

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit biologisch orientierten Kooperationspartnern Sexuallockstoffe mehrerer Lepidopteren sowie einer Gallmücke (Diptera) isoliert, identifiziert und synthetisiert.

Die Isolierung erfolgte durch gaschromatographische Trennung von flüchtigen Inhaltsstoffen aus Extrakten, die in dem physiologischen Zustand maximaler Pheromonproduktion der jeweiligen Insektenweibchen gewonnen wurden.

Die Identifizierung der verhaltensmodifizierenden Wirkstoffe aus den Extrakten gelang durch Gaschromatographie mit elektroantennographischer Detektion (EAD). Die Strukturaufklärung erfolgte durch gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).

Die identifizierten, weiblichen Signalsubstanzen wurden synthetisch dargestellt und auf ihre verhaltensmodifizierende Wirksamkeit getestet. Dabei konnten mit den synthetischen Verbindungen in allen Fällen sehr gute Fangergebnisse in Freiland-Tests erzielt werden. Zwar kann die Anwesenheit weiterer, schwach synergistisch wirkender Inhaltsstoffe in keinem Fall ganz ausgeschlossen werden, aber die Effizienz der synthetischen Verbindungen hinsichtlich ihrer Pheromonwirkung ist derart groß, daß bei keinem der untersuchten Insekten ein konkreter Verdacht auf die Existenz zusätzlicher Sexualpheromonkomponenten bestehen bleibt.

Mit Ausnahme des Pheromons der Weinknospen-Motte *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae), das als (1'R)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 A**) identifiziert werden konnte, und des Pheromons der Zimtleule *Scoliopteryx libatrix* (Lepidoptera: Noctuidae), das mit (13S)-Methyl-(6Z)-heneicosen (**190 A**) eine neuartige Pheromonstruktur repräsentiert, bestanden alle weiteren identifizierten Sexuallockstoffe aus Mehrkomponentensystemen.

Als Pheromonbouquets von *Erannis (Agriopis) bajaria*, *Theria rupicapraria* und *Alsophila aescularia* und *Operophtera fagata* (Lepidoptera: Geometridae) konnten Gemische mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe identifiziert werden:

Erannis bajaria Weibchen produzieren ein 1:1-Gemisch aus (3Z,6Z,9Z)-Octadecatrien (**25**) und (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**) als Sexualpheromon. Während beide Triene jeweils in Bouquets mit weiteren Substanzen als Geometriden-Pheromonkomponenten bekannt sind, bildet hier erstmals eine Kombination *beider* Kohlenwasserstoffe das Sexuallockstoffgemisch.

Ein Gemisch dreier homologer Alkadiene und Alkatriene konnten aus Ovipositor-Extrakten von *Theria rupicapraria* Weibchen identifiziert werden: Bei den beiden Hauptkomponenten handelte es sich um (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**) und (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**), als Nebenkomponten traten (6Z,9Z)-Docosadien (**31**), (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**), (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrien (**32**) und (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) auf. Bereits ein binäres Gemisch der beiden Hauptkomponenten (**29**) und (**30**) übte eine sehr starke verhaltensmodifizierende Wirkung aus. Eine Kombination dieser zwei Diene als Pheromonhauptkomponenten ist bisher ebenfalls noch nicht bekannt.

Das Pheromonbouquet des Roßkastanien-Frostspanners *Alsophila aescularia* besteht aus einem 1:1-Gemisch von (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (**68**) und (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (**69**). Damit wird die biologisch enge Verwandt-

schaft mit der Motte *Alsophila pometaria*, die die homologen 3,6,9,11-Nonadecatetraene **(66)** und **(67)** produziert ^[58, 59], chemisch bestätigt. Während jedoch bei *Alsophila pometaria* das (3Z,6Z,9Z,11E)-Nonadecatetraen **(66)** das eigentliche Pheromon zu sein scheint, ist bei *Alsophila aescularia* das all-(Z)-Tetraen **(69)** deutlich aktiver; eine noch größere Attraktivität besitzt allerdings das Gemisch beider Tetraene **(68)** und **(69)**. Die ebenfalls aus *Alsophila aescularia* identifizierten Triene (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien **(33)** und (3Z,6Z,9Z)-Tricosatrien **(65)** unterstützen die verhaltensmodifizierende Wirkung der beiden Tetraene nicht. Bei dem in Spuren auftretenden (3Z,6Z,9E,11E)-Heneicosatetraen **(70)** handelt es sich möglicherweise um ein Artefakt, das im Verlauf der gaschromatographischen Analysen entsteht.

Aus Extrakten der Ovipositoren von *Operophtera fagata* (Buchenfrostspanner-) Weibchen konnte ein Gemisch aus (9Z)-Nonadecen **(55)** und (6Z,9Z)-Nonadecadien **(52)** identifiziert werden. Die Doppelbindungsposition der Hauptkomponente **(55)** konnte über dessen DMDS-Derivat identifiziert werden. Binäre Gemische aus dem Alken **(55)** und dem Alkadien **(52)** üben keine Attraktivität auf *Operophtera fagata* Männchen aus. Diese wird allerdings schlagartig hergestellt, wenn man Spuren (0.2%) des *Operophtera brumata*- (Frostspanner-) Pheromons (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen **(51)** ^[54, 55] zufügt. Da sich die eng verwandten Spanner *Operophtera fagata* und *Operophtera brumata* in ihren Habitaten und teilweise in ihren Flugzeiten überschneiden, bildet die Anwesenheit von (9Z)-Nonadecen **(55)** und (6Z,9Z)-Nonadecadien **(52)** im Pheromonbouquet von *Operophtera fagata* ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal für die Männchen beider Arten.

Der Kiefernspanner *Bupalus piniarius* gehört ebenfalls zu den *Geometridae*, fliegt aber im Unterschied zu den anderen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Spannern nicht während der Winterzeit. Seine Raupen können in bestimmten Jahren regional größere Fraßschäden an Kiefernwäldern verursachen. Neben den bereits bekannten, aber allein wirkungslosen Inhaltsstoffen (6Z,9Z)-Nonadecadien **(52)** ^[64] und (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en **(98)** ^[65] konnten (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien **(121)** und (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien **(106 A)** als weitere verhaltensmodifizierende Inhaltsstoffe isoliert und identifiziert werden. Bei dem Epoxid **(106 A)**, einem Vinyloxiran, handelt es sich um eine neue Pheromonstruktur. Diese Substanz ist als einzige der oben beschriebenen vier Inhaltsstoffe in der Lage, *allein* eine größere Anzahl an Männchen in Pheromonfallen im Freiland zu fangen. Dennoch kann sein attraktives Potential noch wesentlich durch Beimengung kleinerer Anteile der drei übrigen Substanzen gesteigert werden. Maximale Attraktivität scheint ein 100:5:5:5-Gemisch aus **(106 A):(52):(98):(121)** zu besitzen. Das so erhaltene, hoch komplexe Pheromonbouquet kann derart effizient zum Fang der Männchen dieses Schädling eingesetzt werden, daß mit ihm langfristig eine gute, ökologisch unbedenkliche Möglichkeit sowohl zum Screening, als auch zur Kontrolle von *Bupalus piniarius*-Plagen besteht.

Aus Abdominalextrakten von Weibchen der Johannisbeermotte *Lampronia capitella* (Lepidoptera: Incurvariidae) konnten (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol **(165)**, (9Z,11Z)-Tetradecadienal **(166)** und (9Z,11Z)-Tetradecadienylacetat **(167)** isoliert und identifiziert werden. Es wurden alle vier geometrischen Doppelbindungsisomere der drei 9,11-Dienylverbindungen synthetisch dargestellt. Die Identifizierung der natürlichen Doppelbindungsgeometrie erfolgte durch gaschromatographische Trennung der Acetate und Zuordnung zu dem Naturstoff **(167)**. Während die Einzelkomponenten **(165)**, **(166)** und **(167)** bereits als Lepidopterenpheromone

bekannt sind, entfaltet für *Lampronia capitella* in Biotests im Freiland erst das Gemisch der drei Verbindungen seine maximale verhaltensmodifizierende Wirksamkeit.

Bereits vor Beginn der vorliegenden Dissertation war (3Z,13Z)-Octadecadien-1-ol (**131**) als Sexualpheromonkomponente des Hornissenschwärmers *Sesia apiformis* (Lepidoptera: Sesiidae) bekannt^[86]. Feldtests mit dieser Substanz zeigten jedoch, daß ihre Attraktivität auf Hornissenschwärmer-Männchen derart gering war, daß es mindestens noch eine weitere Komponente im Pheromonbouquet der *Sesia apiformis* Weibchen geben mußte. Mit (2E,13Z)-Octadecadien-1-ol (**127**) und (2E,13Z)-Octadecadienal (**138**) konnten in dieser Arbeit zwei weitere Pheromonkomponenten identifiziert werden. Der Aldehyd (**138**) war bisher nur als Pheromonkomponente der Kleidermotte *Tineola bisselliella* bekannt^[90]. Hier tritt er erstmalig als Sesiidenpheromonkomponente auf. Ein 150:100:1-Gemisch aus (**138**):(**131**):(**127**) besitzt eine maximale verhaltensmodifizierende Wirksamkeit und ist in der Lage, selektiv Männchen der Art *S. apiformis* anzulocken; dies ist bemerkenswert, weil Feldtests mit synthetischen, für Sesiiden typischen (2,13)- bzw. (3,13)-Octadecadienolen bzw. deren Acetaten häufig neben der vorwiegenden Anlockung einer bestimmten Art relativ große Mengen an Beifängen anderer Arten ergaben. Die Gegenwart des Aldehyds (**138**) scheint somit sehr spezifisch für die Art *S. apiformis* zu sein.

Die Identifizierung der Sexuallockstoffe (**131**), (**127**) und (**138**) erfolgte über deren DMDS-Derivate. Bei der Umsetzung mit Dimethyldisulfid entstehen aus (2E,13Z)-Octadecadienal (**138**) bei genügend langer Reaktionsdauer (1,1,3,13,14)-Pentakis-methylthiooctadecan und 2-(9,10-Bis-methylthiotetradecyl)-thiophen als Derivate, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen an Vergleichsverbindungen bestätigt werden konnte. Dies ist ein neuer Befund, da bisher 2-Alkenale als mit Dimethyldisulfid nicht derivatisierbar galten.

Das zuletzt untersuchte Insekt, die Erbsengallmücke *Contarinia pisi*, gehört im Gegensatz zu den oben beschriebenen Lepidopteren zur Ordnung der Diptera.

Daher ist es nicht verwunderlich, daß sich die aus weiblichen Ovipositoren isolierten, elektroantennographisch aktiven Verbindungen 2-Tridecylacetat (**220**), (2S,11S)-Diacetoxytridecan (**222 A**) und (2S,12S)-Diacetoxytridecan (**223 A**) strukturell grundlegend von den identifizierten Pheromonen der Lepidopteren (s.o.) unterscheiden. Bei den Diacetaten (**222 A**) und (**223 A**) handelt es sich um eine neue Klasse von Naturstoffen. Ausschlaggebend für deren Identifizierung war ein gemeinsames, massenspektroskopisches Fragmentation von $m/z = 103$, dem die Struktur von protoniertem Essigsäureanhydrid zukommt; dieses ist offenbar generell charakteristisch für Diacetate^[141]. Während sich ein racemisches Gemisch der Verbindungen (**220**), (**222**) und (**223**) in Windtunnel- und Feldtests als inaktiv erwies, war ein Gemisch der synthetischen, enantiomerenreinen Diacetate (**222 A**) und (**223 A**) mit racemischem Monoacetat (**220**) sehr attraktiv. Das spricht dafür, daß eines oder mehrere der unnatürlichen Diastereomere der Diacetate eine stark inhibitorische Wirkung haben. Dieses Resultat war zuvor bereits bei Lockstoff-Fallen mit dem Pheromonbouquet des Kiefernspanners *Bupalus piniarius* beobachtet worden, wo das (4R,5R)-Enantiomer (**106 B**) des natürlichen (4S,5S,6Z,9Z)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-diens (**106 A**) dessen Wirkung nahezu aufhebt.

Die absolute Konfiguration des 2-Tridecylacetates (**220**), bei dem es sich vermutlich um die (2S)-Verbindung (**220 A**) handelt, konnte noch nicht geklärt werden.

Insgesamt liefern die in der vorliegenden Arbeit isolierten und identifizierten Insektenpheromone sowohl die Möglichkeit, biologisch/morphologisch vergleichende Betrachtungen zwischen verschiedenen Insektenarten durch Vergleich deren chemischer Inhaltsstoffe zu unterstützen. So erhärtet beispielsweise die Einzigartigkeit des *Scoliopteryx libatrix* Pheromons (13S)-Methyl-(6Z)-heneicosen **(190 A)** die Sonderstellung dieses Eulenfalters innerhalb der Familie der *Noctuidae*. Gleichzeitig eröffnen sich bezüglich der Schädlinge *Bupalus piniarius*, *Contarinia pisi* und *Lampronia capitella* Möglichkeiten zur ökologischen Schadensbekämpfung, den diese Insekten an Kiefern-, Erbsen- und Johannisbeer-Monokulturen anrichten.