

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Strukturaufklärung und Synthese von Signalstoffen, die Wirbeltiere zur intra- und interspezifischen Kommunikation nutzen. Die Arbeit ist in vier Kapitel unterteilt, die jeweils mögliche Signalsubstanzen einer anderen Wirbeltierart behandeln. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung flüchtiger Substanzen im Urin weiblicher Asiatischer Elefanten (*Elephas maximus*), die als östrusanzeigende Indikatoren eine Rolle bei der Partnerfindung spielen könnten. Es wurde eine Methode zur Anreicherung und Isolierung eines bis dahin unbekannten Substanzclusters im Urin der Elefanten entwickelt, der in Korrelation zum Östruszyklus auftritt. Kenntnis der chemischen Struktur dieser Substanzen könnte für das Verständnis des Paarungsverhaltens hilfreich sein und die Bestimmung des Zeitpunktes der Ovulation ermöglichen, wodurch Nachzuchten in Gefangenschaft erleichtert würden. Die Untersuchungen wurden mit HS-SPME und mit gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) durchgeführt. Insgesamt wurden in der komplexen Mischung über 180 Verbindungen, zumeist Terpene und Terpenoide, identifiziert. Die unbekannten Substanzen eluierten zwischen den Steroiden 5 α -Androst-2-en-17-on (**38**), 5 α -Androst-3-en-17-on (**E159**), 5 α -Androst-2-en-17 β -ol (**39**), 5 α -Androst-3-en-17 β -ol (**E161**), 5 α -Pregn-2-en-20-on (**E173**) und 5 α -Pregn-3-en-20-on (**E174**). Zunächst wurden daher Steroidstrukturen für die unbekannten Substanzen angenommen. Mittels präparativer Gaschromatographie und HPLC konnten die unbekannten Hauptbestandteile in Mengen von weniger als 1 mg isoliert werden. Die Strukturen erwiesen sich als oxygenierten Diterpene. Die Strukturen von 2-Hydroxyisopimarsäurelacton (**E176**), 2-Hydroxy-7,8-dihydro-abietinsäurelacton (**E177**), 2-Hydroxydehydroabietinsäurelacton (**E181**) und 2-Hydroxy-abietinsäurelacton (**E182**) konnten mittels NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Zusätzlich wurde der Verbindung **E175** die Struktur von 2-Hydroxypimarsäurelacton anhand der partiellen NMR Daten und Interpretation des Massenspektrums zugewiesen. Die Strukturen von 2-Hydroxyneoabietinsäurelacton (**E184**), 2-Hydroxypalustrinsäurelacton (**E178**) und 2-Hydroxylevopimarsäurelacton (**E179**) wurden anhand Interpretation ihrer Massenspektren postuliert. Diese Substanzen werden das erste Mal im Urin des Asiatischen Elefanten beschrieben und stellen neue bislang unbekannte Naturstoffe dar. Nur **E177** und **E181** wurden als Produkte einer Synthese bereits in der Literatur beschrieben.

Der zweite Teil behandelt die Analyse des Interdigitaldrüsensekrets des Buntbocks (*Damaliscus pygargus pygargus*) und die stereoselektive Synthese von (6Z)-Dodec-6-en-4-olid (**18**), dem Hauptbestandteil von ungefähr 100 in dieser Arbeit identifizierten flüchtigen Verbindungen im Interdigitaldrüsensekret des Buntbocks. Die stereoselektive Synthese der Verbindung wurde dahingehend optimiert, dass nicht nur genügend Referenzmaterial zur Bestimmung der absoluten Konfiguration erhalten wurde, sondern auch um ausreichend Material für biologische Feldtests in den Halbwüsten Südafrikas zu gewinnen. Die absolute Konfiguration wurde mit Hilfe enantioselektiver Gaschromatographie bestimmt. Das natürliche Sekret enthält einzig das (S)-Enantiomer von **18**. Das dritte Kapitel beschreibt die Identifizierung flüchtiger Verbindungen, die von planktonfressenden Fischen abgegeben werden. Ein unbekanntes Kairomon, Fischfaktor genannt, induziert bei Populationen von *Daphnia* im Süßwasser eine tagesperiodische Vertikalwanderung. Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe von GC/MS nach Anreicherung der organischen Verbindungen des Hälterungswassers von Barschen mittels Festphasenextraktion. Der Extrakt enthält als Hauptkomponenten Diketopiperazine und die strukturverwandten α -Hydroxyalkyllactone 5-Hydroxy-4-decanolid (**B88**), 6-Hydroxy-tetradecan-5-olid (**F59**) und 6-Hydroxy-tetradec-2-en-5-olid (**F56**). **F56** wurde enantioselektiv durch asymmetrische Dihydroxylierung (AD) nach Sharpless dargestellt. **B88** und **F59** wurden bereits in einer früheren Arbeit stereoselektiv synthetisiert. Die absolute Konfiguration der Naturstoffe **F56**, **B88** und **F59** wurde durch enantioselektive Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie unter Verwendung der synthetisierten Referenzverbindungen aufgeklärt. Die Naturprobe enthielt folgende Enantiomerenzusammensetzung: 68 % (S,S) / 32 % (R,R)- **B88**, 88 % (S,S) / 12 % (R,R)- **F59** und 90 % (S,S) / 10 % (R,R)- **F56**. Das Lacton **F56** ist ein neuer Naturstoff. Der vierte Teil beschreibt die Untersuchung der flüchtigen Verbindungen im menschlichen Kolostrum und im Drüsensekret der *Areola*, welche möglicherweise eine Rolle bei der Mutter-Kind-Beziehung spielen. Mit Hilfe von GC/MS und unterschiedlichen stationären Phasen wurden diese Extrakte untersucht und miteinander verglichen. Beide Sekrete enthielten eine komplexe Mischung von über 100 Verbindungen ohne erkennbare qualitative Unterschiede. Resultate früherer Untersuchungen menschlichen Kolostrums wurden bestätigt und mehr als 70 zusätzliche Verbindungen durch Vergleich ihrer Massenspektren, Retentionsindices und Absicherung des Molekulargewichts durch chemische Ionisierung identifiziert. Dieser Datensatz soll als Grundlage für weitere Untersuchungen zur biologischen Aktivität einzelner Verbindungen in der Beziehung von Neugeborenen zu ihren Müttern dienen.