)-9-Octadecensäureethylester                   |    |    | + |
| Essigsäure-(Z)-9-octadecenylester ( <b>EAD</b> ) | +  | +  |   |
| Essigsäure-(Z)-11-octadecenylester               | +  |    |   |
| Decansäuredodecylester                           | +  |    |   |
| Dodecansäuredecylester                           | +  |    |   |
| Dodecansäuredodecylester                         | +  |    |   |
| Essigsäuretetracosylester                        |    |    | + |
| Tetradecansäuredodecylester                      | +  |    |   |
| Essigsäurehexacosylester                         |    |    | + |
| (Z)-11-Hexadecensäuredodecylester                | +  |    |   |
| Hexadecansäuredodecylester                       | +  |    |   |
| Tetradecansäuretetradecylester                   | +  |    |   |
| (Z)-9-Octadecensäuredodecylester                 | +  |    |   |
| (Z)-11-Octadecensäuredodecylester                | +  |    |   |
| Essigsäureoctacosylester                         |    |    | + |
| Essigsäuretricontylester                         |    |    | + |
| <b>Carbonsäuren</b>                              |    |    |   |
| 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*) beobachtet<sup>106</sup>. 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.

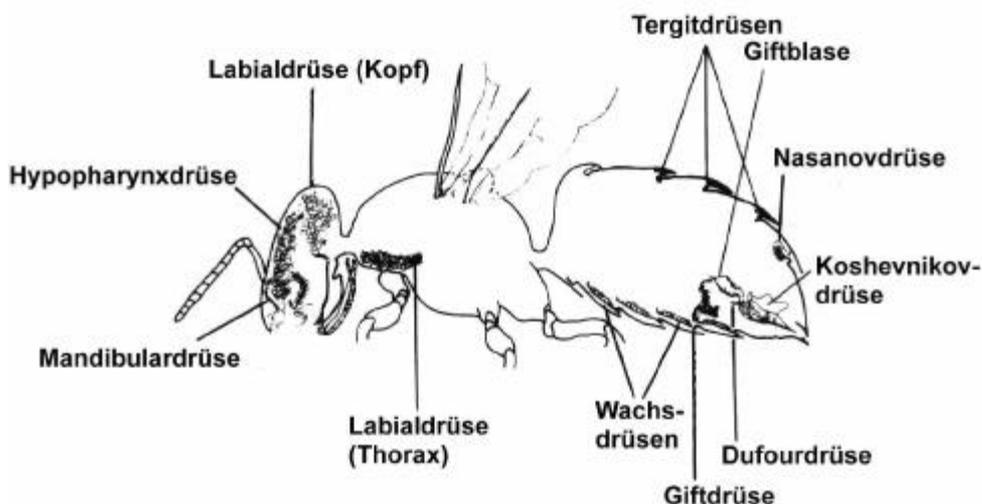


Abb. 5-1: Exokrine Drüsen der Honigbiene<sup>107</sup>.

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,<sup>108</sup>. Bei ergiebigen Nahrungsquellen zeigt sie gemessen an der Samenbildung eine höhere Bestäubungsrate als die Honigbiene<sup>109</sup>. Ebenso zeigt sie in Gebieten mit Monokulturen eine höhere Treue zu der besuchten Pflanzenart, was sich im relativen Anteil des artspezifischen Pollens widerspiegelt<sup>110</sup>. 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 Honigbienenvölkern 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 bekannt<sup>111</sup>. Interesse für solche Verbindungen besteht für Spezialzüchtungen von Gemüsesorten, die aufgrund von Kreuzungen eine verminderte Duftstoffproduktion haben<sup>112</sup>.

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  |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|-----|-----|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |     |     |     |     |    |    |    |    |     |     |
| <b>Alkane</b>             |     |     |     |     |    |    |    |    |     |     |
| Undecan                   |     |     | +   |     |    |    |    |    |     |     |
| Tridecan                  |     | +   | +   |     |    |    |    |    |     |     |
| Tetradecan                |     | +   | +   |     |    |    |    |    |     |     |
| Pentadecan                |     | +   | +   |     |    |    |    |    |     |     |
| Heptadecan                |     |     | +   | +   |    |    |    |    |     |     |
| Nonadecan                 | +   | +   | +   | +   |    |    |    |    | +   |     |
| Heneicosan                | ++  | ++  | ++  | +   | +  |    | +  |    | ++  |     |
| Docosan                   | +   | +   | +   | +   |    |    |    |    | +   | +   |
| Tricosan                  | +   | ++  | +++ | ++  | ++ | ++ | +  | ++ | +++ | ++  |
| Tetracosan                |     | +   |     | +   |    | +  | +  | +  | +   | +   |
| Pentacosan                | ++  | ++  | ++  | ++  | ++ | ++ | +  | +  | +++ | +++ |
| Hexacosan                 |     | +   |     | +   | +  | +  | +  | +  | +   | +   |
| Heptacosan                | +   | +   | +   | +   | ++ | ++ | +  | +  | ++  | ++  |
| Octacosan                 |     |     | +   | +   | +  | +  | +  | +  | +   | +   |
| Nonacosan                 | +   | +   | +   | +   | +  | +  | +  | +  | +   | +   |
| Tricontan                 |     |     |     | +   | +  | +  | +  | +  |     |     |
| Hentricontan              | +   | +   |     | +   | +  | +  | +  | +  | +   | +   |
| Tritricontan              |     |     |     | +   |    | +  |    |    |     |     |
| <b>Alkene</b>             |     |     |     |     |    |    |    |    |     |     |
| 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       | +++<br>+ | +++<br>+ | +++<br>+ | +++<br>+ | ++ | ++ | ++ | ++ | +++<br>+ | +++<br>+ |
| 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       |          |          | +        | +        |    | +  |    |    |          |          |
| <b>Terpene</b>     |          |          |          |          |    |    |    |    |          |          |
| Linalool           |          |          |          |          |    | +  |    |    |          |          |
| Limonen            |          |          | +        |          |    |    |    |    |          |          |
| $\alpha$ -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  | + |   |   |   |   |   |  |   |  |   |
| <b>Alkohole</b>               |   |   |   |   |   |   |  |   |  |   |
| 2-Nonanol                     |   |   |   |   | + |   |  |   |  |   |
| Decanol                       |   | + |   |   |   |   |  |   |  |   |
| 2-Undecanol                   |   |   |   |   | + | + |  |   |  |   |
| Dodecanol                     |   |   |   | + |   |   |  |   |  |   |
| Dodecanol                     |   | + |   |   |   |   |  |   |  |   |
| 2-Tridecanol                  |   |   |   |   | + | + |  |   |  |   |
| 2-Pentadecanol                |   |   |   |   | + | + |  |   |  |   |
| Hexadecanol                   |   |   |   | + |   |   |  |   |  |   |
| <b>Carbonylverbindungen</b>   |   |   |   |   |   |   |  |   |  |   |
| <b>Aldehyde</b>               |   |   |   |   |   |   |  |   |  |   |
| 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                      |   |   | +  |    |   |   |  |  | + |   |
| <b>Ketone</b>                    |   |   |    |    |   |   |  |  |   |   |
| 2-Heptanon                       |   |   | +  |    | + | + |  |  |   |   |
| 2-Nonanon                        |   | + | +  |    | + | + |  |  |   | + |
| 2-Undecanon                      |   | + | +  |    | + | + |  |  |   | + |
| 2-Tridecanon                     | + | + | +  | +  | + | + |  |  |   |   |
| 2-Pentadecanon                   |   |   | +  | +  | + |   |  |  |   |   |
| 2-Hexadecanon                    |   |   |    |    | + |   |  |  |   |   |
| <b>Carbonsäureester</b>          |   |   |    |    |   |   |  |  |   |   |
| $\gamma$ -Dodecalacton           |   |   |    |    | + | + |  |  |   |   |
| $\gamma$ -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-<br>hexadecylester |    |    |    | + |     |     |     |     |   |   |
| Octadecensäure-<br>octadecylester |    |    |    | + |     |     |     |     |   |   |
| <b>Carbonsäuren</b>               |    |    |    |   |     |     |     |     |   |   |
| Hexansäure                        |    |    |    |   |     | +   |     |     |   |   |
| 2-Hexensäure                      |    |    |    |   |     | +   |     |     |   |   |
| 3-Octensäure                      |    |    |    |   | +   | +   |     |     |   |   |
| 2-Octensäure                      |    |    |    |   | +   | +   |     |     |   |   |
| Octansäure                        |    |    |    |   | +   |     |     |     |   |   |
| 3-Hydroxy-<br>hexansäure          |    |    |    |   | ++  | +   |     |     |   |   |
| Nonansäure                        | +  |    |    |   |     |     |     |     |   |   |
| Decansäure                        |    |    |    |   |     | +   |     |     |   |   |
| Decensäure                        |    |    |    |   |     | +   |     |     |   |   |
| 3-Hydroxy-<br>octansäure          |    |    |    |   | +++ | +   |     |     |   |   |
| Undecansäure                      | +  |    |    |   |     |     |     |     |   |   |
| Dodecensäure                      |    |    |    |   |     | +   |     |     |   |   |
| Dodecansäure                      | +  |    | +  |   | +   | +   | +   |     |   |   |
| 3-Hydroxy-<br>decansäure          |    |    |    |   | ++  | ++  |     |     |   |   |
| Tetradecansäure                   | +  |    | +  |   | +   | +   |     |     |   |   |
| 3-Hydroxy-<br>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 verfügen<sup>109</sup>. 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 liegen<sup>113</sup>. 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   |
|---------------------------|----|----|-----|----|------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |    |    |     |    |      |
| <b>Alkane</b>             |    |    |     |    |      |
| Heneicosan                |    |    | ++  |    | +    |
| Docosan                   |    |    | +   |    | +    |
| Tricosan                  | +  | ++ | +++ |    | +++  |
| Tetracosan                |    | +  | +   |    | +    |
| Pentacosan                | +  | ++ | +++ | +  | ++++ |
| Hexacosan                 |    | +  | +   |    | +    |
| Heptacosan                | ++ | ++ | ++  | +  | +++  |
| Octacosan                 |    | +  | +   |    | +    |
| Nonacosan                 | +  | +  | ++  |    | ++   |
| Tricontan                 |    |    |     |    | +    |
| Hentricontan              |    | +  | +   |    | +    |
| <b>Alkene</b>             |    |    |     |    |      |
| 11- Tricosen              |    |    | +   |    |      |
| 9-Tricosen                | +  | +  | ++  |    | +    |
| 7-Tricosen                | +  |    | +   |    |      |
| 12-Pentacosen             |    | +  | +   |    |      |
| 11-Pentacosen             |    | +  | +   |    | +    |
| 10-Pentacosen             |    | +  | +   |    |      |

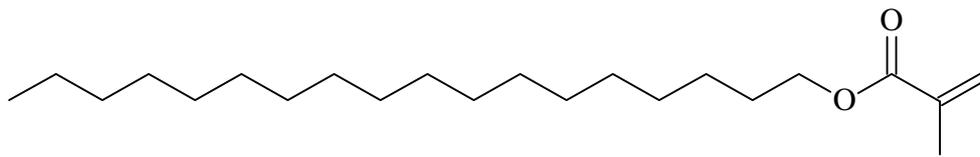
|                          |    |     |      |    |     |
|--------------------------|----|-----|------|----|-----|
| 9-Pentacosen             | +  | ++  | ++   | +  | ++  |
| 7-Pentacosen             | +  | +   | +    | +  | +   |
| 5-Pentacosen             |    |     | +    |    |     |
| 5-Hexacosen              |    | +   |      |    |     |
| 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          |    | +   |      |    |     |
| <b>Alkohole</b>          |    |     |      |    |     |
| 2-Nonanol                | +  |     |      |    |     |
| 2-Undecanol              | +  |     |      |    |     |
| 2-Tridecanol             | +  |     |      |    |     |
| 1-Tetradecanol           |    |     | +    |    |     |
| <b>Aldehyde</b>          |    |     |      |    |     |
| Heptanal                 |    |     |      | +  | +   |
| Nonanal                  | +  |     |      |    |     |
| <b>Ketone</b>            |    |     |      |    |     |
| 2-Heptanon               | +  |     |      |    |     |
| 2-Nonanon                | ++ |     |      |    |     |
| 2-Undecanon              | +  |     |      |    |     |
| 2-Tridecanon             | +  |     | +    |    |     |
| 2-Pentadecanon           |    |     | +    |    |     |
| <b>Hydroxyketone</b>     |    |     |      |    |     |
| 1-Hydroxy-3-tridecanon   |    |     | +    |    |     |
| 1-Hydroxy-3-pentadecanon |    |     | +    |    |     |
| <b>Carbonsäureester</b>  |    |     |      |    |     |

|                                 |       |     |   |       |   |
|---------------------------------|-------|-----|---|-------|---|
| 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     |       |     | + |       |   |
| <b>Carbonsäuren</b>             |       |     |   |       |   |
| Tetradecansäure                 |       |     |   | +     |   |
| Hexadecansäure                  |       |     |   | +++   |   |
| Linolsäure                      |       |     |   | +++   | + |
| Ölsäure                         | +++++ |     |   | +++++ | + |
| Stearinsäure                    | +++   |     |   | ++    |   |

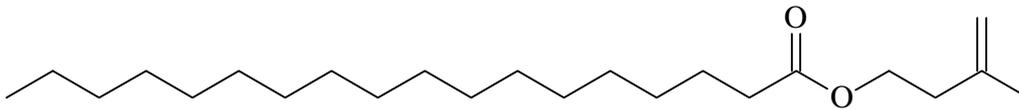
### 5.3 Evylaeus albipes

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<sup>114,115</sup>. Die Vielfalt der sozialen Lebensformen bei Furchenbienen hat die Untersuchung ihrer chemischen Kommunikation angeregt<sup>116,117,118</sup>. *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 solitär<sup>119</sup>. 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 Trabalon (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.

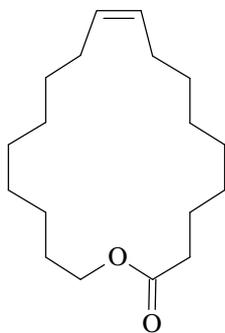
- ++++: Hauptkomponente (100%)  
 +++: Nebenkomponeute (50 - 100%)  
 ++: Spurenkomponeute (10 - 50%)  
 +: Restkomponente (<10%)

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

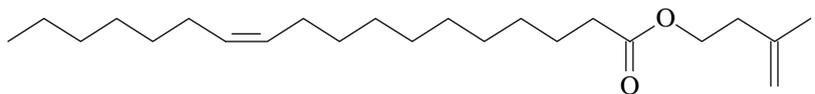
|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 9-Pentacosen                 | ++  |
| 7-Hexacosen                  | +   |
| 9-Hexacosen                  | +   |
| 7-Heptacosen                 | +++ |
| 9-Heptacosen                 | +++ |
| 7-Octacosen                  | +   |
| 9-Octacosen                  | +   |
| 7-Nonacosen                  | ++  |
| 9-Nonacosen                  | ++  |
| <b>Carbonylverbindungen</b>  |     |
| <b>Carbonsäureester</b>      |     |
| Methacrylsäurehexadecylester | ++  |
| Methacrylsäureoctadecylester | ++  |
| <b>Lactone</b>               |     |
| 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 |
|---|-------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b>                             |       |
| <b>Alkane</b>   |       |
| Heneicosan  | +     |
| Docosan   | +     |
| Tricosan (EAD)  | ++    |
| Tetracosan  | +     |
| Pentacosan  | ++    |
| Hexacosan   | +     |
| Heptacosan  | ++    |
| Nonacosan   | +     |
| <b>Alkene</b>   |       |
| 7-Tricosen  | +     |
| 9-Tricosen  | +     |
| 7-Pentacosen  | +     |
| 9-Pentacosen (EAD)                                    | ++    |
| 7-Heptacosen  | +     |
| 9-Heptacosen  | +     |
| 7-Nonacosen   | +     |
| 9-Nonacosen   | +     |
| 9-Hentricosen   | +     |
| <b>Carbonylverbindungen</b>                           |       |
| <b>Carbonsäureester</b>                               |       |
| (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                | +     |
| <b>Lactone</b>  |       |
| 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  | + |
| <b>Carbonsäuren</b> |   |
| 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 werden<sup>120</sup>. Dieser Substanz kommt außer der Funktion eines Sexualpheromons<sup>3</sup> auch die eines *Primers* zu, da sie die Ovarienentwicklung bei Arbeiterinnen hemmt<sup>5</sup>. Durch umfangreiche interdisziplinäre Untersuchungen konnten schon viele Details der chemischen Kommunikation bei Honigbienen aufgeklärt werden. So wurden neben Alarmpheromonen<sup>121,122</sup> Substanzen identifiziert, die schwarmstabilisierend wirken<sup>4</sup>, ebenso wie Stoffe, die der Markierung von Futterarealen dienen<sup>123</sup>.

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<sup>124,125</sup> oder Wespen<sup>126</sup> ebenso wie von anderen *Apis*-Arten<sup>127</sup> bekannt. Entfernt man die Königin aus einem Nest, so haben die Eier eine größere Akzeptanz bei den Nestgenossinnen<sup>128</sup>. Bislang wurde dem Sekret der Dufourdrüse eine Rolle bei der Eimarkierung durch die Königin zugeschrieben<sup>128</sup>. 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 werden<sup>129</sup>. 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%)

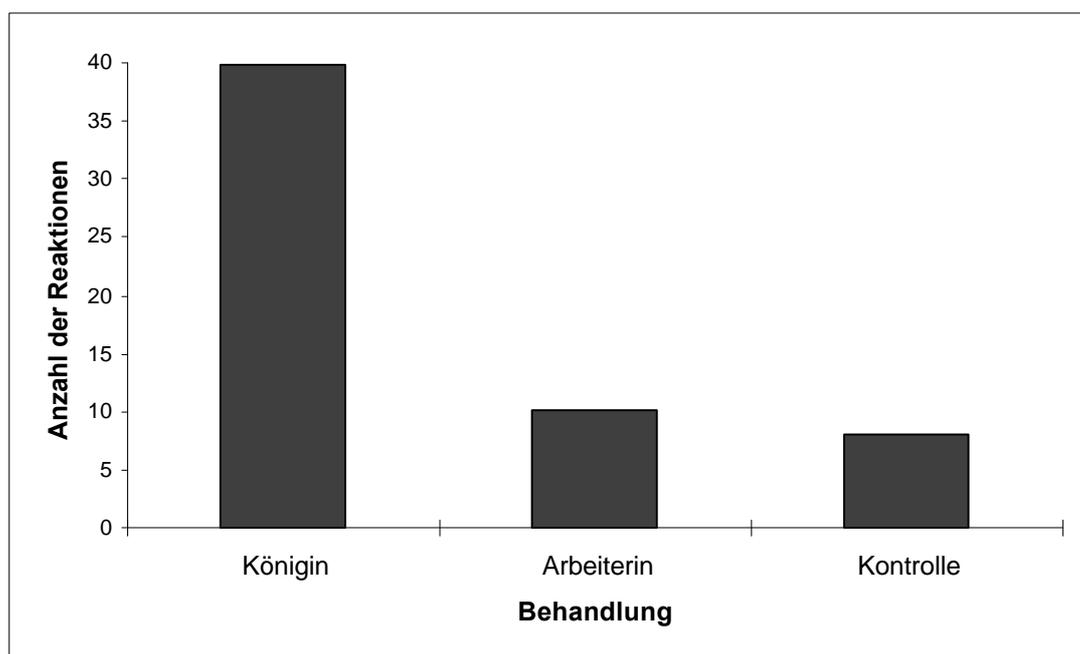
| <b>Substanz</b>           | <b>KD</b> | <b>KA</b> | <b>EK</b> |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |           |           |           |
| <b>Alkane</b>             |           |           |           |
| Dodecan                   |       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

|   |     |     |      |
|---|-----|-----|------|
| Hentriaconten                               | +   |     |      |
| Tritriaconten                               | +   |     |      |
| <b>Terpene</b>                              |     |     |      |
| Squalen                                     |     | +   | ++++ |
| <b>Alkohole</b>                             |     |     |      |
| 1-Tetradecanol                              |     | ++  |      |
| 1-Hexadecanol                               |     | ++  |      |
| 1-Octadecanol                               |     | ++  |      |
| 1-Heneicosenol                              |     | +   |      |
| <b>Carbonsäureester</b>                     |     |     |      |
| 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               |     |     | +    |
| <b>Aldehyde</b>                             |     |     |      |
| Nonanal                                     |     |     |      |
| Decanal                                     |     |     |      |
| Hexadecanal                                 |     |     | +    |
| Octadecanal                                 |     |     | +    |
| Eicosanal                                   |     |     | +    |
| Docosanal                                   |     |     | ++   |

| <b>Carbonsäuren</b> |  |   |   |
|---------------------|--|---|---|
| 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.

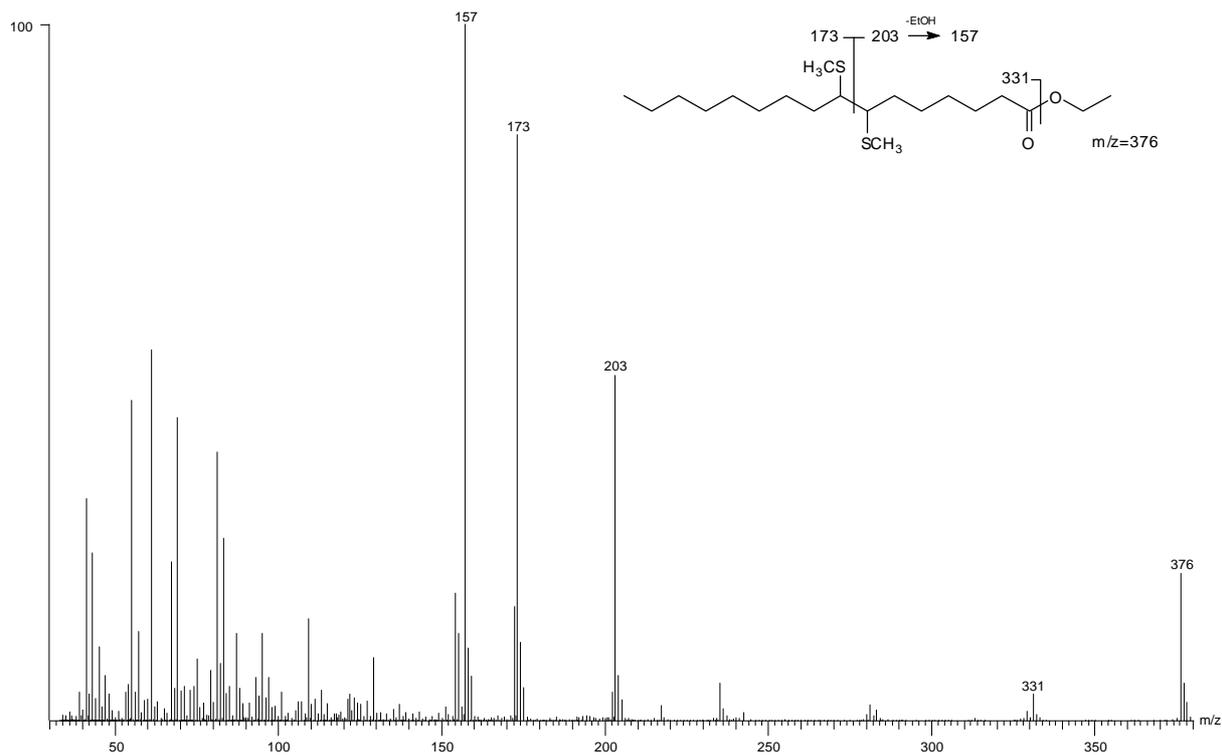
## 6 Chemische Kommunikation im Paarungsverhalten von Hymenopteren

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 anzutreffen<sup>130</sup>. Sie nistet an verschiedensten Orten und verwendet dazu die unterschiedlichsten Materialien, bevorzugt benutzt sie allerdings, wie der Name schon andeutet, Hohlräume in Mauerwerk<sup>131</sup>. 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 werden<sup>132</sup>. 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**).

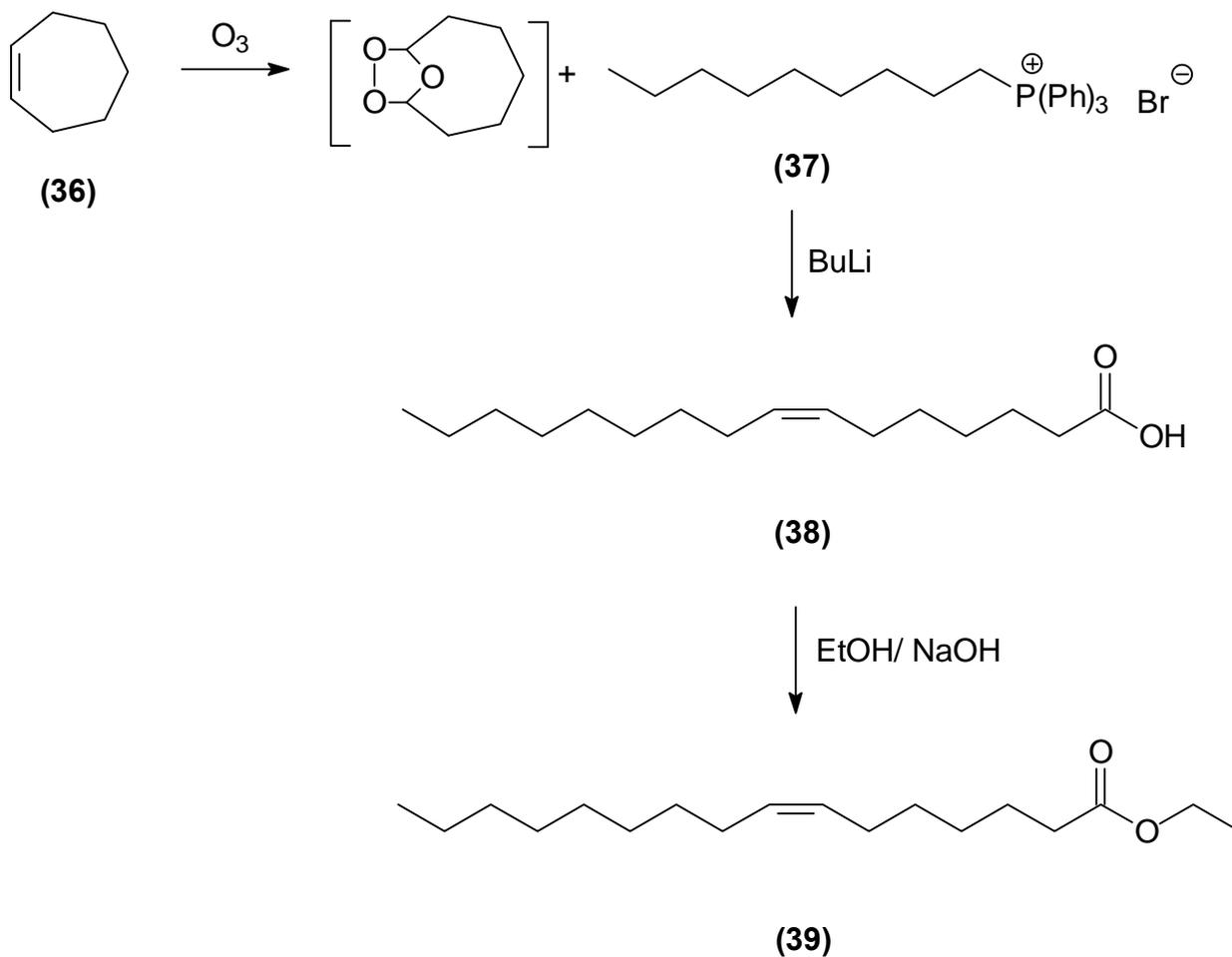


Abb. 6.1 -2: Synthese von (Z)-7-Hexadecensäureethylester (39).

Biotests mit der Reinsubstanz zeigten eindeutig, daß die verhaltensmodifizierende Wirkung des Sternaldrüsensekretes auf die Hauptkomponente zurückzuführen ist<sup>133</sup>. (Z)-7-Hexadecensäureethylester ist somit die erste Verbindung, der die Funktion eines männlichen Antiaphrodisiakums zugeordnet werden kann<sup>134</sup>. 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 |
|---------------------------|--------------------------------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |                                |
| <b>Alkane</b>             |                                |
| Hexadecan                 | +                              |
| Heptadecan                | +                              |
| Octadecan (IS)            | +                              |
| Eicosan                   | +                              |
| Heneicosan                | +                              |
| Tricosan                  | +                              |
| Pentacosan                | ++                             |
| Hexacosan                 | +                              |
| Heptacosan                | +                              |
| Nonacosan                 | +                              |
| <b>Alkene</b>             |                                |
| 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                 | +    |
| <b>Terpene</b>                 |      |
| Limonen                        | +    |
| <b>Carbonylverbindungen</b>    |      |
| <b>Aldehyde</b>                |      |
| Heptanal                       | +    |
| Nonanal                        | +    |
| Decanal                        | +    |
| Octadecanal                    | +    |
| <b>Carbonsäureester</b>        |      |
| Tetradecansäureethylester      | +    |
| Tetradecensäureethylester      | +    |
| Tetradecansäureethylester      | +    |
| Hexadecansäuremethylester      | +    |
| Hexadecansäureethylester       | +    |
| (Z)-7-Hexadecensäureethylester | ++++ |
| Octadecansäureethylester       | +    |
| <b>Carbonsäuren</b>            |      |
| 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%)
- +++ : Nebenkomponente (50 - 100%)
- ++ : Spurenkomponente (10 - 50%)
- + : Restkomponente (<10%)

| Substanz                  | Kutikulaextrakt |
|---------------------------|-----------------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |                 |
| <b>Alkane</b>             |                 |
| Tetradecan                | +               |
| Pentadecan                | +               |
| Hexadecan                 | +               |
| Heptadecan                | +               |
| Octadecan                 | +               |
| Nonadecan                 | +               |
| Eicosan                   | +               |
| Heneicosan                | ++              |
| Docosan                   | +               |
| Tricosan                  | +++             |
| Tetracosan                | +               |
| Pentacosan                | ++++            |
| Hexacosan                 | +               |
| Heptacosan                | +++             |
| Octacosan                 | +               |
| Nonacosan                 | ++              |

|  |     |
|--|-----|
| Tricontan                                | +   |
| Hentricontan                             | ++  |
| Tritricontan                             | +   |
| <b>Alkene</b>                            |     |
| 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                             | +   |
| <b>Carbonylverbindungen</b>              |     |
| <b>Aldehyde</b>                          |     |
| Decadienal                               | +   |
| Pentadecadienal                          | +   |
| <b>Carbonsäureester</b>                  |     |
| Decansäureethylester                     | +   |
| Dodecansäureethylester                   | +   |
| Tetradecansäureethylester ( <b>EAD</b> ) | +   |
| Pentadecansäureethylester                | +   |

|   |    |
|---|----|
| Hexadecansäureisopropylester              | +  |
| Hexadecansäureethylester ( <b>EAD</b> )   | +  |
| 9-Hexadecensäureethylester ( <b>EAD</b> ) | +  |
| Octadecansäureethylester                  | +  |
| 9-Octadecensäureethylester ( <b>EAD</b> ) | +  |
| <b>Carbonsäuren</b>                       |    |
| Essigsäure                                | +  |
| Hexansäure                                | +  |
| Octansäure                                | +  |
| Nonansäure ( <b>EAD</b> )                 | +  |
| 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 unterschieden<sup>135</sup>. 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 Nachkommen<sup>136</sup>. Obwohl die männlichen Nachkommen nur der Fortpflanzung dienen, werden sie sehr zahlreich produziert<sup>137</sup>. Die Paarung vollzieht sich in Arealen, die von den Männchen mit Labialdrüsensekret markiert werden<sup>138-141</sup>. 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 identifiziert<sup>142</sup>. 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 |
|---------------------------|------|----------|
| <b>Kohlenwasserstoffe</b> |      |          |
| <b>Alkane</b>             |      |          |
| Tetradecan                |      | +        |
| Hexadecan                 |      | +        |
| Heptadecan                |      | +        |
| Octadecan                 |      | +        |
| Nonadecan                 |      | +        |
| Eicosan                   |      | +        |
| Heneicosan                | +    | ++       |
| Docosan                   |      | +        |
| Tricosan                  | ++   | +++++    |
| Tetracosan                | +    | +        |
| Pentacosan                | ++   | +++      |
| Hexacosan                 |      | +        |
| Heptacosan                | ++   | +++++    |
| Octacosan                 | +    | +        |
| Nonacosan                 | +    | ++       |
| Hentricontan              |      | +        |
| <b>Alkene</b>             |      |          |
| 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                                  |     | +   |
| <b>Alkohole</b>                                  |     |     |
| 2-Undecanol                                      | +   |     |
| 2-Pentadecanol                                   |     | +   |
| <b>Carbonylverbindungen</b>                      |     |     |
| Ketone   |     |     |
| 2-Nonanon ( <b>EAD</b> )                         | +   |     |
| 2-Undecanon                                      | +   |     |
| <b>Carbonsäureester</b>                          |     |     |
| Decansäuremethylester ( <b>EAD</b> )             | +   |     |
| Dodecansäuremethylester ( <b>EAD</b> )           | +   |     |
| Dodecansäureethylester                           | +   |     |
| Tetradecansäuremethylester ( <b>EAD</b> )        | +   |     |
| Tetradecansäureethylester ( <b>EAD</b> )         | +   |     |
| 7-Hexadecensäuremethylester ( <b>EAD</b> )       | +   |     |
| 11-Hexadecensäuremethylester ( <b>EAD</b> )      | +   |     |
| 13-Hexadecensäuremethylester                     | +   |     |
| Hexadecansäuremethylester ( <b>EAD</b> )         | ++  |     |
| Hexansäuredodecylester ( <b>EAD</b> )            | ++  |     |
| Hexadecansäureethylester                         | +   |     |
| 9-Octadecensäuremethylester ( <b>EAD</b> )       | ++  |     |
| 11-Octadecensäuremethylester ( <b>EAD</b> )      | ++  |     |
| 9,12-Octadecadiensäuremethylester ( <b>EAD</b> ) | ++  |     |
| Octansäuredodecylester                           | +   |     |
| Decansäuredodecylester                           | +   |     |
| Decansäuredodecylester                           | +   |     |
| Dodecansäuredodecylester                         | +   |     |
| Tetradecansäureoctylester                        | +   |     |
| 9-Dodecansäuredodecylester                       | +   |     |

|                                  |      |   |
|----------------------------------|------|---|
| Dodecansäuredodecylester         | ++   |   |
| Tetradecansäuredecylester        | ++   |   |
| 11-Tetradecensäuredodecylester   | +    |   |
| Tetradecansäuredodecylester      | ++   |   |
| 11-Hexadecensäuredodecylester    | ++++ |   |
| Octadecatriensäuredodecylester   | ++   |   |
| Octadecadiensäuredodecylester    | ++   |   |
| 11-Octadecensäuredodecylester    | +++  |   |
| <b>Carbonsäuren</b>              |      |   |
| 3-Hydroxyoctansäure              | +    |   |
| Decansäure                       | +    |   |
| 3-Hydroxydodecansäure            | ++   |   |
| Dodecansäure                     | +    |   |
| Tetradecansäure                  | +    |   |
| 3-Hydroxydodecansäure            | +    |   |
| 11-Hexadecensäure ( <b>EAD</b> ) | +    |   |
| Hexadecansäure ( <b>EAD</b> )    | +    |   |
| 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  $^1\text{H}$  und 100.6 MHz für  $^{13}\text{C}$ ), sowie DRX 500 (500.1 MHz für  $^1\text{H}$  und 125.8 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) der Firma Bruker benutzt. Alle Messungen wurden wenn nicht anders angegeben in  $\text{CDCl}_3$  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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  Filmdicke) mit einem HP 5965A Infrared Detector bei einer Durchflußzellen-Temperatur von 290°C mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  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 F<sub>254</sub> 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 H<sub>2</sub>O) zerstört. Die organische Phase wurde mit wenig MgSO<sub>4</sub> 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) <sup>143</sup>**

#### 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.84 (t, J=6.8Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.13-1.26 (bs, 34H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.29 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (t, J=6.8Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

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

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.81 (t, J=6.7Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.15-1.27 (bs, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, J=6.8Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.90 (t, J=6.7Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.37 (bs, 34H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, J=6.8Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.82 (t, J=6.8Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.13-1.29 (bs, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, J=6.9Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

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

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.9Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.38 (bs, 38H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.30 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.15 (t, J=6.4Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

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

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.87 (t, J=6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.34 (bs, 38H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (t, J=7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (q, J=6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.8Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (bs, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.94 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.54 (m, 1H, olefinisch), 6.10 (m, 1H, olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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<sup>+</sup>)

### 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.8Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (bs, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 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<sup>+</sup>)

### 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, 3H, J=6.1, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.38 (bs, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHO), 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (bs, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 9.78 (t, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.1Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (bs, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (bs, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 9.79 (t, 1H, J=5.6 Hz, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.7Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.31 (bs, 34H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 9.78 (t, J=5.6 Hz, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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<sup>+</sup>, 0.05)

R<sub>f</sub>= 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.6Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.27 (bs, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.75-7.90 (m, 15H, CH-arom.).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.71 (t, J=6.6Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.0-1.14 (bs, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.49-7.72 (m, 15H, CH-arom.).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.38 (bs, 30H, CH<sub>2</sub>), 2.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.32 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.88 (t, J=6.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.39 (bs, 30H, CH<sub>2</sub>), 2.03 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.35 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.37 (bs, 34H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.36 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.86 (t, J=6.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.37 (bs, 38H, CH<sub>2</sub>), 2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.33 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.85 (t, J=6.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.29 (bs, 42H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.30 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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<sup>+</sup>, 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.85 (t, J=6.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.29 (bs, 46H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.30 (t, J=5.6 Hz, 2H, CH-olefinisch).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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<sup>+</sup>, 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.89 (t, J=6.1Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (bs, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.37 (m, 2H, olefinisch).

<sup>13</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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 Nonandicarbonsäuremonochloridmonomethylester<sup>144</sup>

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-Oxodecansäuremethylester<sup>145</sup>

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.

<sup>13</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.25 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (t, J=6.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.2Hz, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.44 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.82 (m, 1H, CH)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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<sup>146,147</sup>

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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.2Hz, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.44 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.82 (m, 1H, CH)

<sup>13</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.2Hz, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.44 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.36 (t, J=6.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.82 (m, 1H, CH)

<sup>13</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.91(m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30-1.59 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 1H, CHOH), 5.00 (d, 1H, J=10.3 Hz, CH<sub>2</sub>-olefinisch), 5.05 (d, 1H, J=12.7 Hz, CH<sub>2</sub>-olefinisch), 5.88 (m, 1H, CH-olefinisch)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.91(m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30-1.59 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 1H, CHOH), 5.00 (d, 1H, J=10.3 Hz, CH<sub>2</sub>-olefinisch), 5.05 (d, 1H, J=12.7 Hz, CH<sub>2</sub>-olefinisch), 5.88 (m, 1H, CH-olefinisch)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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)

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

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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)

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

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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 (CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta[\text{ppm}] = 1.20$  (d, 3H,  $J=6.1$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, J=6.1, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>COOH), 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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31-1.52 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.81 (m, 1H, HC-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 1.20 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31-1.52 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.81 (m, 1H, HC-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.94 (t, 3H, J=7.4, CH<sub>3</sub>), 1.29 (t, 3H, J=7.1, CH<sub>3</sub>), 1.49 (qt, 2H, J=7.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.37 (tdd, 2H, J=6.1, J=1.5, CH<sub>2</sub>), 4.18 (q, 2H, J=7.1, CH<sub>2</sub>), 5.82 (td, 1H, J=14.5, J=1.5, CH<sub>2</sub>), 6.96 (td, 1H, J=14.5, J=6.9, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]= 0.91(m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (m, 0.7H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (m, 1.3H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (m, 0.6H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (s, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 5.55 (s, 0.6H, CH-olefinisch, Enol)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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

---

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

- 
- <sup>22</sup> Nilsson, L. A.; *Tree*, **1992**, 7, 255.
- <sup>23</sup> Hafernik, J.; Saul-Gershenz, L.; *Nature*, **2000**, 405, 35.
- <sup>24</sup> Linnaeus, C.; *Öländska och Gothländska Resa*, Stockholm, **1745**.
- <sup>25</sup> Baumann, H.; *Die Orchideen Europas*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, **1988**.
- <sup>26</sup> Ettenauer, D. E.; Diplomarbeit, Universität Wien, **2001**.
- <sup>27</sup> Burns-Balogh, P.; Borg-Karlson, A. K.; Kullenberg, B.; *The Canadian Orchid Journal*, **1985**, 3, 1, 29.
- <sup>28</sup> Borg-Karlson, A.-K.; Bergström, G.; Groth, I.; *Chem. Scr.*, **1985**, 25, 283.
- <sup>29</sup> Borg-Karlson, A.-K.; Tengö, J.; *J. Chem. Ecol.*; **1986**, 12, 9, 1927.
- <sup>30</sup> Borg-Karlson, A.-K.; *Chem. Scr.*, **1987**, 27, 313.
- <sup>31</sup> Borg-Karlson, A.-K.; *Phytochemistry*, **1990**, Vol. 29, No. 5, 1359-1387.
- <sup>32</sup> Persönliche Mitteilung M. Ayasse.
- <sup>33</sup> Godfery, M.; *J. Bot.*, **1925**, 63, 33.
- <sup>34</sup> Borg-Karlson, A.-K.; Bergström, G.; Kullenberg, B.; *Chem. Scr.*, **1987**, 27, 303.
- <sup>35</sup> Erdmann, D. H.; Dissertation, Universität Hamburg, **1996**
- <sup>36</sup> Priesner, E.; *ZOON Suppl.*, **1973**, 1, 43.
- <sup>37</sup> Ågren, L.; Borg-Karlson, A.-K.; *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. V:C*, **1984**, 3, 111.
- <sup>38</sup> Dale, J. A.; Dull, D. L.; Mosher, H. S.; *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 9, 2543.
- <sup>39</sup> Dale, J. A.; Mosher, H. S.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2, 512.
- <sup>40</sup> 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.
- <sup>41</sup> Mori, K.; *Chem. Commun.*; **1997**, 1153.
- <sup>42</sup> Mori, K.; *Eur. J. Org. Chem.*; **1998**, 1479.
- <sup>43</sup> Plettner, E.; Slessor, K. N.; Winston, M. L.; Oliver, J. E.; *Science*, **1996**, 271, 1851.
- <sup>44</sup> Slessor, K. N.; Kaminski, L.-A.; King, G. G. S.; Borden, J. H.; Winston, M. L.; *Nature*, **1988**, 332, 354.
- <sup>45</sup> 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.
- <sup>46</sup> Plettner, E.; Sutherland, G. R. J.; Slessor, K. N.; Winston, M. L.; *J. Chem. Ecol.*; **1995**, 21, 7, 1017.

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

---

1317.

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

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

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

- 
- <sup>142</sup> Baer, B.; Morgan, D. E.; Schmid-Hempel, P.; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2001**, 98, 7, 3926.
- <sup>143</sup> Stoermer, D.; Stéphane, C.; Heathcock, C.H.; *J. Org. Chem.*; **1996**, 61, 9115.
- <sup>144</sup> Lee, J.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1966**, 88(14), 3440.
- <sup>145</sup> Posner, G.H.; Whitten, C.E.; McFarland, P.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1972, 94(14) , 5106.
- <sup>146</sup> Fried, J.; Chiu-Hong, L.; Ford, S.H.; *Tetrahedron Lett.*; **1969**, 18, 1379.
- <sup>147</sup> 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   |
| $\delta$       | 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 <sup>+</sup> | 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 <sub>6</sub>     | 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 <sub>1</sub> | Xn             | 22-38-40-48/20/22         | 36/37              |
| Chromtrioxid              | O, T, C, N     | 49-8-25.1-35-43-<br>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 <sup>+</sup> | 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-<br>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 <sub>5</sub> -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-<br>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-<br>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-<br>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)

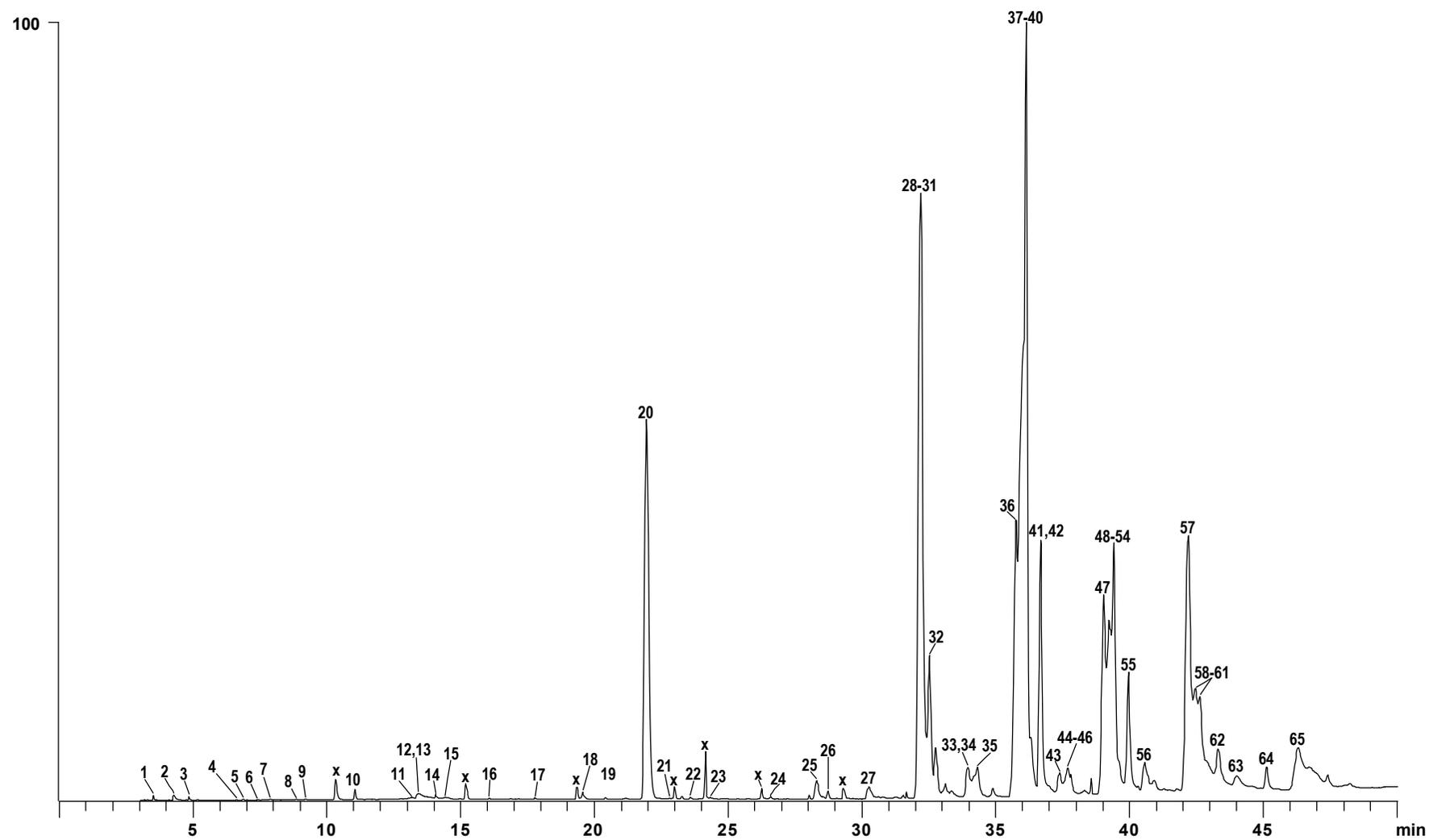
## Anhang

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.

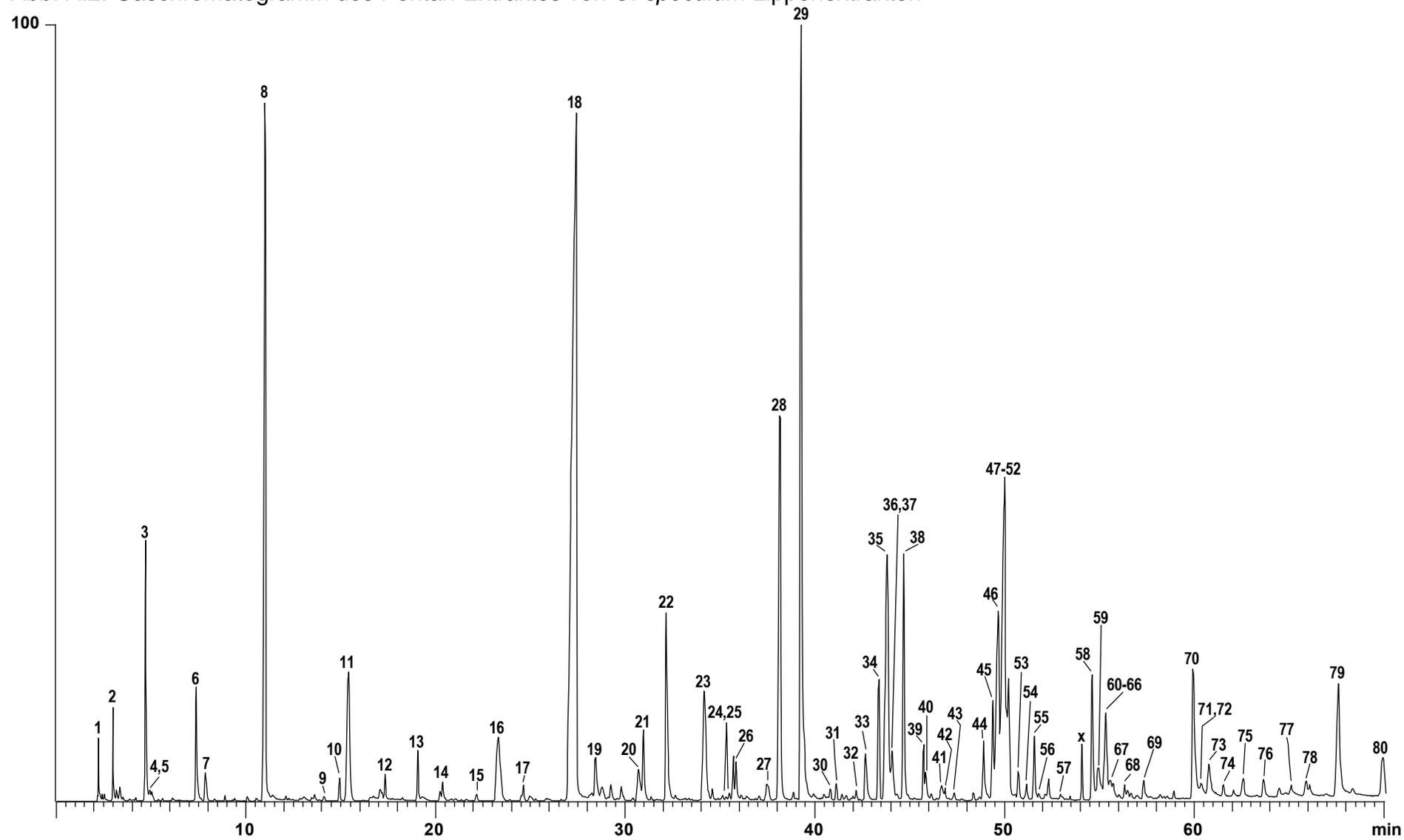
Abb. A.1: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Campsoscolia ciliata* Weibchenextrakten



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 | $\beta$ -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               |    |                           |

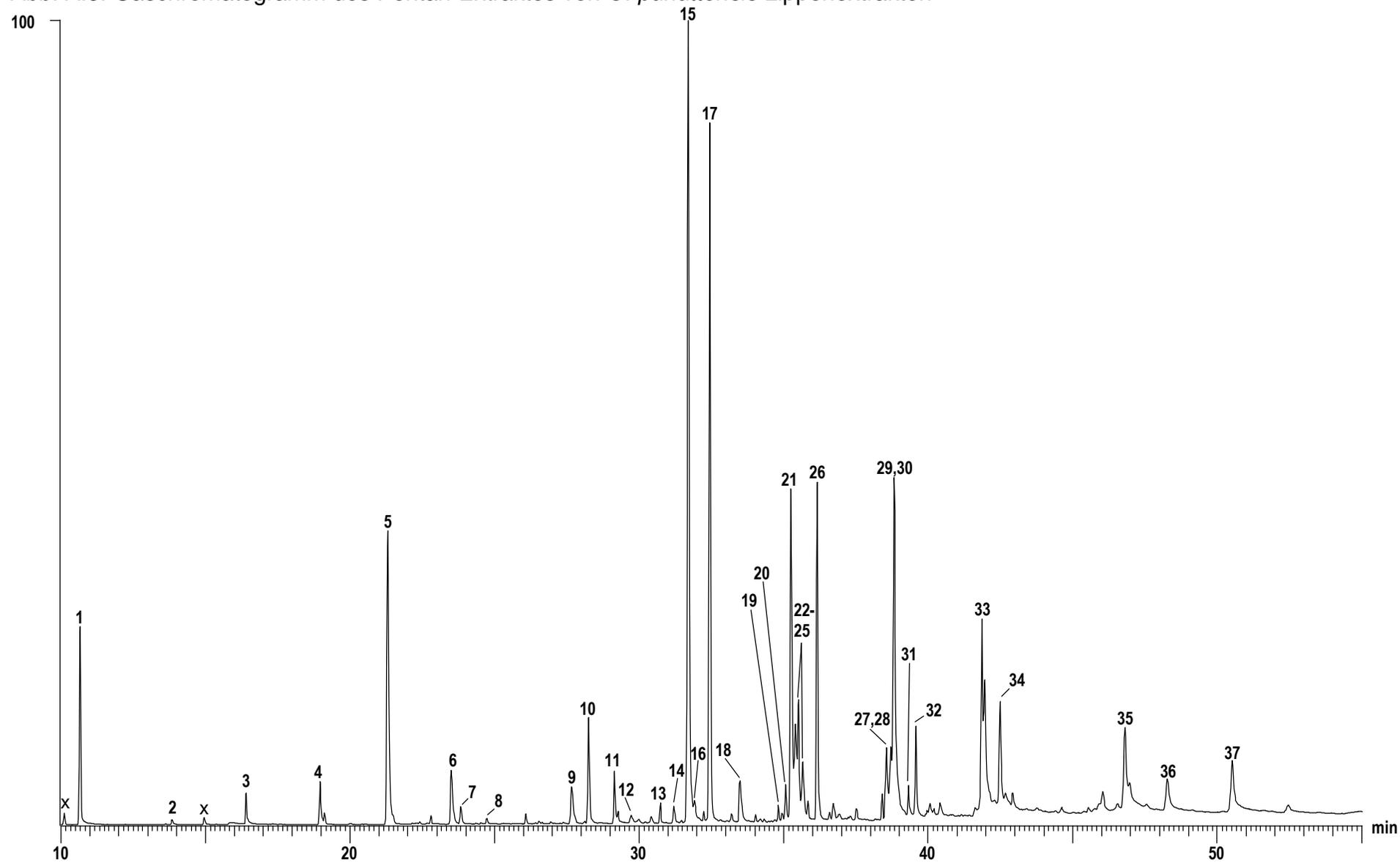
Abb. A.2: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *O. speculum* Lippenextrakten



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

|    |                                    |    |                                   |    |                                |
|----|------------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| 1  | Decan                              | 28 | Hexadecanal                       | 55 | 1-Octadecanol                  |
| 2  | Hexanal                            | 29 | Nonansäure                        | 56 | Tridecansäure                  |
| 3  | Heptanal                           | 30 | Hexadecansäure-<br>methylester    | 57 | Octadecansäure-<br>butylester  |
| 4  | Limonen                            | 31 | Hexadecansäure-<br>ethylester     | 58 | Tetradecansäure                |
| 5  | Dodecan                            | 32 | Hexadecansäure-<br>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-<br>decylester |
| 14 | 2-Decenal                          | 41 | Tetracosan                        | 68 | Docosanal                      |
| 15 | Decylacetat                        | 42 | Nonadecanal                       | 69 | Pentadecansäure                |
| 16 | Heptadecan                         | 43 | Hexadecansäure-<br>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-<br>ethylester     | 51 | 12-Pentacosen                     | 78 | Ölsäure                        |
| 25 | Tetradecansäure-<br>isopropylester | 52 | Octadecenylacetat                 | 79 | Hentriconten                   |
| 26 | Octansäure                         | 53 | Eicosanal                         | 80 | Linolensäure                   |
| 27 | Heneicosan                         | 54 | Pentacosadien                     |    |                                |

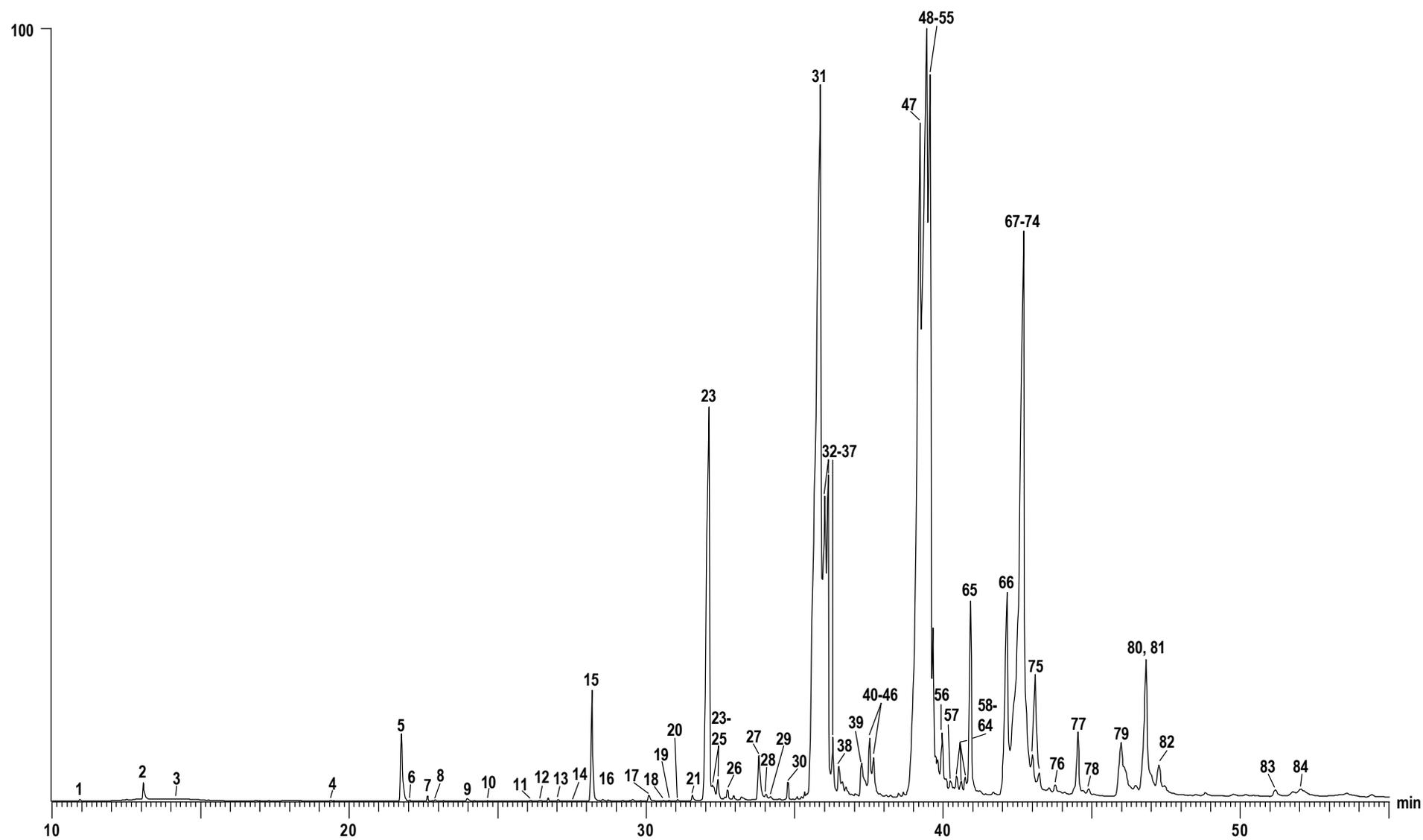
Abb. A.3: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *O. panattensis* Lippenextrakten



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                   |    |                 |

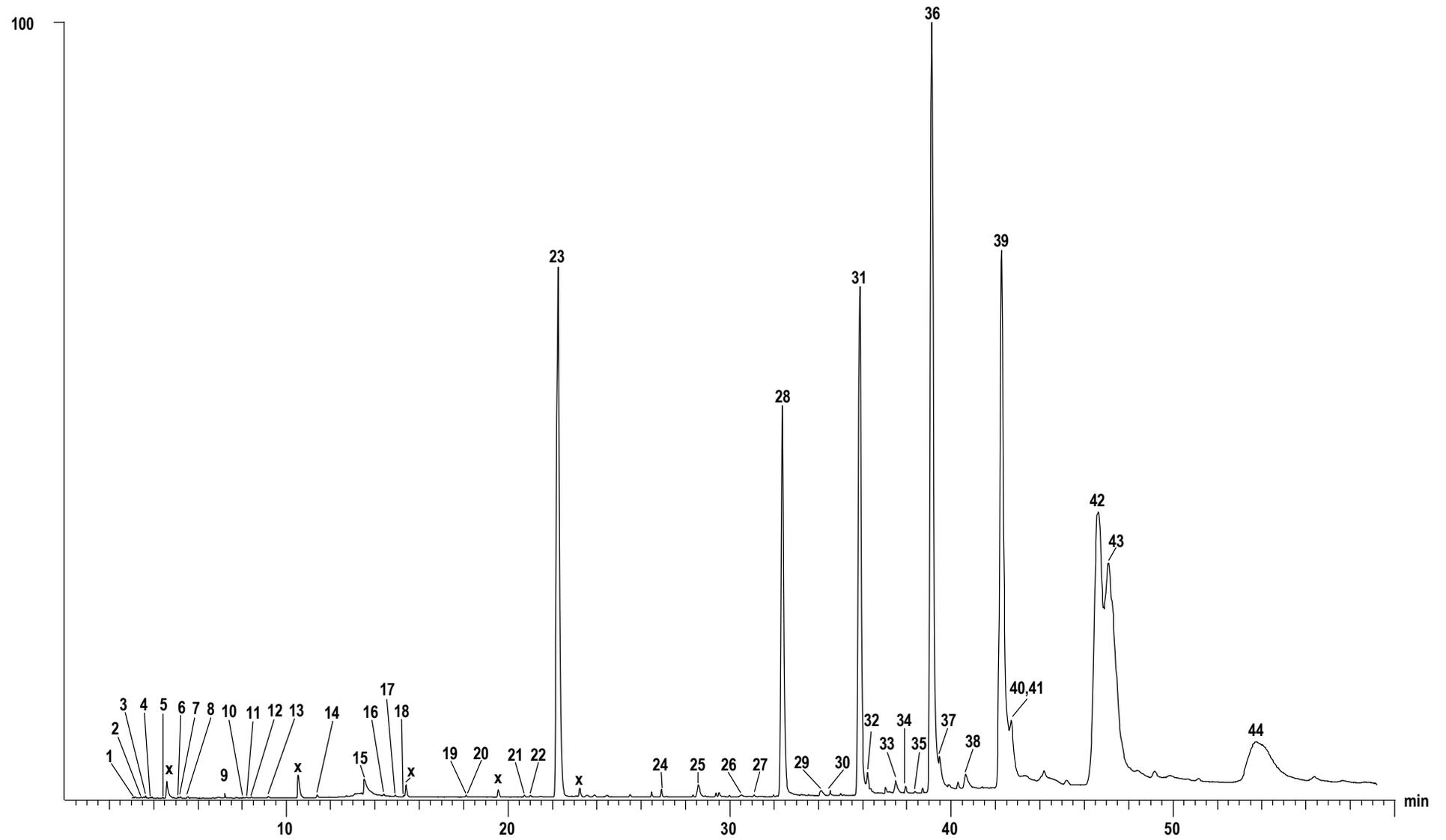
Abb. A.4: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Osmia rufa* Weibchenextrakten



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-<br>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-<br>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-<br>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-<br>isopropylester | 47 | Heptacosan                    | 75 | Nonacosadien    |
| 20 | Hexadecansäure-<br>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    |

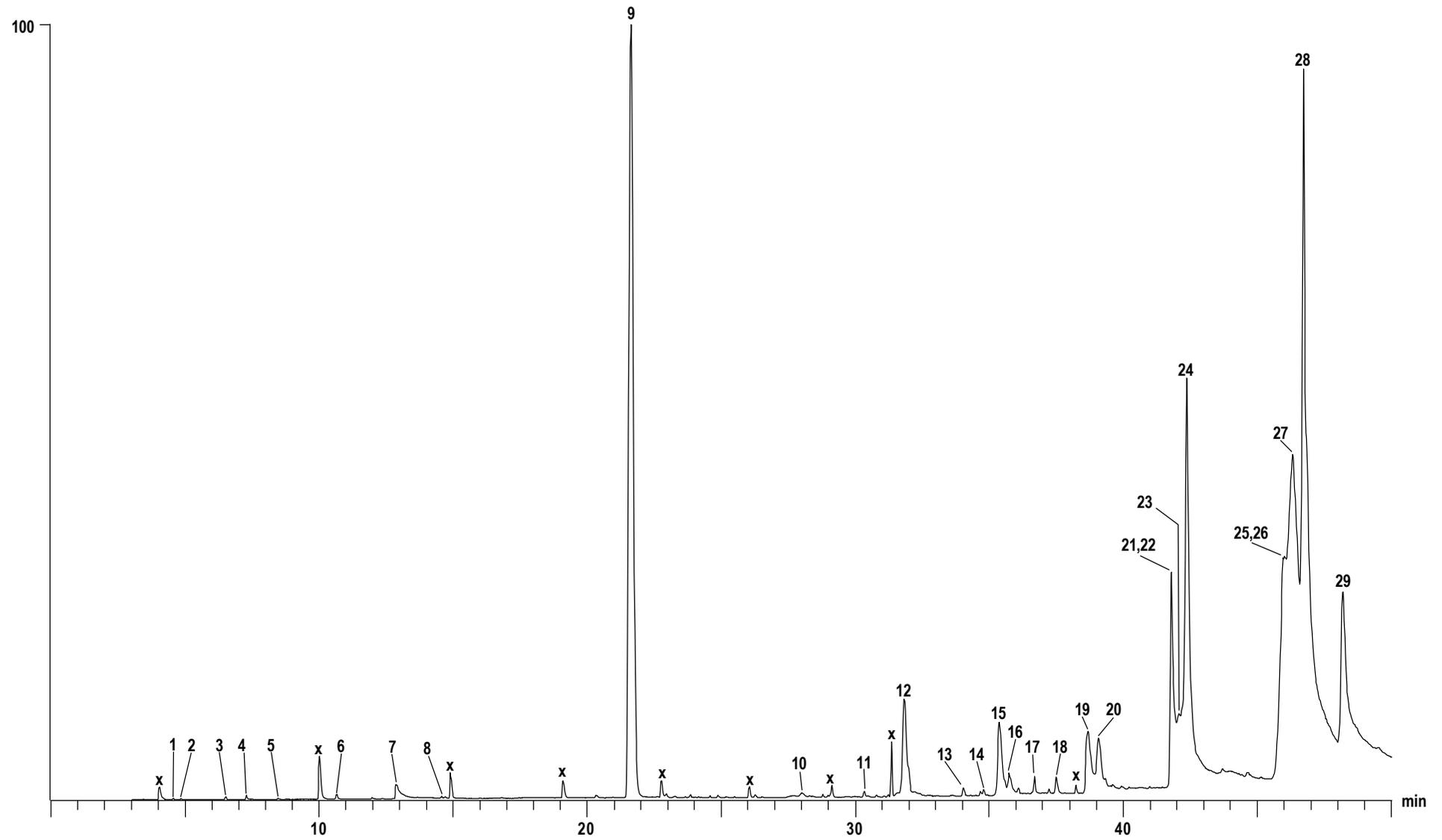
Abb. A.5: Gaschromatogramm von *Chalicodoma sicula* Kutikulaextrakten



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       |    |                           |

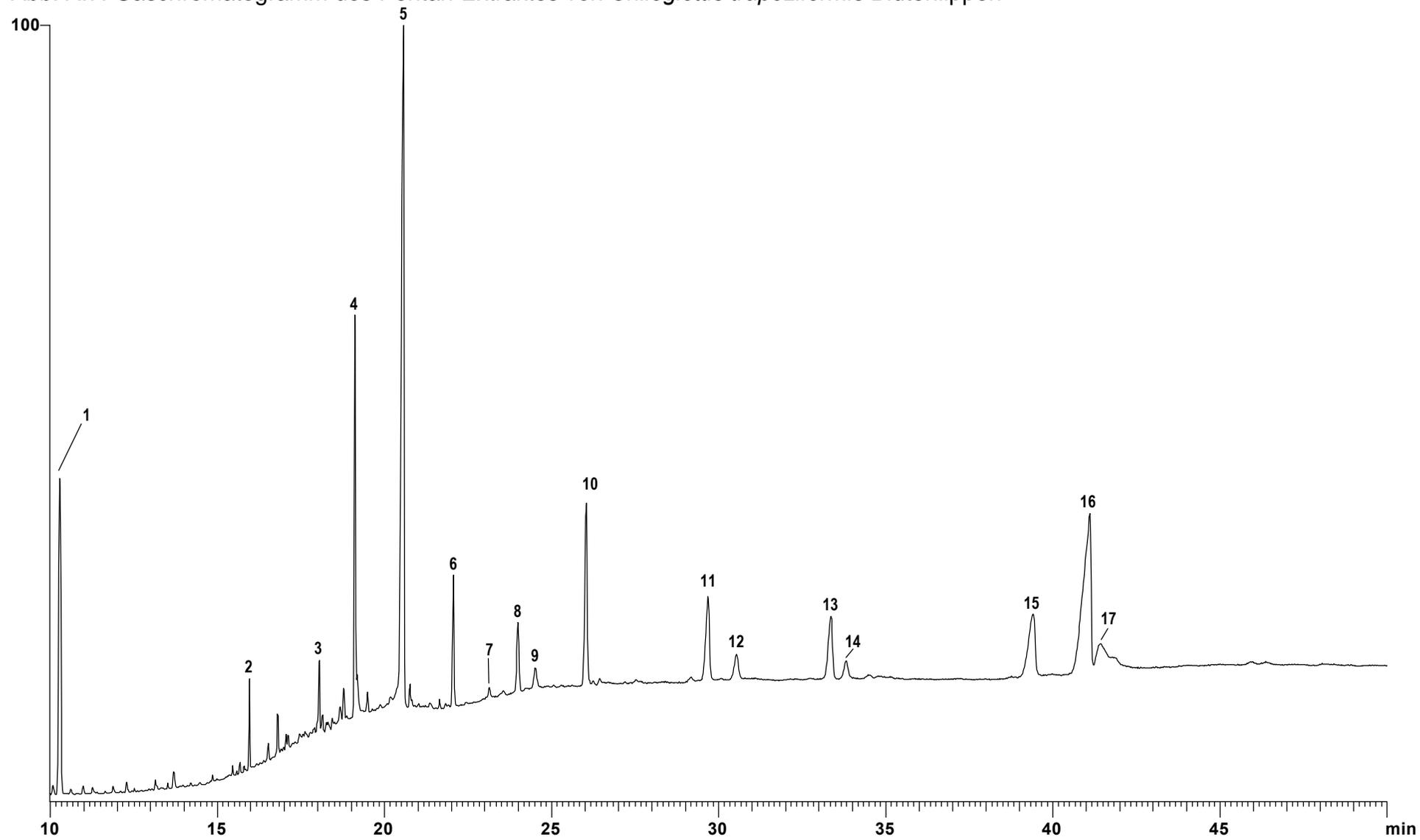
Abb. A.6: Gaschromatogramm von *Chalicodoma sicula* Kopfextrakten



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              |    |                   |

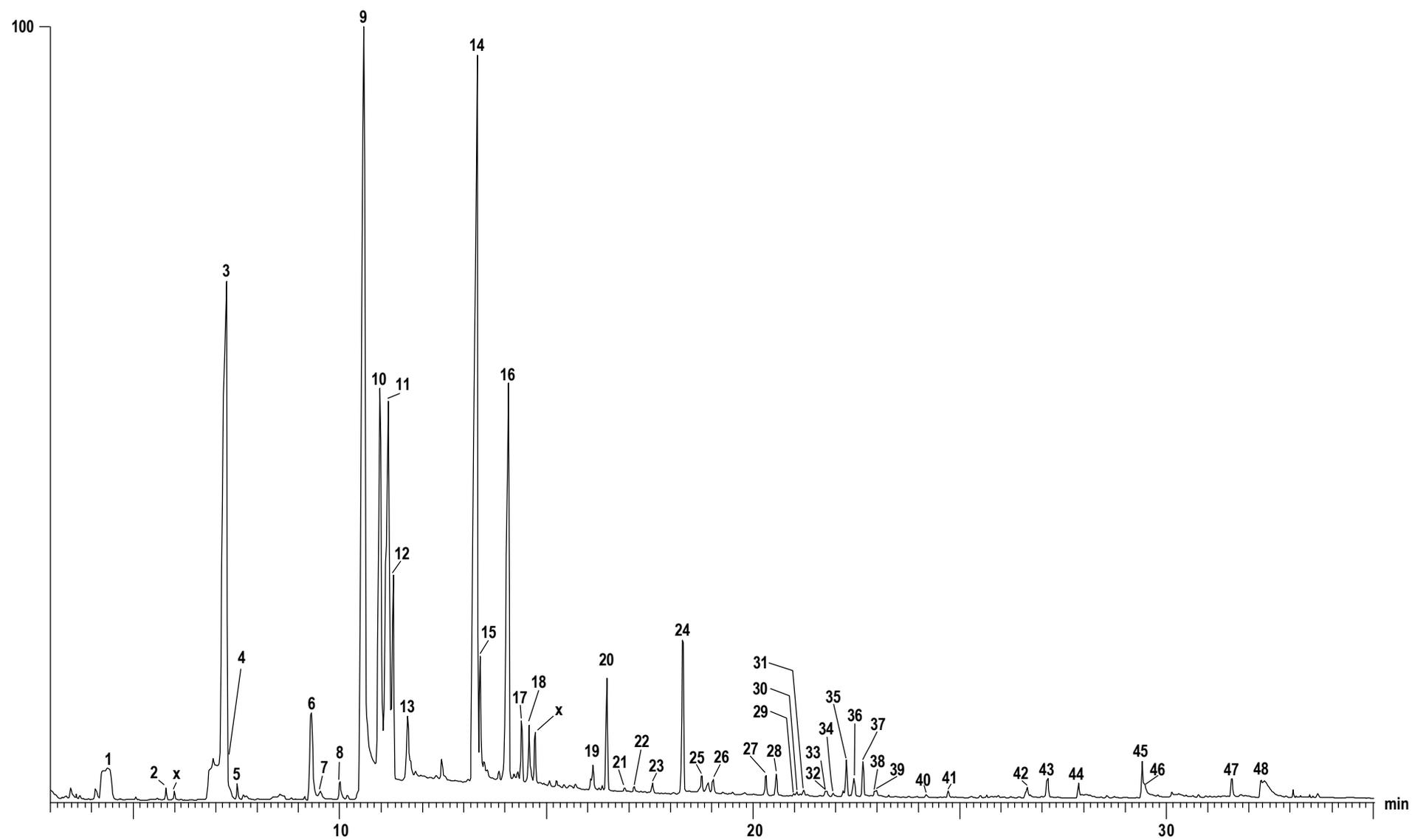
Abb. A.7: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Chiloglottis trapeziformis* Blütenlippen



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                          |    |                |

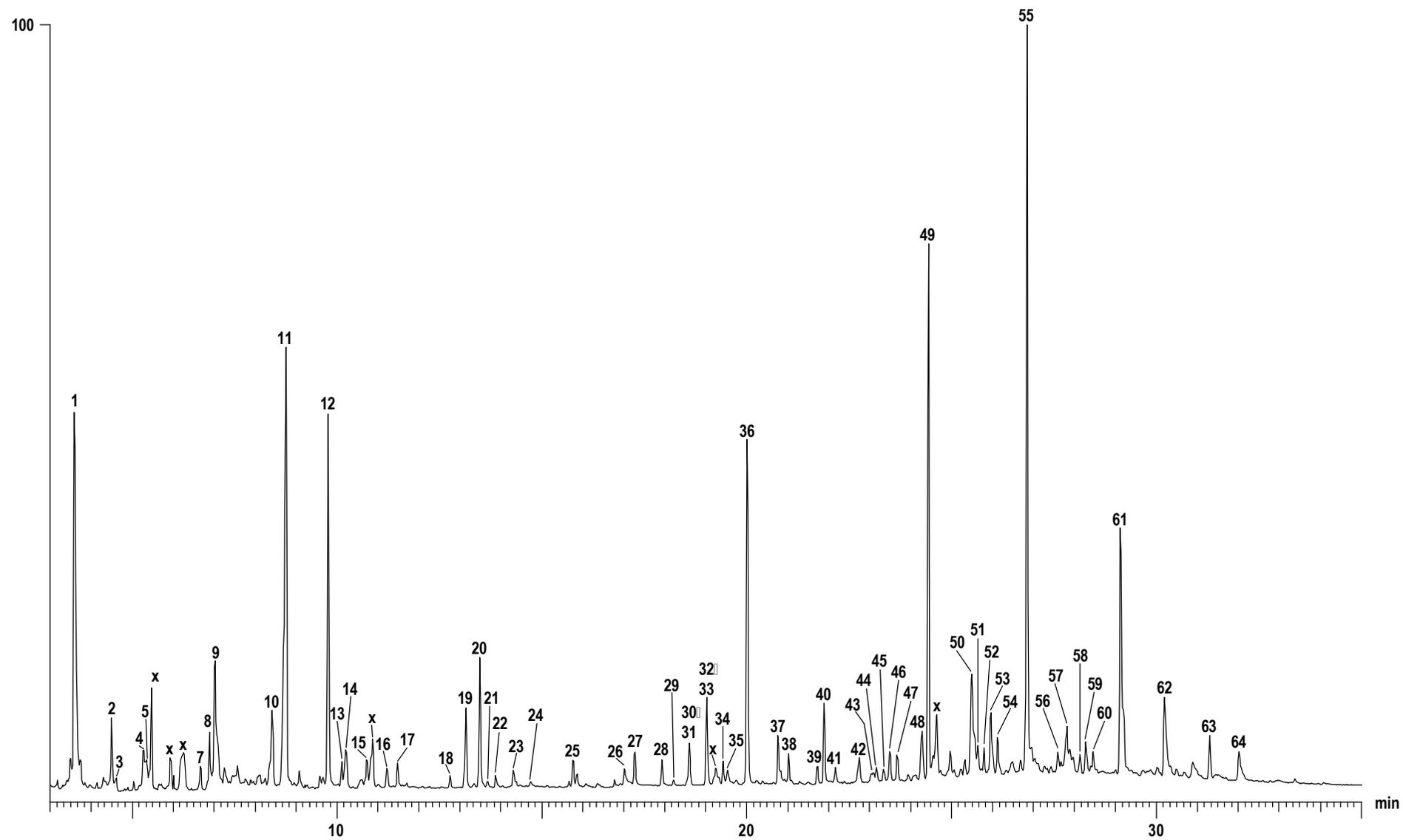
Abb. A.8: Gaschromatogramm vom CLSA-Extrakt von *Cirsium arvense*



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 | $\beta$ -Acoradien         |
| 2  | Hexansäuremethylester         | 18 | Benzylacetaldehyddimethylacetal        | 34 | ar-Curcumen                |
| 3  | Benzaldehyd                   | 19 | Nonanaldimethylacetal                  | 35 | $\beta$ -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 | $\delta$ -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 | $\alpha$ -Copaen                       | 42 | Unbekannt: m/z=236         |
| 11 | Hotrienol                     | 27 | (E)- $\beta$ -Caryophyllen             | 43 | Heptadecan                 |
| 12 | Benzaldehyddimethylacetal     | 28 | trans- $\alpha$ -Bergamoten            | 44 | Tetradecansäuremethylester |
| 13 | Phenylethanol                 | 29 | (E)- $\beta$ -Farnesen                 | 45 | Octadecan                  |
| 14 | cis-Linalooloxid (pyranoid)   | 30 | $\alpha$ -Humulen                      | 46 | Benzylbenzoat              |
| 15 | cis-Linalooloxid (pyranoid)   | 31 | 4-Methoxymethylsalicylat               | 47 | Nonadecan                  |
| 16 | Salicylsäuremethylester       | 32 | Selina-4,11-dien                       | 48 | Hexadecansäuremethylester  |

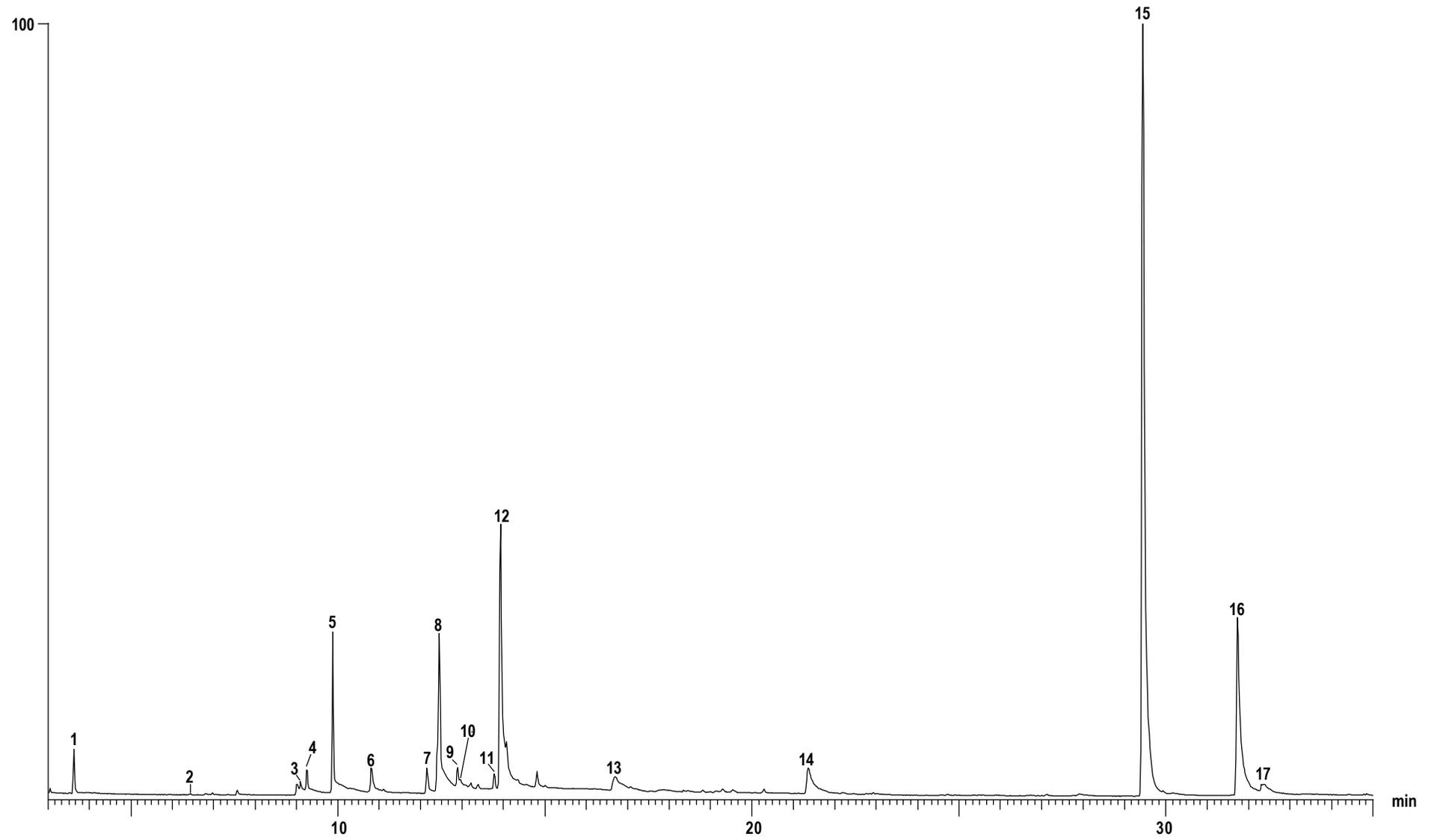
Abb. A.9: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Trifolium pratense*



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  | $\alpha$ -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 | $\beta$ -Caryophyllen  | 59 | 4-Methylheptadecan               |
| 16 | Octansäuremethylester         | 38 | $\alpha$ -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 | $\beta$ -Acoradien     | 63 | Nonadecan                        |
| 20 | Azulen                        | 42 | $\delta$ -Cadinen      | 64 | Hexadecansäuremethylester        |
| 21 | Salicylsäuremethylester       | 43 | 6-Methylpentadecan     |    |                                  |
| 22 | Decanal                       | 44 | 5-Methylpentadecan     |    |                                  |

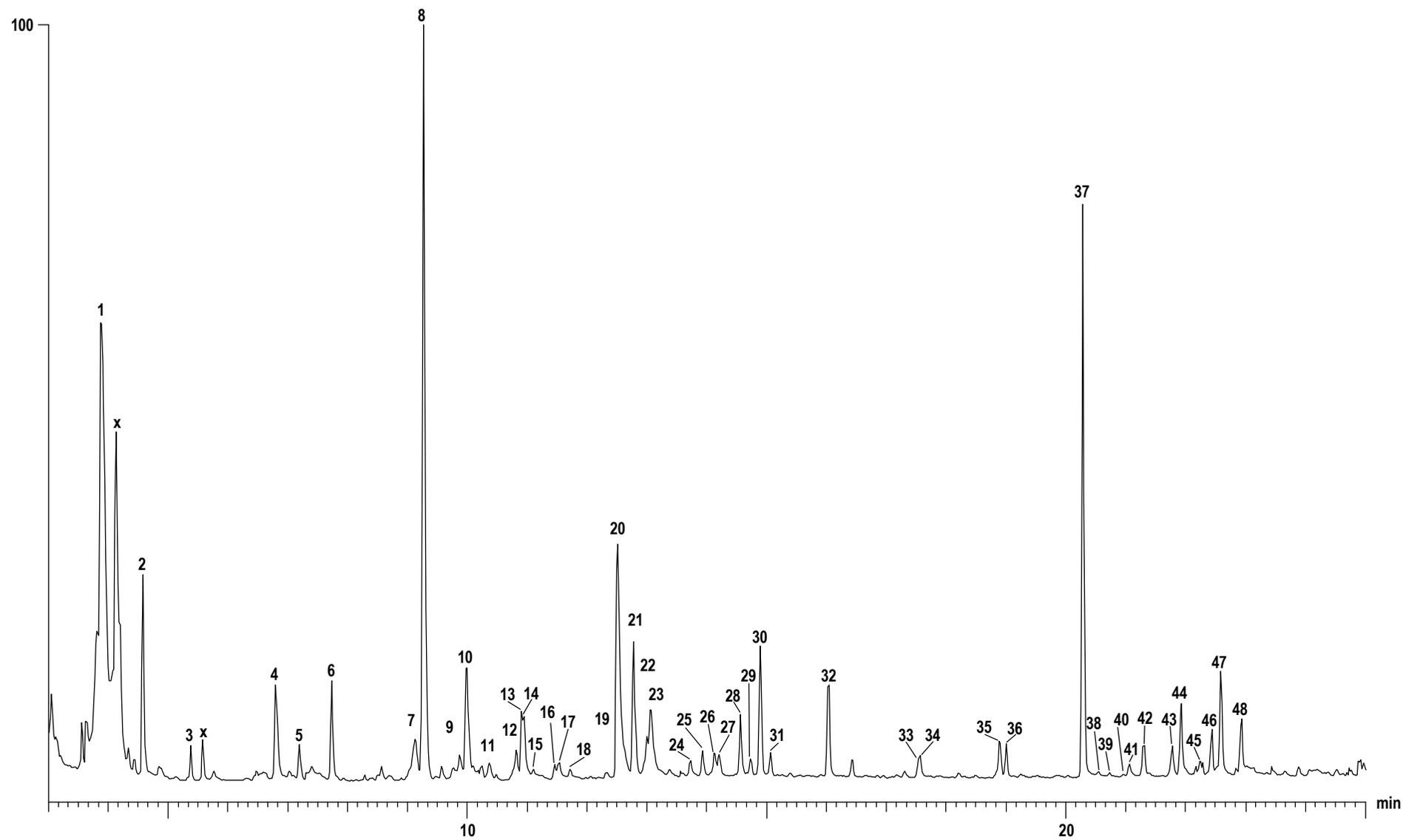
Abb. 10: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Platanthera bifolia*



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             |    |                           |

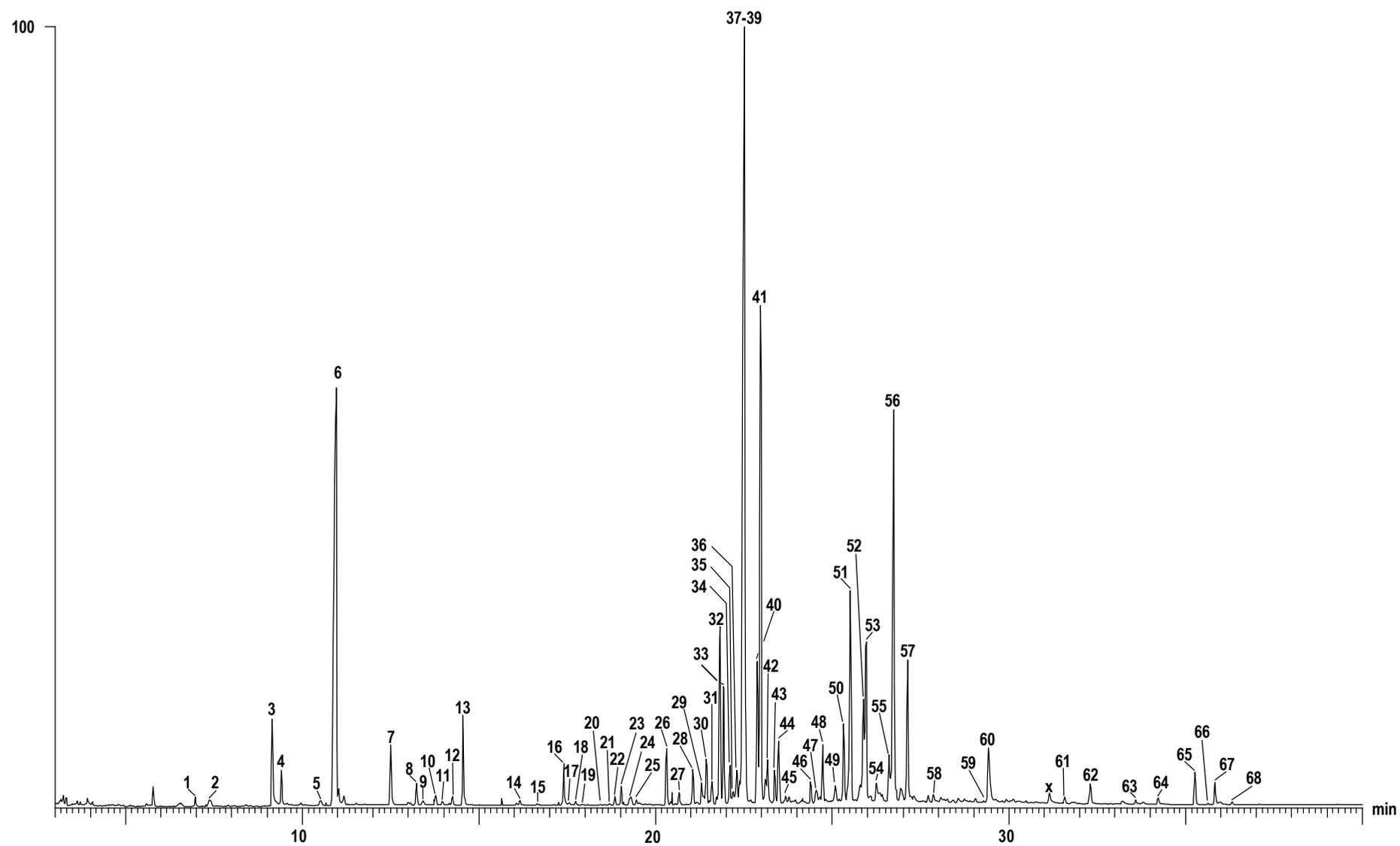
Abb. A.11: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Centaurea scabiosa*



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 | $\alpha$ -Copaen           |
| 5  | 6-Methyl-5-hepten-2-on                | 21 | (E)-2-Nonenal                     | 37 | (E)- $\beta$ -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 | $\alpha$ -Humulen          |
| 11 | Linalooloxid (furanoid)               | 27 | Benzoessäureisopropylester        | 43 | $\beta$ -Acoradien         |
| 12 | Benzoessäuremethylester               | 28 | Nonansäuremethylester             | 44 | $\alpha$ -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 | $\beta$ -Bisabolen         |
| 16 | Octansäuremethylester                 | 32 | Nonanaldimethylacetal             | 48 | $\delta$ -Cadinen          |

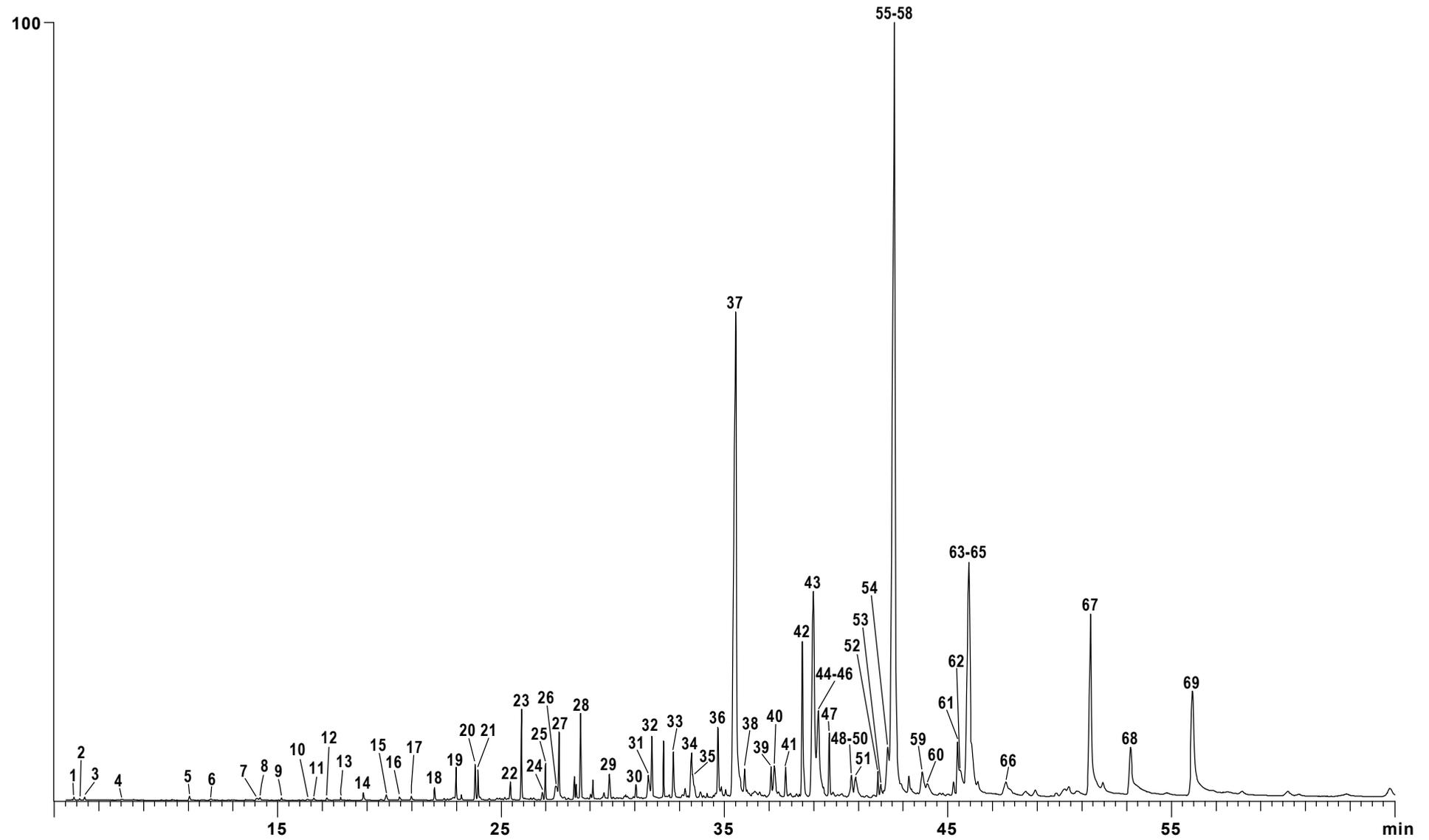
Abb. A.12: Gaschromatogramm des CLSA-Extraktes von *Saponaria officinalis*



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)- $\beta$ -Caryophyllen | 49 | Oxygeniertes ST             |
| 4  | Phenylacetaldehyd               | 27 | ST                         | 50 | Oxygeniertes ST             |
| 5  | Undecan                         | 28 | $\beta$ -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 | $\gamma$ -Muurolen         | 55 | Oxygeniertes ST             |
| 10 | Azulen                          | 33 | $\alpha$ -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 | $\alpha$ -Muurolen         | 61 | Nonadecan                   |
| 16 | 1-Nitro-2-phenylethan           | 39 | $\delta$ -Amorphen         | 62 | Hexadecansäure-methylester  |
| 17 | Decansäuremethylester           | 40 | $\gamma$ -Cadinen          | 63 | Cembren                     |
| 18 | ST                              | 41 | $\delta$ -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 | $\alpha$ -Cadinen          | 67 | Ölsäuremethylester          |
| 22 | $\alpha$ -Ylangen               | 45 | ST                         | 68 | Stearinsäure-methylester    |
| 23 | $\alpha$ -Copaen                | 46 | ST                         |    |                             |

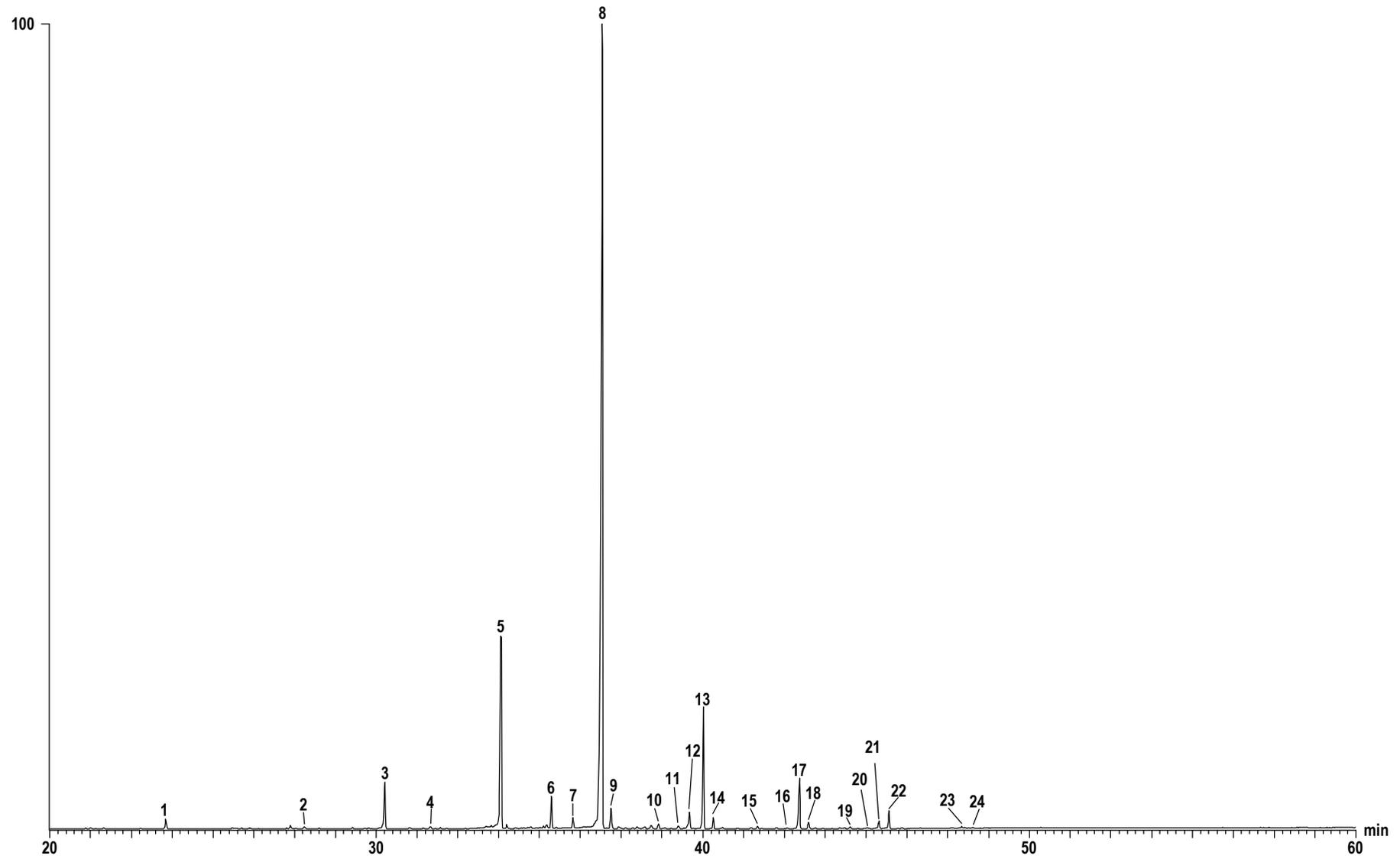
Abb. A.13: Gaschromatogramm des Kopfextraktes von *Andrena scotica* Weibchen



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             |

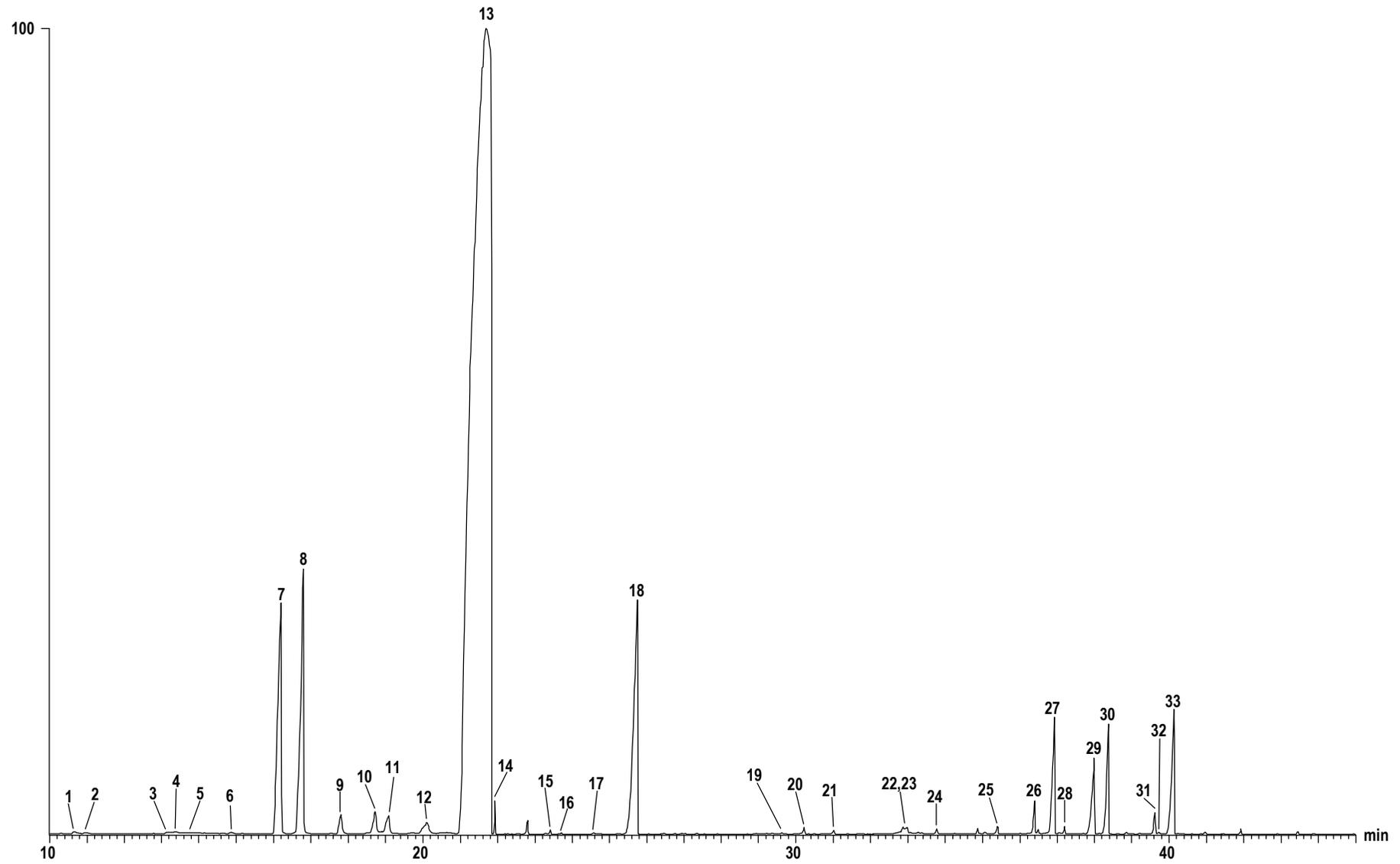
Abb. A.14: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Polyergus rufescens* Arbeiterinnen.



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     |

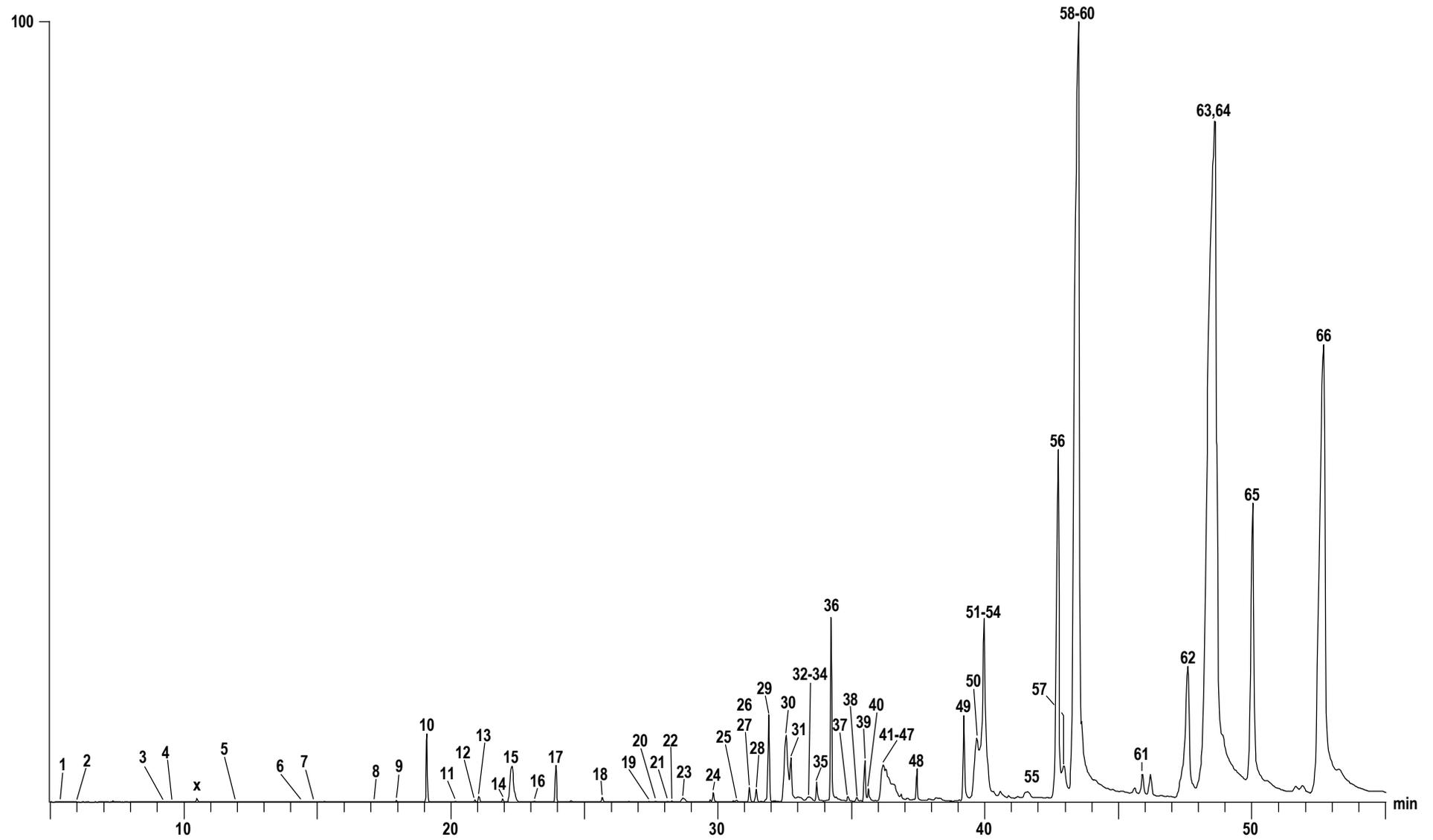
Abb. A.15: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Polyergus rufescens* Königinnen.



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         |

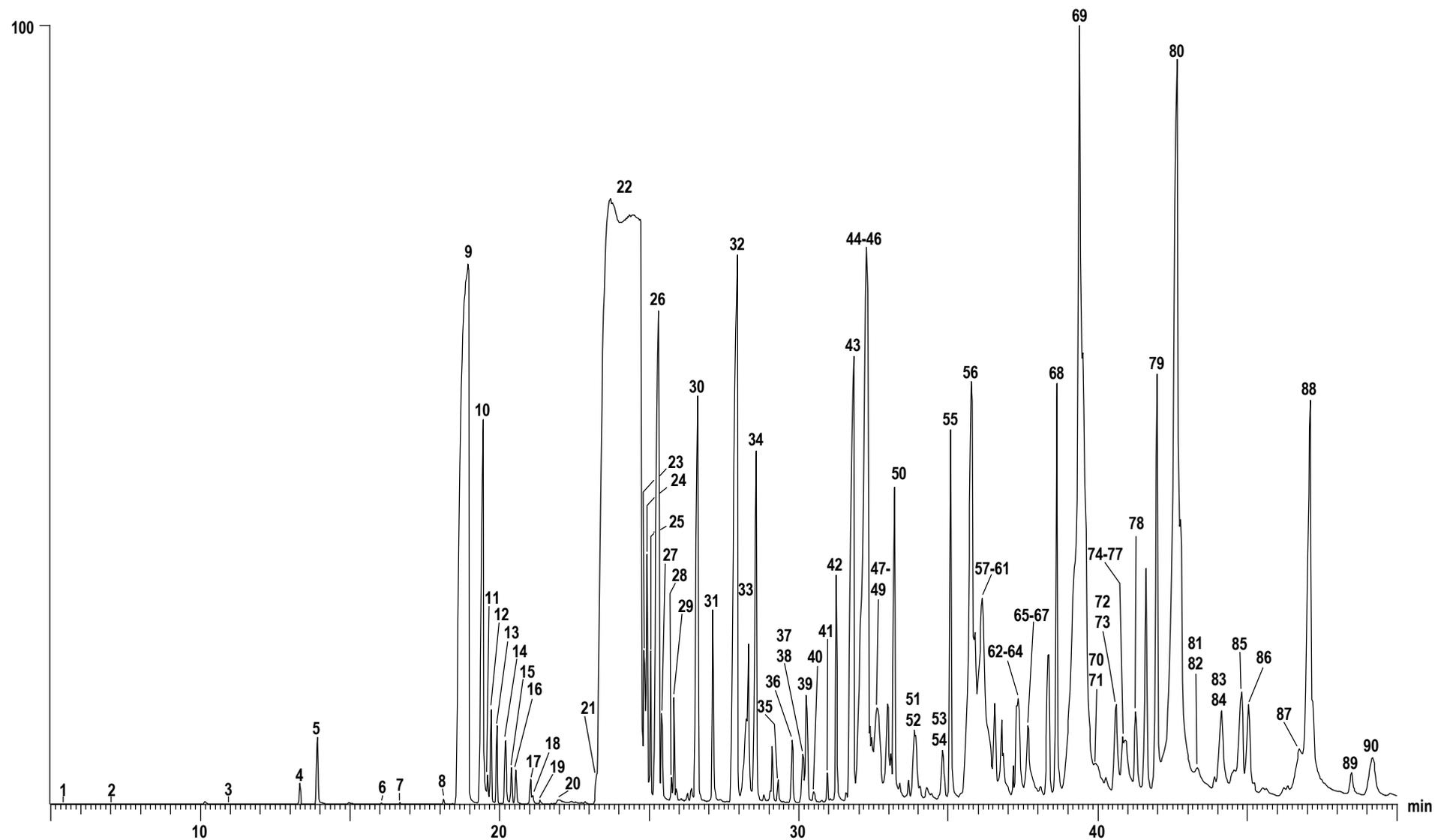
Abb. A.16: Gaschromatogramm des Kopfextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen



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          |    |                           |

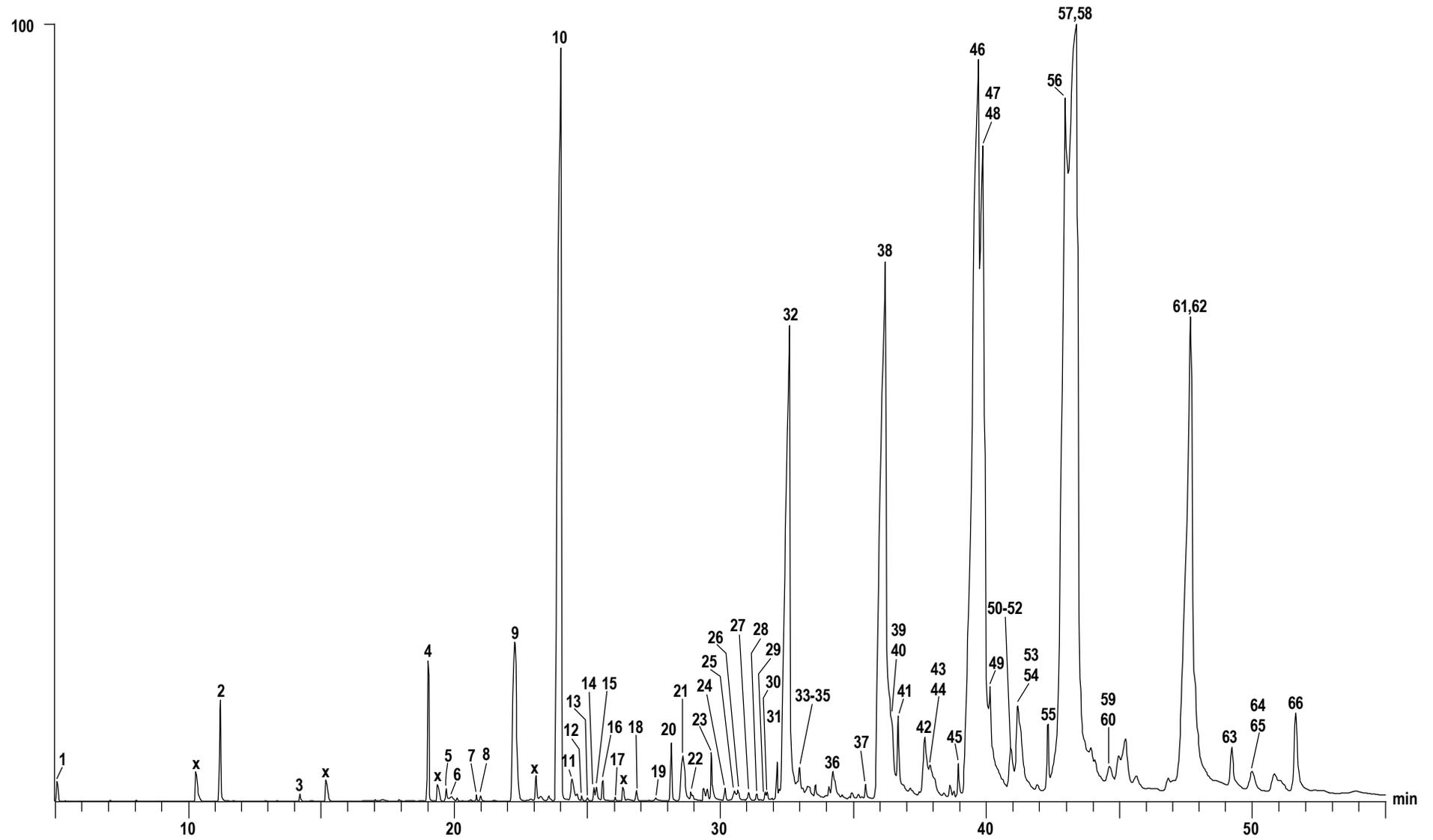
Abb. A.17: Gaschromatogramm des Dufourdrüsenextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen



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  |

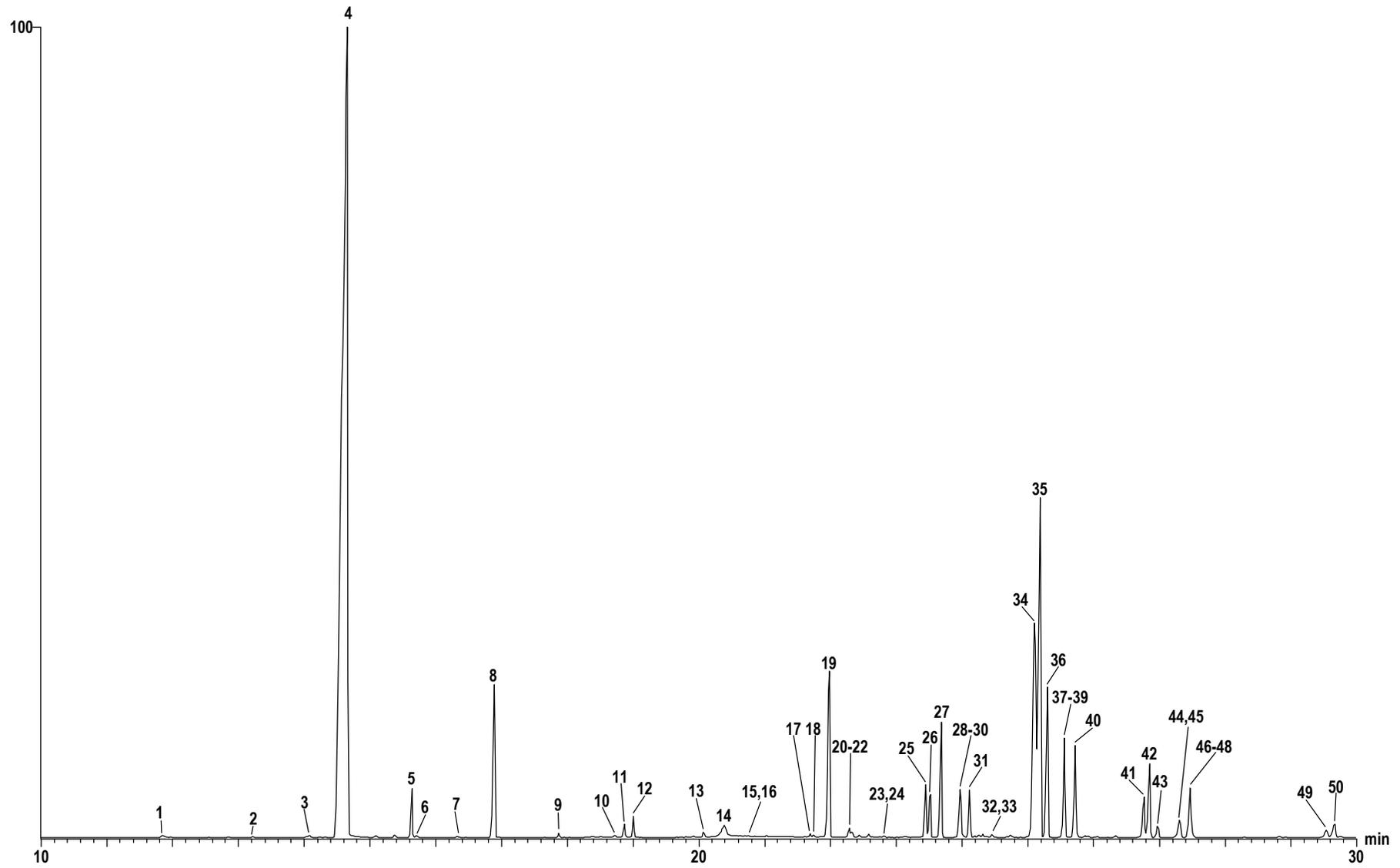
Abb. A.18: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Psithyrus vestalis* Weibchen



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                     |    |                                 |

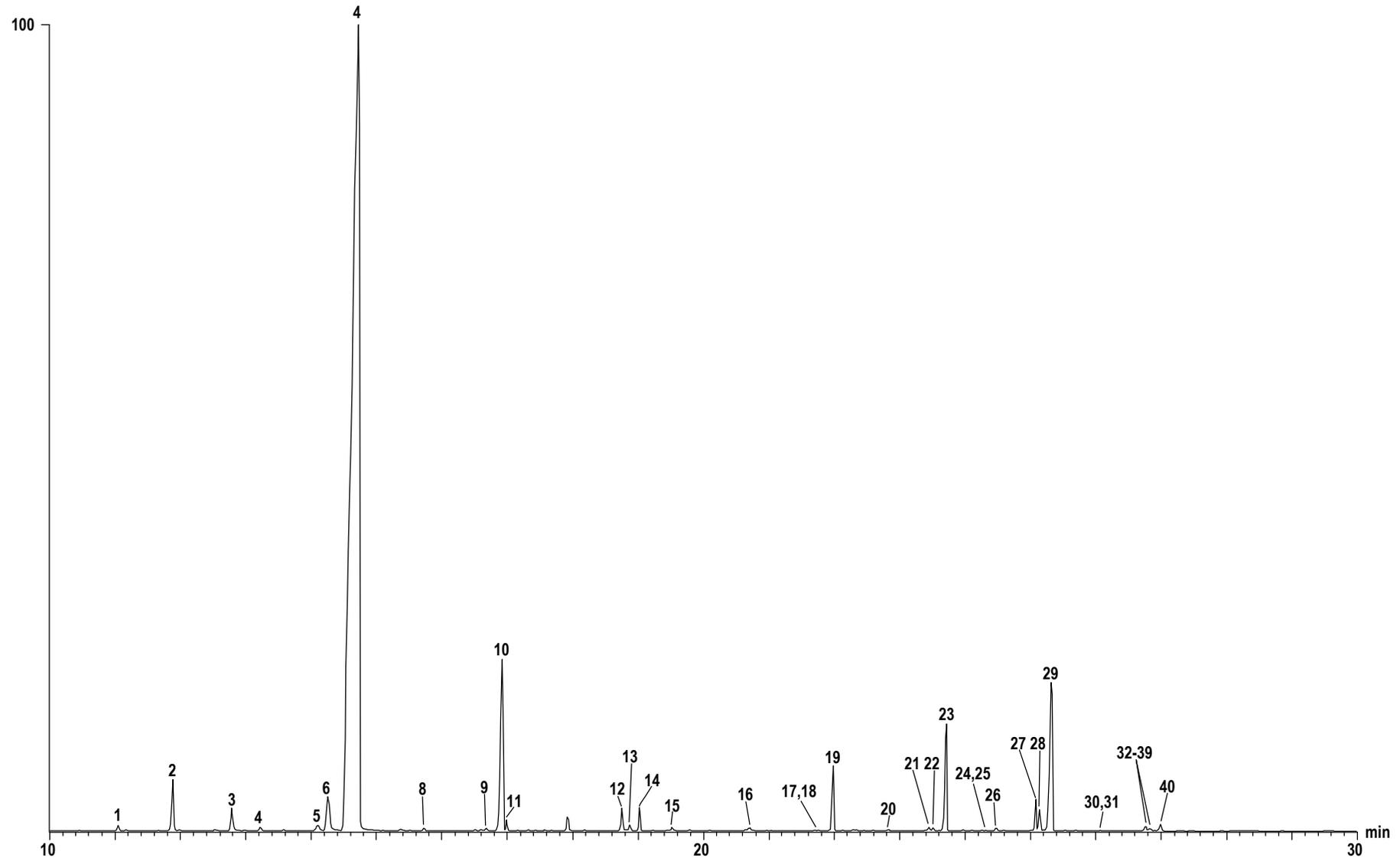
Abb. A.19: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen.



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          |    |                                    |

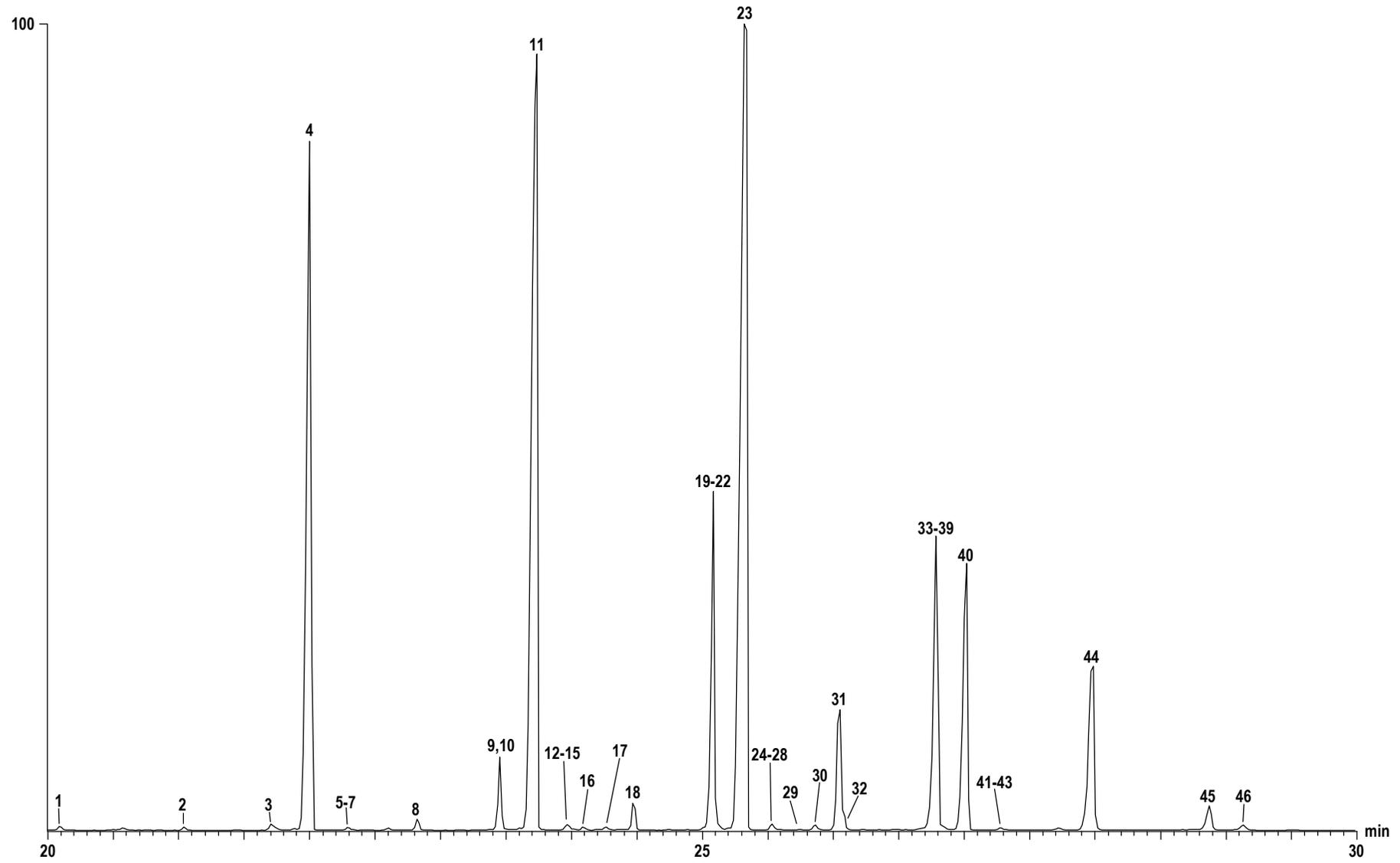
Abb. A.20: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Psithyrus norvegicus* Weibchen.



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                  |    |                  |

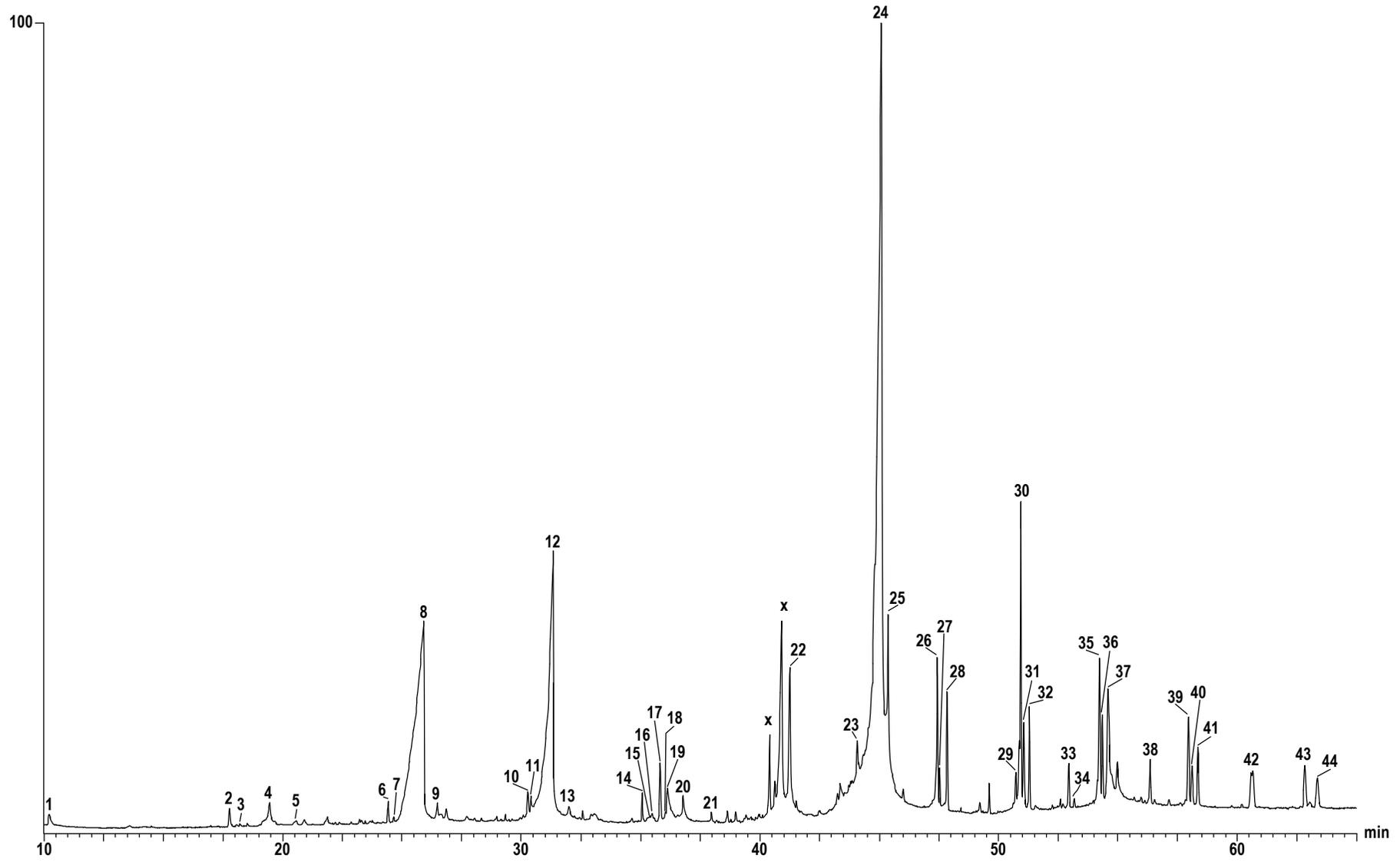
Abb. A.21: Gaschromatogramm des Kutikulaextraktes von *Bombus hypnorum* Weibchen.



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-<br>cosan | 28 | 7-Methylheptacosan             | 44 | Essigsäure-<br>hexacosylester |
| 13 | 11-Methylpenta-<br>cosan | 29 | 5-Methylheptacosan             | 45 | (Z)-9-Hentriconten            |
| 14 | 9-Methylpenta-<br>cosan  | 30 | (Z)-9-Octacosen                | 46 | Hentricontan                  |
| 15 | 7-Methylpenta-<br>cosan  | 31 | Essigsäure-<br>tetracosylester |    |                               |
| 16 | 5-Methylpenta-<br>cosan  | 32 | Octacosan                      |    |                               |

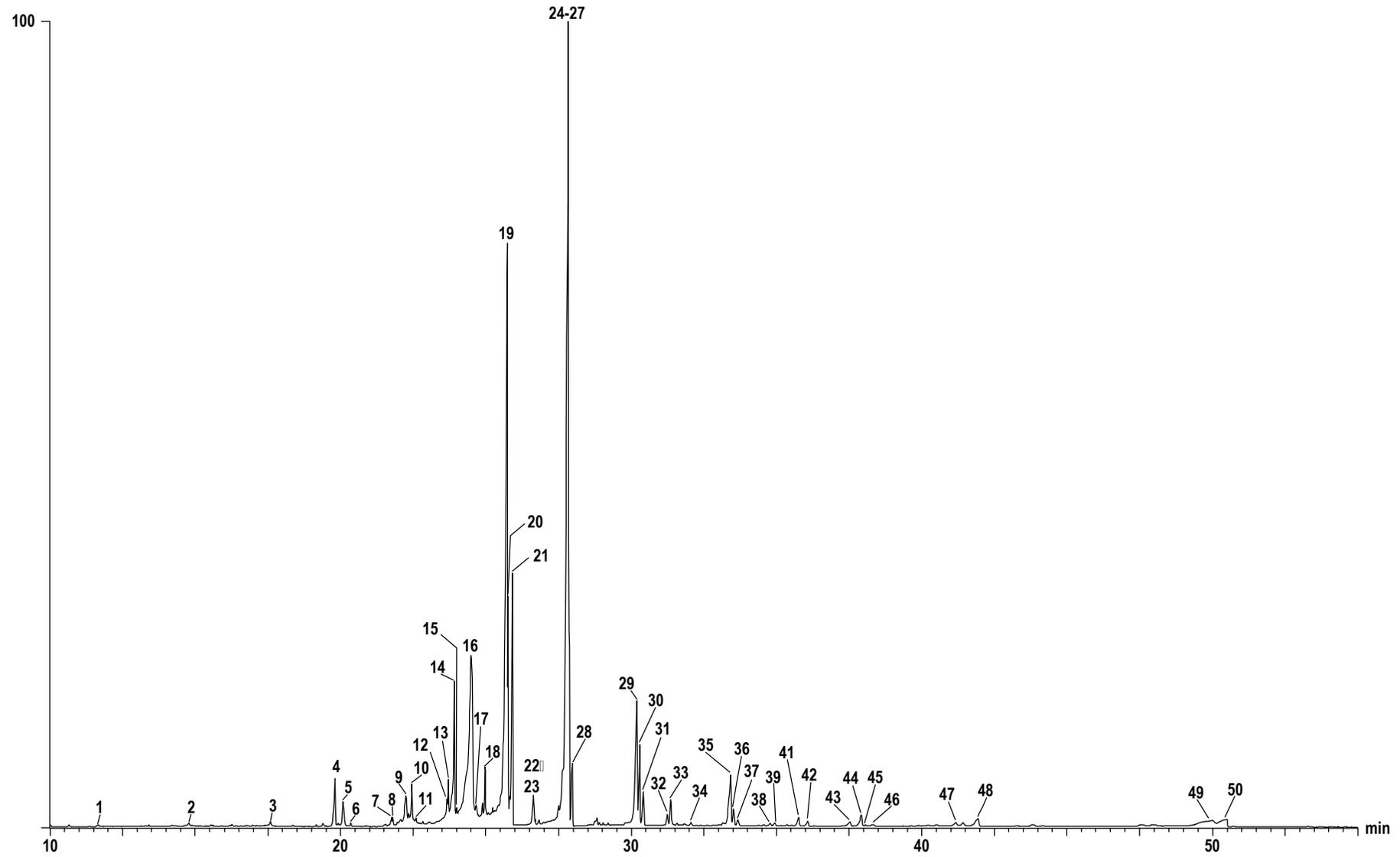
Abb. A.22: Gaschromatogramm des Mandibulardrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



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 | $\delta$ -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 | $\gamma$ -Dodecalacton | 29 | 11-Pentacosen          | 44 | Hentricontan  |
| 15 | 2-Pentadecanon         | 30 | 9-Pentacosen           |    |               |

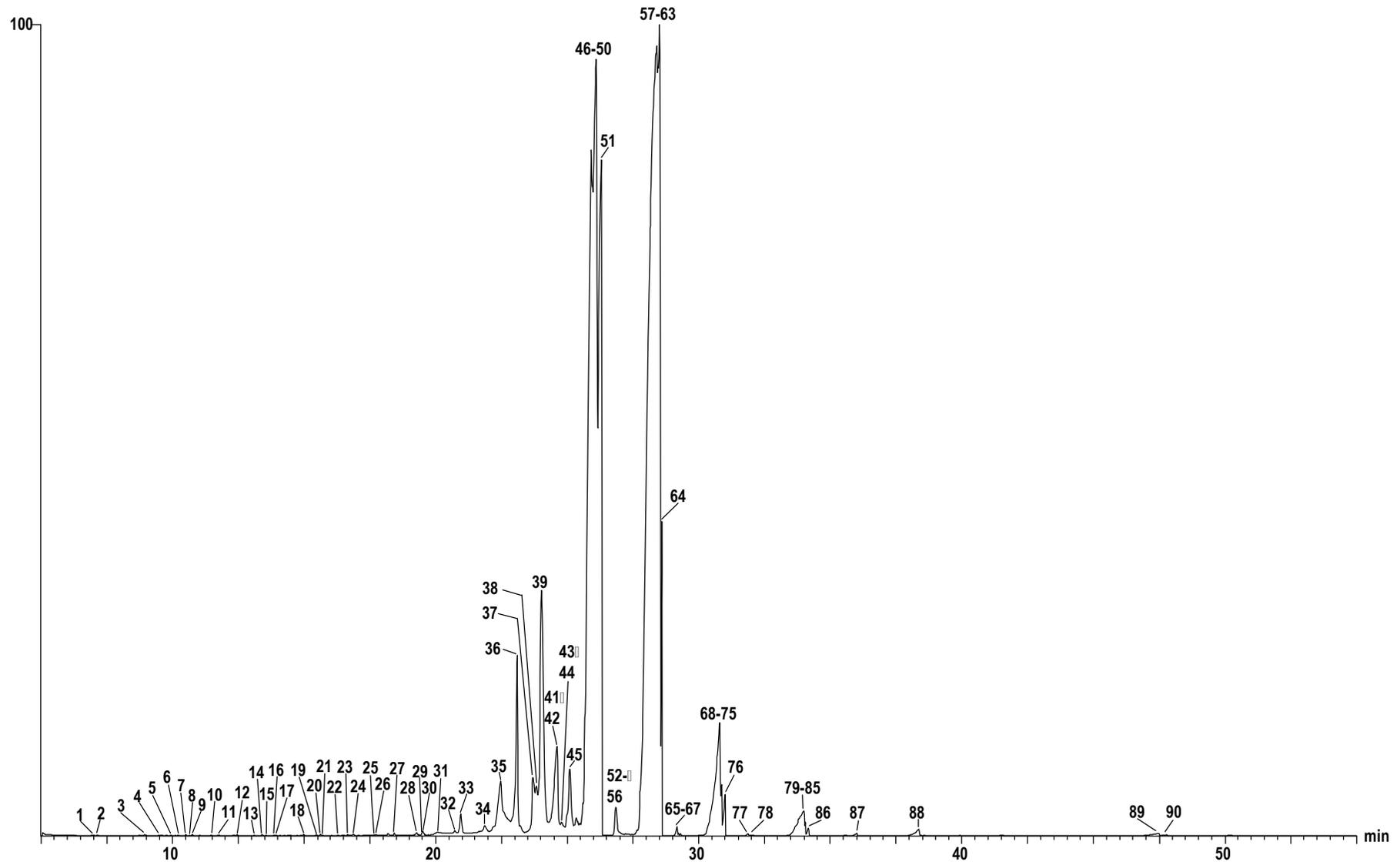
Abb. A.23: Gaschromatogramm des Labialdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



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  |    |                               |

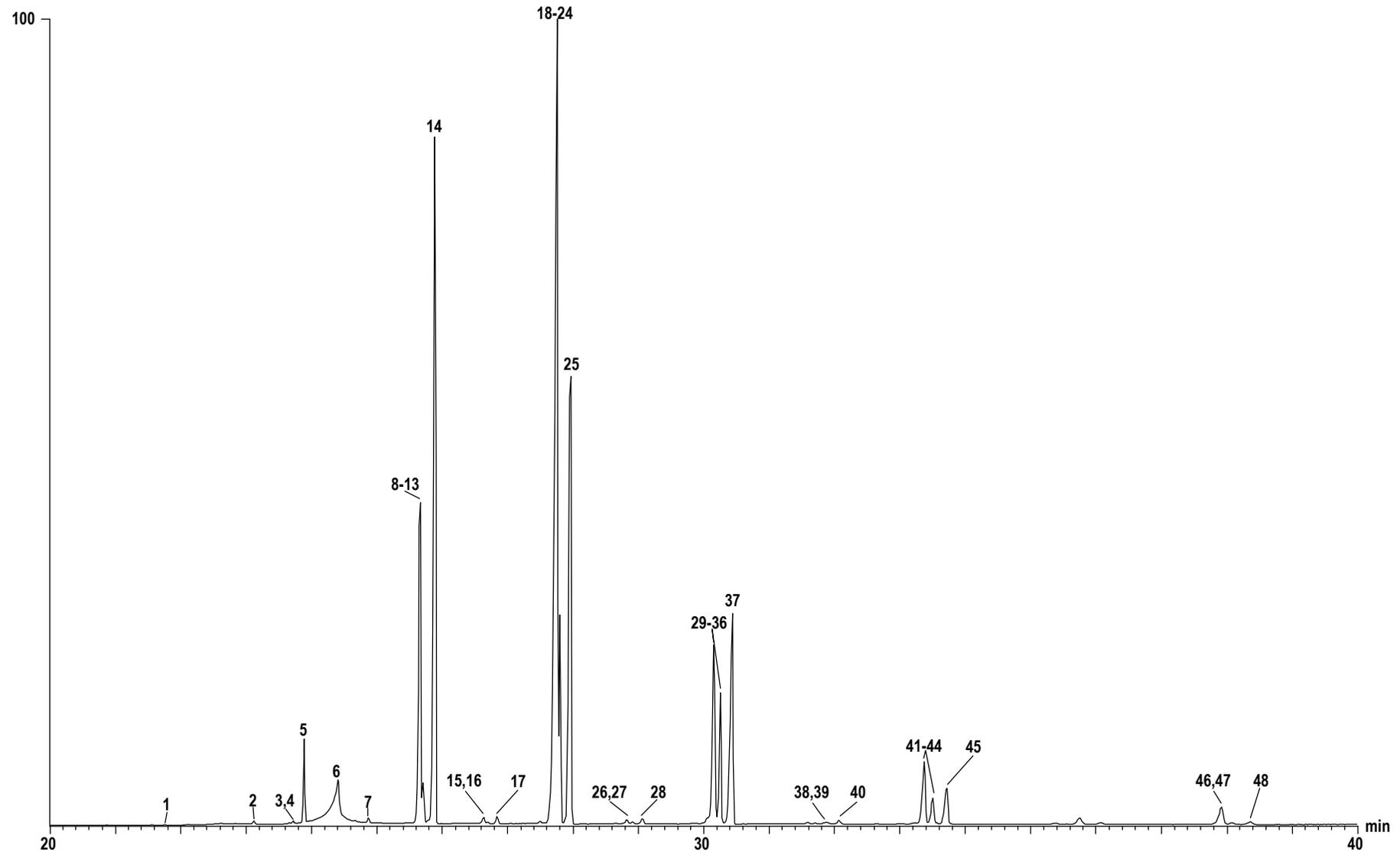
Abb. A.24: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



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 | $\alpha$ -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     |

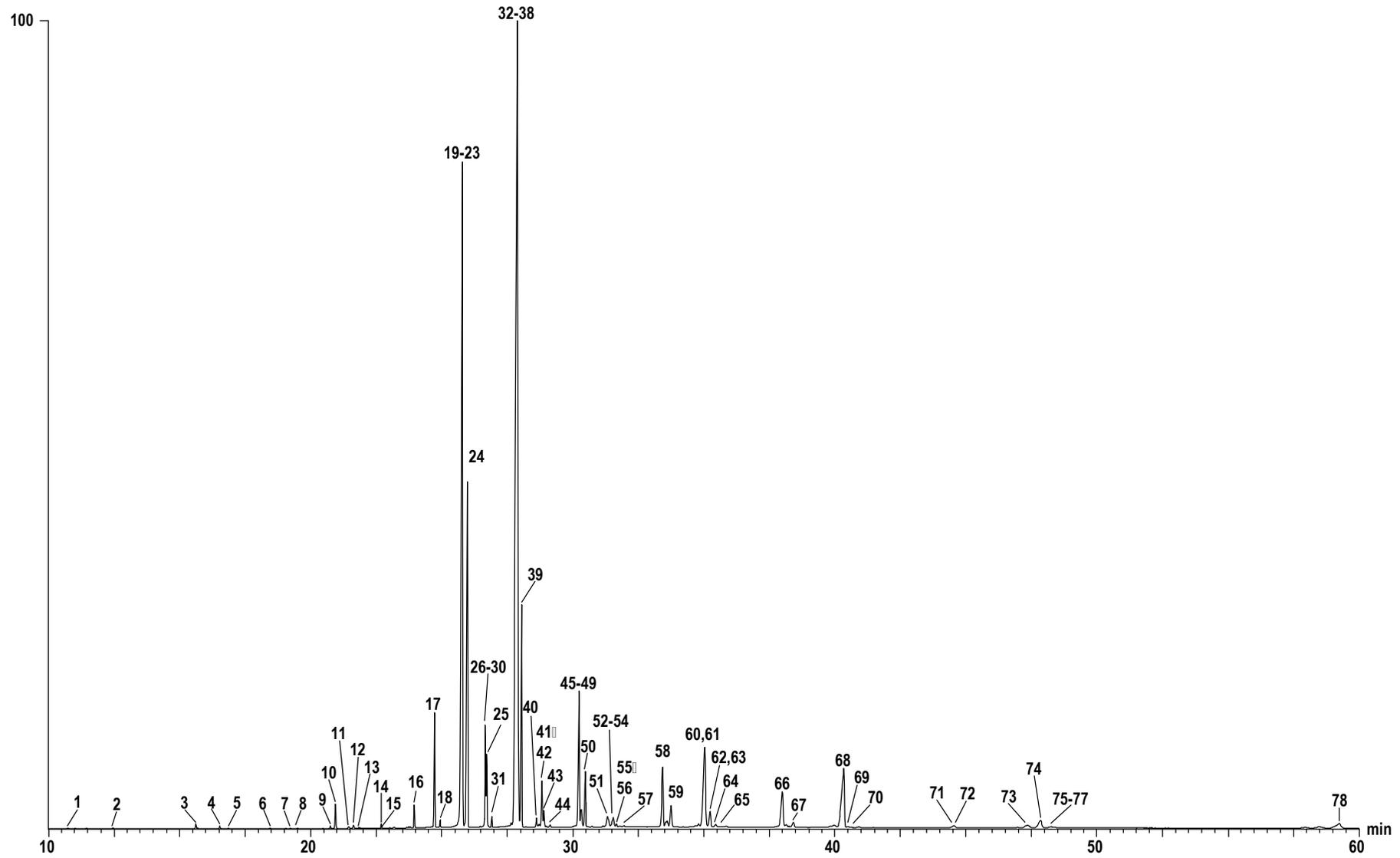
Abb. A.25: Gaschromatogramm des Tarsaldrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Königinnen



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   |

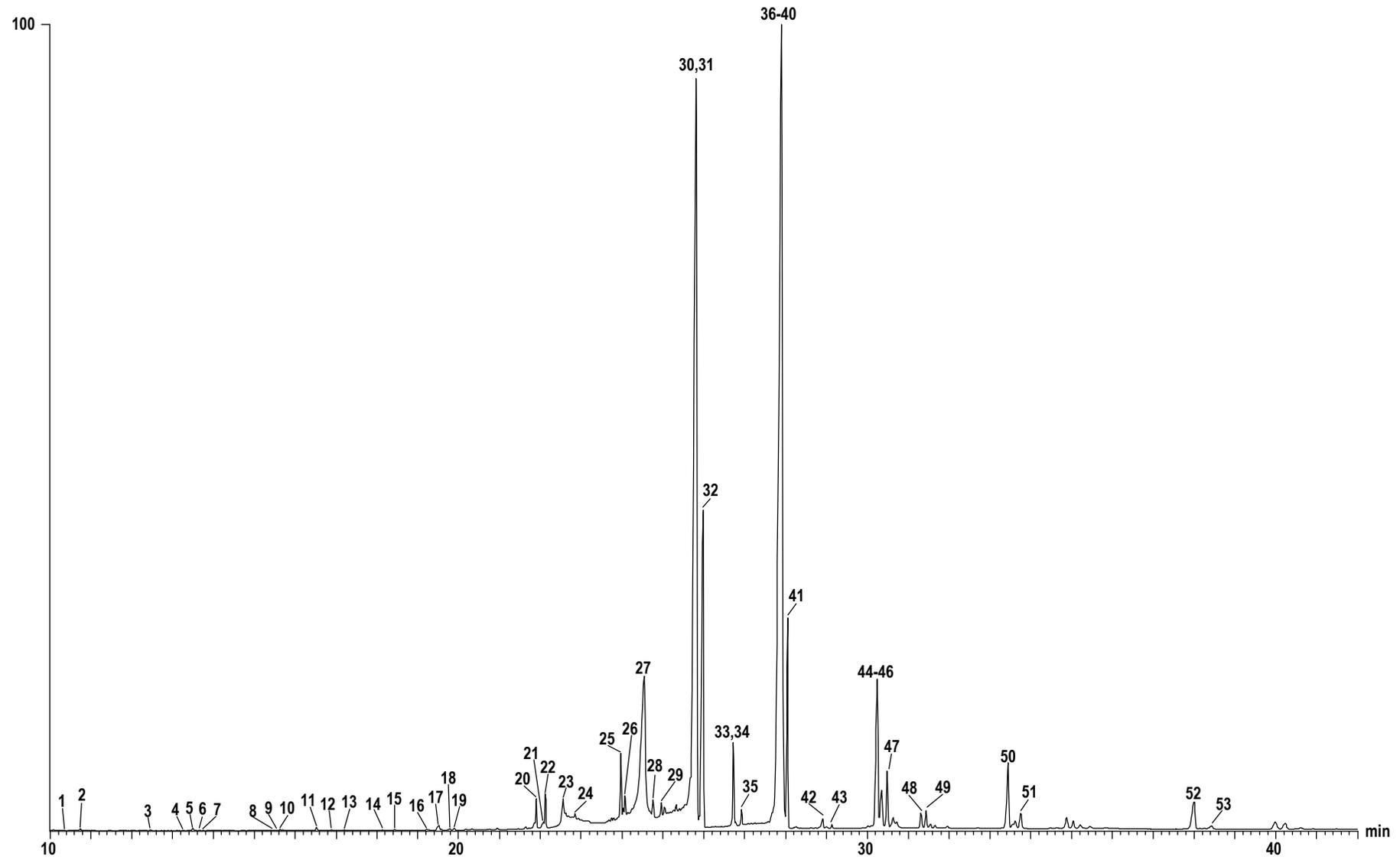
Abb. A.26: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen



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  |

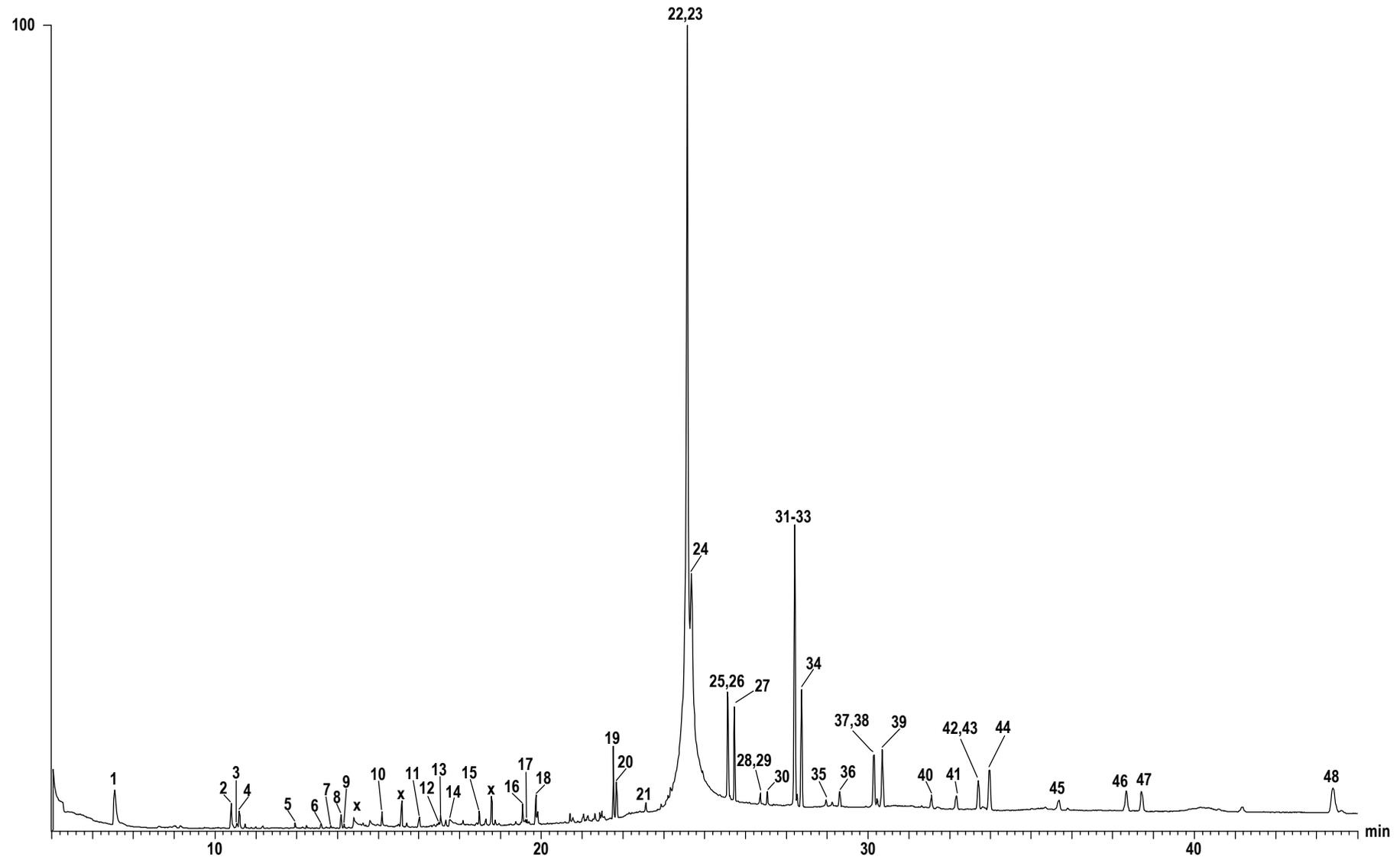
Abb. A.27: Gaschromatogramm des Labialdrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen



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-<br>methylester | 40 | 5-Pentacosen  |
| 5  | Decanol                         | 23 | Hexadecansäure                 | 41 | Pentacosan    |
| 6  | 2-Undecanon                     | 24 | Hexadecansäure-<br>ethylester  | 42 | 9-Hexacosen   |
| 7  | Tridecan                        | 25 | Heneicosan                     | 43 | Hexacosan     |
| 8  | 2-Undecenal                     | 26 | Octadecansäure-<br>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-<br>methylester    | 31 | 7-Tricosen                     | 49 | Octacosan     |
| 14 | Dodecansäure-<br>ethylester     | 32 | Tricosan                       | 50 | 7-Nonacosen   |
| 15 | Tridecanal                      | 33 | 9-Tetracosen                   | 51 | Nonacosan     |
| 16 | Heptadecen                      | 34 | 7-Tetracosen                   | 52 | Hentriconten  |
| 17 | Tetradecensäure-<br>methylester | 35 | Tetracosan                     | 53 | Hentricontan  |
| 18 | Tetradecansäure-<br>methylester | 36 | 12-Pentacosen                  |    |               |

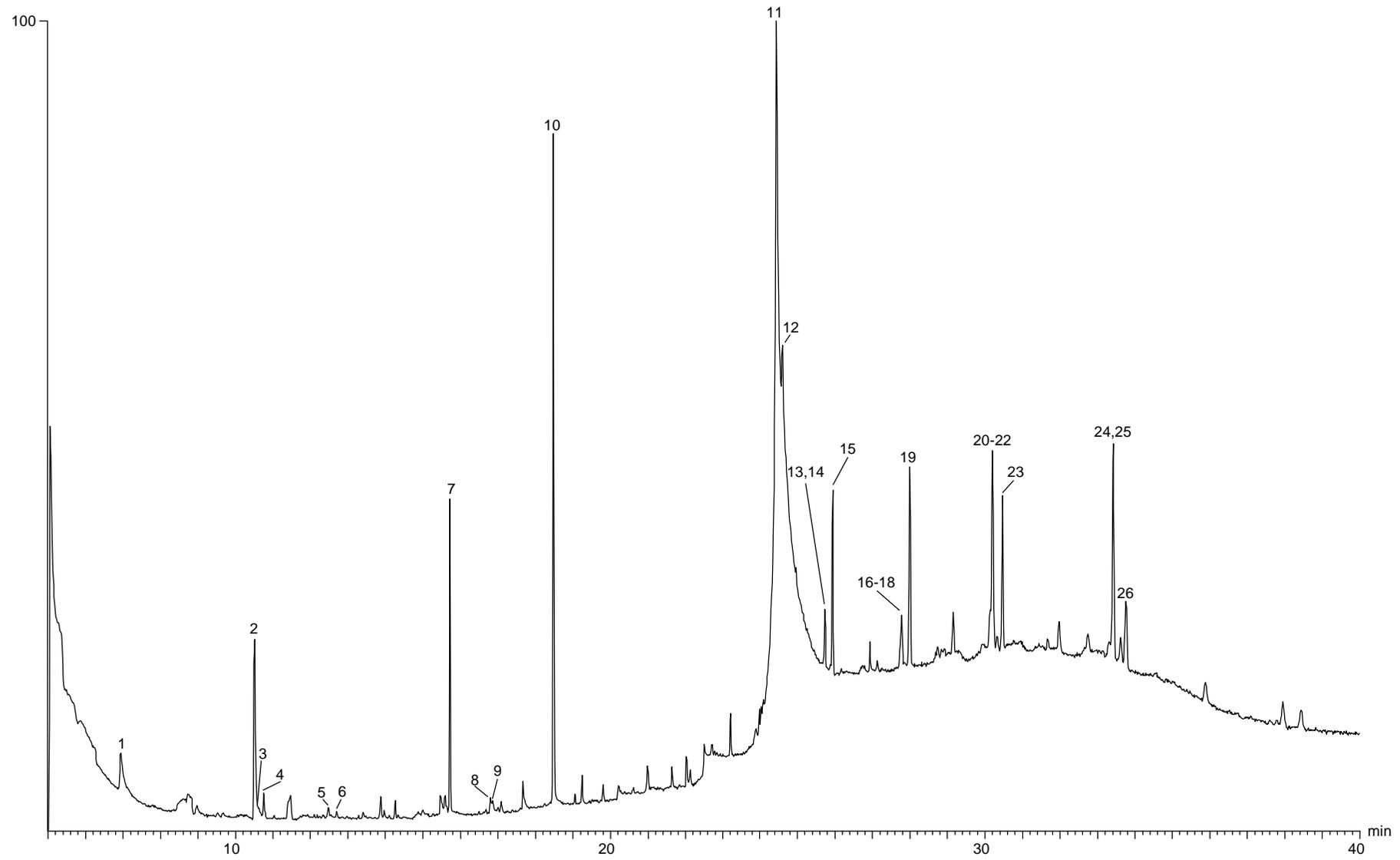
Abb. A.28: Gaschromatogramm des Mandibulardrüsen-Extraktes von *Bombus impatiens* Arbeiterinnen



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 | $\delta$ -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 | $\gamma$ -Dodecalacton | 32 | 7-Pentacosen           | 48 | Tritriconten   |

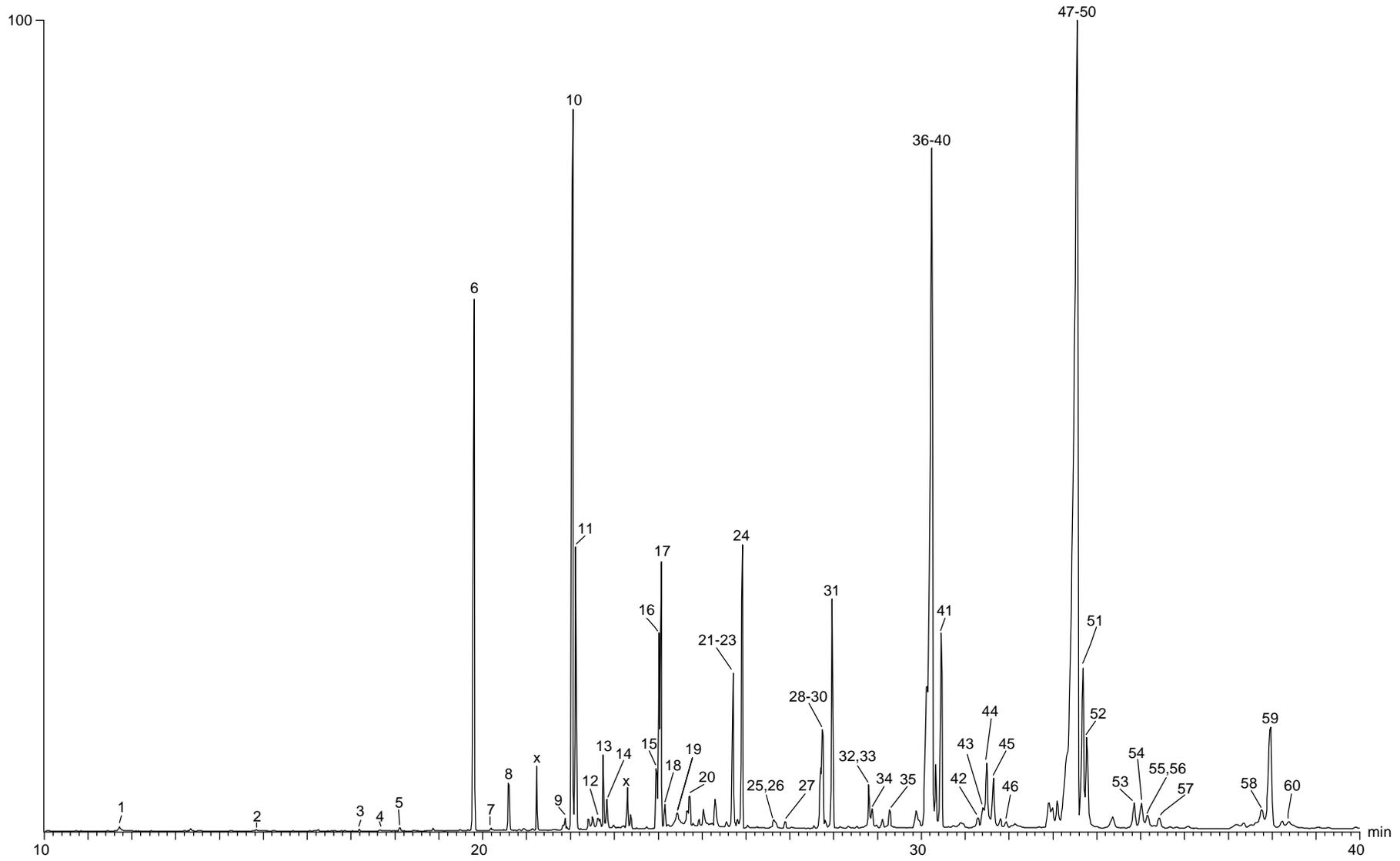
Abb. A.29: Gaschromatogramm des Mandibulardrüsenextraktes von *Bombus occidentalis* Weibchen



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  |    |               |

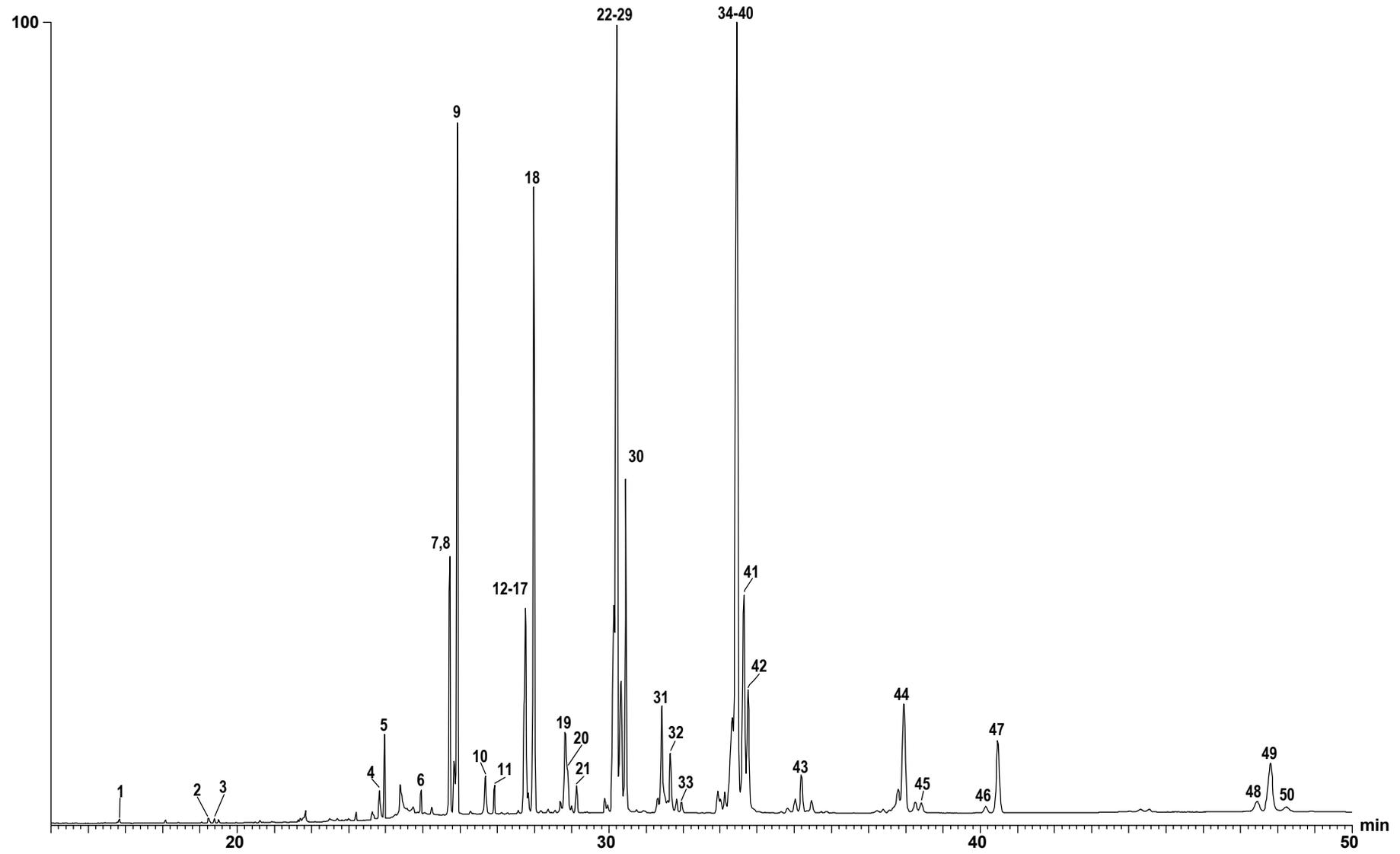
Abb. A.30: Gaschromatogramm des Labialdrüsenextraktes von *Bombus occidentalis* Weibchen



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                   |

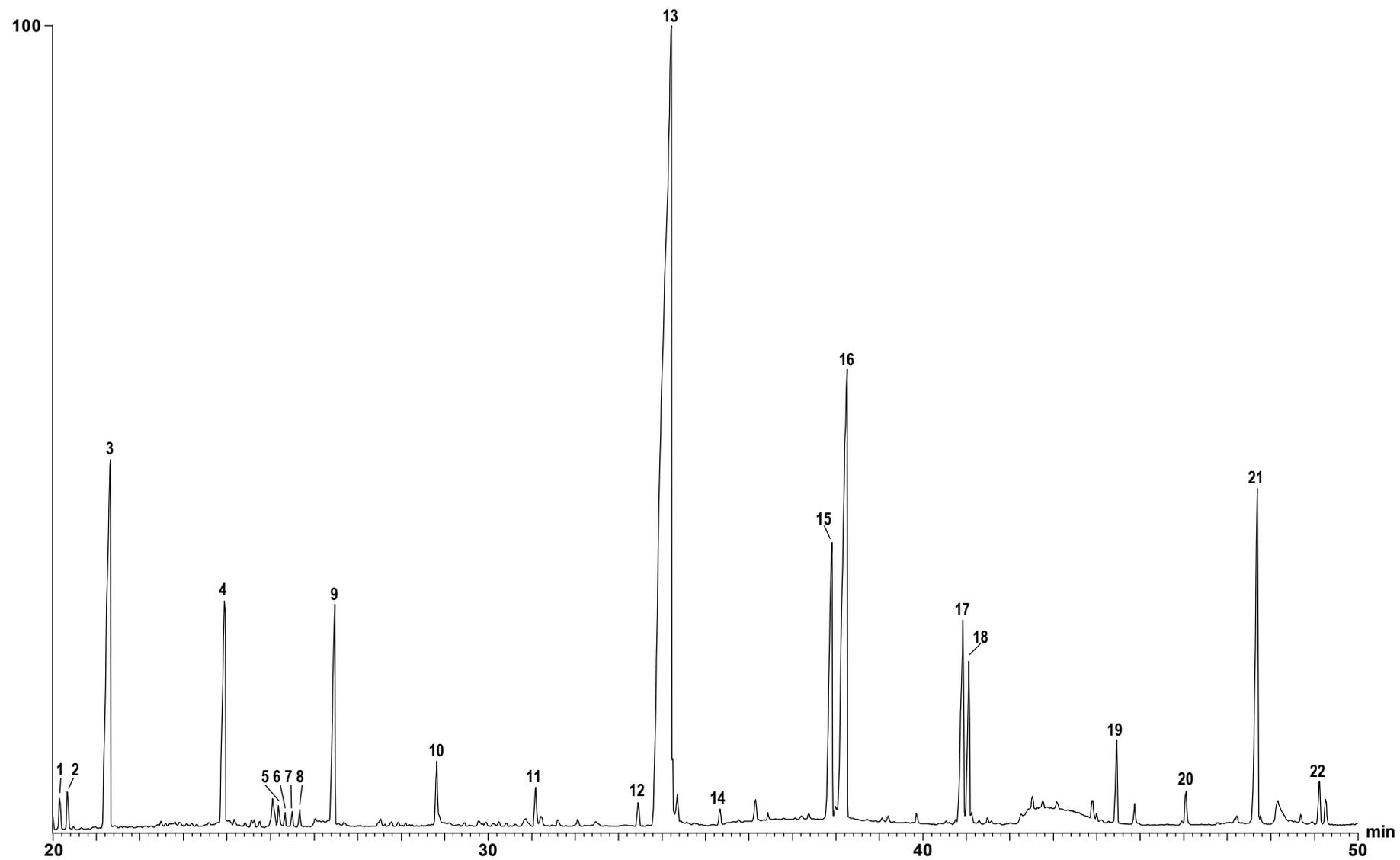
Abb. A.31: Gaschromatogramm des Dufourdrüsenextraktes von *Bombus occidentalis* Weibchen



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-<br>octylester | 36 | 9-Nonacosen                           |
| 3  | 2-Pentadecanon                 | 20 | Hexadecensäure-<br>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-<br>methylester   |
| 8  | 9-Tricosen                     | 25 | 9-Heptacosen                  | 42 | Nonacosan                             |
| 9  | Tricosan                       | 26 | 10-Heptacosen                 | 43 | Tetradecansäure-<br>tetradecylester   |
| 10 | Tetradecansäure-<br>octylester | 27 | 11-Heptacosen                 | 44 | 9-Hentriconten                        |
| 11 | Tetracosan                     | 28 | 12-Heptacosen                 | 45 | Hentricontan                          |
| 12 | 5-Pentacosen                   | 29 | 13-Heptacosen                 | 46 | Hexadecensäure-<br>tetradecylester    |
| 13 | 7-Pentacosen                   | 30 | Heptacosan                    | 47 | Hexadecansäure-<br>tetradecylester    |
| 14 | 9-Pentacosen                   | 31 | Octadecensäure-<br>octylester | 48 | Octadecadiensäure-<br>tetradecylester |
| 15 | 10-Pentacosen                  | 32 | 9-Octacosen                   | 49 | Octadecensäure-<br>tetradecylester    |
| 16 | 11-Pentacosen                  | 33 | Octacosan                     | 50 | Octadecansäure-<br>tetradecylester    |
| 17 | 12-Pentacosen                  | 34 | 7-Nonacosen                   |    |                                       |

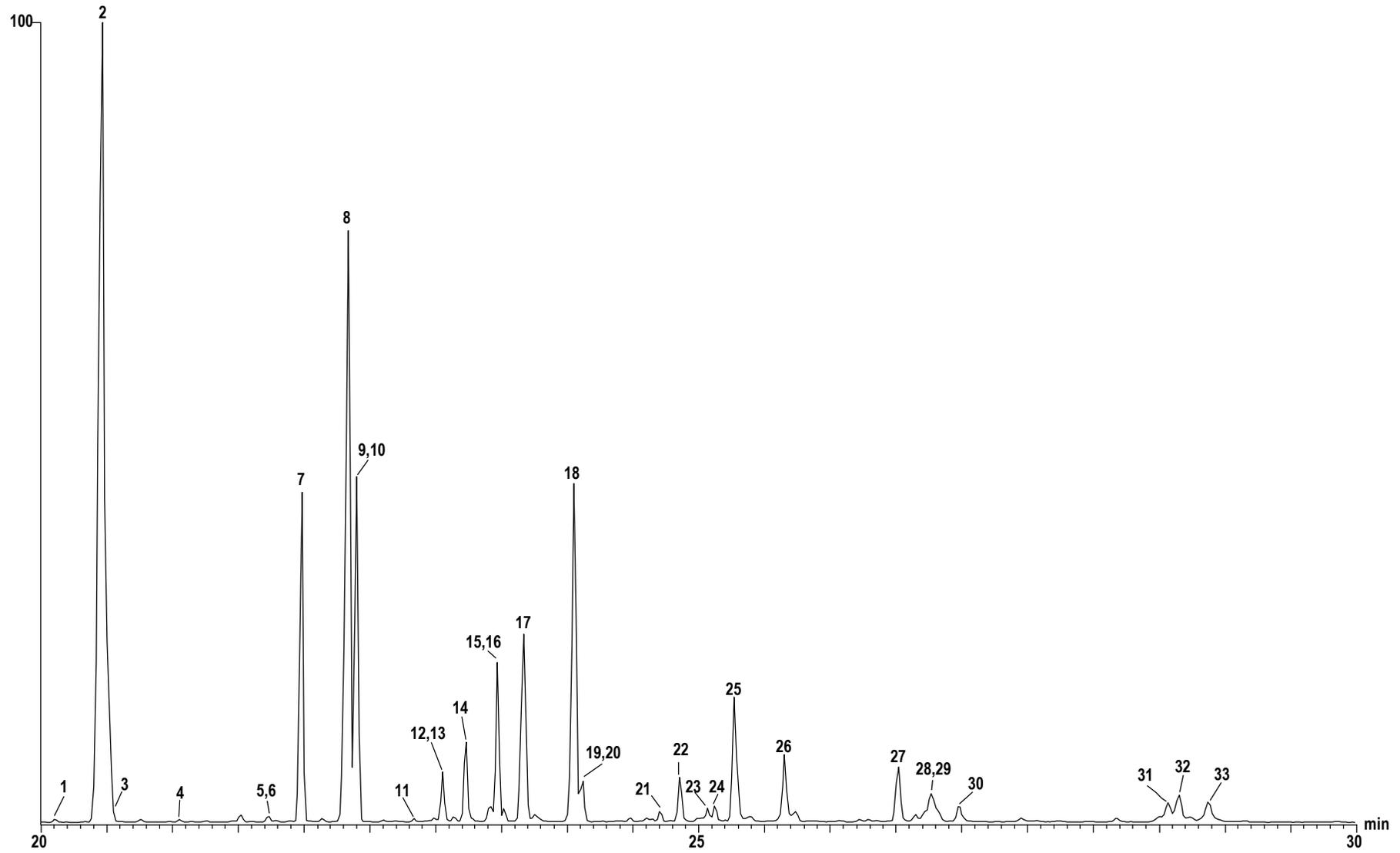
Abb. A.32: Gaschromatogramm der Inhaltsstoffe vom Dufoudrüsenextrakt eines *Evylaeus albipes*-Weibchens



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 |    |                               |

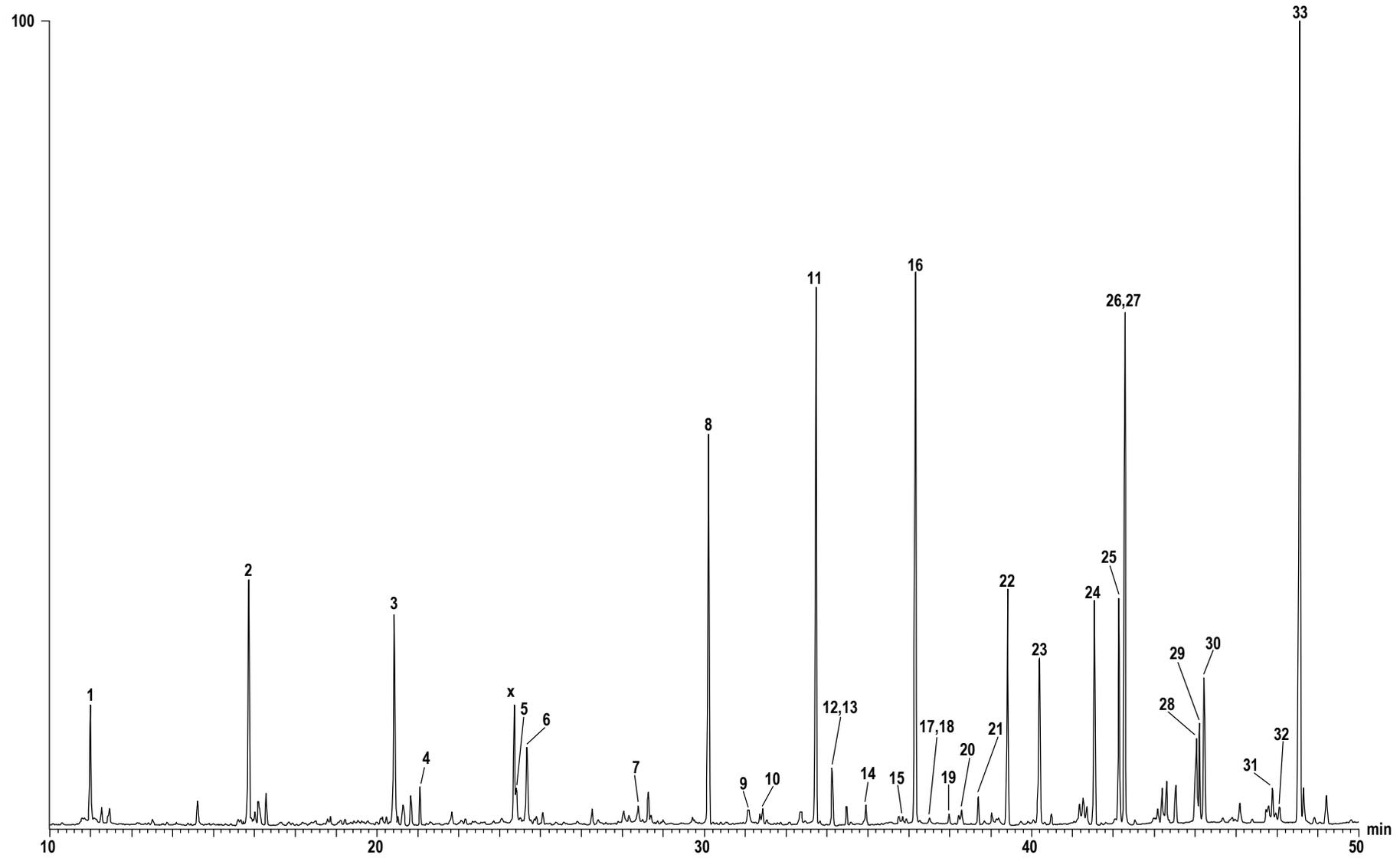
Abb. A.33: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Lasioglossum marginatum* Königinnen



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                           |

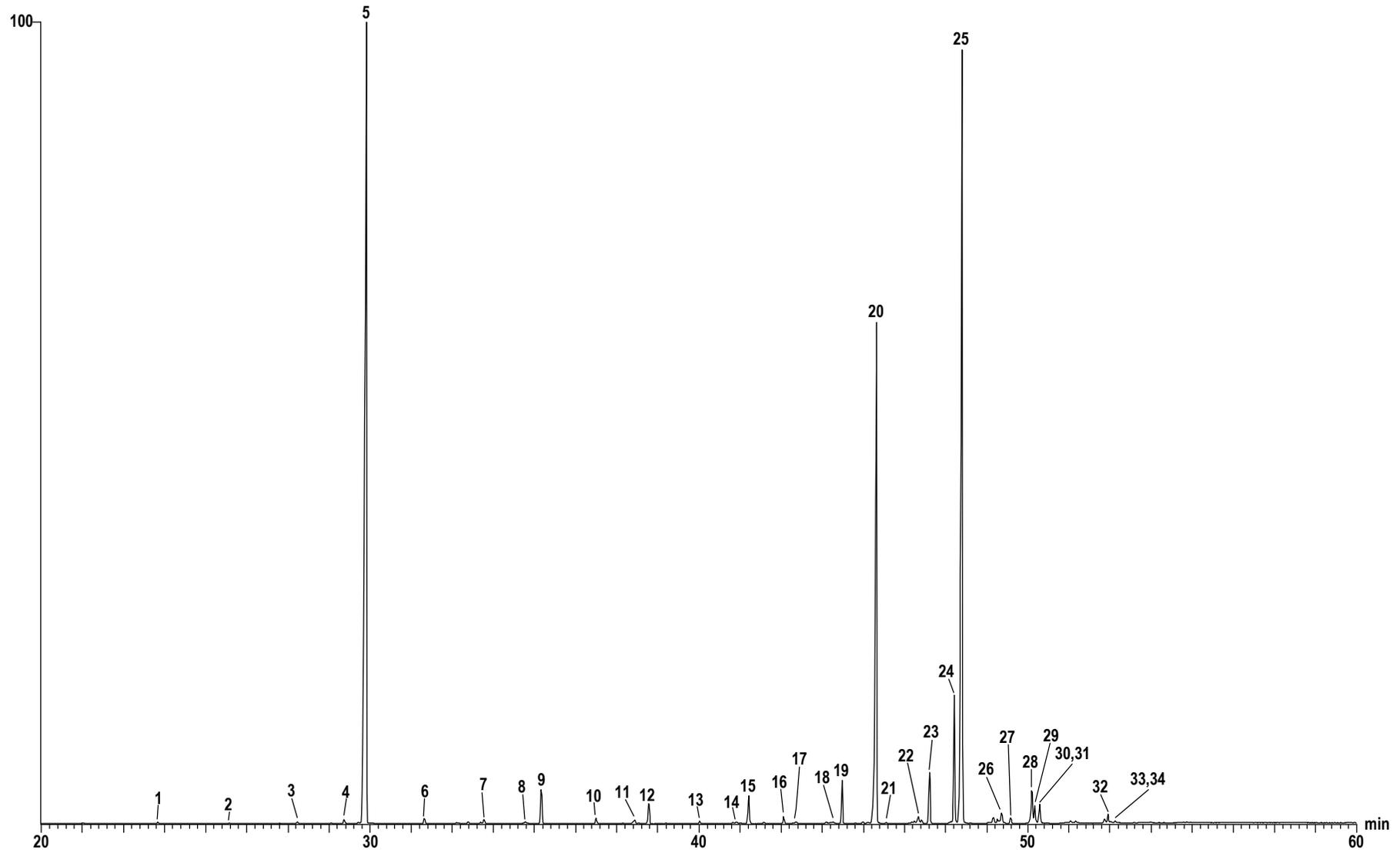
Abb. A.34: Gaschromatogramm der Inhaltsstoffe vom Abdomenextrakt einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*)



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 |   |

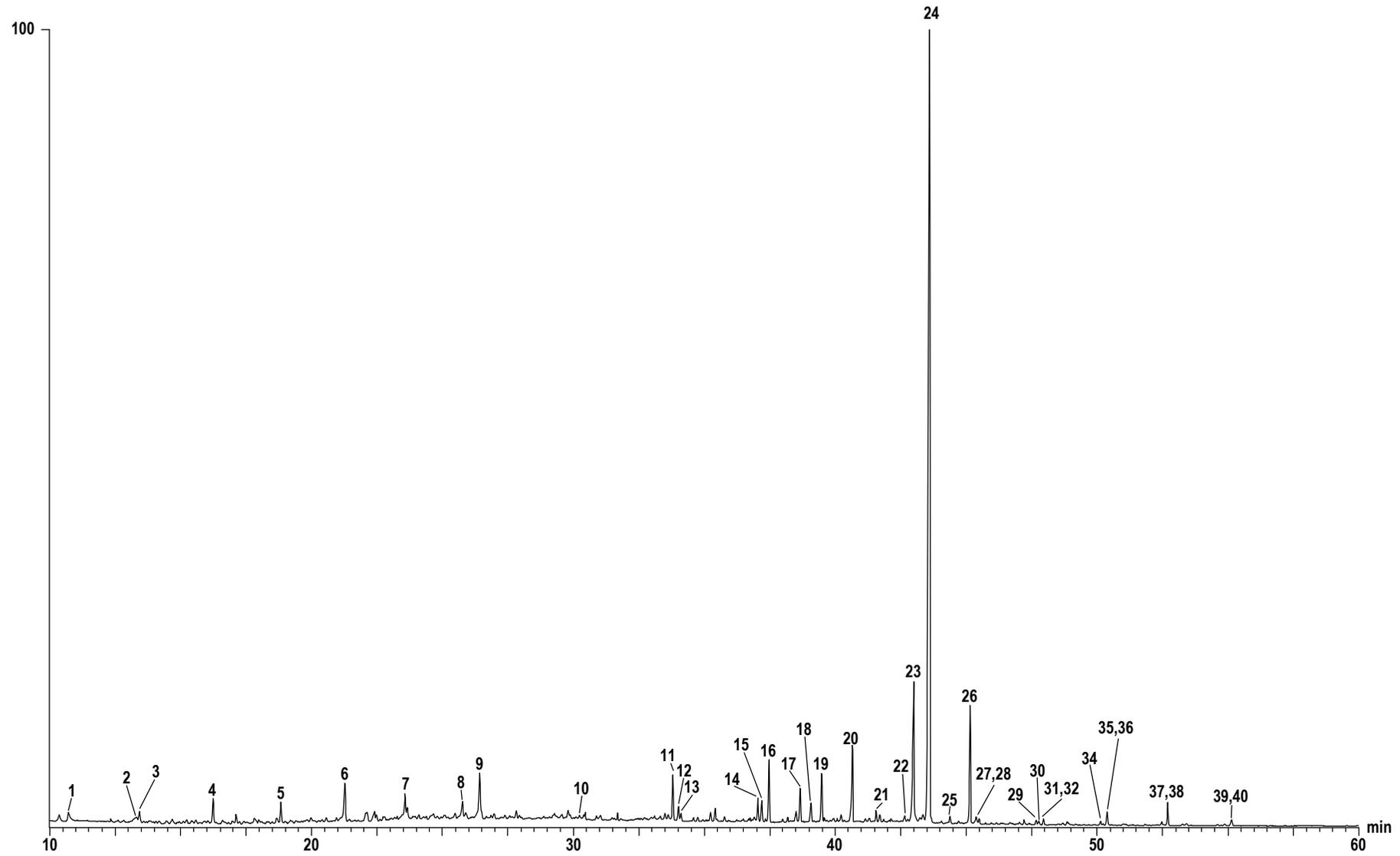
Abb. A.35: Gaschromatogramm des Dufourdrüsen-Extraktes einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*)



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 |    |                                      |

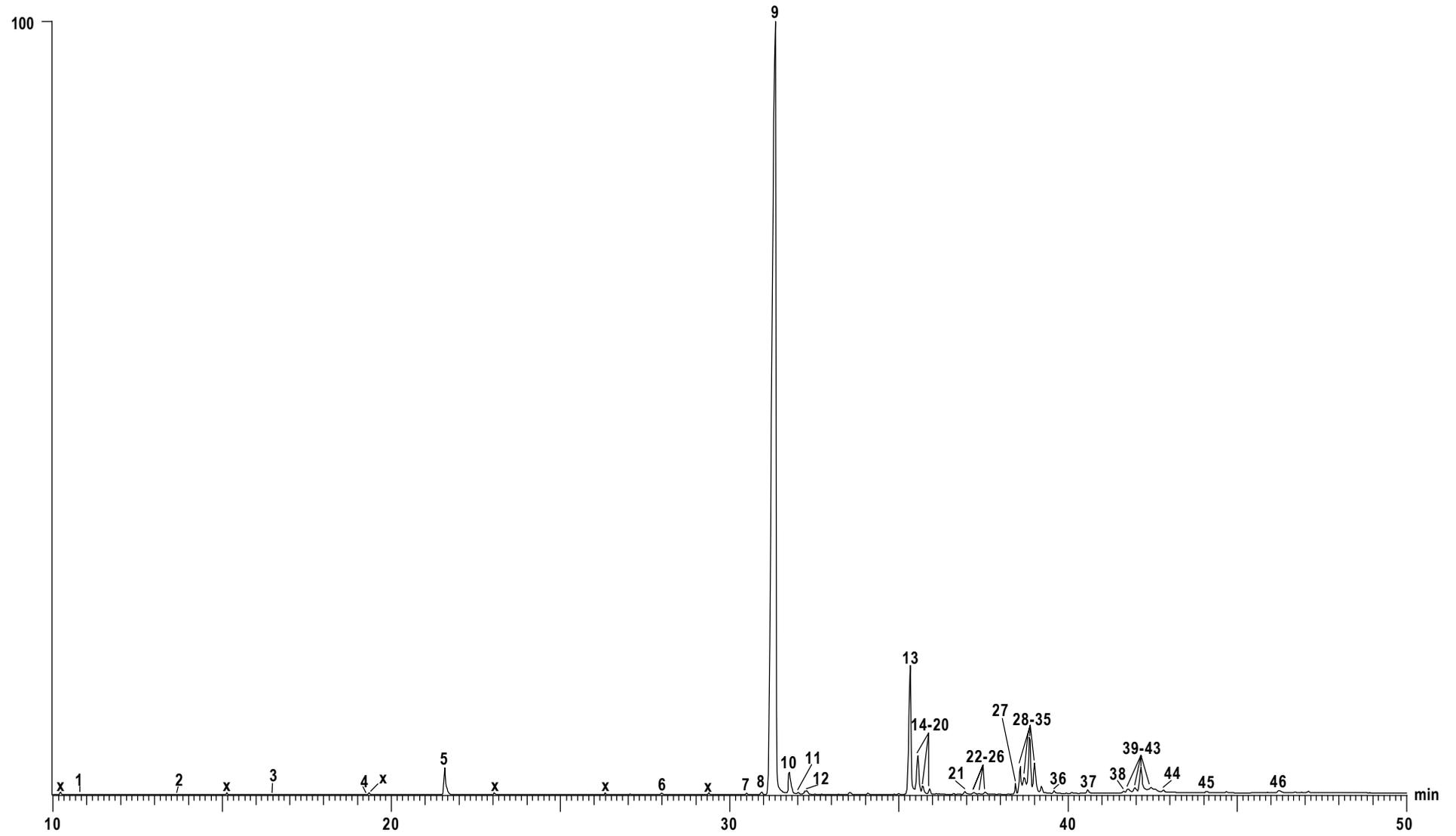
Abb. A.36: Gaschromatogramm eines Extraktes von Eiern einer Honigbienenkönigin (*Apis mellifera*)



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     |    |                                       |

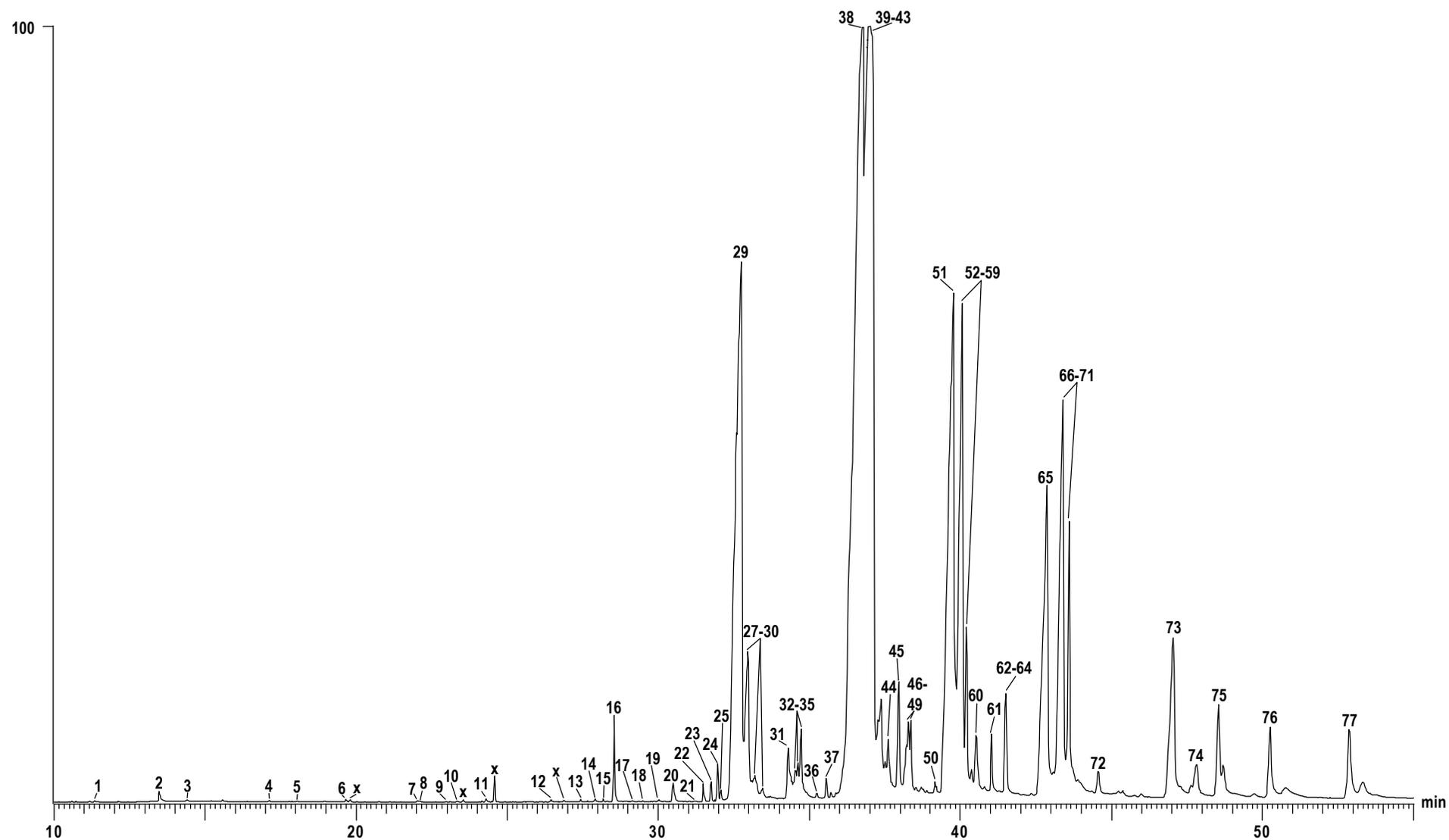
Abb. A.37: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes der Sternaldrüsen von *Osmia rufa* Männchen



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  |    |                |

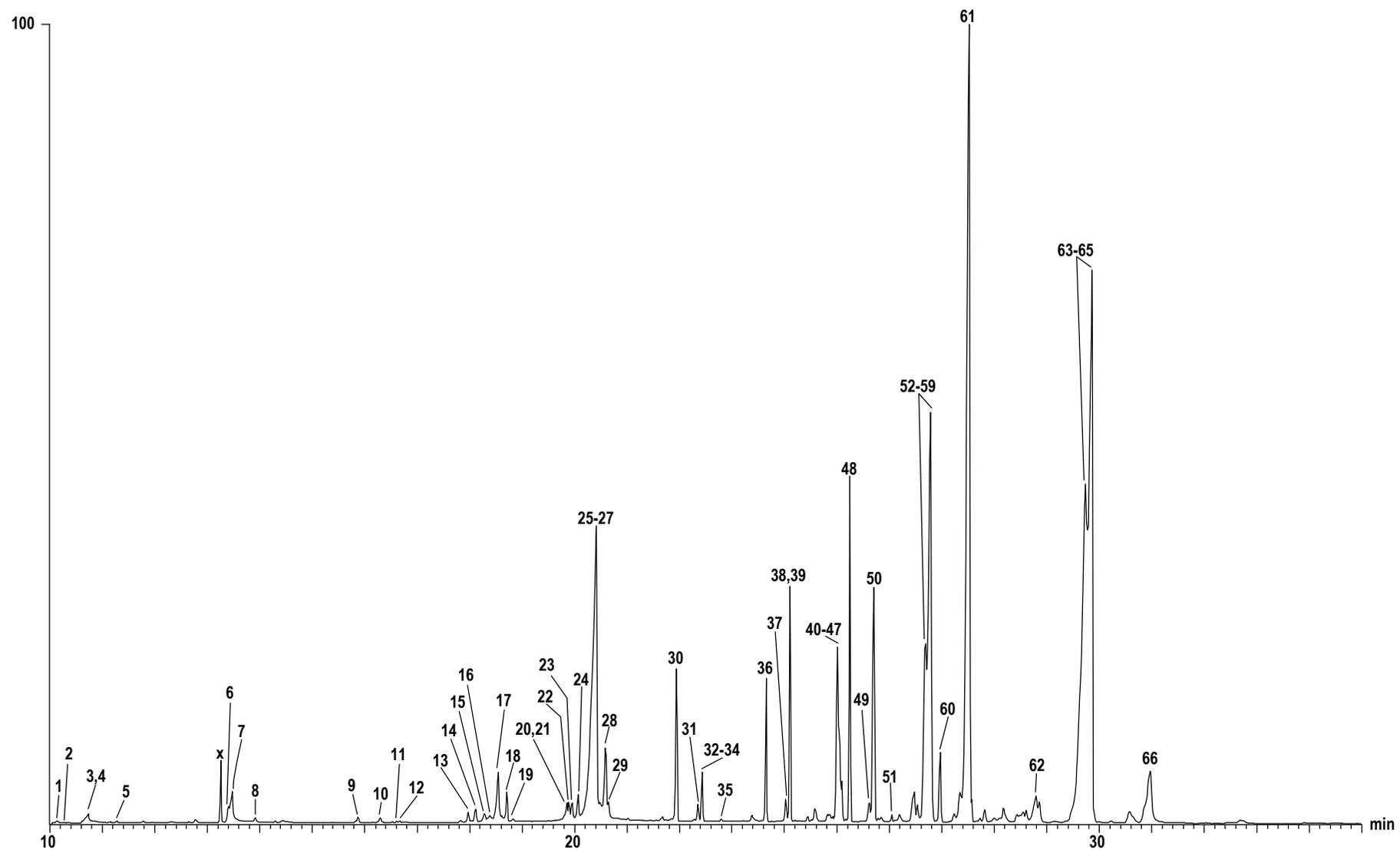
Abb. A.38: Gaschromatogramm des Pentan-Extraktes von *Osmia cornuta*



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  |

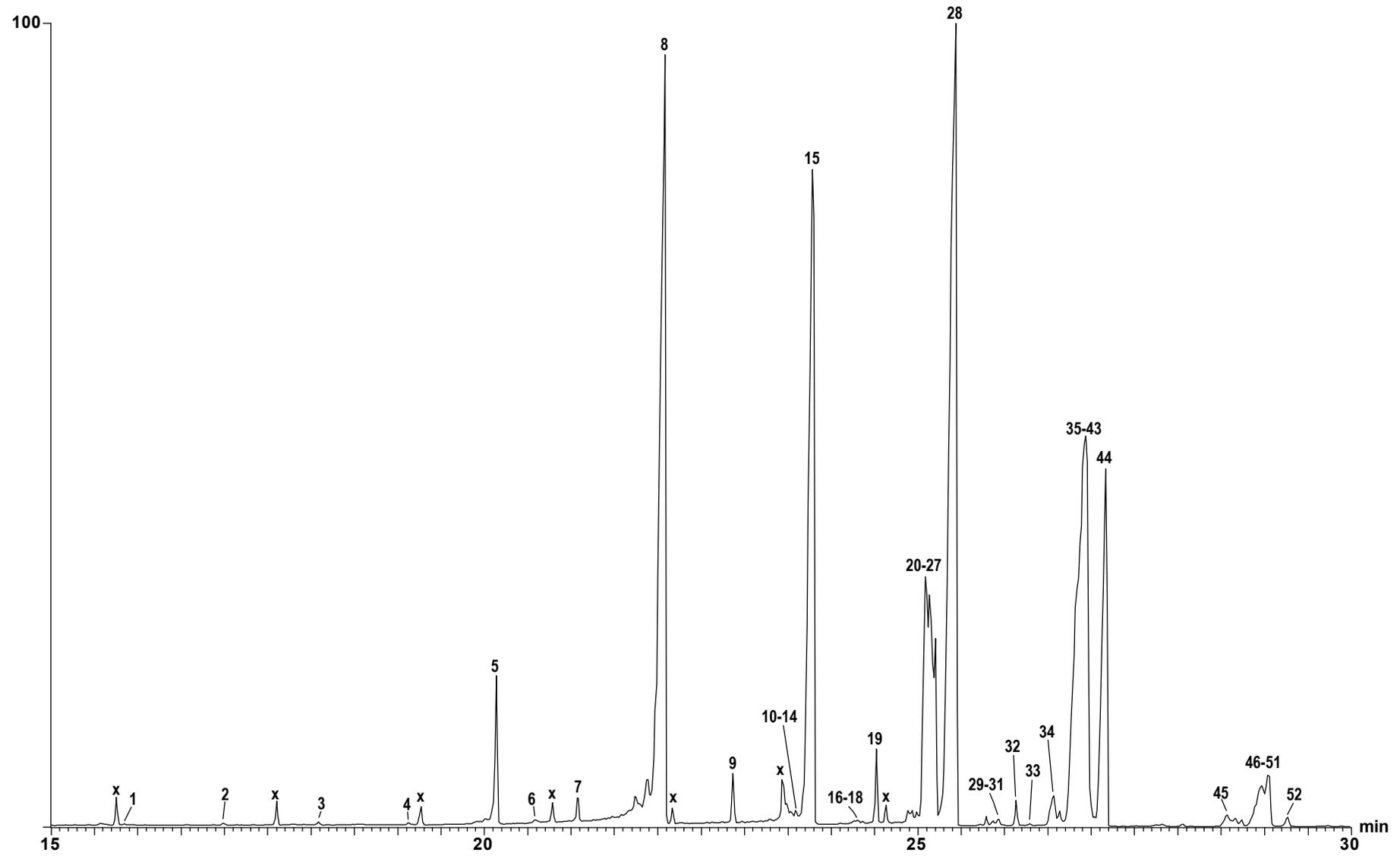
Abb. A.39: Gaschromatogramm eines Kopfextraktes von *Bombus terrestris* Königinnen.



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 | Hexadecensäure                   | 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<br>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-<br>Juni 1991 | Grundwehrdienst |
|-------------------------|-----------------|

### Universitätsausbildung

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

### Berufliche Tätigkeiten

|                          |  |
|--------------------------|--|
| April 1995-<br>Juni 1995 | Studentische Hilfskraft im Institut für Organische Chemie<br>der Universität Hamburg |
|--------------------------|--|

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