

**Chemische Kommunikation
bei Insekten:
Identifizierung und Synthese
flüchtiger Inhaltsstoffe**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Claudia Maria Schulz

aus Hamburg

Hamburg 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hühnerfuß

Tag der Disputation: 17.06.2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2000 bis Februar 2005 im Arbeitskreis 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. W. Francke, danke ich für die Überlassung des Themas, sein stetes Interesse am Fortschritt der Arbeit und die freundschaftliche Betreuung.

Für meine Eltern und Kim

Abkürzungen

4-DMAP	4-Dimethylaminopyridin
9-HDA	9-Hydroxy-(2 <i>E</i>)-decensäure
9-ODA	9-Oxo-(2 <i>E</i>)-decensäure
10-HDA	10-Hydroxy-(2 <i>E</i>)-decensäure
10-HDAA	10-Hydroxydecensäure
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	Absolut
Bn	Benzyl
br	Breit
C _{10:0} DA	Decandisäure
C _{10:1} DA	(2 <i>E</i>)-Decandisäure
COSY	Correlation Spektroskopie
δ	Chemische Verschiebung
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DHP	Dihydropyran
DIS	Diiodsilan
DMDS	Dimethyldisulfid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EAD	Elektro-Antennographischer Detektor
ee	Enantiomerenüberschuß
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalent
eV	Elektronenvolt
FFAP	Free Fatty Acid Phase
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-EAD	Gaschromatograph mit elektro-antennographischem Detektor
GC-(HR-MS)	Kopplung Gaschromatographie/ hochauflösende Massenspektrometrie
GC-MS	Kopplung Gaschromatographie/ Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOB	4-Hydroxybenzoesäuremethylester
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HVA	4-Hydroxy-3-methoxyphenylethanol
J	Kopplungskonstante
KDA	Kaliumdiisopropylamid

m	Multipllett
M ⁺	Molekülion
Ms	Mesyl
MS	Massenspektrometrie/ Massenspektrum
m/z	Masse/ Ladung
NaHMDS	Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid
NMR	Kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
NOE	Nuclear Overhauser Enhancement
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PDC	Pyridiniumdichromat
ppm	Parts Per Million
q	Quartett
RDA	Retro-Diels-Alder
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sp./ spp.	Spezies (Singular/ Plural)
t	Tripllett
TBAI	<i>n</i> -Tetrabutylammoniumiodid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TIC	Totalionenstrom (total ion current)
TMS	Tetramethylsilan/ Trimethylsilyl
verd.	verdünnt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Themenstellung	7
3	Sexuelle Reproduktion durch Bestäubung	8
3.1	Orchideen der Gattung <i>Ophrys</i>	9
3.1.1	<i>Ophrys bilunulata</i> und <i>Ophrys fabrella</i>	10
3.1.1.1.	Synthese von Vergleichssubstanzen	16
3.1.2	<i>Ophrys sitiaca</i> und <i>Ophrys herae</i>	21
3.1.3	<i>Ophrys exaltata</i> und <i>Ophrys garganica</i>	28
3.2	Orchideen der Gattung <i>Chiloglottis</i>	36
3.2.1	Synthese von Vergleichssubstanzen	43
3.3	Orchideen der Gattung <i>Epipactis</i>	45
3.4	<i>Scrophularia umbrosa</i>	53
3.4.1	Synthese von Vergleichssubstanzen	56
3.5	Die Ackerwinde <i>Convolvulus arvensis</i>	57
3.6	Pilze der Gattung <i>Epichloe</i>	61
4	Dominanzverhalten bei sozialen Hymenopteren	66
4.1	<i>Apis mellifera</i>	67
4.1.1	Untersuchungen zum Phänomen der Eimarkierung	68
4.1.2	Untersuchungen zu flüchtigen Inhaltsstoffen der Mandibeldrüsen	73
4.2	<i>Bombus terrestris</i>	77
4.3	<i>Bombus hypnorum</i> und <i>Psithyrus norvegicus</i>	81
4.3.1	Synthese von Vergleichssubstanzen	85
4.4	<i>Pachycondyla inversa</i>	87

5	Identifizierung und Synthese flüchtiger Inhaltsstoffe von Hymenopteren verschiedener Gattungen	93
5.1	Stachellose Bienen (Meliponinae)	93
5.1.1	<i>Melipona seminigra</i>	93
5.1.2	<i>Trigona recursa</i>	96
5.2	<i>Gnamptogenys</i>	99
5.3	<i>Bembix rostrata</i>	109
5.4	<i>Nomada goodeniana</i>	116
6	Zusammenfassung	133
7	Summary	135
8	Experimenteller Teil	137
7.1	Allgemeines	137
7.2	Derivatisierung von Naturextrakten	138
7.3	Synthesen	139
9	Sicherheitshinweise	206
10	Literaturverzeichnis	217

1 Einleitung

Die chemische Ökologie als relativ junge interdisziplinäre Wissenschaft beschäftigt sich mit den chemischen Mechanismen, welche die intra- und interspezifischen Interaktionen zwischen Lebewesen kontrollieren. Dazu gehören nicht nur Synthese und Strukturaufklärung von Naturstoffen, die als Informationsträger dienen, sondern auch beispielsweise die Aufklärung der Rezeptoren und der Signalübertragung. Lebewesen nutzen verschiedene Kommunikationsformen, bei denen neben taktilen, visuellen und akustischen Reizen insbesondere olfaktorische eine Rolle spielen. Bei letzteren fungieren chemische Botenstoffe, sogenannte Semiochemikalien, als Informationsträger, deren Klassifizierung nach ihrer Funktion und Wirkung erfolgt (Abbildung 1).¹ Während Pheromone der intraspezifischen Kommunikation dienen, vermitteln Allelochemikalien Informationen zwischen verschiedenen Arten. Pheromone werden unterteilt in Primer, die eine physiologische Veränderung des Empfängers auslösen, und Releaser, die eine Verhaltensänderung bewirken. Das prominenteste Primerpheromon ist sicherlich das der Honigbiene *Apis mellifera*, welches in den Mandibeldrüsen der Königin lokalisiert ist und die Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen inhibiert.² Zu den Releasern zählen z. Bsp. Sexualpheromone zum Anlocken und Auffinden von Geschlechtspartnern, Alarmstoffe, Pheromone zur Markierung von Nest- und Futterplätzen und Aggregationspheromone.

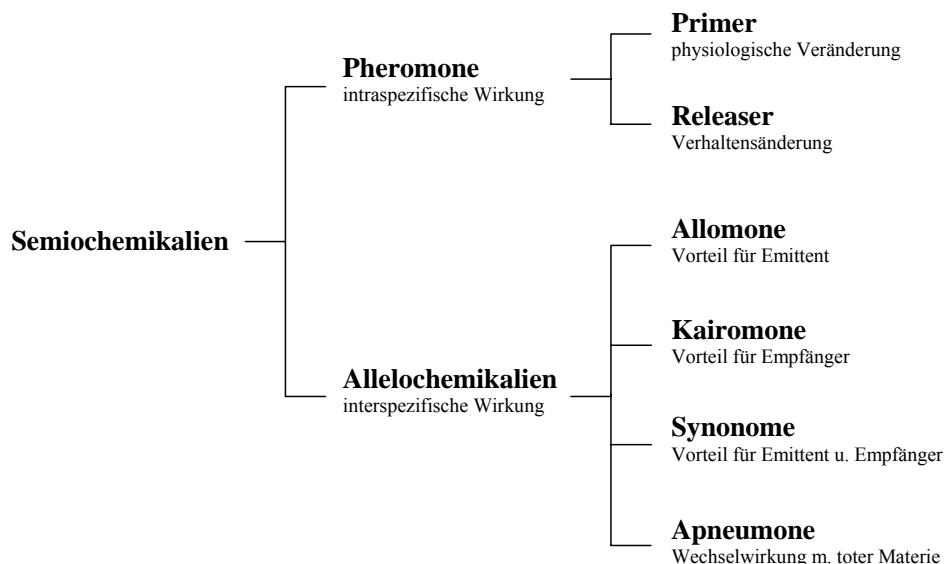


Abbildung 1: Nomenklatur der Semiochemikalien nach Nordlund¹

Bei Allelochemikalien werden Allomone, Kairomone, Synonome und Apneumone unterschieden. Allomone sind vorteilhaft für den Emittenten, als Beispiel seien hier

Abwehrsubstanzen als Schutz vor Fraßfeinden genannt. Liegt der Vorteil auf Seiten des Empfängers, spricht man von Kairomonen, die z. B. ebenfalls in Räuber-Beute-Beziehungen bei der Beutelokalisierung eine Rolle spielen. Profitieren sowohl Emittent als auch Empfänger, spricht man von Synonomen. Apneumone stellen einen Sonderfall dar, da sie Wechselwirkungen mit lebloser Materie beschreiben. Auf faulenden Früchten werden oft Larven von Fruchtfliegen gefunden. Daher nutzt ihr Parasitoid *Biosteres longicaudatus* anstelle von Kairomonen die von faulenden Früchten abgegebenen Duftstoffe (hauptsächlich Acetaldehyd, Ethanol und Essigsäure) zur Wirtsfindung.³ Häufig wirkt nicht eine Semiochemikalie allein, sondern verschiedene Verbindungen in genau definierter Zusammensetzung fungieren als Informationsträger. Die Einzelkomponenten eines solchen Bouquets können dabei nicht oder nur schwach aktiv sein. Erst in ihrer Summe zeigen sie sich verhaltensmodifizierend.

Hymenopteren repräsentieren mit ungefähr 130000 weltweit vorkommenden Arten eine der größten Insektenordnungen, in Mitteleuropa stellen sie mit 11300 verschiedenen Arten die artenreichste dar. Ihr deutscher Name Hautflügler rührt von den zwei häutigen Flügelpaaren her, die einige Spezies jedoch im Laufe ihrer Entwicklungsgeschichte ganz verloren haben oder, wie Ameisen, nur zeitweilig tragen.^{4,5} Unter den Hymenopteren existieren unterschiedlichste Formen sozialer Lebensweisen. Viele Arten leben solitär, das heißt sie sind für Nestbau, Futtersuche und Brutpflege allein verantwortlich. Eine nächsthöhere Stufe stellt die kommunale Struktur dar, bei der Nestaggregationen oder gemeinsame Nester gebildet werden, die einen stärkeren Schutz vor Feinden bieten. Semisoziale Insekten praktizieren darüber hinaus Arbeitsteilung, jedoch auf niedrigem Organisationsniveau. Bei eusozialen Strukturen, die die höchste Organisationsform verkörpern, findet man eine kooperative Brutpflege, eine reproduktive Arbeitsteilung und das Zusammenleben mehrerer Generationen. Honigbienen sind mit ihren mehrjährigen Völkern hoch eusozial, während primitiv eusoziale Hymenopteren wie Hummeln nur einjährige Staaten bilden. Daneben gibt es auch parasitäre Lebensformen wie Brutparasiten, die anstelle von eigenen Nestern die Nester ihrer Wirte zur Eiablage nutzen. Die Eier der Wirte sowie der vorhandene Proviant dienen dabei als Nahrungsgrundlage für die Parasitenlarven. Sozialparasiten sind hinsichtlich der Reproduktion und Ernährung auf ihre sozial lebenden Wirte angewiesen. Kuckuckshummeln der Gattung *Psithyrus* beispielsweise ersetzen bei anderen Hummelarten die Königin und lassen ihre Nachkommen von den Wirtsarbeiterinnen großziehen.

Große Bedeutung kommt den Hymenopteren hinsichtlich der Bestäubung von Pflanzen zu, was auch kommerziell in Gewächshäusern genutzt wird. Neben Kriterien wie Farbe und Nährwert des belohnenden Nektars spielt für die Anlockung der Insekten der Duft eine wichtige Rolle, da ein wohlriechender Blütenduft oft mit einer lohnenden Futterquelle assoziiert ist. Diese Tatsache wird auch von Blüten ausgenutzt, die keinen Nektar produzieren und ihre Bestäuber so erfolgreich täuschen können. Eine andere Strategie verwenden sexualtäuschende Orchideen, die Aussehen und Duft paarungsbereiter Weibchen ihrer Bestäuber nachahmen und somit ausschließlich Männchen zur Bestäubung anlocken.⁶

Für die Steuerung der komplexen Abläufe in einem Sozialstaat sind verschiedenste Signale zur Kommunikation zwischen den einzelnen Individuen erforderlich. Durch Untersuchungen einer Vielzahl von Hymenopteren konnten in dieser Ordnung bereits zahlreiche Semiochemikalien identifiziert werden, unter denen Vertreter verschiedenster Substanzklassen zu finden sind. Spurenpheromone spielen insbesondere bei Ameisen zur Markierung von Futterstellen eine wichtige Rolle (siehe Abbildung 2).

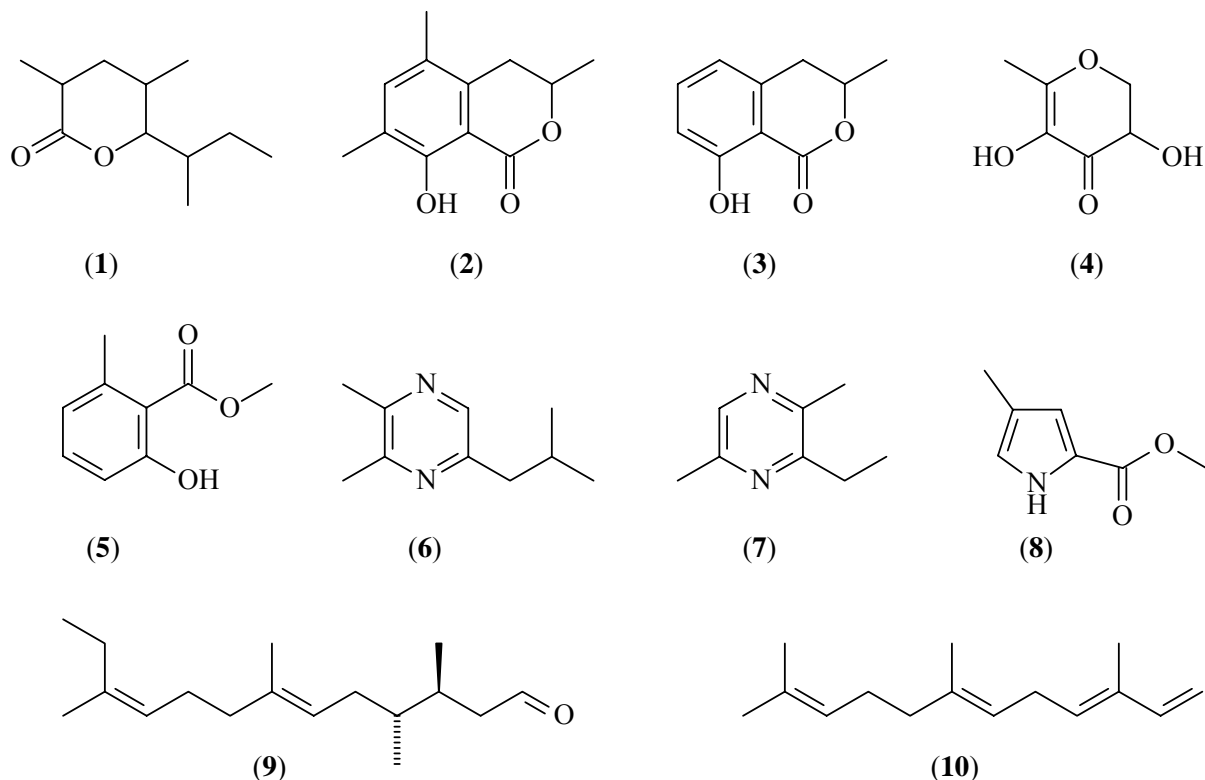


Abbildung 2: Ausgewählte Spurenpheromone bei Hymenopteren

Die Arten *Camponotus castaneus* und *C. atriceps* nutzen 3,5-Dimethyl-6-(1'-methylpropyl)-tetrahydro-2*H*-pyran-2-on (**1**), während *C. balzani*, *C. silvicola* und *C. sericeiventris* 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,5,7-trimethylisocumarin (**2**) als Spurenpheromon verwenden.^{7,8,9} Mellein (3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methylisocumarin) (**3**) zeigte bei *Lasius fuliginosus* eine solche Aktivität, wobei die des (*R*)-Enantiomers (**3**) deutlich stärker war als des Antipoden oder Racemates. Darüber hinaus weist 2,3-Dihydro-3,5-dihydrox-6-methyl-4*H*-pyran-4-on (**4**) eine schwache Wirksamkeit auf.¹⁰ *Mayriella overbecki* verwendet eine Verbindung der Giftdrüse, 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**) für die Wegmarkierung.¹¹ Stickstoffhaltige Heterocyclen findet man beispielsweise bei *Eutetramorium mocquersysi*, einer auf Madagaskar endemischen Spezies, der 2,3-Dimethyl-5-(2-methylpropyl)-pyrazin (**6**) als Spurenpheromon dient.¹² Für 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin (**7**) konnte bei *Atta sexdens rubropilosa* und *Manica rubida* eine solche Aktivität nachgewiesen werden.^{13,14} *Atta texana* dient Methyl-(4-methyl)-pyrrol-2-carboxylat (**8**) als Spurenpheromon, welches als eines der ersten überhaupt identifiziert werden konnte.¹⁵ Terpenoide Vertreter unter den Spurenpheromonen sind Faranal (**9**) bei der Pharaoameise *Monomorium pharaonis* und *E,E*- α -Farnesen (**10**), eines von fünf Terpenen des Bouquets von *Solenopsis invicta*.^{16,17}

Auch Alarmpheromone sind bei den Hymenopteren weit verbreitet (siehe Abbildung 3). Bei der Asiatischen Riesenhornisse *V. mandarinia* wurde 2-Pentanol (**11**) als aktive Verbindung in den Giftdrüsen identifiziert, 3-Methyl-1-butanol (**12**) und 3-Methylbutansäure-1'-methylbutylester (**13**) zeigen einen synergistischen Effekt.¹⁸ Der Ester (**13**) löst bei der Hornisse *V. simillima xanthoptera*, einem Beutetier der Asiatischen Riesenhornisse, eine stark defensive Reaktion aus. In diesem Zusammenhang wirkt 3-Methylbutansäure-1'-methylbutylester (**13**) als Kairomon und warnt vor Räubern.¹⁹ Eine alarmierende Wirkung konnten 2-Heptanol (**14**) und 2-Nonanol (**15**) bei der stachellosen Biene *Trigona silvestriana* nachgewiesen werden, deren Enantiomerenzusammensetzung jedoch nicht genauer untersucht wurden.²⁰ (3*S*)-Octanol (**16**) und 3-Octanon (**17**) sind Komponenten des Alarmbouquets von *Crematogaster castanea* und *C. liengmei*.²¹ Auf die von der kleptoparasitischen Biene *Lestrimelitta limao* abgegebenen Kairomone Citral (**18**) und 6-Methyl-5-hepten-2-on (**19**) reagiert die stachellose Biene *Trigona angustula* mit der Sekretion von Benzaldehyd (**20**), der Hauptkomponente des Alarmpheromons zur Rekrutierung anderer Arbeiterinnen für die Verteidigung des Nestes.²²

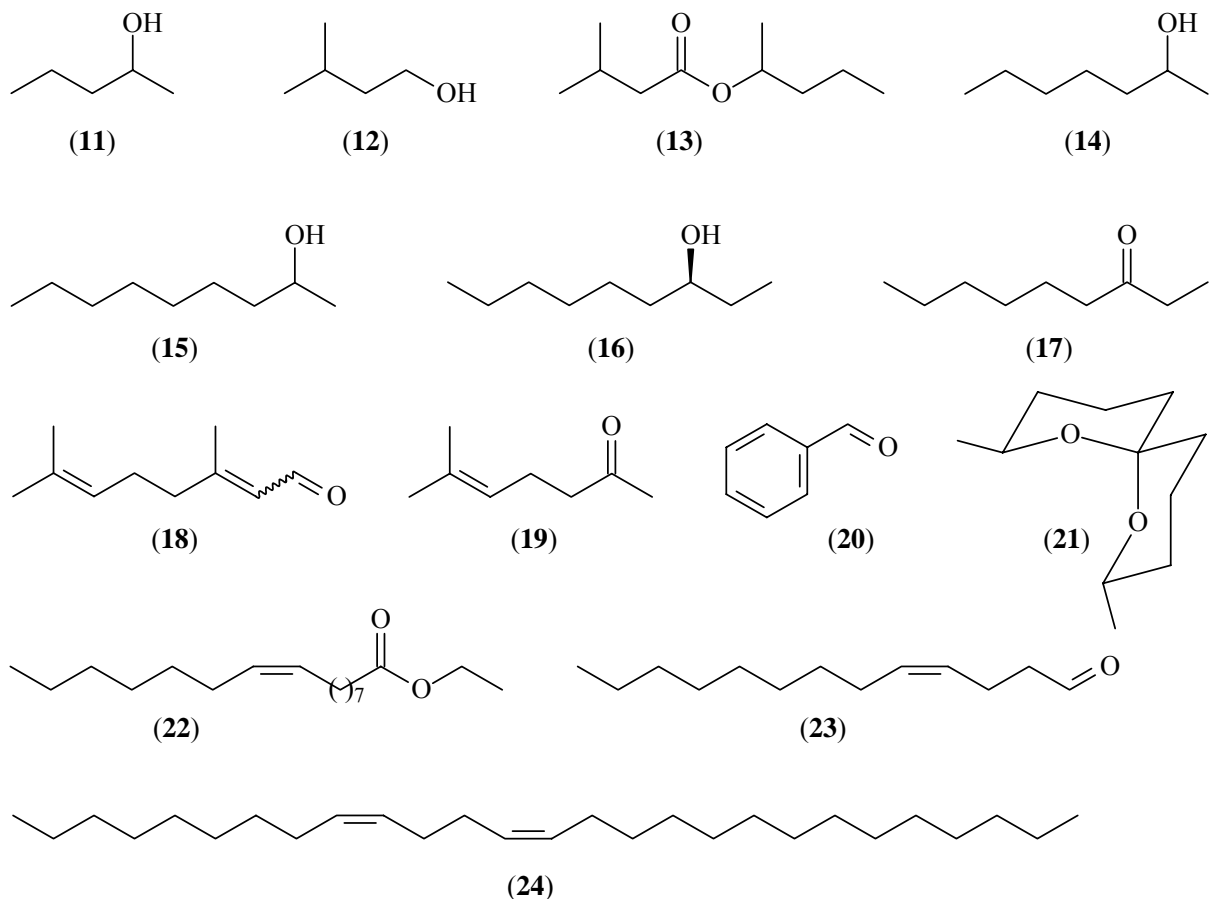


Abbildung 3: Weitere ausgewählte Pheromone bei Hymenopteren

Eine der Hauptkomponenten des Kopfdrüsensekrets, (2*S*,6*R*,8*S*)-2,8-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan (**21**), dient den Männchen der solitären Biene *Andrena wilkella* als Aggregationspheromon.²³ Bei dem Sexualpheromon der weiblichen Schlupfwespe *Syndipnus rubiginosus* handelt es sich um (9*Z*)-Hexadecensäureethylester (**22**).²⁴ Die Weibchen der Brackwespe *Macrocentrus grandii*, einem Parasiten des Maiszünslers *Ostrinia nubilalis*, locken paarungsbereite Männchen mit einer Mischung aus (4*Z*)-Tridecenal (**23**) und (9*Z*,13*Z*)-Heptacosadien (**24**) an. Beide Verbindungen wirken auch kopulationsauslösend.²⁵

Eine hilfreiche Technik zur Identifizierung von verhaltensmodifizierenden Verbindungen in komplex zusammengesetzten Substanzgemischen ist die Kopplung von Gaschromatographie mit elektroantennographischer Detektion (GC-EAD), die erstmalig 1969 publiziert wurde und seitdem immer häufigere Anwendung fand.^{26,27,28} Dabei wird der aus der Säule austretende Gasstrom von einem Splitter in einem bestimmten Verhältnis geteilt, wobei ein Teil einem herkömmlichen GC-Detektor (z. Bsp. Flammenionisationsdetektor) zugeführt, und der andere Teil auf eine frisch präparierte Insektenantenne geleitet wird, die an den Enden in Kontakt mit

Elektroden steht. Trifft eine Verbindung auf die Rezeptoren der Antenne und löst einen Nervenimpuls aus, wird dieser verstärkt und aufgezeichnet. Bei einer Messung werden simultan vom Computer ein konventionelles und ein elektro-antennographisches Signal des aufgetrennten Gemisches aufgezeichnet. Anhand der Ausschläge im EAD ist somit eine Zuordnung möglich, welche Verbindungen von den Rezeptoren wahrgenommen werden bzw. welche nicht. Dabei ist zu beachten, dass elektro-antennographisch aktive Substanzen sich nicht notwendigerweise als verhaltensmodifizierend erweisen müssen. Daher ist eine Überprüfung mittels Durchführung biologischer Tests mit Reinsubstanzen unbedingt erforderlich.

2 Themenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten verschiedene Hymenopteren auf ihre Inhaltsstoffe hin untersucht werden. Diese Hymenopterenarten stammen aus folgenden Unterfamilien: Stachelameisen (Ponerinae), Hummeln (Bombinae), stachellose Bienen (Meliponinae), Honigbienen (Apinae), Wespenbienen (Nomadinae), Seidenbienen (Colletidae) und Grabwespen (Sphecidae). Darüber hinaus sollten Bestäubungssysteme von Blütenpflanzen und Pilzen erforscht werden, bei denen Insekten als Überträger der Geschlechtszellen fungieren. Die beiden Pilzarten gehören zur Familie der Schlauchpilze (Clavicipitaceae) und werden von Fliegen (Ordnung der Dipteren) bestäubt. Bei den untersuchten Blütenpflanzen handelt es sich ausschließlich um durch Hymenopteren bestäubte Arten. Während eine Art der Familie der Braunwurzgewächse (Scrophulariaceae) und eine der Familie der Windengewächse (Convolvulaceae) zugerechnet wird, sind alle übrigen Arten Vertreter der Familie der Orchideen (Orchidaceae: Gattungen *Ophrys*, *Epipactis* und *Chiloglottis*).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mithilfe modernster Verfahren der organischen Spurenanalytik wie GC-FID, GC-EAD, GC-MS, GC-(HR-MS) und geeigneten Derivatisierungstechniken die Arten der oben genannten Familien und Unterfamilien hinsichtlich ihrer flüchtigen Inhaltsstoffe erstmalig oder zur Vervollständigung bestehender Datensätze zu analysieren. Besonderes Interesse hinsichtlich einer Relevanz bei der chemischen Kommunikation von Insekten galt dabei den Verbindungen, die bei GC-EAD Messungen eine elektro-antennographische Reaktion auslösten. Die identifizierten Verbindungen sollten dann zur Verifizierung von Strukturvorschlägen sowie für die Verwendung bei biologischen Verhaltenstests mit Reinsubstanzen synthetisiert und zur Verfügung gestellt werden. Diese Aufgabe sollte in Kooperation mit Biologen erfolgen, welche die elektrophysiologischen und verhaltensbiologischen Untersuchungen durchführten sowie Extrakte der betreffenden Arten bereitstellten.

3 Sexuelle Reproduktion durch Bestäubung

Pflanzen sind bei der sexuellen Reproduktion auf die Hilfe von Tieren angewiesen, sofern sie sich nicht der Selbst- oder Windbestäubung bedienen. Bei der Bestäubung von Pflanzen handelt es sich um einen gut untersuchten Mutualismusⁱ, bei dem Insekten, Fledermäuse oder Vögel den Pollen beim Besuch einer Blüte entnehmen und diesen auf eine andere übertragen, wobei es zur Befruchtung kommt. Als Belohnung erhalten sie meist Nahrung in Form von Nektar oder nahrhaftem Pollen.

Für die Motivation eines Blütenbesuchs spielen drei Faktoren eine wesentliche Rolle: der Duft, die Färbung bzw. das Aussehen der Blüte, und der Nährwert des Nektars oder Pollens.^{6,29} Die Bestäuber weisen unterschiedliche Farbpräferenzen auf. So bevorzugen Bienen, deren visuelles Spektrum sich auch über den UV-Bereich erstreckt, blaue, gelbe und weiße Blüten, deren stark UV-absorbierende Flavone und Flavonole sie wahrnehmen. Wespen hingegen können rot und schwarz nicht voneinander unterscheiden und favorisieren daher dunkelbraune, schmutzige oder verwaschen gelb-grüne Blüten.^{30,31} Der Duft spielt insbesondere bei durch nachtaktive Fledermäuse und Schmetterlinge bestäubten Blüten aufgrund des fehlenden optischen Reizes eine besonders entscheidende Rolle. Des Weiteren kann ein angenehmer, süßer Duft Merkmal einer lohnenden Nahrungsquelle sein und so eine anlockende Wirkung erzielen. Eine andere Strategie findet man bei sexualtäuschenden Orchideen, die durch Nachahmung von Sexualpheromonen der Bestäuberweibchen ausschließlich deren paarungsbereite Männchen zur Bestäubung anlocken. Nahrungsbelohnung in Form von Nektar oder Pollen ist ein weiterer Hauptgrund für das Aufsuchen von Blüten. Nektar besteht meist aus nahrhaften Zuckerlösungen, welche Glucose, Fructose und Saccharose in unterschiedlichsten Zusammensetzungen enthalten können. Daneben kommen auch Aminosäuren vor, die für viele Insekten eine wichtige Stickstoffquelle darstellen.

Pilze sind wie Pflanzen sessile Lebewesen und pflanzen sich sowohl vegetativ als auch sexuell fort. Die sexuelle Reproduktion beinhaltet bei einigen Arten einen Mutualismus, der dem der Bestäubung bei Pflanzen gleicht. Überträger der Geschlechtszellen (Gameten) sind hier häufig Dipteren.³²

ⁱ Mutualismus: Bezeichnung für eine Wechselbeziehung zwischen artverschiedenen Organismen, bei der beide Partner aus Strukturen, Produkten oder Verhaltensweisen einen Nutzen ziehen.

3.1 Orchideen der Gattung *Ophrys*

Das Hauptvorkommen der Orchideengattung *Ophrys* (dt. Ragwurz) erstreckt sich über den gesamten Mittelmeerraum (Europa, Nordafrika, Mittlerer Osten) und umfasst dort über 100 Arten. Die Einteilung der Arten erfolgt aufgrund von Bestimmungsmerkmalen in neun sogenannte Formkreise. Die große Variationsbreite der Populationen, die insbesondere bei sehr ähnlichen Spezies eine Zuordnung erschwert, führt immer wieder zu zahlreichen falschen taxonomischen Bestimmungen. Auch das gelegentliche Auftreten von Hybriden gestaltet die Arterkennung in dieser Gattung sehr problematisch.³³ Die Orchideenblüten weisen in Form und Farbe gewisse Ähnlichkeiten mit Insekten auf, was sich auch in der Namensgebung widerspiegelt (Wespen-, Bienen-, Hummel- und Fliegenragwurz). Bis auf wenige Ausnahmen erfolgt die Bestäubung allogamⁱⁱ, es wird aber generell kein Nektar als Belohnung angeboten.

Männchen verschiedener Hymenopterenfamilien (Andrenidae, Colletidae, Megachilidae, Apidae, Anthophoridae, Sphecidae und Scoliidae) - gelegentlich auch Käfer - werden durch den Duft der Blüten angezogen. Sie lassen sich auf der Blütenlippe nieder, suchen nach der richtigen Position (je nach Behaarung der Blütenlippen resultiert eine Kopf- oder eine Abdomenpollination) und beginnen mit Kopulationsversuchen. Durch diese heftigen Bewegungen berührt das Insekt die Klebscheiben der Pollinien und bekommt diese angeheftet. In der Regel sitzen die Pollinien so fest, dass sie sich auch bei Putzbewegungen nicht abstreifen lassen. Beim Besuch einer anderen Blüte findet dann die Bestäubung statt.^{34,35,36,37}

Schon früh wurde von Pouyanne bei dem System *Ophrys speculum* - *Campsoscolia ciliata* beschrieben, dass die Bienenmännchen aufgrund von Aussehen und Duft die Blüte für ein paarungsbereites Weibchen halten. Diese Sexualtäuschung wird daher auch als Pouyanne'sche Mimikry oder Pseudokopulation bezeichnet.³⁸ Seitdem sorgten zahlreiche Untersuchungen dafür, dass die Sexualtäuschung bei *Ophrys*, bei der taktile, visuelle und olfaktorische Reize von Bedeutung sind, heute ein gut verstandenes Phänomen ist. Diese Systeme sind hochspezifisch und sorgen für reproduktive Isolation, da jede *Ophrys* Spezies nur von einer Insektenart bestäubt wird. Die Erkennung des richtigen Bestäubers bietet daher ein weiteres zuverlässiges taxonomisches Merkmal.

ⁱⁱ Allogamie: Fremdbestäubung, Bestäubung zwischen Blüten verschiedener Individuen der gleichen Art

Bei vielen *Ophrys* Arten ist das spezifische Duftbouquet, das oft aus über 100 verschiedenen Verbindungen unterschiedlichster Substanzklassen besteht, untersucht worden. Jedoch war bis vor wenigen Jahren nicht bekannt, welche dieser Verbindungen das Kopulationsverhalten auslösen, welches in Verhaltenstests auch mit Lippenextrakten und Extrakten virginer Weibchen hervorgerufen werden konnte.^{39,40,41} Schiestl et al. konnten erstmalig zeigen, dass bei *Ophrys sphegodes* ein Bouquet aus 14 *n*-Alkanen und Alkenen für die Pseudokopulation bei *Andrena nigroaenea* Männchen verantwortlich ist. Dieses stimmte in seiner quantitativen Zusammensetzung mit dem Oberflächenextrakt virginer Weibchen überein.⁴²

3.1.1 *Ophrys bilunulata* und *Ophrys fabrella*

Bei *O. fabrella*, die zum *fusca*-Formenkreis gehört, handelt es sich um eine auf Mallorca endemische *Ophrys* Art. Sie blüht ab Ende März und wird von Männchen der Sandbiene *Andrena fabrella* bestäubt. Die Analyse der Headspace Proben bewies das Vorhandensein einer Reihe kurzkettiger Aldehyde, die u. a. von einigen Monoterpenen und Alkanen begleitet wurden. In Lippenextrakten wurden vor allem Alkane, Alkene und Alkadiene gefunden, daneben langkettige Aldehyde und einige Ester. Die biologische Funktion der einzelnen Komponenten blieb jedoch unklar.⁴³

Sympatrischⁱⁱⁱ mit *O. fabrella* siedelt *O. bilunulata*, ebenfalls der *fusca*-Artengruppe zugehörig, deren Blütezeit (Anfang März bis Mitte April) sich teilweise mit der von *O. fabrella* überschneidet. Die Bestäubung erfolgt durch *Andrena flavipes* Männchen, bei denen durch ein Bouquet aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Pseudokopulationsverhalten ausgelöst wird.⁴⁴

Die Existenz von Hybriden deutet darauf hin, dass *O. fabrella* und *O. bilunulata* trotz unterschiedlicher Bestäuber reproduktionsbiologisch nicht klar voneinander getrennt sind. Daher sollten in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. M. Ayasse mithilfe von GC-EAD Untersuchungen die für *A. fabrella* attraktiven Verbindungen in Lippenextrakten von *O. fabrella* durch GC-MS identifiziert werden. Zusätzlich erfolgten GC-EAD Messungen mit *O. bilunulata* Lippenextrakten. Ziel war es herauszufinden, ob es sich um die gleichen aktiven Komponenten in einer vergleichbaren relativen Zusammensetzung handelt und somit zu vermuten war, dass *A. fabrella* auch *O. bilunulata* bestäubt.

ⁱⁱⁱ das Nebeneinander-Vorkommen zweier Arten im gleichen geographischen Gebiet

Ein Ausschnitt aus den Gaschromatogrammen der Lippenextrakte von *O. fabrella* und *O. bilunulata* wird in Abbildung 4 gezeigt, die Erklärung der Peaknummerierung erfolgt in Tabelle 1. Eine Gesamtübersicht aller identifizierten Inhaltsstoffe und deren relative Konzentrationen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung
1	Octadecanal	35	(9Z)-Heptacosen
2	Nonadecan	36	(8Z)-Heptacosen
3	Hexadecansäuremethylester	37	(7Z)-Heptacosen
4	Hexadecansäureethylester	38	Heptacosan
5	Eicosan	39	Tetracosanol
6	Octadecanal	40	Pentacosanal
7	Heneicosan	41	Octacosan
8	Nonadecanal	42	Squalen
9	Octadecansäuremethylester	43	Hexacosanal
10	Docosan	44	(8Z,16Z)-Nonacosadien
11	Essigsäureoctadecylester	45	(8Z,18Z)-Nonacosadien
12	unbekannte Verbindung	46	(8Z,20Z)-Nonacosadien
13	Eicosanal	47	(7Z,21Z)-Nonacosadien
14	Tricosan	48	(13Z)-Nonacosen
15	Heneicosanal	49	(12Z)-Nonacosen
16	Hexandisäuredioctylester	50	(11Z)-Nonacosen
17	Tetracosan	51	(10Z)-Nonacosen
18	Essigsäureeicosylester	52	(9Z)-Nonacosen
19	Docosanal	53	(8Z)-Nonacosen
20	(12Z)-Pentacosen	54	(7Z)-Nonacosen
21	(11Z)-Pentacosen	55	Nonacosan
22	(9Z)-Pentacosen	56	Hexacosanol
23	(7Z)-Pentacosen	57	Triacontan
24	Pentacosan	58	(8Z,20Z)-Hentriacontadien
25	Tricosanal	59	(8Z,23Z)-Hentriacontadien
26	Hexacosan	60	(9Z,21Z)-Hentriacontadien
27	Tetracosanal	61	(10Z,21Z)-Hentriacontadien
28	3-Methylhexacosan	62	(13Z)-Hentriaconten
29	(8Z,16Z)-Heptacosadien	63	(12Z)-Hentriaconten
30	(8Z,18Z)-Heptacosadien	64	(11Z)-Hentriaconten
31	(7Z,19Z)-Heptacosadien	65	(9Z)-Hentriaconten
32	(13Z)-Heptacosen	66	(7Z)-Hentriaconten
33	(12Z)-Heptacosen	67	Hentriacontan
34	(11Z)-Heptacosen		

Tabelle 1: Substanzliste von *O. bilunulata* und *O. fabrella*

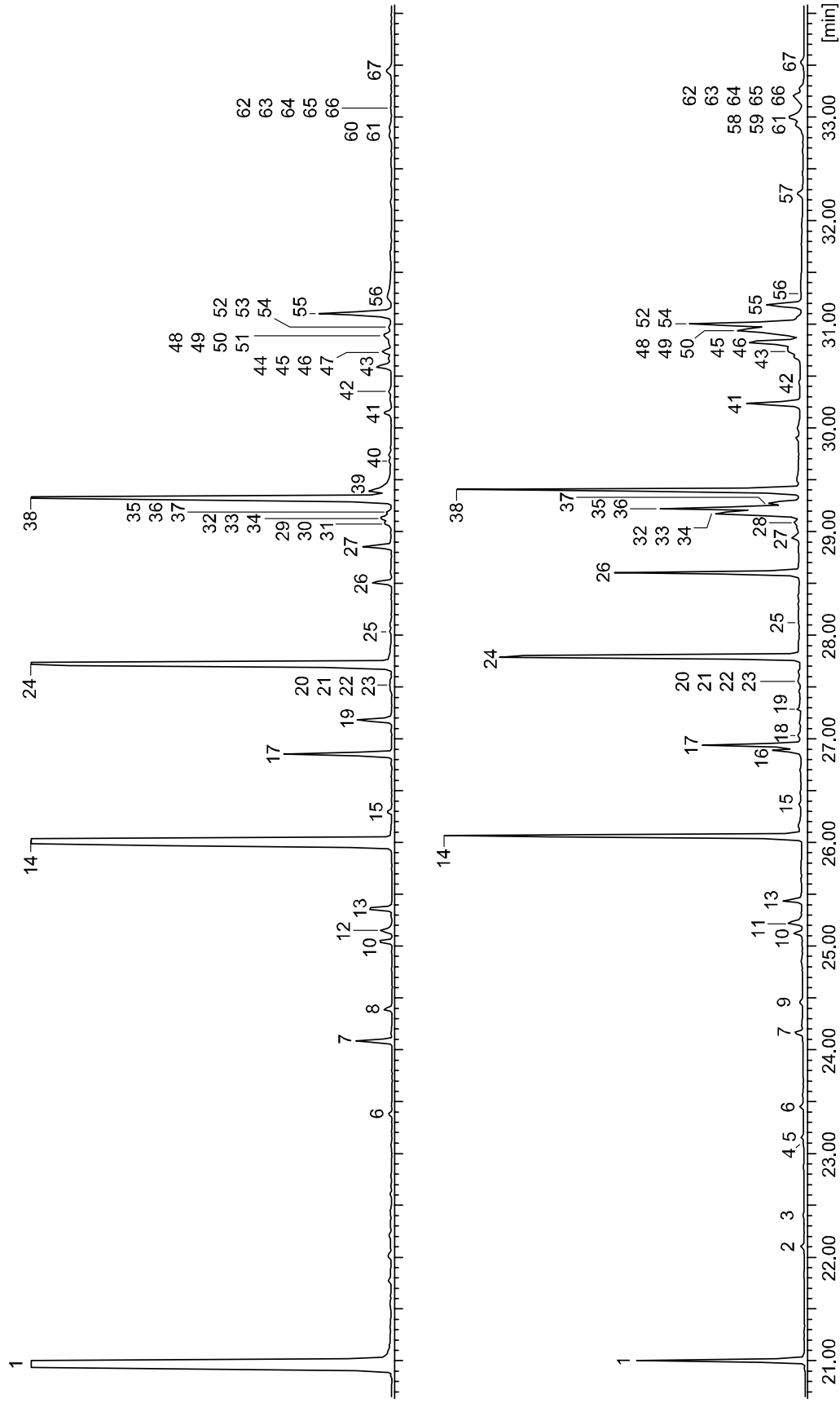


Abbildung 4: Ausschnitt aus den Gaschromatogrammen der Lippenextrakte von *O. fabrella* (oben) und *O. bilunulata* (unten) (DB-5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Verbindung	<i>O. fabrella</i>	<i>O. bilunulata</i>
1. Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Hexadecan		+
Heptadecan		+
Octadecan	++++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Nonadecan		++
Eicosan		+
Heneicosan	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Docosan	++ (GC-EAD)	++
Tricosan	++++ (GC-EAD)	++++ (GC-EAD)
Tetracosan	++ (GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
Pentacosan	+++ (GC-EAD)	++++ (GC-EAD)
Hexacosan	++	+++
Heptacosan	+++ (GC-EAD)	++++ (GC-EAD)
Octacosan	+	+++
Nonacosan	++	+++
triacontan		++
Hentriacontan	+	++
Methylalkane		
3-Methylhexacosan		++
Alkene		
(12Z)-Pentacosen	+	++ (GC-EAD)
(11Z)-Pentacosen	+	++ (GC-EAD)
(9Z)-Pentacosen	+(GC-EAD)	++ (GC-EAD)
(7Z)-Pentacosen	+(GC-EAD)	++ (GC-EAD)
(13Z)-Heptacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(12Z)-Heptacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(11Z)-Heptacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(9Z)-Heptacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(8Z)-Heptacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(7Z)-Heptacosen	+	+++
(13Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(12Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(11Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(10Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	
(9Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
(8Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	
(7Z)-Nonacosen	+(GC-EAD)	+++
(13Z)-Hentriaconten	+	++
(12Z)-Hentriaconten	+	++
(11Z)-Hentriaconten	+	++
(9Z)-Hentriaconten	+	++
(7Z)-Hentriaconten	+	++
Alkadiene		
(8Z,16Z)-Heptacosadien	+(GC-EAD)	
(8Z,18Z)-Heptacosadien	+(GC-EAD)	
(7Z,19Z)-Heptacosadien	+(GC-EAD)	

Verbindung	<i>O. fabrella</i>	<i>O. bilunulata</i>
(8Z,16Z)-Nonacosadien	+ (GC-EAD)	
(8Z,18Z)-Nonacosadien	+ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
(8Z,20Z)-Nonacosadien	+ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
(7Z,21Z)-Nonacosadien	+ (GC-EAD)	
(8Z,20Z)-Hentriacontadien		++
(8Z,23Z)-Hentriacontadien		++
(9Z,21Z)-Hentriacontadien	+	
(10Z,21Z)-Hentriacontadien	+	++
2. Alkohole		
Tetracosanol	++	
Hexacosanol	++	++
3. Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Nonanal	++	++ (GC-EAD)
Octadecanal	+	++ (GC-EAD)
Nonadecanal	+	
Eicosanal	++	++ (GC-EAD)
Heneicosanal	+	+
Docosanal	++	+
Tricosanal	+	+
Tetracosanal	++	++
Pentacosanal	+	
Hexacosanal	++	+++
Carbonsäureester		
Hexadecansäuremethylester		+ (GC-EAD)
Hexadecansäureethylester		+
Octadecansäuremethylester		++ (GC-EAD)
Hexadecansäureisobutylester	++ (GC-EAD)	+
Essigsäureoctadecylester		++
Tetradecansäure-2-nonylester	+ (GC-EAD)	+ (GC-EAD)
Hexandisäuredioctylester		+++
Octadecansäurebutylester	+ (GC-EAD)	+ (GC-EAD)
Essigsäureeicosylester		++
Hexadecansäure-2-nonylester		+ (GC-EAD)
4. übrige Verbindungen		
Limonen	+	
Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester	+	
Squalen	+	+

Tabelle 2: Identifizierte Inhaltsstoffe in *O. bilunulata* und *O. fabrella* (GC-EAD aktive Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet; ++++: Hauptkomponente, ++: Nebenkomponente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

In den Extrakten konnten insgesamt 75 Verbindungen identifiziert werden, darunter 52 Kohlenwasserstoffe, zwei Alkohole, zehn Aldehyde, zehn Carbonsäureester und eine aromatische Verbindung.

Die Kohlenwasserstoffe stellten die mit Abstand größte Gruppe dar und bildeten damit das Grundgerüst des Duftbouquets. Die enthaltenen Alkane (C_{16} bis C_{31}) erreichten ihr Konzentrationsmaximum zwischen Tricosan und Nonacosan. *O. bilunulata* Lippenextrakte enthielten das einzige methylverzweigte Alkan (3-Methylhexacosan). Durch DMDS-Derivatisierung konnte eine große Vielfalt an Positionsisomeren der Alkene nachgewiesen werden, die insbesondere bei *O. bilunulata* in größeren Mengen vorhanden waren. Des weiteren gelang die Determination der Doppelbindungspositionen der enthaltenen Alkadiene, die ausschließlich isoliert vorlagen. In den Extrakten konnten darüber hinaus zwei langkettige Alkohole nachgewiesen werden. Die Reihe der Aldehyde (C_{18} bis C_{26}) wurde von Nonanal als einzigem Vertreter mit einem kurzen Kohlenstoffgerüst begleitet. Die Carbonsäureester setzten sich aus Fettsäuren mit kurzkettigen 1-Alkoholen und Fettsäuren mit langkettigen 2-Alkoholen zusammen. Außerdem waren zwei Acetate mit einem langen Alkoholteil vertreten.

Die Bestimmung der Doppelbindungspositionen von Alkadienen durch DMDS-Derivatisierung birgt einige Besonderheiten hinsichtlich der entstehenden Derivate. Zu beachten ist, dass bei sich Alkadienen, deren Doppelbindungen mehr als drei Methylenheiten voneinander getrennt sind, keine zyklischen DMDS-Addukte bilden, sondern lineare Polythioether.^{45,46} Im Massenspektrum des (8Z,20Z)-Nonacosadien-DMDS-Adduktes (**25**) (Abbildung 5) beispielsweise ist deutlich das Molekülion $M^+ = 592$ zu sehen. Ferner treten die Schlüsselfragmentionen $m/z = 159 = (H_3CS=CHC_7H_{15})^+$ und $m/z = 173 = (H_3CS=CHC_8H_{17})^+$ sehr intensiv auf, mithilfe derer die Lage der Doppelbindungen eindeutig zu bestimmen ist. Die dazu komplementären Ionen $m/z = 433$ bzw. $m/z = 419$ werden nicht gebildet, jedoch die Fragmentionen $m/z = 385$ und $m/z = 371$, die sich durch Abspaltung von Methylthiol ergeben und ebenso wie die durch Verlust von Dimethyldisulfid gebildeten Ionen $m/z = 339$ und $m/z = 325$ deutliche Signale im Massenspektrum liefern.

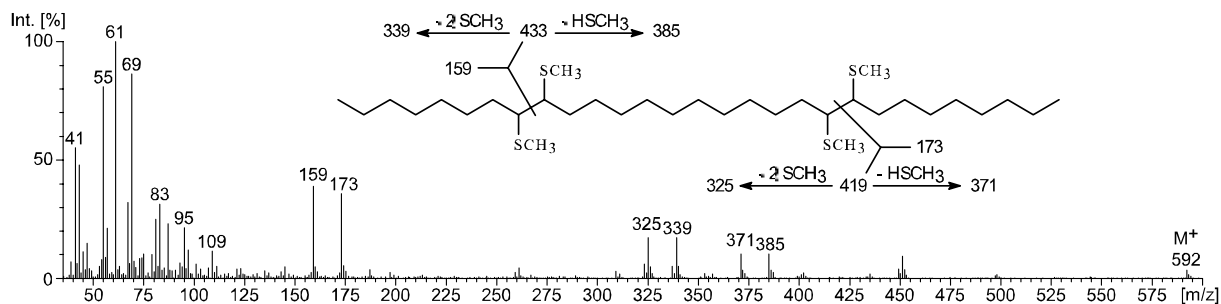


Abbildung 5: Massenspektrum des (8Z,20Z)-Nonacosadien-DMDS-Adduktes (**25**)

Insgesamt konnten bei *O. fabrella* 31 und bei *O. bilunulata* 29 GC-EAD aktive Substanzen identifiziert werden (siehe Tabelle 2). Bemerkenswert war, dass sich darunter hauptsächlich *n*-Alkane (C₁₈ bis C₂₇), verschiedene Positionsisomere von Pentacosen, Heptacosen und Nonacosen sowie von Heptacosadien und Nonacosadien befanden. Einige der Carbonsäureester und drei Aldehyde (im Fall von *O. bilunulata*) zeigten ebenfalls elektroantennographische Reaktionen.

Die Ergebnisse der Biotests mit den synthetisierten Reinsubstanzen (siehe 3.1.1.1) lagen noch nicht vor. Mit *O. fabrella* und *O. bilunulata* sind zwei sympatrische Arten untersucht worden, die einem *Ophrys* Formenkreis zugerechnet werden und von unterschiedlichen Sandbienen bestäubt werden. Der Vergleich der relativen Konzentrationen der Verbindungen, die bei *A. fabrella* eine elektroantennographische Reaktion auslösen, zeigte einen sehr deutlichen Unterschied zwischen beiden *Ophrys* Arten. Besonders deutlich traf dies auf die Alkene zu, die bei *O. fabrella* nur als Restkomponenten enthalten waren, und auf die Alkadiene, die bei *O. bilunulata* entweder gar nicht oder in einer geringeren Anzahl bezüglich der Positionsisomere vorkamen. Daher scheint nicht wahrscheinlich, dass *A. fabrella* auch als Bestäuber von *O. bilunulata* fungiert, weswegen eine reproduktionsbiologische Trennung beider Arten gegeben sein sollte. Jedoch müsste diese Hypothese in einem Verhaltenstest mit Reinsubstanzen überprüft werden.

3.1.1.1 Synthese von Vergleichssubstanzen

Die Verwendung von Reinsubstanzen in biologischen Tests im Zusammenhang mit *O. fabrella* und *O. bilunulata* erforderte die Synthese einiger Verbindungen.

Die Darstellung von Hexadecansäuremethylester (**26**) und Octadecansäuremethylester (**27**) erfolgte gemäß Abbildung 6 durch Reaktion der Säurechloride mit Methanol und gelang in sehr guten Ausbeuten.

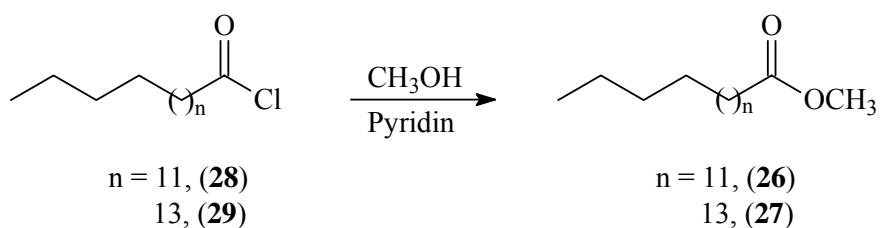


Abbildung 6: Synthese von Hexadecansäuremethylester (**26**) und Octadecansäuremethylester (**27**)

Für die Synthese der Alkene und Alkadiene wurde starkes Gewicht auf einen hohen Reinheitsgrad bezüglich der Doppelbindungskonfiguration gelegt, da durch einen Vergleich der Retentionsindices der in den Extrakten enthaltenen Alkene mit denen von Vergleichssubstanzen die Stereochemie der Doppelbindung als (*Z*)-konfiguriert bestimmt werden konnte. Die selektive Reduktion einer Dreifachbindung führt mittels Lithiumaluminiumhydrid zu einer (*E*)-Konfiguration. (*Z*)-Stereochemie wird durch katalytische Hydrierung mit Lindlar-Katalysator erhalten. Zur Darstellung der Alkene und Alkadiene wurde deshalb die Alkinkopplung mit anschließender selektiver Reduktion zum zentralen Reaktionsschritt in der Syntheseplanung. Bei der Kopplung von 1-Alkinen mit Alkylhalogeniden ist in der Literatur⁴⁷ sowohl der Einsatz von Alkyljodiden allein als auch der von Alkylbromiden unter Zusatz katalytischer Mengen wasserfreiem Natriumiodid oder TBAI mit guten bis sehr guten Ausbeuten (75-99 %) beschrieben.

Für die Synthese von (12*Z*)-Pentacosen (**30**) (Abbildung 7) wurde daher von 1-Tridecin (**31**) ausgegangen, welches zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert wurde und anschließend mit 1-Bromdodecan (**32**) und katalytischen Mengen Natriumiodid zur Reaktion gebracht wurde. Nach anschließender Hydrierung mit Lindlar-Katalysator und Wasserstoff bei Normaldruck wurde das gewünschte Produkt (**30**) nur in schlechter Ausbeute (38 %) erhalten, daher wurde zukünftig immer ein entsprechendes Alkyljodid bei der Alkinkopplung zur Steigerung der Ausbeute eingesetzt.

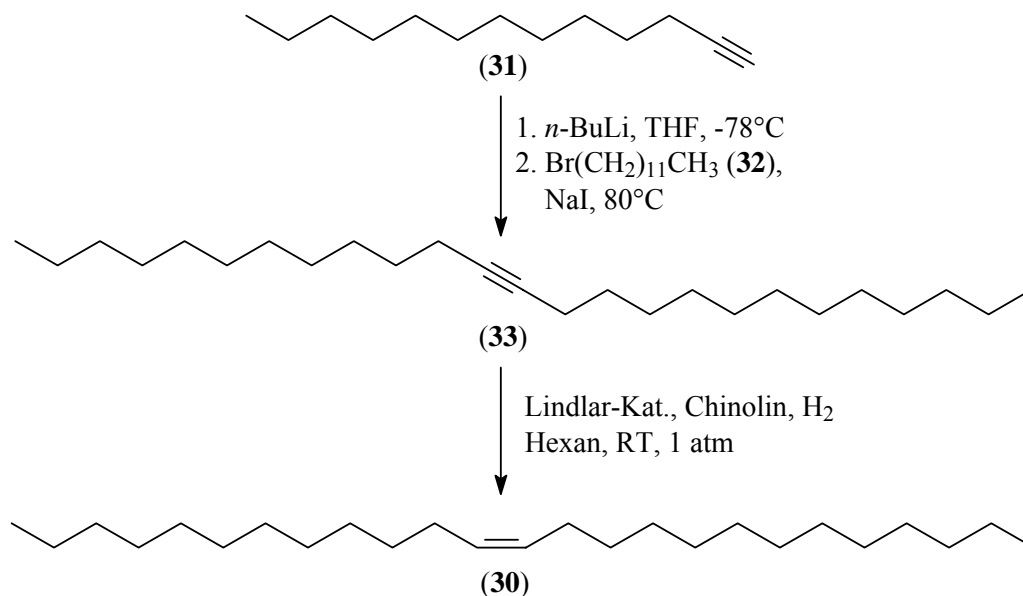


Abbildung 7: Darstellung von (12Z)-Pentacosen (30)

Für die Synthese von (8Z)-Nonacosen (34) (Abbildung 8) wurde daher zunächst 1-Eicosanol (35) in das entsprechende Iodid (36) überführt⁴⁸, bevor die Kopplung mit 1-Nonin (37) in guter Ausbeute (78 %) erfolgte. Die anschließende selektive Reduktion lieferte das gewünschte Endprodukt (34).

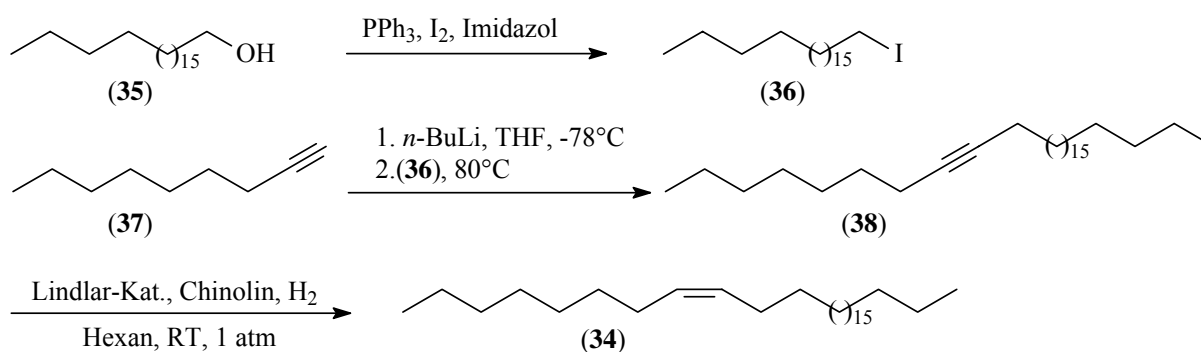


Abbildung 8: Darstellung von (8Z)-Nonacosen (34)

(8Z,18Z)-Heptacosadien (39) war als einziges der Alkadiene in nur drei Reaktionsschritten aus (9Z)-Octadecen-1-ol (40) zugänglich, das nach Iodierung der Hydroxygruppe mit 1-Nonin (37) zur Reaktion gebracht wurde. Als letzter Schritt wurde eine katalytische Hydrierung durchgeführt (siehe Abbildung 9).

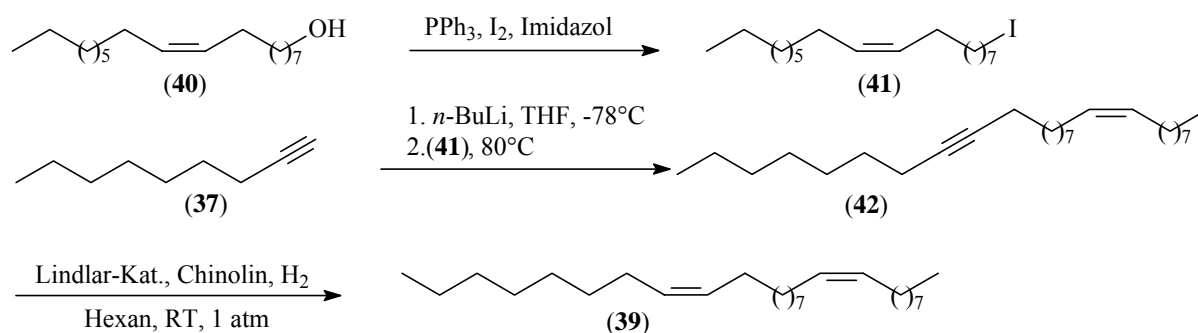


Abbildung 9: Darstellung von (8Z,18Z)-Heptacosadien (39)

Zur Darstellung der übrigen GC-EAD aktiven Alkadiene musste auf deutlich längere Synthesewege zurückgegriffen werden. Es sollte jedoch bei (8Z,16Z)-Heptacosadien (43) und (8Z,16Z)-Nonacosadien (44) aufgrund der gleichen Doppelbindungspositionen möglich sein, aus einer gemeinsamen Vorläuferverbindung durch Kopplung mit Reaktionspartnern unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlängen beide Endprodukte in einer Synthesesequenz darzustellen. Gleiches galt entsprechend für (7Z,19Z)-Heptacosadien (45) (nach unkorrekter Zählweise (8Z,20Z)-Heptacosadien) und (8Z,20Z)-Nonacosadien (46). Der allgemeine Syntheseweg ging von einem bisfunktionalisierten Mittelstück der Zielverbindungen aus, bei dem eine Seite zunächst für weitere Reaktionen blockiert wurde, während die andere mit einem 1-Alkin verlängert wurde. Nach Deblockierung erfolgte die Verlängerung des Bausteins mit 1-Alkinen erforderlicher Kettenlängen zur Erreichung des gewünschten Grundgerüsts. Die (Z)-spezifische Hydrierung der Dreifachbindung mit Lindlar-Katalysator bildete den abschließenden Reaktionsschritt.

Die Synthese von (7Z,19Z)-Heptacosadien (45), (8Z,20Z)-Nonacosadien (46) und (8Z,18Z)-Nonacosadien (47) (Abbildung 10) ging von kommerziell erhältlichen ω -Bromalkoholen verschiedener Kettenlängen aus, deren Hydroxyfunktion zunächst als THP-Ether blockiert wurde. In einer Finkelstein-Reaktion erfolgte der Austausch von Bromid gegen die bessere Abgangsgruppe Iodid. Bei der anschließenden Alkinkopplung mit 1-Nonin (37) wurde im Anschluss die Acetalfunktion gespalten und lieferte die Alkinole (48) und (49) in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die nach Iodierung der Hydroxyfunktion erhaltenen Iodide (50) und (51) wurden in einer erneuten Alkinkopplung mit 1-Alkinen verschiedener Kettenlängen zur Reaktion gebracht, die abschließende katalytische Hydrierung mit Lindlar-Katalysator lieferte (45), (46) und (47) in sehr guten Ausbeuten.

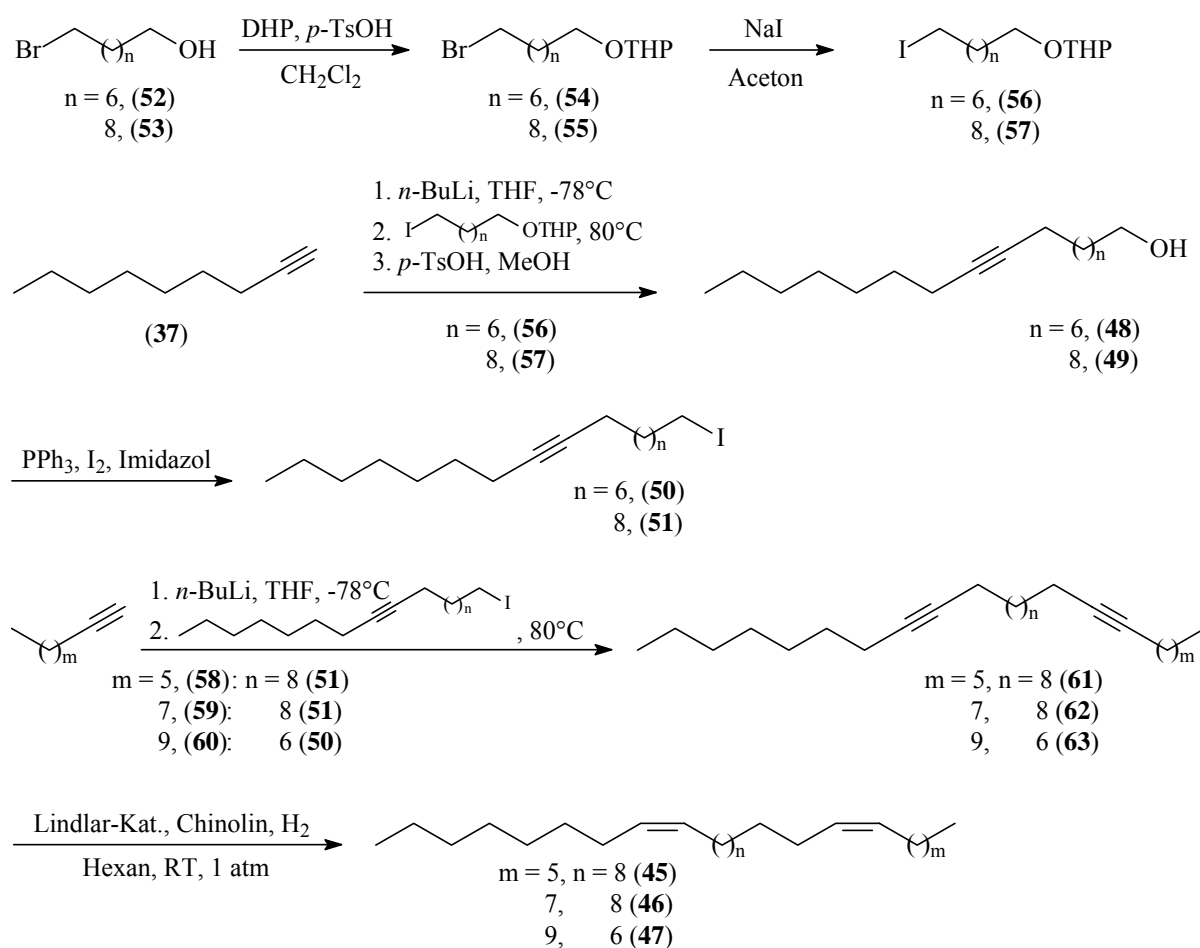


Abbildung 10: Darstellung von (7Z,19Z)-Heptacosadien (**45**), (8Z,20Z)-Nonacosadien (**46**) und (8Z,18Z)-Nonacosadien (**47**)

Für die Darstellung von (8Z,16Z)-Heptacosadien (**43**), (8Z,16Z)-Nonacosadien (**44**) und (7Z,21Z)-Nonacosadien (**64**) wurde von den kommerziell erhältlichen ω -Diolen (**65**) und (**66**) ausgegangen (siehe Abbildung 11), bei denen eine Hydroxyfunktion als THP-Ether blockiert wurde. Die Iodierung der freien Hydroxyfunktion lieferte die Iodide (**67**) und (**68**). Der folgende Syntheseweg verlief analog dem in Abbildung 10 und lieferte (8Z,16Z)-Heptacosadien (**43**), (8Z,16Z)-Nonacosadien (**44**) und (7Z,21Z)-Nonacosadien (**64**).

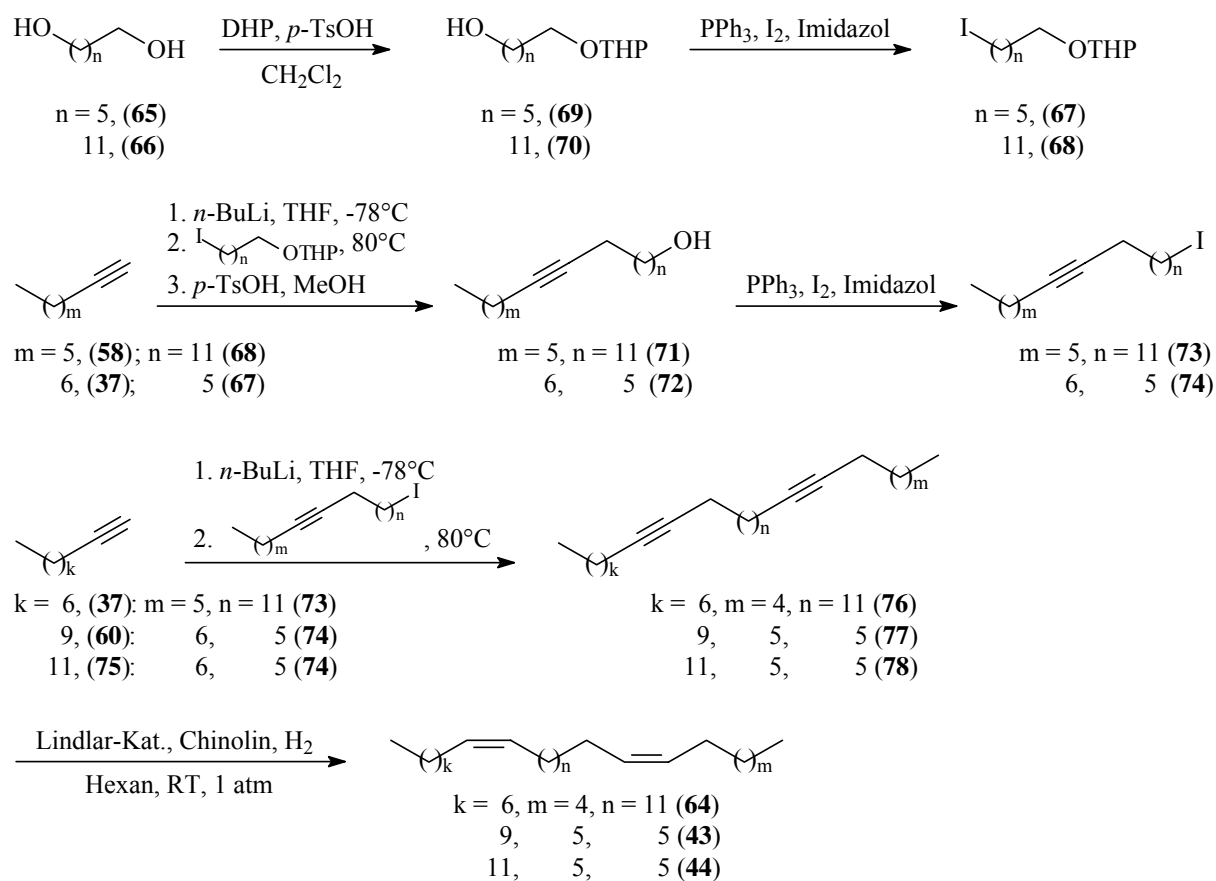


Abbildung 11: Darstellung von (8Z,16Z)-Heptacosadien (**43**), (8Z,16Z)-Nonacosadien (**44**) und (7Z,21Z)-Nonacosadien (**64**)

3.1.2 *Ophrys sitiaca* und *Ophrys herae*

Ophrys sitiaca, dem *fusca*-Formenkreis angehörig, ist eine auf Kreta und Samos endemisch vorkommende Spezies, deren Blütezeit sehr früh im Jahr liegt (Januar bis März). Sympatrisch siedelt *Ophrys herae*, die zur *mammosa/sphegodes*-Gruppe gerechnet wird und deren Blütezeit sich von März bis April erstreckt. Die Bestäubung beider Arten erfolgt durch die Sandbiene *Andrena nigroaenea*. Da aber bei *O. herae* die Pollinien am Kopf platziert werden und bei *O. sitiaca* an der Abdomenspitze, besteht keine Hybridisierungsgefahr der Arten.⁴⁹

Andrena nigroaenea bestäubt in anderen Habitaten auch *O. fusca* und *O. sphegodes*. Hierbei konnte für *O. sphegodes* in Biotest gezeigt werden, dass für die Anlockung der Männchen und die Auslösung des Kopulationsverhaltens eine Mischung aus Heneicosan, Docosan, Tricosan, Tetracosan, Pentacosan, Hexacosan, Heptacosan, (9Z)-Pentacosen, (12Z)-, (11Z)- und (9Z)-Heptacosen, (12Z)-, (11Z)- und (9Z)-Nonacosen in genau definierten relativen Konzentrationen verantwortlich ist. Des Weiteren zeigten Eicosanal, 2-Nonyldodecanoat, 2-

Nonyltetradecanoat, 2-Nonylhexadecanoat, Dodecyldodecanoat und Dodecyltetradecanoat elektro-antennographische Reaktionen.^{44,42} GC-EAD Untersuchungen mit *O. fusca*-Extrakten an *A. nigroaenea* Männchen ergaben auch für dieses System eine physiologische Reaktion auf die oben erwähnten Alkane und Alkene, zusätzlich lösten (10Z)-Pentacosen, Octadecanal, Nonadecanal und Farnesylhexanoat ein Signal aus.^{44,50}

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die flüchtigen Inhaltsstoffe von Lippenextrakten von *O. herae* und *O. sitiaca* erstmalig untersucht werden, insbesondere die GC-EAD aktiven Verbindungen, die elektro-antennographische Reaktionen bei *A. nigroaenea* Männchen auslösen. Interessant war hierbei besonders, ob es sich um die gleichen Substanzen wie bei *O. fusca* und *O. sphegodes* handelt.

Zwei Ausschnitte aus den Gaschromatogrammen der Lippenextrakte werden in Abbildung 12 gezeigt, eine Auflistung der dazugehörigen Substanzen erfolgt in Tabelle 3. Eine Gesamtübersicht über alle identifizierten Inhaltsstoffe und ihre relativen Konzentrationen liefert Tabelle 4.

Nr.	Verbindung
1	Nonanal
2	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on
3	Benzoessäure
4	3,5-Dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on
5	Decanal
6	5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd
7	Nonansäure
8	Undecanal
9	Decansäure
10	Tetradecan
11	Dodecanal
12	Undecansäure
13	Dodecanol
14	unbekannte Verbindung
15	Pentadecan
16	Tridecanal
17	Dodecansäure

Nr.	Verbindung
18	Hexadecan
19	Tetradecanal
20	Tridecansäure
21	Acrylsäuredodecylester
22	Pentadecanal
23	Octadecan
24	Hexadecanal
25	unbekannte Verbindung
26	Hexadecansäuremethylester
27	Hexadecansäure
28	Hexadecansäureethylester
29	9-Eicosen
30	Eicosan
31	Octadecanal
32	10-Heneicosen
33	8-Heneicosen
34	Heneicosan
35	Nonadecanal
36	Linolsäure
37	11-Docosen

Nr.	Verbindung
38	10-Docosen
39	9-Docosen
40	Docosan
41	unbekannte Verbindung
42	Eicosanal
43	Eicosenol
44	11-Tricosen
45	10-Tricosen
46	9-Tricosen
47	Tricosan
48	Heneicosanal
49	Octadecansäureisobutylester
50	Tetracosan
51	Docosanal
52	12-Pentacosen
53	11-Pentacosen
54	10-Pentacosen
55	9-Pentacosen
56	8-Pentacosen
57	7-Pentacosen
58	Pentacosan
59	Hexadecansäureglycerylester
60	Tetradecansäuredecylester
61	Hexadecansäure-2-nonylester
62	Hexacosan
63	Tetracosanal
64	Heptacosadien
65	13-Heptacosen
66	12-Heptacosen

Nr.	Verbindung
67	11-Heptacosen
68	10-Heptacosen
69	9-Heptacosen
70	8-Heptacosen
71	Heptacosan
72	Octacosan
73	Squalen
74	Nonacosadien
75	Nonacosadien
76	8,17-Nonacosadien
77	8,20-Nonacosadien
78	14-Nonacosen
79	13-Nonacosen
80	12-Nonacosen
81	11-Nonacosen
82	10-Nonacosen
83	9-Nonacosen
84	8-Nonacosen
85	Nonacosan
86	Triacontan
87	Hentriacontadien
88	Hentriacontadien
89	13-Hentriaconten
90	12-Hentriaconten
91	11-Hentriaconten
92	9-Hentriaconten
93	Hentriacontan

Tabelle 3: Substanzliste von *O. herae* und *O. sitiaca*

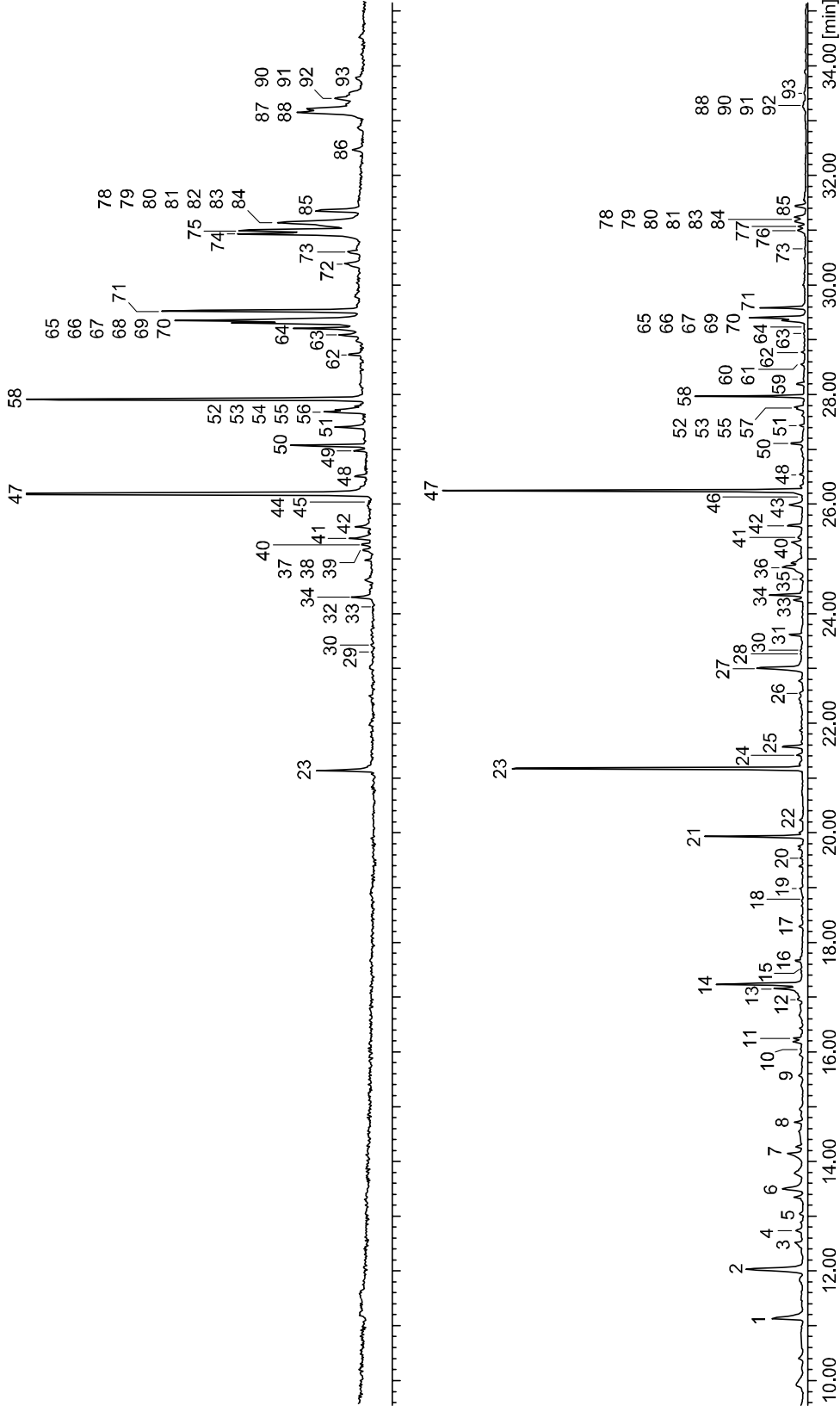


Abbildung 12: Ausschnitte aus den Gaschromatogrammen der Lippenextrakte von *O. herae* (unten) und *O. sitiaca* (oben) (DB5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/ min auf 300°C)

Verbindung	<i>Ophrys sitiaca</i>	<i>Ophrys herae</i>
1. Kohlenwasserstoffe		
Alkane		
Decan		+++
Tetradecan		++
Pentadecan		+
Hexadecan		+
Octadecan	+++	++++
Eicosan	++	++
Heneicosan	+++ (GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
Docosan	++	++ (GC-EAD)
Tricosan	++++ (GC-EAD)	++++ (GC-EAD)
Tetracosan	+++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Pentacosan	++++ (GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
Hexacosan	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Heptacosan	+++ (GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
Octacosan	++	
Nonacosan	+++	++
Triacontan	++	
Hentriacontan	++	++
Alkene		
9-Eicosen	+	
10-Heneicosen	+	
8-Heneicosen	+	++
11-Docosen	+	
10-Docosen	+	
9-Docosen	+	
11-Tricosen	+	
10-Tricosen	+	
9-Tricosen		+
12-Pentacosen	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
11-Pentacosen	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
10-Pentacosen	++ (GC-EAD)	
9-Pentacosen	+++	++
8-Pentacosen	++	
7-Pentacosen		++
13-Heptacosen	+++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
12-Heptacosen	+++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
11-Heptacosen	+++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
10-Heptacosen	+++ (GC-EAD)	
9-Heptacosen	+++ (GC-EAD)	+++ (GC-EAD)
8-Heptacosen	+++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
14-Nonacosen	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
13-Nonacosen	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
12-Nonacosen	++	++ (GC-EAD)
11-Nonacosen	++	++ (GC-EAD)
10-Nonacosen	++ (GC-EAD)	
9-Nonacosen	++	++

Verbindung	<i>Ophrys sitiaca</i>	<i>Ophrys herae</i>
8-Nonacosen	++	++
13-Hentriaconten		+
12-Hentriaconten	++	+
11-Hentriaconten	++	+
9-Hentriaconten	++	+
Alkadiene		
Heptacosadien	+++ (GC-EAD)	+ (GC-EAD)
Nonacosadien	+++ (GC-EAD)	
Nonacosadien	+++ (GC-EAD)	
8,17-Nonacosadien		++ (GC-EAD)
8,20-Nonacosadien		++ (GC-EAD)
Hentriacontadien	+++	++ (GC-EAD)
Hentriacontadien	+++	++ (GC-EAD)
2. Alkohole		
Dodecanol		+++
Eicosenol		++
3. Carbonylverbindungen		
Aldehyde		
Nonanal		+++ (GC-EAD)
Decanal		++ (GC-EAD)
Undecanal		++ (GC-EAD)
Dodecanal		++ (GC-EAD)
Tridecanal		++ (GC-EAD)
Tetradecanal		++
Pentadecanal		++
Hexadecanal		++ (GC-EAD)
Octadecanal		++ (GC-EAD)
Nonadecanal		++ (GC-EAD)
Eicosanal	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Heneicosanal	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Docosanal	++ (GC-EAD)	++ (GC-EAD)
Tetracosanal	++ (GC-EAD)	+ (GC-EAD)
Carbonsäuren		
Nonansäure		+++ (GC-EAD)
Decansäure		++
Undecansäure		++
Dodecansäure		++
Tridecansäure		++
Hexadecansäure		+++
Linolsäure		+++
Carbonsäureester		
Acrylsäuredodecylester		+++
Hexadecansäuremethylester		++
Hexadecansäureethylester		++
Octadecansäureisobutylester	++	

Verbindung	<i>Ophrys sitiaca</i>	<i>Ophrys herae</i>
Hexadecansäureglycerylester		++
Tetradecansäuredecylester		+ (GC-EAD)
Hexadecansäure-2-nonylester		++ (GC-EAD)
4. übrige Verbindungen		
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on		+++
Benzoessäure		++
3,5-Dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on		++
5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd		+++
Squalen	++	+

Tabelle 4: Identifizierte Inhaltsstoffe in *O. herae* und *O. sitiaca* (die GC-EAD aktiven Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet; ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkompente, +: Restkomponente)

Insgesamt konnten in den Extrakten 91 Verbindungen identifiziert werden, darunter 57 Kohlenwasserstoffe, zwei Alkohole, 14 Aldehyde, sieben Carbonsäure, sieben Carbonsäureester und vier weitere Substanzen.

Das Konzentrationsmaximum der *n*-Alkane (C₁₀ bis C₃₁) lag zwischen Heneicosan und Nonacosan. Die DMDS-Derivatisierung zeigte, dass bei den Alkenen (C₂₁ bis C₃₁) zwar viele Positionsisomere vorlagen, aber abgesehen von 7-Pentacosen im *O. herae* Extrakt konnte kein weiteres 7-Isomer gefunden werden. Des weiteren kamen zwei Alkadiene mit isolierten Doppelbindungen vor, bei den übrigen gelang aufgrund des geringen Probenmaterials keine genauere Bestimmung der Doppelbindungspositionen. Überraschend war die große Anzahl von Aldehyden (C₉ bis C₂₄), deren Vertreter mit kurzen und mittleren Kettenlängen (C₉ bis C₁₉) nur bei *O. herae* auftraten. Die Carbonsäuren (C₉ bis C₁₈) konnten ebenfalls nur bei dieser Art nachgewiesen werden. Die Carbonsäureester waren von unterschiedlichster Zusammensetzung und, von einer Ausnahme abgesehen, nur bei *O. herae* vertreten. Zum einen kamen Fettsäureester mit 1- und 2-Alkoholen verschiedener Kettenlängen vor, zum anderen konnten Hexadecansäureglycerylester und Acrylsäuredodecylester nachgewiesen werden.

Es konnten bei *O. herae* 38 und bei *O. sitiaca* 25 GC-EAD aktive Verbindungen identifiziert werden (siehe Tabelle 4), unter denen auch die bereits eingangs im Zusammenhang mit *O. fusca* und *O. sphegodes* beschriebenen Substanzen abgesehen von 9-Pentacosen und 9-Nonacosen zu finden waren. Neben weiteren Positionsisomeren der Alkene waren auch

Alkadiene vertreten, die eine Reaktion auf der Antenne auslösten. Des weiteren erwies sich eine Vielzahl der Aldehyde, Nonansäure und zwei Carbonsäureester aktiv. Ein Vergleich der relativen Konzentrationen der EAD aktiven Verbindungen, die ebenso wichtig sind wie deren Anwesenheit, zeigte in beiden Arten eine große Übereinstimmung.

In verhaltensbiologischen Studien muss geklärt werden, ob alle Substanzen nötig sind für eine Verhaltensänderung, oder ob auch hier, was wahrscheinlicher ist, nur die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe und deren relative Konzentration zueinander für eine Pseudokopulation nötig sind wie im eingangs erwähnten System *Andrena nigroaenea* - *O. sphegodes*. Die hier untersuchten Systeme zeigen nicht nur, dass allopatrische^{iv} Spezies mit demselben Bestäuber ein gleiches Duftbouquet zur Anlockung benutzen, sondern auch, dass zwei Spezies aus unterschiedlichen Artgruppen, die nicht sehr eng miteinander verwandt sind, eine konvergente Evolution diesbezüglich zeigen.

3.1.3 *Ophrys exaltata* und *Ophrys garganica*

Die Ragwurzart *Ophrys exaltata*, die dem *Ophrys-sphegodes*-Formenkreis zugerechnet wird, kommt vorwiegend in Italien vor und gehört zu den frühblühenden Arten (März-April). Sie wird von Männchen der Weidenseidenbiene *Colletes cunicularius* durch Pseudokopulation bestäubt.^{36,51,52} Hexanextrakte der Blüten zeigten in biologischen Tests eine attraktive Wirkung auf die Männchen, jedoch wurden keine weiterführenden Untersuchungen hinsichtlich der biologischen Aktivitäten der chemischen Inhaltsstoffe durchgeführt.⁵³ Die Gargano-Ragwurz (*Ophrys garganica*), die ebenso wie *Ophrys exaltata* zum *Ophrys-sphegodes*-Formenkreis gehört und in Italien beheimatet ist, wird hingegen nicht von *Colletes cunicularius*, sondern von der Sandbiene *Andrena carbonaria* bestäubt.^{51,52}

Der Bestäuber von *O. exaltata*, die Weidenseidenbiene *Colletes cunicularius* (Hymenoptera: Colletidae) ist eine solitär lebende Biene, die in ganz Europa vorkommt. Sie baut in Aggregationen ihre Nisthöhlen im Boden. Nur frisch geschlüpfte, virgine Weibchen zeigen eine attraktive Wirkung auf die Männchen, die nach der Paarung verloren geht. In biologischen Studien konnte gezeigt werden, dass Linalool, ein dominanter Bestandteil der Mandibeldrüsensekrete beider Geschlechter, zwar ein suchendes Verhalten und eine höhere generelle Aktivität bei den Männchen auslöst, aber kein Kopulationsverhalten.

^{iv} völlige Trennung von Verbreitungsgebieten zweier Arten

Weiterführende Untersuchungen ergaben außerdem, dass die Antennen der Männchen zwar beide Enantiomere von Linalool wahrnehmen, jedoch zeigte nur das (S)-(+)-Enantiomer in biologischen Tests eine aktive Wirkung. Es scheint sich hierbei um eine Verbindung zu handeln, die auf größere Entfernungen wirkt und als eine Art Aggregationspheromon dient. Schon früh wurde postuliert, dass die langkettigen Kohlenwasserstoffe als Sexualpheromone fungieren könnten, es erfolgten jedoch keine weiteren Studien diesbezüglich.^{53,54}

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu Klärung der Frage, welche Verbindungen das Kopulationsverhalten bei *Colletes* auslösen, GC-EAD Untersuchungen mit Kutikularextrakten virginer *Colletes cunicularius* Weibchen an Antennen der Männchen durchgeführt, um die aktiven Substanzen danach mittels GC-MS identifizieren zu können. Für einen Vergleich stand ein Kutikularextrakt bereits gepaarter Weibchen zur Verfügung. Zur Bestätigung der Annahme, dass *Ophrys exaltata* die Sexualpheromone der *C. cunicularius* Weibchen nachahmt, wurde ein Blütenextrakt dieser Ragwurzart untersucht ebenso wie ein Lippenextrakt von *Ophrys garganica*, die nicht von *Colletes* bestäubt wird. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 und den folgenden Abbildungen dargestellt.

Nummer	Verbindung	Konzentration			
		Cb	Cv	Og	Oe
1	Heptansäure				+
2	(+)-Linalool	+	++ (GC-EAD)		
3	Nonanal	+		+++	++
4	Benzoessäure	+		+	++
5	Octansäure				+
6	Dodecan				+
7	Nonansäure	+		++	++
8	3-Phenyl-2-propenal	+			
9	Tridecan				++
10	Tetradecan	+	+		++
11	Dodecanal			+	++
12	Pentadecan		+		++
13	Hexadecan	+			++
14	Essigsäuredodecylester		++		
15	Dodecansäureisopropylester	+			
16	Heptadecan	+	++	+	++
17	Octadecan	++++	++++	+	++
18	Hexadecanal	+	+(GC-EAD)		++
19	Tetradecansäureisopropylester	+	+(GC-EAD)		+
20	Nonadecan	+	++	+	++
21	Hexadecansäure	+			++
22	Eicosan	+	+	+	++

Nummer	Verbindung	Konzentration			
		Cb	Cv	Og	Oe
23	Essigsäurehexadecylester	+			
24	Octadecanal	++	+	++	++
25	Hexadecansäureisopropylester			+	+
26	10-Heneicosen		+		
27	9-Heneicosen	+++			+
28	8-Heneicosen			+	+
29	7-Heneicosen	++	++ (GC-EAD)	++	
30	Heneicosan	+++	+++ (GC-EAD)	+	+++
31	unbekannte Verbindung			+++	
32	2-Nonadecanon	+	+		
33	11-Methylheneicosan	+			
34	9-Methylheneicosan	+			
35	2-Methylheneicosan		+		
36	Ölsäure	+++			
37	Linolsäure	++			
38	9-Docosen	+			
39	Docosan	++	++	++	++
40	Essigsäureoctadecylester		++		
41	Eicosanal	+	++ (GC-EAD)	++	++
42	11-Tricosen	++			++
43	9-Tricosen	+++	+++ (GC-EAD)	++	++
44	7-Tricosen	++	++ (GC-EAD)	++	++
45	5-Tricosen		++		
46	Tricosan	++++	++++ (GC-EAD)	+++	++++
47	11-Methyltricosan	+	+		
48	9-Methyltricosan	+	+		
49	Tetradecansäure-2-nonylester			++	
50	unbekannte Verbindung	++			
51	9-Tetracosen	++	++ (GC-EAD)		++
52	7-Tetracosen	++			+
53	Tetracosan	+	+	++	+++
54	Docosanal	+		++	++
55	Pentadecansäure-2-nonylester			++	
56	6,9-Pentacosadien				++
57	Pentacosadien	+			
58	12-Pentacosen			++	++
59	11-Pentacosen	+++		++	++
60	9-Pentacosen	++++	+++ (GC-EAD)	++	+++
61	7-Pentacosen	+++	++ (GC-EAD)	++	+++
62	5-Pentacosen		++		
63	Pentacosan	+++	++++ (GC-EAD)	++++	++++
64	13-Methylpentacosan	+	+		
65	11-Methylpentacosan	+	+		
66	Dodecansäuredodecylester		++		++
67	Tetradecansäuredodecylester				++
68	Tetradecansäure-2-undecylester			++	
69	Hexadecansäure-2-nonylester			++++	
70	2-Methylpentacosan	+			
71	9-Hexacosen	+	++		
72	8-Hexacosen	+			

Nummer	Verbindung	Konzentration			
		Cb	Cv	Og	Oe
73	7-Hexacosen	+			
74	Hexacosan	+	++	+++	++
75	Tetracosanal	+		++	+++
76	6,9-Heptacosadien				++
77	Heptacosadien	+			
78	13-Heptacosen	++		++	++
79	12-Heptacosen			++	++
80	11-Heptacosen	++		++	++
81	10-Heptacosen				++
82	9-Heptacosen	+++	+++ (GC-EAD)	+++	+++
83	7-Heptacosen	++	++	++	+++
84	5-Heptacosen	++	++		
85	Heptacosan	++	+++ (GC-EAD)	++++	+++
86	13-Methylheptacosan	+	++		
87	11-Methylheptacosan	+	++		
88	Octadecensäure-2-nonylester			+++	
89	Tetradecensäuredodecylester		+ (GC-EAD)		++
90	Hexadecensäuredecylester		+ (GC-EAD)		+
91	Hexadecensäure-2-undecylester			++	
92	Octadecensäure-2-nonylester			+++	
93	9-Octacosen	+			
94	7-Octacosen	+			
95	Octacosan	+	+	++	++
96	Hexacosanal			++	++
97	Nonacosadien		++ (GC-EAD)		
98	7,15-Nonacosadien	+			
99	7,17-Nonacosadien	+			
100	7,20-Nonacosadien	+			
101	8,17-Nonacosadien				++
102	8,20-Nonacosadien				++
103	9,15-Nonacosadien			++	
104	9,17-Nonacosadien			++	
105	14-Nonacosen	+	++ (GC-EAD)	++	
106	13-Nonacosen	+		++	
107	12-Nonacosen			++	++
108	11-Nonacosen	+		++	++
109	9-Nonacosen	++	+++ (GC-EAD)	+++	+++
110	7-Nonacosen	+	++	++	++
111	Nonacosan	++	++++	+++	+++
112	Hexacosanol			++	++
113	15-Methylnonacosan		++		
114	13-Methylnonacosan		++		
115	11-Methylnonacosan		++		
116	Octadecensäure-2-undecylester			+++	
117	Octadecensäure-2-undecylester			++	
118	Decensäureoctadecylester	+	++		
119	Dodecensäurehexadecylester	+	+		
120	Tetradecensäuretetradecylester	+	+		+
121	Hexadecensäuredodecylester	+	++		+
122	Hentriacontadien	+	+++ (GC-EAD)	+++	++

Nummer	Verbindung	Konzentration			
		Cb	Cv	Og	Oe
123	15-Hentriaconten	+	++		
124	14-Hentriaconten	+	++		
125	13-Hentriaconten	+		++	
126	12-Hentriaconten			++	
127	11-Hentriaconten	+		++	
128	9-Hentriaconten	++	++ (GC-EAD)	+++	+++
129	7-Hentriaconten			++	
130	Hentriacontan	+	++	++	++
131	Octacosanol			+++	
132	15-Methylhentriacontan		++		
133	13-Methylhentriacontan		++		
134	11-Methylhentriacontan		++		
135	Octadecensäuredodecylester		++		
136	Dodecensäureoctadecylester		++		
137	Tetradecensäurehexadecylester	+	++		
138	Hexadecensäuretetradecylester	+			
139	Octadecensäuredodecylester	+			
140	Tritriacontadien	+	++		
141	16-Tritriaconten		++		
142	15-Tritriaconten		++		
143	14-Tritriaconten		++		
144	9-Tritriaconten	+		+	+
145	15-Methyltritriacontan		++		
146	13-Methyltritriacontan		++		
147	11-Methyltritriacontan		++		
148	Hexadecensäurehexadecylester	+			
149	Octadecensäuretetradecenylester	+			
150	Tetradecensäureoctadecylester		++		
151	Hexadecensäurehexadecylester	+	++		
152	Octadecensäuretetradecylester	+			
153	Octadecensäurehexadecenylester		++		

Tabelle 5: Identifizierte Inhaltsstoffe in *Colletes cunicularius* (Cb: befruchtetes Weibchen; Cv: virgines Weibchen), *Ophrys garganica* (Og) und *Ophrys exaltata* (Oe) (GC-EAD aktive Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet; ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente; ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

Es konnten insgesamt 151 Verbindungen identifiziert werden. Die mit Abstand größte Gruppe stellten die Kohlenwasserstoffe (97), daneben waren drei Alkohole, zehn Aldehyde, ein Keton, sieben Carbonsäuren und 33 Carbonsäureester vertreten.

Die Reihe der Alkane (C_{12} bis C_{31}) erreichte das Konzentrationsmaximum zwischen Heneicosan und Nonacosan. Die in den *Colletes* Extrakten enthaltenen 19 Methylalkane (C_{21} bis C_{33}) besaßen abgesehen von zwei Ausnahmen nur Methylverzweigungen in ungeraden Positionen. Mit 45 Positionsisomeren wurde die Vielfalt der Alkene deutlich.

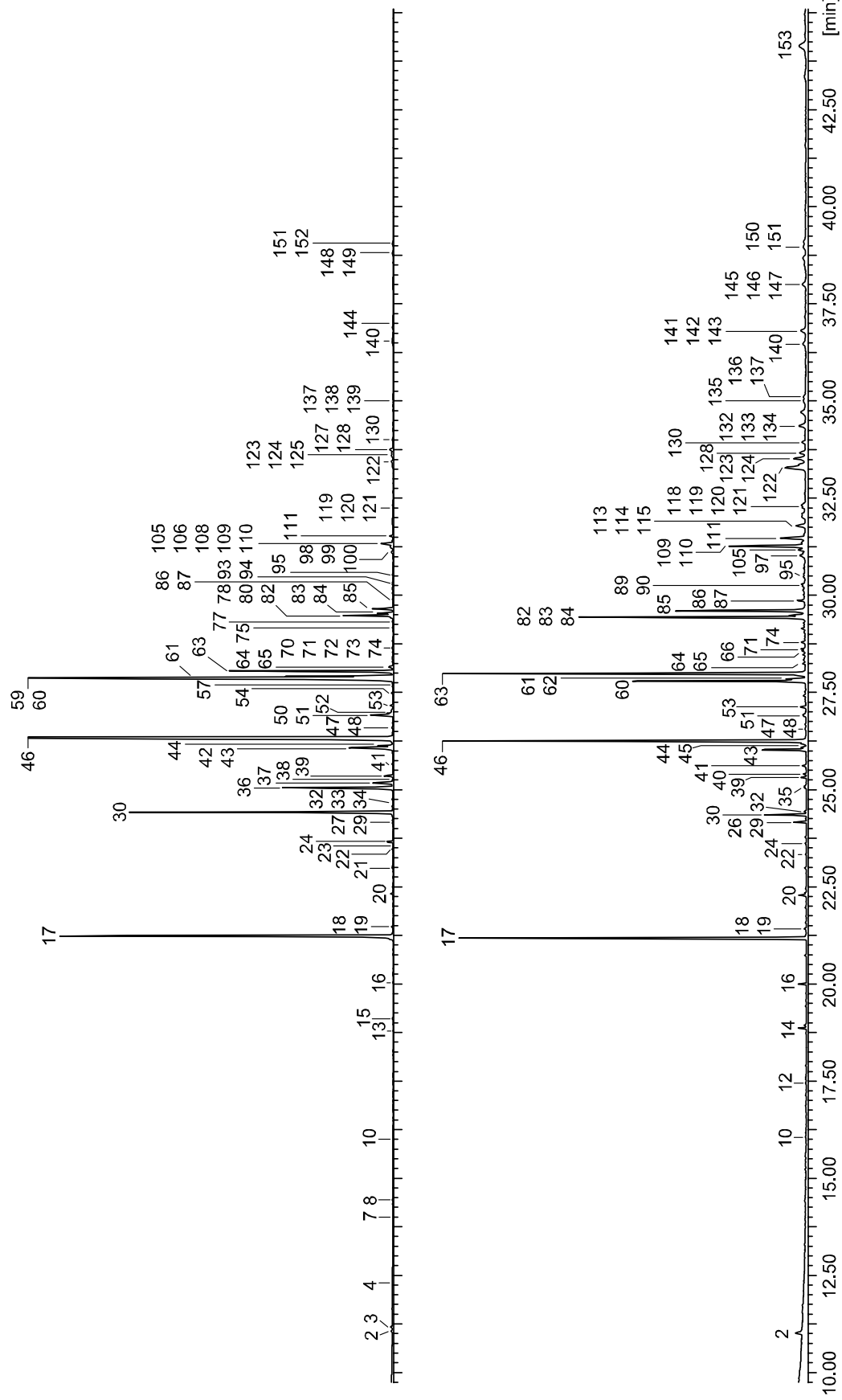


Abbildung 13: Ausschnitt aus den TIC der Kutikularextrakte von einem virginen (unten) und einem befruchtetem (oben) *Colletes cunicularius* Weibchen (DB-5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

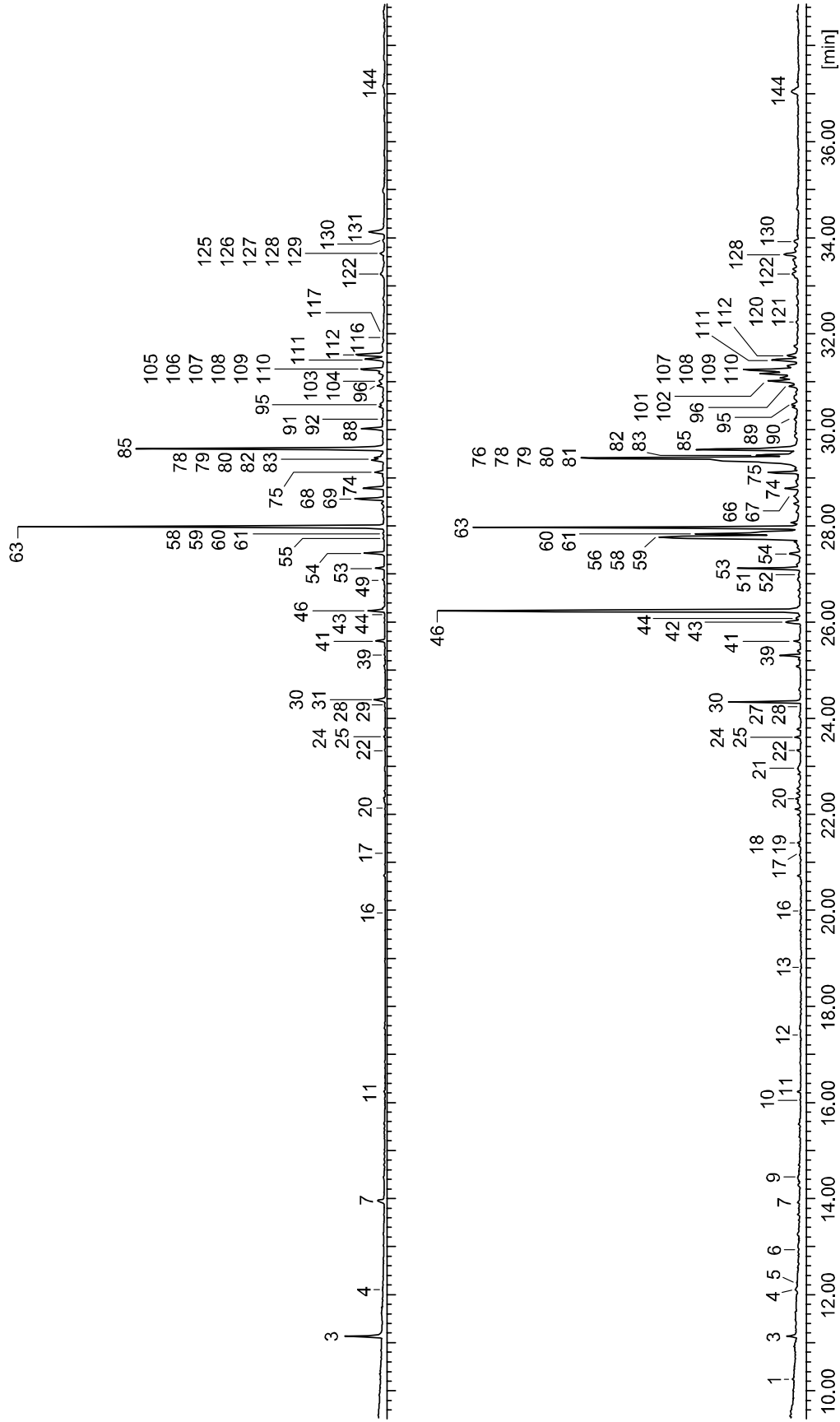


Abbildung 14: Ausschnitt aus den TIC der Blütenextrakte von *Ophrys exaltata* (unten) und *Ophrys garganica* (oben) (DB-5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

In *Ophrys exaltata* konnten zwei Alkadiene mit homokonjugierten Doppelbindungen nachgewiesen werden, bei den übrigen Alkadienen lagen die Doppelbindungen isoliert vor. Die Determination der Doppelbindungspositionen mittels DMDS-Derivatisierung gelang in einigen Fällen aufgrund der geringen Menge an Probenmaterial nicht. Neben (*S*)-(+)-Linalool in den *Colletes* Extrakten konnten in den Blütenextrakten zwei langkettige Alkohole identifiziert werden. Die Aldehyde (C_8 bis C_{26}) traten vor allem in den *Ophrys* Extrakten in größeren Konzentrationen auf. 2-Nonadecanon konnte bei *Colletes* nachgewiesen werden. Einige Carbonsäuren waren nur in den virginen Bienen nicht enthalten. Bei den Carbonsäureestern handelte es sich zum einen um Acetate langkettiger Fettalkohole, zum anderen um Wachsester von Fettsäuren mit kürzeren und längeren 1- und 2-Alkoholen. Abgesehen von den Isopropylestern kamen die übrigen Ester der sekundären Alkohole ausschließlich in *Ophrys garganica* vor.

Insgesamt 22 GC-EAD aktive Substanzen konnten identifiziert werden. Neben (*S*)-(+)-Linalool zeigten die Aldehyde Hexadecanal und Eicosanal, die Carbonsäureester Tetradecansäureisopropylester, Tetradecansäuredodecylester und Hexadecansäuredecylester, sowie die Kohlenwasserstoffe Heneicosan, Tricosan, Heptacosan, 7-Heneicosen, 7- und 9-Tricosen, 9-Tetracosen, 9- und 7-Pentacosen, 9-Heptacosen, 14- und 9-Nonacosen, 9-Hentriaconten, Nonacosadien und Hentriacontadien eine elektro-antennographische Reaktion. Ein Vergleich der virginen und befruchteten *Colletes cunicularius* Weibchen ergab, dass die virginen mehr Linalool, Eicosanal, Pentacosan, Heptacosan, 9- und 14-Nonacosen und Hentriacontadien enthielten. Tetradecansäuredodecylester und Hexadecansäuredecylester waren bei den befruchteten Weibchen nicht präsent. Die in den *Colletes cunicularius* Extrakten als GC-EAD aktiv identifizierten Verbindungen waren fast alle ebenfalls in den *Ophrys* Extrakten enthalten. *Ophrys garganica*, welche nicht von *Colletes* bestäubt wird, enthielt kein 9-Tetracosen, Linalool, Hexadecanal und keinen der Carbonsäureester, bei den Nonacosadienen handelte es sich um andere Positionsisomere, die jedoch ebenfalls isolierte Doppelbindungen aufwiesen. 7-Heneicosen, 14-Nonacosen und Linalool fehlten in *Ophrys exaltata*. Auch hier entsprachen die Isomere der Nonacosadiene nicht denen in *Colletes*. Tetracosanal konnte im Extrakt virginer *Colletes* nicht nachgewiesen werden, eluierte aber in den übrigen Extrakten an einer Stelle, an der sich eine GC-EAD aktive Verbindung befinden sollte.

Für weiterführende verhaltensbiologische Untersuchungen wurden die nicht kommerziell erhältlichen Verbindungen Hexadecanal (**79**), Tetracosanal (**80**), Tetradecansäureisopropylester (**81**), Tetradecansäuredodecylester (**82**), Hexadecansäuredecylester (**83**) und Octadecansäure-2-nonylester (**84**) nach Laborstandardmethoden (siehe Abschnitt 8) synthetisiert.

Bei anschließenden biologischen Tests konnte gezeigt werden, dass für das Auslösen des Kopulationsverhalten der Männchen hauptsächlich eine Mischung der Alkene verantwortlich ist, während die Mischung der Alkane allein sich nicht signifikant von der Kontrollprobe unterschied. Ein Bouquet der 7-Alkene erwies sich als genauso wirksam wie eine Mischung aller aktiven Kohlenwasserstoffe. Linalool wirkte nicht kopulationsauslösend, es schien aber ein additiver Effekt vorzuliegen. Die Mengenverhältnisse der aktiven Komponenten zeigten bei einem Vergleich zwischen virginen Weibchen und den *Ophrys* Extrakten große Varianzen. Eine mögliche Erklärung wäre der Sammelort der Proben (*C. cunicularius* stammte aus der Schweiz, *O. exaltata* und *O. garganica* aus Italien), der auf regionale Unterschiede hinweisen würde.

3.2 Orchideen der Gattung *Chiloglottis*

In Australien kommen 85 Orchideengattungen mit ca. 500 Arten vor, von denen 10 Gattungen sich der Sexuالتäuschung bedienen, um von Insekten bestäubt zu werden.^{55,56} Zu diesen Gattungen zählt auch *Chiloglottis*, die durch mindestens 21 beschriebene Arten hauptsächlich an der Ostküste Australiens (Queensland, New South Wales und Victoria), Tasmanien und Neuseeland vertreten ist und deren grünlich-gelbe, rotbraune oder braune Blütenfärbungen charakteristisch für durch Wespen bestäubte Blüten sind.⁵⁷ Die Bestäubung erfolgt durch Männchen parasitärer Wespen der Gattung *Thyninae*. Deren flügellose Weibchen verharren an der Spitze von Grashalmen und geben Lockstoffe ab, mit denen sie die Männchen anlocken. Diese umgreifen sie mit den Vorderbeinen und tragen sie erst zu Nahrungsquellen und dann zu geeigneten Plätzen für die Eiablage, die in der Erde in Wirtsinsekten stattfindet. Die Paarung wird in der Luft vollzogen.^{58,59} Die Wespenmännchen werden auch von den Orchideen angelockt, die die Strukturen der von den Weibchen produzierten Sexualpheromone imitieren. Bei dem Versuch, mit den Lippen zu kopulieren, werden den Männchen die Pollinien angeheftet. Bei *Chiloglottis trapeziformis*, die von der Wespe *Neozeleboria cryptoides* bestäubt wird, konnte dieses Pheromon identifiziert werden. Es

handelte sich um 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**), das als erster Vertreter zweifach alkylierter 1,3-Cyclohexandione als Naturstoff beschrieben wurde.⁶⁰

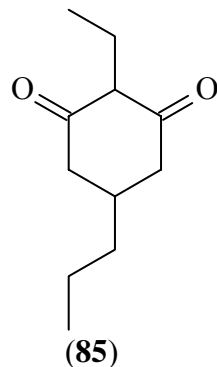


Abbildung 15: 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**)

Verhaltenstests mit synthetischen Ködern konnten zeigen, dass *N. cryptoides* Männchen bei gleicher Größe der verwendeten Dummies eine größere Menge 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**) bevorzugen, bei identischen Konzentrationen wird mittleren Dummies (entsprechen der Größe der Labeln von *C. trapeziformis*) gegenüber kleineren den Vorzug gegeben, während noch größere nicht attraktiver wirkten. *C. trapeziformis* produziert 10mal mehr der aktiven Komponente und ihre Labeln sind breiter und größer als die Wespenweibchen. Die Orchidee scheint daher ein Optimum der Täuschung ihres Bestäubers erreicht zu haben.⁶¹

GC-EAD Messungen, die von Dr. F. Schiestl an vier weiteren *Chiloglottis* Arten durchgeführt wurden, konnten zeigen, dass auch in diesen Fällen nur eine bzw. zwei Verbindungen eine Antennenreaktion auslösten. Die Struktur dieser Verbindungen sollte im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden. *Chiloglottis triceratops*, die von *Neozeleboria monticola* bestäubt wird, und *Chiloglottis grammata*, deren Bestäuber *Eirone* sp. ebenfalls eine nicht näher spezifizierte Wespe der Gattung *Thyninae* ist, sind auf Tasmanien beheimatete Arten. Die nicht näher bestimmte *Chiloglottis* aff. *valida* kommt in Victoria vor und wird von *Neozeleboria impatiens* bestäubt. Darüber hinaus war eine Unterart von *Chiloglottis chlorantha* Gegenstand der Untersuchung, bei deren Bestäuber es sich um eine bisher nicht beschriebene Unterart von *Neozeleboria monticola* handelt. In Abbildung 16 sind Ausschnitte aus den Chromatogrammen der Extrakte von *C. triceratops*, *C. aff. valida* und *C. grammata* abgebildet, in denen die drei GC-EAD aktiven Verbindungen gekennzeichnet sind. Von *C. chlorantha* stand kein Extrakt zur Verfügung, sondern lediglich ein Massenspektrum der Verbindung **D**, welche eine elektro-antennographische Reaktion auslöste.

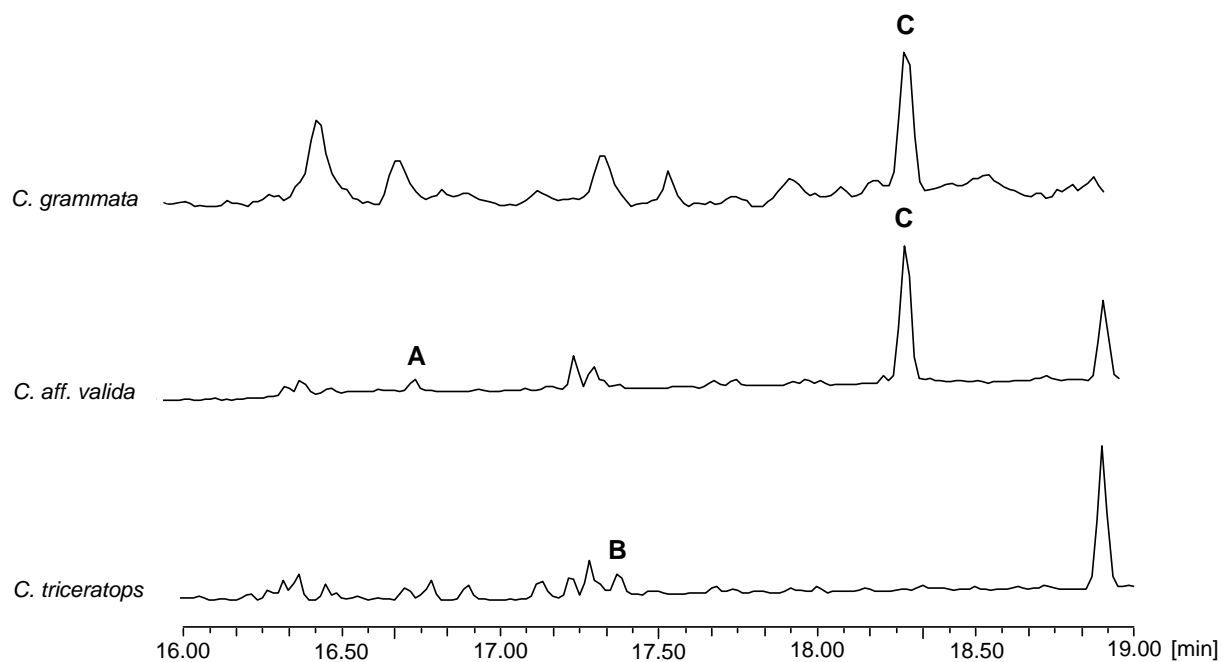


Abbildung 16: Ausschnitte aus den Chromatogrammen der Hexanextrakte von *C. triceratops*, *C. aff. valida* und *C. grammata* (AT 1000, 30m; 50°C, 1 min isotherm, 10°C/min auf 230°C; **A, B, C**: GC-EAD aktive Verbindungen)

Aufgrund der identischen Massenspektren und Retentionszeiten konnte Verbindung **A** im *C. aff. valida* Extrakt als 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**) identifiziert werden.

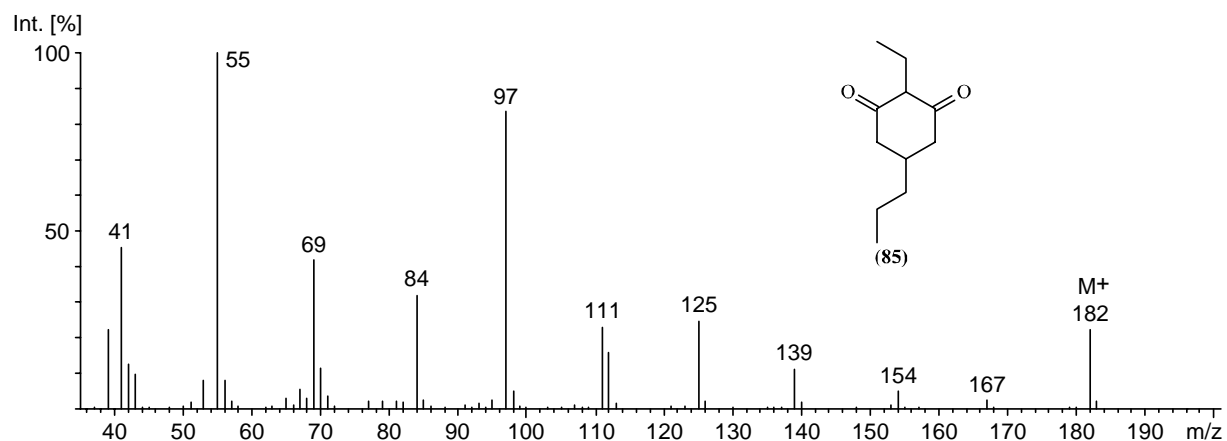


Abbildung 17: Massenspektrum von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**)

Bei den Substanzen **B**, **C** und **D** schien es sich aufgrund der ähnlichen Massenspektren ebenfalls um zweifach alkylierte 1,3-Cyclohexandione zu handeln.

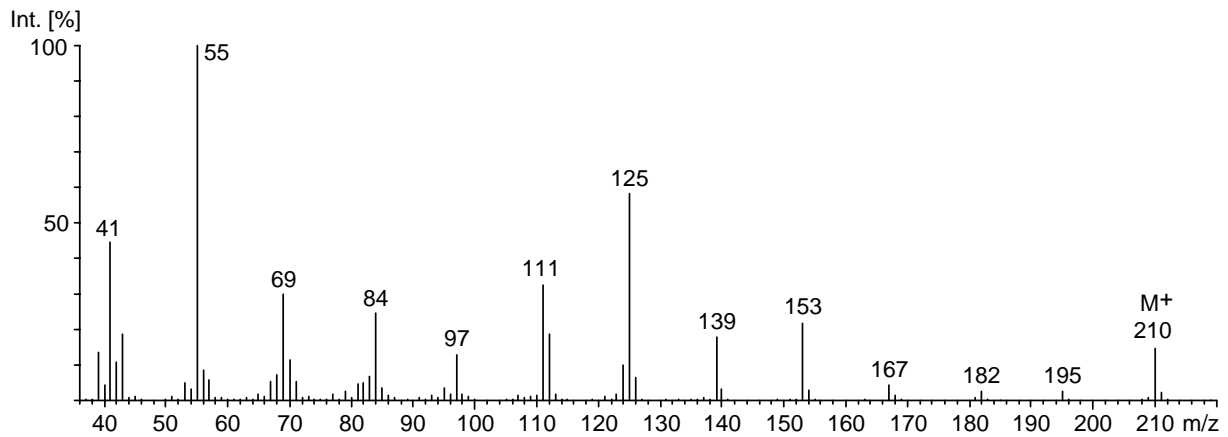


Abbildung 18: Massenspektrum der Verbindung **C**

Deutlich zu erkennen ist im Massenspektrum von **C** (Abbildung 18) der Molekülpeak m/z 210, der um 28 Massen, also 2 Methyleneinheiten, höher liegt als der von (**85**). Die Abspaltung einer Methylgruppe führt zu m/z 195, der Verlust von Kohlenmonoxid bildet m/z 182, woraus sich durch Abspalten der Methylgruppe m/z 167 ergibt. Analoge Fragmentationen mit 28 Massen weniger sind bei (**85**) zu finden.

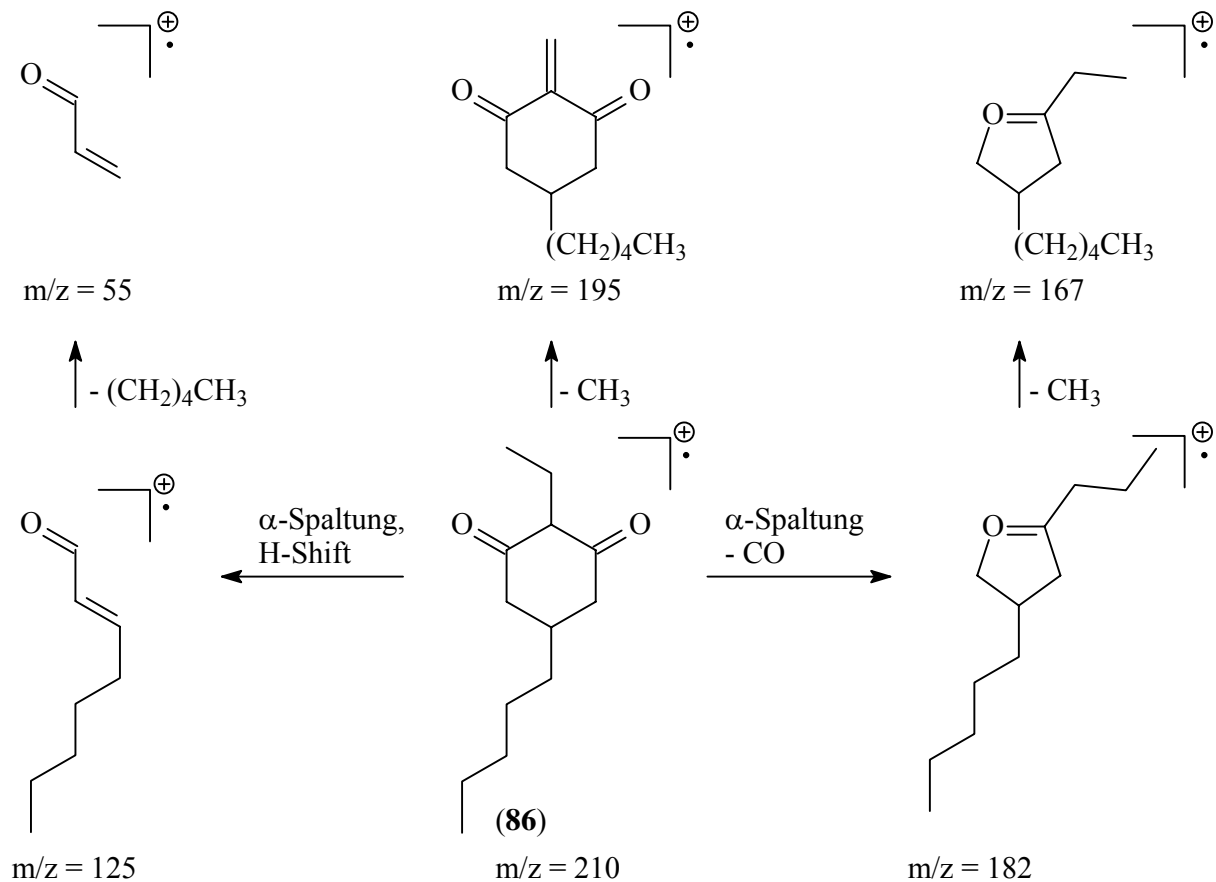


Abbildung 19: Mögliche Fragmentierungsreaktionen von 2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (**86**)

Anhand von Untersuchungen zur Fragmentierung von (**85**) lassen sich weitere Fragmentationen im Massenspektrum von **C** erklären.⁴⁴ Unter Annahme einer Ethylgruppe in 2-Position und einer Pentyl- anstelle einer Propylgruppe in 5-Position lässt sich das stark präsen- te Fragmentation m/z 125 durch α -Spaltung mit anschließender Protonenwanderung (H-Shift) erklären, welches durch Abspaltung des Pentylrestes den Basepeak m/z 55 bildet. Im Massenspektrum von (**85**) führt die α -Spaltung und der H-Shift entsprechend zu m/z 97 und dann durch Verlust der Propylgruppe auch zu m/z 55 (siehe auch Abbildung 19).

Aufgrund dieser Überlegungen erschien (**86**) als Struktur der Verbindung **C** wahrscheinlich. Nach erfolgreicher Synthese des Strukturvorschlages (siehe Abschnitt 3.2.1) konnte aufgrund identischer Massenspektren und Retentionszeiten die Verbindung **C** als 2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (**86**) identifiziert werden.

Das Massenspektrum der Verbindung **D** (Abbildung 20) zeigt einen deutlich sichtbaren Molekülpeak m/z 182, der der Masse von 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**) entspricht. Das ungleiche Fragmentierungsverhalten weist jedoch auf eine unterschiedliche Alkylsubstitution am 1,3-Cyclohexandionring hin.

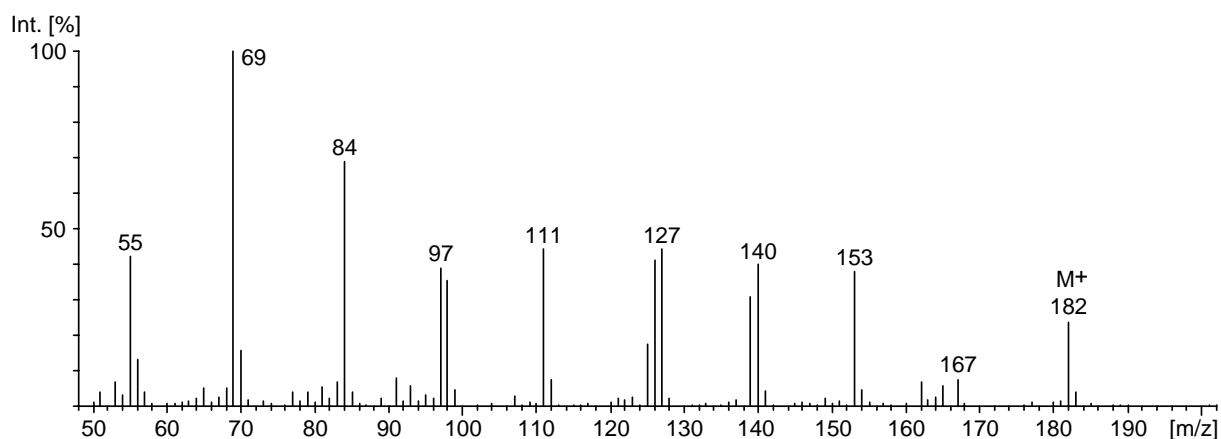


Abbildung 20: Massenspektrum der Verbindung **D**

Anstelle des stark präsenten Fragmentions $m/z = 97$ bei (**85**) ist im Massenspektrum von **D** ein Signal bei $m/z = 69$ zu sehen. Unter Annahme eines Methyl- statt eines Propyl- substituenten in 5-Position ergibt sich dieses Ion nach α -Spaltung mit anschließendem H-Shift. Der Verlust einer Methylgruppe führt zu $m/z = 55$. Aufgrund der Molekülmasse von 182 u muss es sich daher bei dem Alkylsubstituenten in 2-Position um eine Butylgruppe handeln. Dies wird unterstützt durch das Fragmention $m/z = 98$, welches sich durch

zweimalige α -Spaltung bildet, und durch $m/z = 140$, das aus einer Retro-Diels-Alder Reaktion der Verbindung **D** hervorgeht (siehe Abbildung 21). Dagegen ist nur eine sehr schwache Abspaltung von Kohlenmonoxid aus dem Molekül ($m/z = 154$) zu sehen.

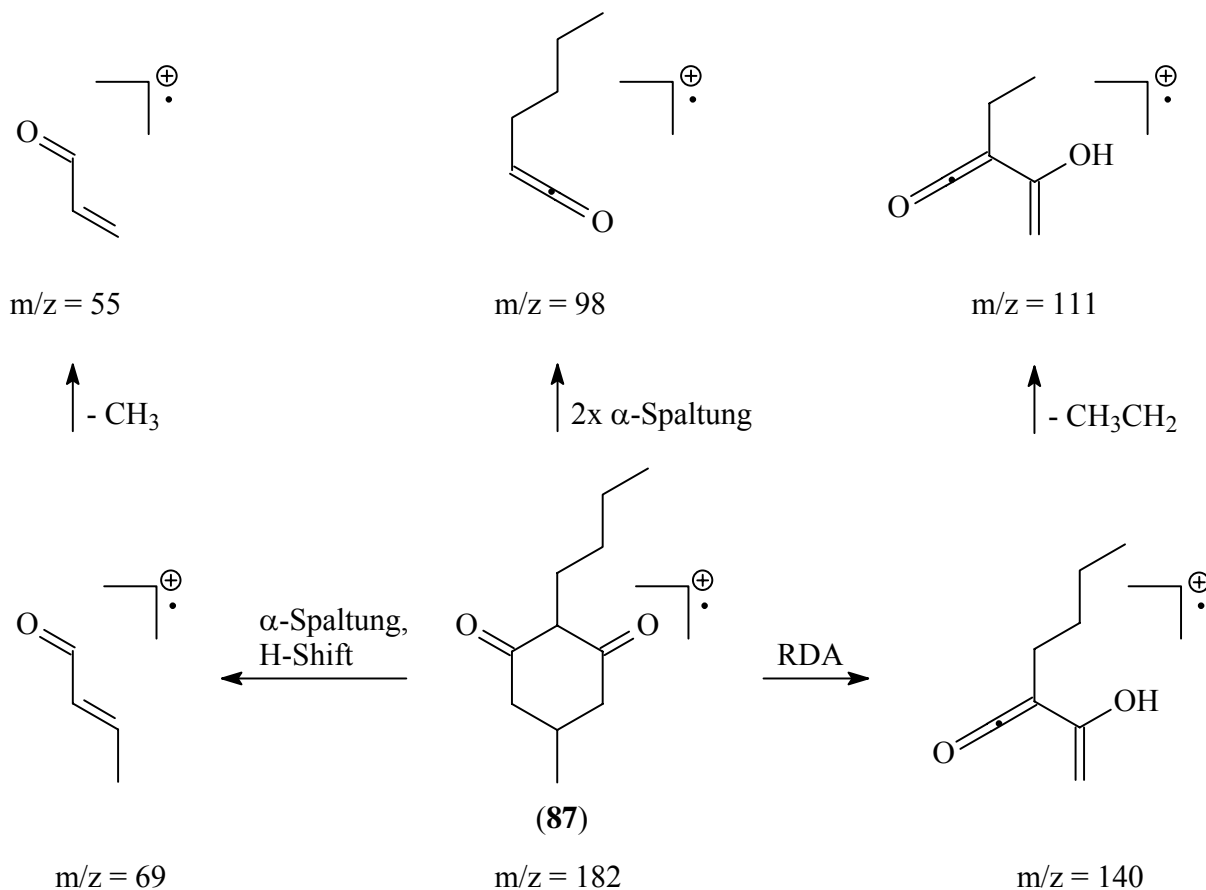


Abbildung 21: Mögliche Fragmentierungsreaktionen von 2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion. (**87**)

Aufgrund der obigen Überlegungen schien (**87**) als Struktur der Verbindung **D** wahrscheinlich. Zur Bestätigung des Strukturvorschlages wurde 2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion (**87**) (siehe Abschnitt 3.2.1) synthetisiert. Ein Vergleich der Massenspektren von (**87**) und Verbindung **D** ließ auf die Identität beider schließen. Da aber kein Probenmaterial für einen Vergleich der Retentionszeiten zur Verfügung stand, konnte kein endgültiger Beweis im Rahmen dieser Arbeit erfolgen.

Das im Massenspektrum der Verbindung **B** (Abbildung 22) deutlich zu sehende Molekülion $m/z 180$ ist zwei Massen kleiner als 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**). Es scheint sich hierbei um ein ungesättigtes Derivat zu handeln. Dies wird unterstrichen durch die

Tatsache, dass die Fragmentionen m/z 165 (Abspaltung einer Methylgruppe), m/z 152 durch Verlust von Kohlenmonoxid und das daraus resultierende Bruchstück m/z 137 alle um 2 Massen kleiner sind als ihre korrespondierenden Ionen im Massenspektrum von **(85)**. Mit Annahme einer Unsatigung im Alkylsubstituenten in 5-Position lassen sich auch die Fragmenten m/z 95 und m/z 67 erklären, die bei **(85)** m/z 97 und m/z 69 entsprechen (siehe Abbildung 23).

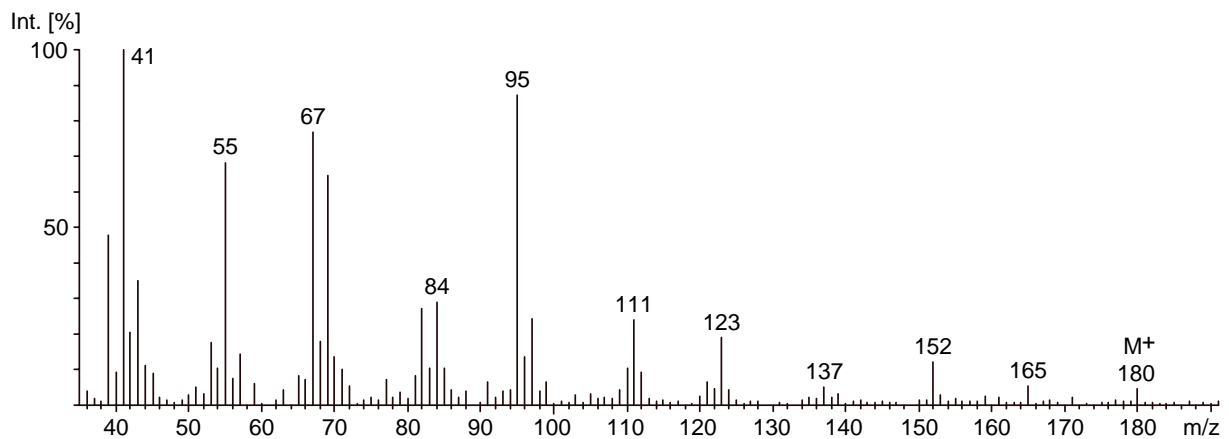


Abbildung 22: Massenspektrum der Verbindung **B**

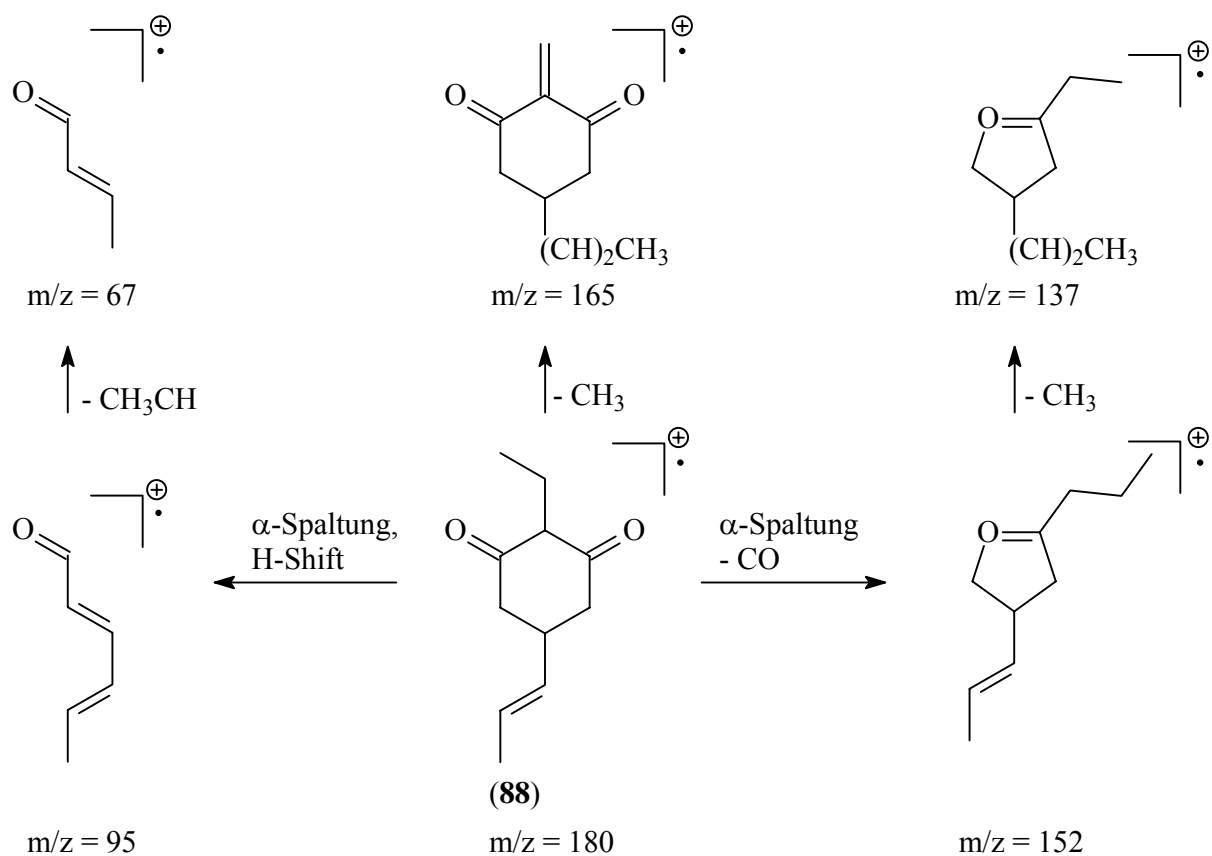


Abbildung 23: Mögliches Fragmentierungsschema von 2-Ethyl-5-(1-propenyl)-1,3-cyclohexandion (**88**)

Ein endgültiger Strukturbeweis der Verbindung **B** durch unabhängige Synthese erfolgte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht (siehe Abschnitt 3.2.1).

Mit 2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (**86**), 2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion (**87**) und einer Substanz, die hier vorläufig als 2-Ethyl-5-(1-propenyl)-1,3-cyclohexandion (**88**) beschrieben wird, konnten neue Vertreter der alkylierten 1,3-Cyclohexandione als Naturstoffe identifiziert werden und bestätigen deren Verbreitung. Des Weiteren konnte 2-Ethyl-5-propylcyclohexandion (**85**) in einer weiteren *Chiloglottis* Spezies nachgewiesen werden, die sich als einzige bisher untersuchte Art dieser Gattung zweier Komponenten zur Anlockung des Bestäubers bedient und sich gegenüber *C. trapeziformis* und ihrem Bestäuber *N. cryptoides* abgrenzt.

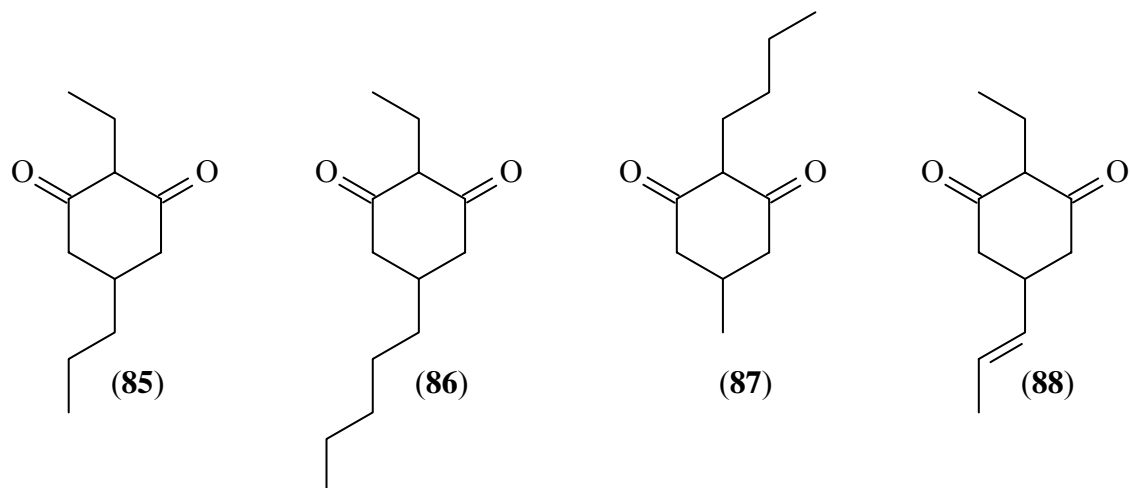


Abbildung 24: Identifizierte 1,3-Cyclohexandione in *Chiloglottis*

Untersuchungen an weiteren *Chiloglottis* Arten und deren Bestäubern müssten zeigen, ob es sich bei deren Attraktantien ausschließlich um 2,5-Dialkyl-1,3-cyclohexandione handelt und ob in dieser Gattung tatsächlich ein System vorliegt, bei dem nur eine bzw. zwei Verbindungen zur Anlockung des Bestäubers verwendet werden im Gegensatz zur europäischen Gattung *Ophrys*, deren Arten ein komplexes Multikomponentengemisch produzieren.

3.2.1 Synthese der Vergleichssubstanzen

Zur Darstellung der in Abschnitt 3.2 benötigten Vergleichssubstanzen wurde ein bereits beschriebener Syntheseweg leicht modifiziert.⁴⁴ Dazu wurde, wie in Abbildung 25 dargestellt, aus einem α , β -ungesättigten Carbonsäureester und einem β -Ketocarbonsäureester unter Verseifung mit anschließender Decarboxylierung der 1,3-Cyclohexandionring aufgebaut.

Durch Wahl von Carbonsäureestern unterschiedlicher Kettenlängen konnten die Alkylsubstituenten des Ringes variiert werden. Die Ausbeuten der kombinierten Michael-Addition und Claisenkondensation waren aufgrund der hohen Instabilität der Produkte oberhalb von -80°C sehr gering (um die 20%). Da eine NMR-spektroskopische Analyse des alkylierten 1,3-Cyclohexandionringes aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie und dessen geringer Stabilität nicht möglich war, wurde zur Komplettierung des Datensatzes abschließend der Ethylether der Enolform dargestellt,

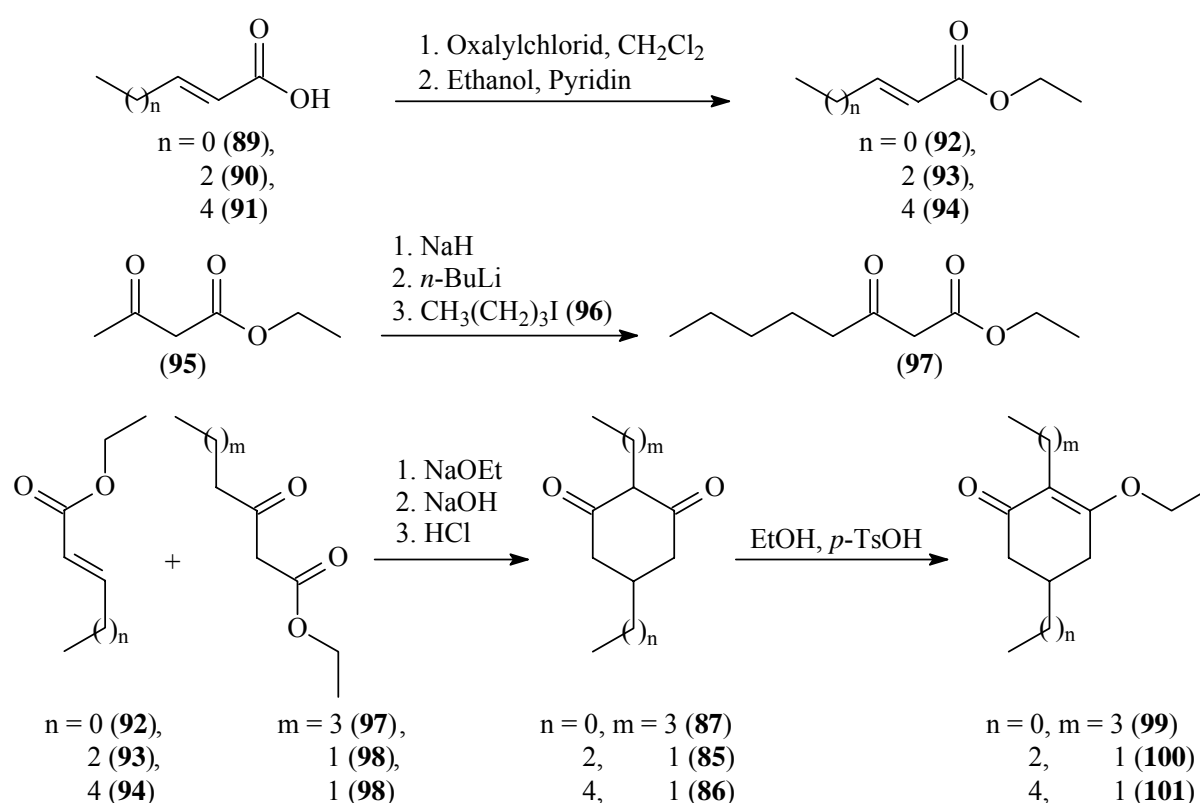


Abbildung 25: Allgemeines Schema zur Darstellung der 2,5-alkylierten 1,3-Cyclohexandione (**85**), (**86**) und (**87**)

Einzig die Darstellung des Strukturvorschlages für Verbindung **B**, 2-Ethyl-5-(1-propenyl)-1,3-cyclohexandion (**88**), konnte auf diesem Weg nicht erfolgen. Erwartungsgemäß zeigte ein Testansatz unter Verwendung von 3-Oxohexansäureethylester (**98**) und (2*E*,4*E*)-Hexadiensäureethylester (**102**) nur Kondensationsprodukte des 3-Oxocarbonsäureesters (**98**). Zur Darstellung von 2-Ethyl-5-(1-propenyl)-1,3-cyclohexandion (**88**) müsste daher eine andere Synthesestrategie verwendet werden.

3.3 Orchideen der Gattung *Epipactis*

Die Gattung *Epipactis* (dt. Stendelwurz, Familie Orchidaceae) kommt in Europa, Nordafrika und Nordamerika vor. Die Anzahl der beschriebenen echten Arten ist unklar und schwankt zwischen 14 und 22. Es handelt sich hierbei um Orchideen, die von Insekten bestäubt werden und als Belohnung Nektar anbieten. Daneben sind aber auch autogame^v Spezies bekannt. Die braunrote Stendelwurz *Epipactis atrorubens* blüht von Mitte Juni bis Anfang August und wird aufgrund ihres intensiven vanilleähnlichen Duftes auch als Strandvanille bezeichnet. Die Bestäubung erfolgt hauptsächlich durch Hummeln, aber auch durch soziale Wespen. Die breitblättrige Stendelwurz *Epipactis helleborine*, deren Blütezeit sich von Anfang Juli bis Mitte August erstreckt und die violette Stendelwurz *Epipactis purpurata* (Blütezeit Ende Juli bis Ende August) gehören zu den Arten, die vorwiegend durch soziale Wespen bestäubt werden, jedoch werden gelegentlich auch Hummeln als Bestäuber beobachtet.^{62,63} Bei den von Wespen bestäubten Arten wird im Allgemeinen angenommen, dass die Anlockung allein auf visuellen Reizen basiert. Die Blüten haben sich morphologisch und phänologisch an ihre Bestäuber angepasst. Sehr typisch ist die braunrote oder auch grüngelbe, verwaschene Färbung wie die kleine Blütenform mit breiten Eingängen. Der angebotene Nektar enthält in großen Mengen Zucker und Aminosäuren.^{64,65}

In Verhaltenstests wurde von Herrn Prof. M. Ayasse die Frage des visuellen und des optischen Reizes bei der Anlockung der sozialen Wespen untersucht. Dabei erwies sich der Blütenduft allein als signifikant weniger attraktiv als eine Kombination aus beiden Reizen, der optische Reiz allein war noch weniger attraktiv.⁶⁵ Darüber hinaus wurden GC-EAD Messungen an Arbeiterinnenantennen der sozialen Wespe *Vespula germanica* mit Blütenextrakten von *E. helleborine* und *E. atrorubens* (letzteres als Beispiel einer vorwiegend durch Hummeln bestäubten Art) durchgeführt. Mittels GC-MS sollten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die flüchtigen Inhaltsstoffe, insbesondere die GC-EAD aktiven Verbindungen, identifiziert werden. Darüber hinaus stand ein Extrakt von *E. purpurata* als Vergleich zur Verfügung. Die Ergebnisse der Analysen sind in der folgenden Abbildung und Tabelle dargestellt. Eine Gesamtübersicht über die drei untersuchten *Epipactis* Arten gibt Tabelle 7 wieder.

^v Autogamie: Selbstbestäubung

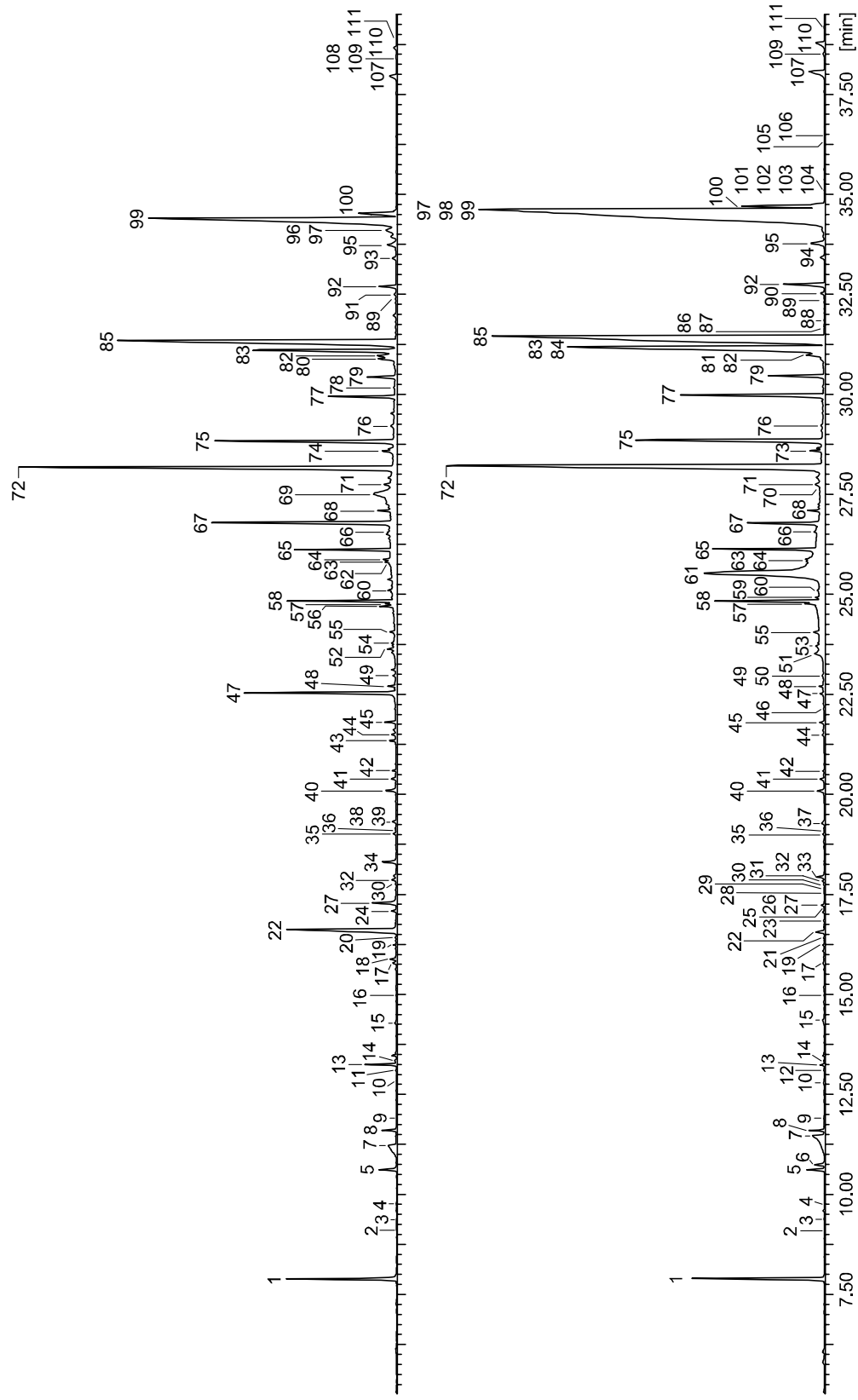


Abbildung 26: Ausschnitt aus den Gaschromatogrammen der Blütenextrakte von *E. helleborine* (unten) und *E. atrorubens* (oben) (DB-5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Nr.	Verbindung
1	Heptanal (EAD)
2	Benzaldehyd
3	Hexansäure
4	Octanal
5	Phenylacetaldehyd
6	unbekannte Verbindung
7	Heptansäure
8	Nonanal
9	2-Phenylethanol
10	Octansäure
11	Dodecen
12	Octansäureethylester
13	2-Methoxy-4-methylphenol (EAD)
14	Decanal
15	Nonansäure
16	Undecanal
17	3-Hydroxy-4-phenyl-2-butanon
18	2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol
19	Tetradecen
20	Tetradecan
21	1,2,3-Trimethoxy-5-methylbenzol
22	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (EAD)
23	9-Oxononansäuremethylester
24	3,5-Dimethoxybenzaldehyd
25	4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure
26	Farnesen
27	4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol (EAD)
28	4-Hydroxy-3-methoxyphenylelessigsäure
29	9-Oxononansäure
30	Pentadecan
31	9-Oxononansäureethylester
32	3,4-Dimethoxybenzylalkohol (EAD)
33	unbekannte Verbindung
34	3,5-Dimethoxybenzylalkohol
35	Hexadecen
36	Hexadecan
37	2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol
38	Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester (EAD)
39	Tetradecanal
40	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd
41	Pentadecenal
42	Pentadecanal (EAD)
43	Pentadecanol (EAD)
44	Octadecen
45	Hexadecanal (EAD)
46	Tetradecansäure (EAD)
47	Hexadecanol (EAD)
48	Nonadecan
49	Heptadecanal
50	Hexadecansäuremethylester

Nr.	Verbindung
51	Hexadecansäure
52	Eicosen
53	Hexadecansäureethylester
54	Eicosan
55	Octadecanal
56	Heneicosen (EAD)
57	Heneicosen (EAD)
58	Heneicosan
59	Linolensäuremethylester
60	Nonadecanal
61	Linolsäure
62	Docosen
63	Docosan
64	Linolensäure
65	Eicosanal
66	9-Tricosen
67	Tricosan
68	Heneicosanal
69	Stigmast-4-en-3-on
70	Tetracosen
71	Tetracosan
72	Docosanal
73	9-Pentacosen (EAD)
74	7-Pentacosen
75	Pentacosan
76	Tricosanal
77	Hexacosan
78	Tetracosenal
79	Tetracosanal
80	Heptacosadien
81	12-Heptacosen (EAD)
82	9-Heptacosen
83	7-Heptacosen
84	5-Heptacosen
85	Heptacosan
86	13-Methylheptacosan
87	11-Methylheptacosan
88	Pentacosanal
89	3-Methylheptacosan
90	7-Octacosen
91	Octacosen
92	Octacosan
93	Squalen
94	Hexacosanal
95	Nonacosadien
96	10-Nonacosen
97	9-Nonacosen
98	8-Nonacosen
99	7-Nonacosen
100	Nonacosan

Nr.	Verbindung
101	15-Methylnonacosan
102	13-Methylnonacosan
103	11-Methylnonacosan
104	9-Methylnonacosan
105	Triacnten
106	Triacontan

Nr.	Verbindung
107	Hentriacontadien
108	11-Hentriaconten
109	9-Hentriaconten
110	7-Hentriaconten
111	Hentriacontan

Tabelle 6: Substanzliste von *E. helleborine* und *E. atrorubens* (GC-EAD aktive Verbindungen entsprechend gekennzeichnet)

Verbindung	<i>E. helleborine</i>	<i>E. purpurata</i>	<i>E. atrorubens</i>
1. Kohlenwasserstoffe			
Alkane			
Tetradecan			+
Pentadecan	+	+	+
Hexadecan	+	+	+
Octadecan		+	
Nonadecan	+		++
Eicosan		+	++
Heneicosan	+++	++	+++
Docosan	++	+	++
Tricosan	+++	++	+++
Tetracosan	++	+	++
Pentacosan	+++	+++	+++
Hexacosan	+++	+++	+++
Heptacosan	++++	++++	++++
Octacosan	++	+++	++
Nonacosan	+++	+++	+++
Triacontan	+	+	
Hentriacontan	+	+	+
Methylalkane			
13-Methylheptacosan	+	+	
11-Methylheptacosan	+	+	
9-Methylheptacosan		+	
3-Methylheptacosan	+	+	+
15-Methylnonacosan	+		
13-Methylnonacosan	+		
11-Methylnonacosan	+		
9-Methylnonacosan	+		
Alkene			
Dodecen			+
Tetradecen	+	+	+
Hexadecen	+	+	+
Octadecen	+	+	++
Eicosen			++
Heneicosen			++
Heneicosen	+	+	++

Verbindung	<i>E. helleborine</i>	<i>E. purpurata</i>	<i>E. atrorubens</i>
Docosen			+
9-Tricosen	+	+	++
8-Tricosen	+	+	
7-Tricosen	+		
Tetracosen	+	+	
9-Pentacosen	++	+	++
7-Pentacosen	+	+	+++
Hexacosen		+	
12-Heptacosen	++		
9-Heptacosen	++	++	++
7-Heptacosen	+++	+++	+++
5-Heptacosen	+	+	
Octacosen			+
9-Octacosen		+	
8-Octacosen		+	
7-Octacosen	+	++	
10-Nonacosen			+
9-Nonacosen	+++	+	++
8-Nonacosen	+		
7-Nonacosen	++++	++++	++++
5-Nonacosen		+	
7-Triaconten	+	+	
11-Hentriaconten			+
9-Hentriaconten	++	++	+
7-Hentriaconten	++	+++	++
Alkadiene			
Heptacosadien			++
Nonacosadien	++	++	++
Hentriacontadien	++	++	++
2. Alkohole			
Pentadecanol			++
Hexadecanol	+		+++
Heptacosanol		++	
Octacosanol		+++	
3. Carbonylverbindungen			
Aldehyde			
Heptanal	+++		+++
Octanal	+		+
Nonanal	++	+	++
Decanal	+		+
Undecanal	+		+
Tetradecanal			+
Pentadecanal	+		++
Pentadecanal	+		++
Hexadecanal	+	+	++

Verbindung	<i>E. helleborine</i>	<i>E. purpurata</i>	<i>E. atrorubens</i>
Heptadecanal	+		+
Octadecanal	++		++
Nonadecanal	+		++
Eicosanal	+++	++	+++
Heneicosanal	++	++	++
Docosanal	++++	+++	++++
Tricosanal	+		++
Tetracosenal			+
Tetracosanal	++	++	++
Pentacosanal	+		
Hexacosanal	++	++	
Heptacosanal		+	
Octacosanal		++	
Carbonsäuren			
Hexansäure	+		+
Heptansäure	++	++	++
Octansäure	+		+
Nonansäure	+	+	+
9-Oxononansäure	+		
Tetradecansäure	+		
Hexadecansäure	++		
Linolsäure	+++		
Linolensäure	++	++	++
Carbonsäureester			
Octansäureethylester	+		
9-Oxononansäuremethylester	+		
9-Oxononansäureethylester	+		
Hexadecansäuremethylester	+	+	
Hexadecansäureethylester	++		
Hexadecansäureisopropylester		+	
Linolsäuremethylester		+	
Linolensäuremethylester	+		
Hexadecansäureglycerylester		++	
4. Aromatische Verbindungen			
Benzaldehyd	+		+
Phenylacetaldehyd	++	+++	++
2-Phenylethanol	+	+	+
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on		++	
2-Methoxy-4-methylphenol	+	++	++
3-Hydroxy-4-phenyl-2-butanon	+		++
2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol			++
1,2,3-Trimethoxy-5-methylbenzol	+		
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	++	+	+++
3,5-Dimethoxybenzaldehyd			+++
4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure	+		
4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol			++

Verbindung	<i>E. helleborine</i>	<i>E. purpurata</i>	<i>E. atrorubens</i>
4-Hydroxy-3-methoxyphenylessigsäure	+		
3,4-Dimethoxybenzylalkohol	+		++
3,5-Dimethoxybenzylalkohol			++
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	+		
Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester			+
4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd	++		++
5. Terpene und Steroide			
Farnesen	+		
Stigmast-4-en-3-on			+++
Squalen	+	++	+++
Sitosterol	++	+++	++

Tabelle 7: Identifizierte Inhaltsstoffe in *E. helleborine*, *E. purpurata* und *E. atrorubens* (++++: Hauptkomponente; +++: Nebenkompente; ++: Spurenkompente; +: Restkomponente)

Insgesamt konnten in den *Epipactis* Extrakten 126 Verbindungen identifiziert werden, die sich aus 60 Kohlenwasserstoffen, vier Alkoholen, 22 Aldehyden, neun Carbonsäuren, neun aliphatischen Carbonsäureestern, 18 aromatischen Verbindungen, zwei Terpenen und zwei Steroiden zusammensetzen.

Das Konzentrationsmaximum der *n*-Alkane (C₁₄ bis C₃₁) lag zwischen Heneicosan und Nonacosan. Die methylverzweigten Alkane besaßen entweder eine Kettenlänge von 27 oder 29 Kohlenstoffatomen und waren ausschließlich in ungeraden Positionen verzweigt. In *E. atrorubens* konnte nur ein methylverzweigtes Alkan nachgewiesen werden. Mit 32 verschiedenen Isomeren zeigten sich die Alkene sehr vielfältig. Aufgrund der geringen Mengen konnten leider in einigen Fällen die Doppelbindungspositionen von Alkenen und Alkadienen nicht bestimmt werden. Heptacosanol und Octacosanol traten nur in *E. purpurata* auf, während Pentadecanol und Hexadecanol nur in den beiden anderen *Epipactis* Arten vorkamen. Die Aldehyde (C₇ bis C₂₈) waren vor allem in *E. atrorubens* und *E. helleborine* in deutlich größeren Mengen vertreten. In *E. helleborine* konnten verschiedene Carbonsäuren (C₆ bis C₁₈) nachgewiesen werden. Bemerkenswert war die Präsenz von 9-Oxononansäure, deren Methyl- und Ethylester ebenfalls enthalten waren. Bei den übrigen Carbonsäureestern handelte es sich vorwiegend um solche aus Fettsäuren mit kurzen Alkoholen. Die aromatischen Verbindungen kamen vor allem in *E. helleborine* und *E. atrorubens* vor. Hierbei waren unterschiedliche funktionelle Gruppen wie Hydroxy- und Methoxygruppen

oder Aldehydfunktionen vertreten. Einige dieser Substanzen sind bekannt für ihren charakteristischen Duft, wie z. B. Vanillin und Eugenol.

Mit Heptanal, Pentadecanal, Hexadecanal, Tetradecansäure, Pentadecanol, Hexadecanol, zwei Heneicosenisomeren, 9-Pentacosen, 12-Heptacosen, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol und Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester konnten 15 GC-EAD aktive Verbindungen identifiziert werden. 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol und Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester kamen nur in *E. atrorubens* vor. Hier waren auch 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd und die beiden langkettigen Alkohole in höheren Konzentrationen enthalten. 12-Heptacosen und Tetradecansäure traten nur in *E. helleborine* auf, während Pentadecanol nicht nachgewiesen werden konnte. In *E. purpurata* konnten Heptanal und Pentadecanal nicht identifiziert werden.

Für einen Vergleich der Retentionszeit und des Massenspektrums sowie biologische Untersuchungen mit Reinsubstanzen wurde Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester (**103**) aus kommerziell erhältlichem 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (**104**) durch Umsetzung mit Acetylchlorid dargestellt (Abbildung 27).

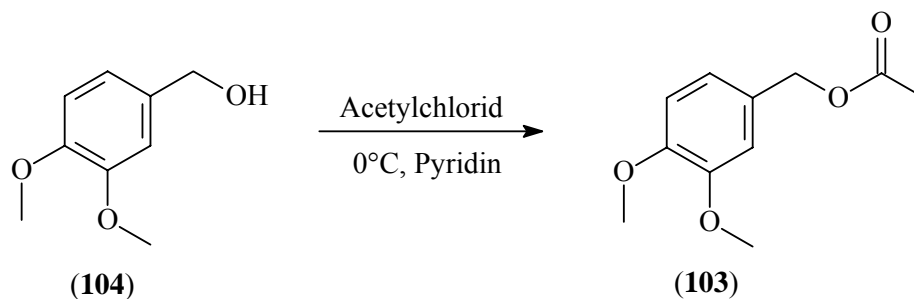


Abbildung 27: Darstellung von Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester (X)

Weiterführende Untersuchungen mit einer synthetischen Mischung der GC-EAD aktiven Verbindungen müssten nun durchgeführt werden, um herauszufinden, welche Substanzen für die Anlockung der Wespen verantwortlich sind. Interessant wären in diesem Zusammenhang auch GC-EAD Untersuchungen mit Antennen von *Bombus* Arbeiterinnen zur Klärung der Frage, welche Verbindungen auf diese attraktiv wirken.

3.4 *Scrophularia umbrosa*

Die Gattung der Braunwurzgewächse (*Scrophularia*, Familie Scrophulariaceae) umfasst ca. 300 Arten, die auf der nördlichen Halbkugel zu finden sind. In Mitteleuropa sind ungefähr 6 Arten vertreten, zu der auch die Geflügelte Braunwurz *Scrophularia umbrosa* zählt. Die Bestäubung von *Scrophularia umbrosa* erfolgt durch soziale Wespen, doch genauso wie bei *Epipactis* wird auch Nektar angeboten.

Zur Klärung der Frage, ob für die Anlockung der Wespen auch olfaktorische Reize verantwortlich sind und ob es sich möglicherweise um die gleichen Duftstoffe handelt wie bei den wespenbestäubten *Epipactis* Arten, wurden GC-EAD Messungen von Herrn Prof. M. Ayasse mit Arbeiterinnenantennen von *Vespula germanica* und einem Blütenextrakt von *Scrophularia umbrosa* durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten erstmalig die flüchtigen Inhaltsstoffe, insbesondere die GC-EAD aktiven Verbindungen mittels GC-MS identifiziert werden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle und Abbildung zusammengefasst.

Nummer	Verbindung	Konzentration
1	2-Nonanon (EAD)	+
2	Nonanal (EAD)	++
3	2-Phenylethanol (EAD)	++
4	unbekannte Verbindung	++
5	Decanal (EAD)	++
6	2-Undecanon	+
7	4-Hydroxybenzaldehyd	+
8	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	+
9	Tetradecen	+
10	3-Phenyl-2-propensäuremethylester	+
11	3-Phenyl-2-propensäure	++
12	unbekannte Verbindung	++
13	Hexadecan	+
14	3-(4-Methoxyphenyl)-2-propensäuremethylester	+
15	Heptadecan	+
16	Octadecan	+
17	Hexadecansäuremethylester (EAD)	++
18	Hexadecansäure	+++
19	Hexadecansäureethylester	+
20	Octadecanal	+
21	Linolsäuremethylester (EAD)	+
22	Linolensäuremethylester (EAD)	+
23	2-Nonadecanon (EAD)	+
24	Octadecansäuremethylester (EAD)	+
25	Hexadecansäurepropylester	+

Nummer	Verbindung	Konzentration
26	Linolsäure	+++
27	Linolensäure	+++
28	Linolsäureethylester	+
29	Linolensäureethylester	+
30	Octadecansäure	++
31	Eicosanal (EAD)	+++
32	Tricosan	+++
33	2-Heneicosanon (EAD)	++
34	Tetracosan	++
35	2-Docosanon	+
36	Docosanal	++
37	9-Pentacosen	++
38	Pentacosan	++++
39	2-Tricosanon	++
40	Docosansäuremethylester	++
41	Hexacosan	++
42	2-Tetracosanon	+
43	Tricosansäuremethylester	+
44	Tetracosanal	+
45	9-Heptacosen	+
46	7-Heptacosen	++
47	Heptacosan	++++
48	2-Pentacosanon	+
49	Tetracosansäuremethylester	+
50	unbekannte Verbindung	++
51	3-Methylheptacosan	+
52	7-Octacosen	+
53	Octacosan	++
54	Squalen	++
55	11-Nonacosen	+
56	10-Nonacosen	+
57	9-Nonacosen	+
58	7-Nonacosen	++
59	Nonacosan	+++
60	Hexacosansäuremethylester	+
61	3-Methylnonacosan	+
62	unbekannte Verbindung	++
63	Triacontan	+
64	9-Hentriaconten	+
65	7-Hentriaconten	+
66	Hentriacontan	++

Tabelle 8: Identifizierte Inhaltsstoffe in *S. umbrosa* (GC-EAD aktive Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet; ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

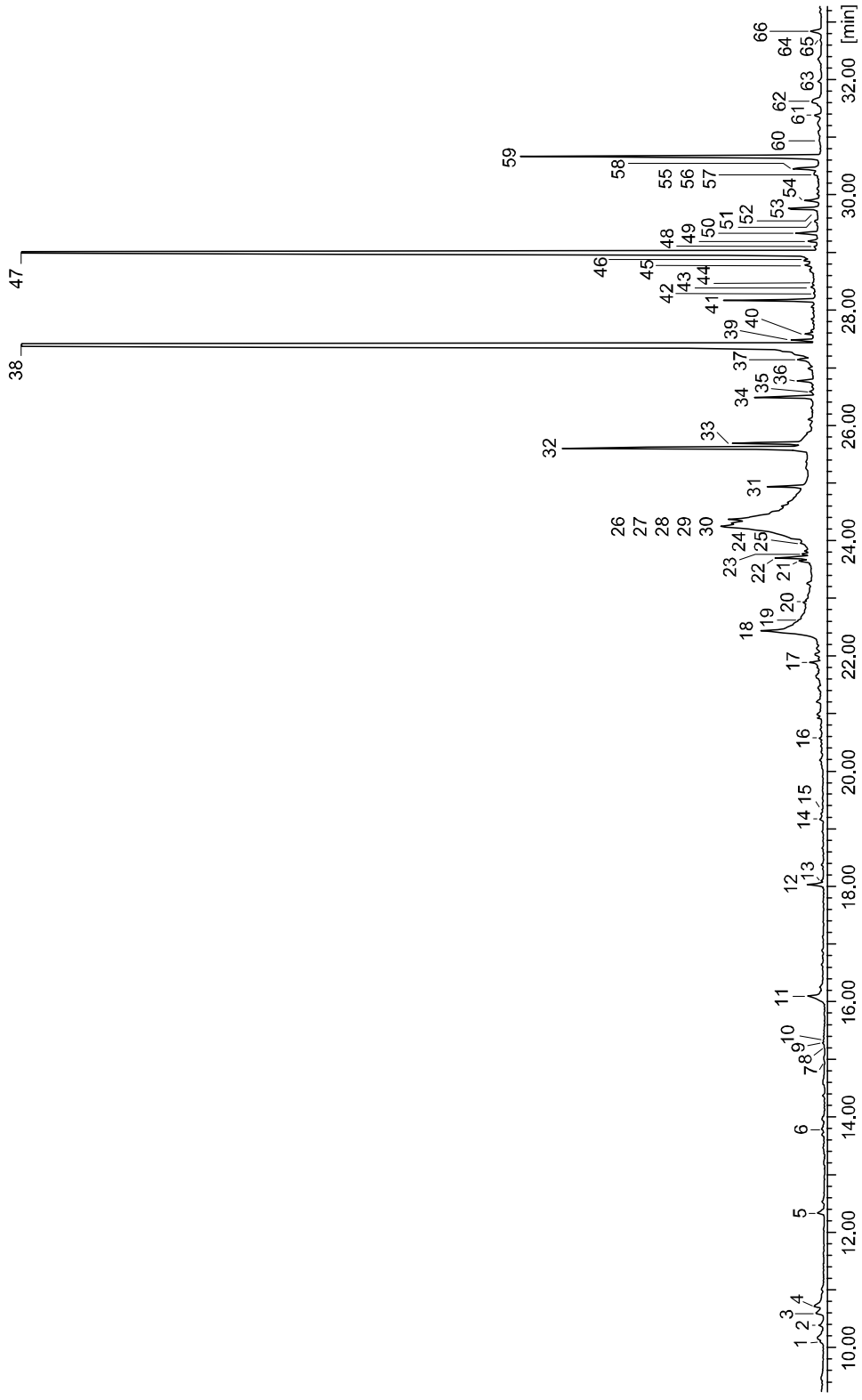


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm eines Blütenextraktes von *Scophularia umbrosa* (DB-5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Es konnten insgesamt 66 Verbindungen im Pentanextrakt von *S. umbrosa* identifiziert werden, die sich aus 25 Kohlenwasserstoffen, sieben Aldehyden, 11 Methylketonen, vier Carbonsäuren, 12 Carbonsäureestern, sieben aromatischen Substanzen und einem Terpen zusammensetzen.

Das Konzentrationsmaximum der *n*-Alkane (C₁₆ bis C₃₁) lag zwischen Tricosan und Nonacosan. Lediglich zwei methylverzweigte Alkane konnten nachgewiesen werden, deren Verzweigung in Position drei vorlag. Bei einer Derivatisierung des Extraktes mit DMDS stellte sich heraus, dass überwiegend 7- und 9-Isomere der Alkene (C₁₄ bis C₃₁) enthalten waren. Aldehyde waren sowohl mit kürzeren als auch längeren Kohlenstoffketten vertreten. Hierbei bildete Eicosanal die Hauptkomponente. Überraschend war sowohl die große Anzahl der Methylketone (C₉ bis C₂₅) als auch die hohe Konzentration an Fettsäuren. Die Carbonsäureester setzten sich aus kurzkettigen Alkoholen und langen Fettsäuren zusammen. Einige aromatische Verbindungen mit Aldehydfunktionen, Hydroxy- oder Methoxygruppen waren ebenfalls präsent.

10 GC-EAD aktive Verbindungen (siehe Tabelle 8) konnten identifiziert werden. Für die Anlockung der *V. germanica* Arbeiterinnen schienen bei *S. umbrosa* einige Aldehyde, Methylketone und Methylester ausschlaggebend zu sein. Überraschenderweise erfolgte keine Reaktion auf die aromatischen Verbindungen wie z. Bsp. Vanillin, welches bei *Epipactis* eine aktive Wirkung zeigte. Weiterführende Versuche mit den einzelnen Verbindungen stehen noch aus und werden zeigen, ob durch die GC-EAD aktiven Substanzen im Biotest eine Anlockung der Wespen bewirkt werden kann.

3.4.1 Synthese von Vergleichssubstanzen

Biologische Tests mit Reinsubstanzen erforderten die Darstellung nicht kommerziell erhältlicher Verbindungen. Linolensäuremethylester (**105**) wurde nach Standardlabormethoden (siehe Abschnitt 8) dargestellt.

Die Synthese von Eicosanal (**106**) erfolgte aus 1-Eicosanol (**35**) durch Swern-Oxidation mit DMSO und Oxalylchlorid (siehe Abbildung 29) in sehr guten Ausbeuten.

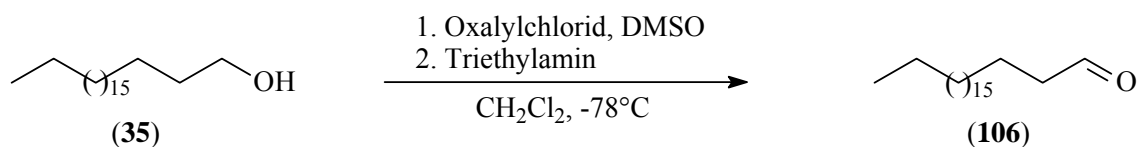


Abbildung 29: Darstellung von Eicosanal (106)

2-Nonadecanon (107) und 2-Heneicosanon (108) konnten durch Reaktion mit Methylmagnesiumchlorid unter Eisen(III)acetylacetonat-Katalyse aus den entsprechenden Säurechloriden dargestellt werden (siehe Abbildung 30).⁶⁶

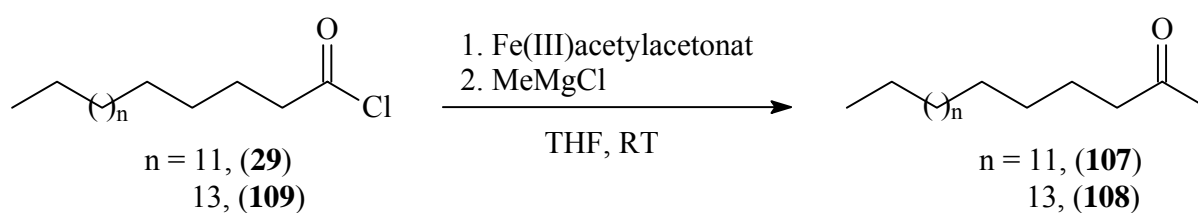


Abbildung 30: Darstellung von 2-Nonadecanon (107) und 2-Heneicosanon (108)

3.5 Die Ackerwinde *Convolvulus arvensis*

Die Gattung der Spiralhornbienen (*Systropha*) ist in Europa nur mit den beiden Arten *S. curvicornis* und *S. planidens* vertreten. Es handelt sich hierbei um solitäre Bienen, die ihre Nester in der Erde anlegen.^{67,68} Als Nahrungsgrundlage für deren Nachwuchs werden ausschließlich Pollen der Ackerwinde *Convolvulus arvensis* eingetragen, *Systropha* leistet daher einen Beitrag zu deren Bestäubung. Des weiteren dient *Systropha* der parasitären Biene *Biastes brevicornis* als Wirt.

Erste Untersuchungen zu flüchtigen Inhaltsstoffen beider *Systropha* Arten und *B. brevicornis* konnten zeigen, dass die Zusammensetzung der Kopffextrakte der *S. planidens*- und der *B. brevicornis*-Weibchen grosse Ähnlichkeiten aufwiesen. Der leichtflüchtigere Bereich war durch eine Reihe von Ethylestern langkettiger Fettsäuren gekennzeichnet, während im schwerflüchtigeren Bereich *n*-Alkane und Alkene dominierten. Bei den Männchenextrakten waren vor allem Carbonsäuren und deren Ethylester in großen Konzentrationen enthalten. Bei *B. brevicornis* konnte überraschenderweise auch Citronellsäure und Dihydrofarnesensäure nachgewiesen werden.⁶⁹

Über die biologische Aktivität der Verbindungen bezüglich der Wirtsnesterkennung durch *B. brevicornis* war nichts bekannt. Einer Hypothese zufolge könnten im Pollen von *C. arvensis* bestimmte Duftstoffe enthalten sein, die der parasitären Biene bei der Wirtsnesterkennung dienen. Daher wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. M. Ayasse GC-EAD Untersuchungen mit einem Diethyletherextrakt der Antheren von *C. arvensis* an Antennen von *B. brevicornis* Weibchen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten flüchtige Inhaltsstoffe von *C. arvensis*, insbesondere die vier GC-EAD aktiven Verbindungen, identifiziert werden. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm des Antherenextraktes von *C. arvensis*. Tabelle 9 enthält eine Auflistung der Substanzen und eine Einteilung dieser anhand ihrer relativen Konzentrationen.

Nr.	Verbindung	<i>C. arvensis</i>
1	Phytadien	++
2	Nonadecan	+
3	(9Z)-Eicosen	+
4	(8Z)-Eicosen	+
5	Octadecanal	+
6	Heneicosadien	+ (GC-EAD)
7	(9Z)-Heneicosen	++ (GC-EAD)
8	Heneicosan	++
9	3-Methylheneicosan	++
10	Docosan	++
11	Eicosanal	+
12	2-Methyldocosan	++
13	Tricosan	+++
14	Heneicosanal	+
15	3-Methyltricosan	+++ (GC-EAD)
16	Tetracosan	++
17	2-Methyltetracosan	++
18	3-Methyltetracosan	+
19	Pentacosan	++
20	Tricosanal	+
21	3-Methylpentacosan	++++ (GC-EAD)
22	Hexacosan	+

Nr.	Verbindung	<i>C. arvensis</i>
23	2-Methylhexacosan	++
24	3-Methylhexacosan	++
25	Heptacosan	++
26	3-Methylheptacosan	++++
27	Squalen	++
28	2-Methyloctacosan	++
29	3-Methyloctacosan	+
30	Nonacosan	++
31	3-Methylnonacosan	+++
32	2-Methyltriacontan	+++
33	3-Methyltriacontan	+
34	Hentriacontan	+++
35	3-Methylhentriacontan	+++
36	Dotriacontan	++
37	2-Methyldotriacontan	+++
38	3-Methyldotriacontan	+
39	Tritriacontan	+++
40	3-Methyltritriacontan	+++
41	Tetratriacontan	++
42	2-Methyltetratriacontan	++
43	Pentatriacontan	++

Tabelle 9: Identifizierte Inhaltsstoffe in Antheren von *C. arvensis* und deren relative Konzentration (GC-EAD aktive Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet; +++++: Hauptkomponente, ++++: Nebenkompente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

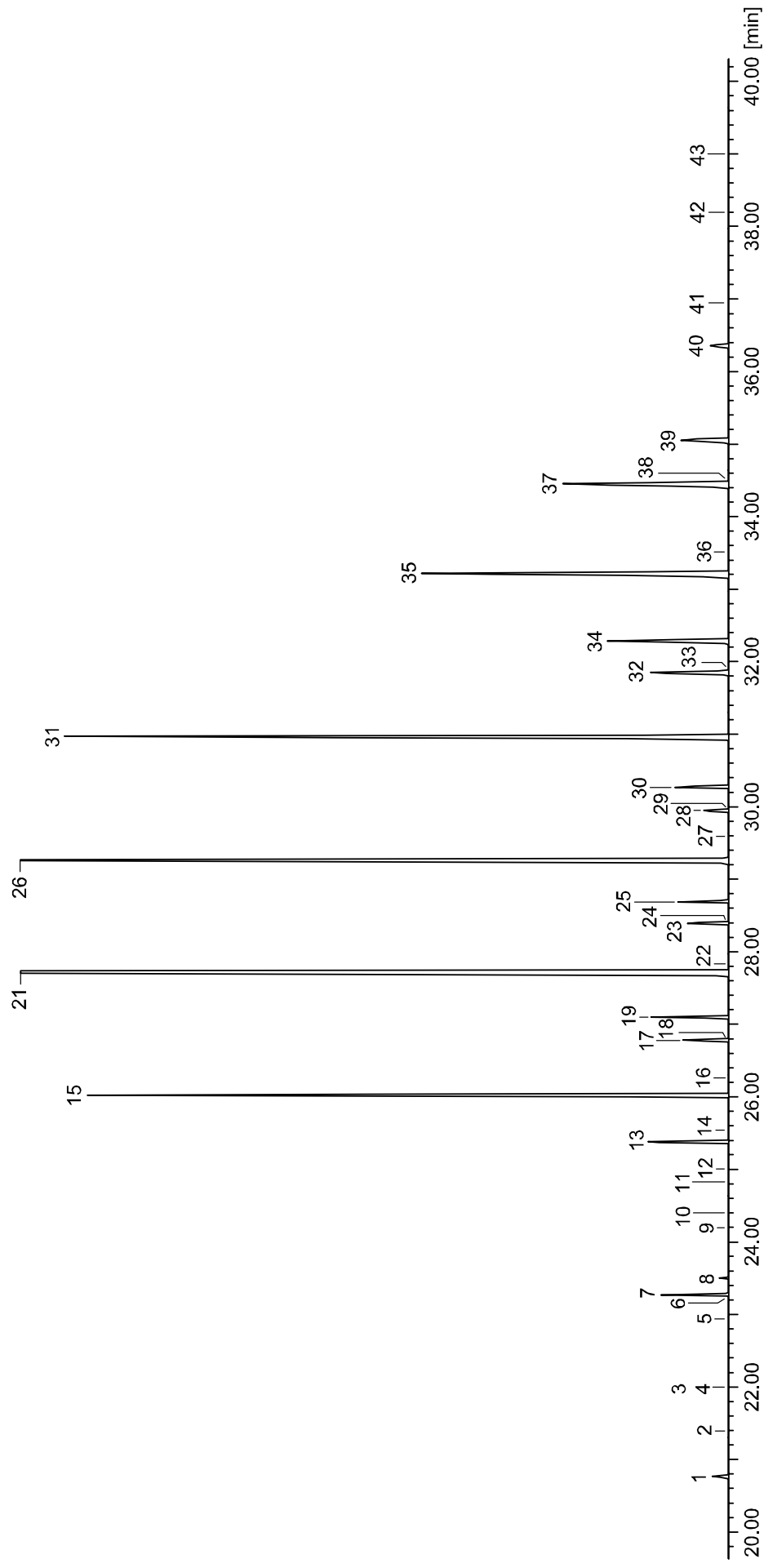


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm eines Antherenextraktes von *C. arvensis* (DB5, 30m, 60°C, 5min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

In dem Extrakt konnten 43 Verbindungen identifiziert werden, und zwar 39 Kohlenwasserstoffe (zwei terpenoid) und vier Aldehyde.

Die Reihe der *n*-Alkane reichte von Nonadecan bis Pentatriacontan. Die Konzentrationen der ungeradzahligen Alkane waren im Allgemeinen größer als die der geradzahligen. Nur drei Alkene konnten gefunden werden, deren Kettenlängen im kürzeren Bereich (C₂₀ und C₂₁) lagen. Die Bestimmung der Doppelbindungspositionen des einzigen enthaltenen Alkadiens gelang aufgrund des geringen Probenmaterials nicht. Charakteristisch für die flüchtigen Inhaltsstoffe der *C. arvensis* Antheren war die große Anzahl und hohen Konzentrationen der 3- und 2-Methylalkane, deren Kohlenstoffkette von C₂₁ bis C₃₄ reichte. Während bei den 3-Methylalkanen sowohl geradzahlige als auch ungeradzahlige Kettenlängen vorkamen, war die Methylverzweigung in Position 2 ausschließlich bei Alkanen mit geradzahliger Kohlenstoffzahl zu finden. Die beiden terpenoiden Kohlenwasserstoffe Phytadien und Squalen sind typische Vertreter von Pflanzeninhaltsstoffen, des weiteren kamen 4 Aldehyde (C₁₈ bis C₂₃) als in Spuren vor.

Bei den vier detektierten GC-EAD aktiven Verbindungen, 9Z-Heneicosen, Heneicosadien, 3-Methyltricosan und 3-Methylpentacosan, handelte es sich ausschließlich um Kohlenwasserstoffe, letzteres stellte eine der Hauptkomponenten dar. Die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind als Inhaltsstoffe von *Systropha* und *B. brevicornis* nicht bekannt, 3-Methyltricosan konnte in Kopfextrakten von *S. planidens* Weibchen und *B. brevicornis* Männchen nachgewiesen werden, 3-Methylpentacosan kam in den Kopfextrakten der *S. planidens* und *B. brevicornis* Weibchen als Restkomponente vor.⁶⁹ Über die biologische Aktivität der GC-EAD aktiven Verbindungen war bis zum Ende dieser Arbeit nichts bekannt.

3.6 Pilze der Gattung *Epichloe*

Weltweit sind ungefähr 10 Arten der Pilzgattung *Epichloe* (Familie Clavicipitaceae) bekannt, bei denen es sich um Symbionten von Gräsern handelt. Die Arten dieser Schlauchpilze bilden ein undifferenziertes Stroma (Fruchtkörper) um die Halme der Gräser aus und verhindern somit die Ausbildung der Rispen, wodurch die Produktion der Samen verringert wird. Sie stärken jedoch auch die Fitness des Wirtes durch Schutz vor einerseits biotischen Faktoren wie Nematoden und Insekten und andererseits abiotischen Faktoren wie Dürre. Hauptverantwortlich dafür sind ihre Metaboliten, unter denen vier Alkaloidklassen identifiziert werden konnten und denen z. Bsp. insektizide Eigenschaften zukommen.⁷⁰

Die Reproduktion der Pilze verläuft nicht nur vegetativ, sondern auch sexuell. Dafür müssen die Gameten eines Geschlechtes auf ein nichtbefruchtetes Stroma des gegensätzlichen Geschlechtes übertragen werden. Bei den Pilzen der Gattung *Epichloe* geschieht dieses durch die Weibchen von Fliegen der Gattung *Botanophila*, die Teile des Fruchtkörpers verdauen und bei Aufsuchen eines anderen Pilzes zur Eiablage auf dessen Stroma Fäkalien mit reproduktionsfähigen Gameten hinterlassen. Die Larvenentwicklung der Fliegen findet auf dem Fruchtkörper statt, der gleichzeitig ihre Nahrungsquelle darstellt. Dieser Mutualismus zwischen *Epichloe* und den *Botanophila* Fliegen wird auch als Bestäubung bezeichnet, bei der jede Fliegenart eine Symbiose mit nur einer Pilzart bildet. Spekulationen über eine Selektion durch olfaktorische Reize wurden angestellt.^{71,72}

Aus *Epichloe typhina*, welches an Timothygras (*Phleum pratense*) wächst, wurden eine Reihe cyclopentanoider Sesquiterpene isoliert (Chokol A bis L), die eine fungitoxische Wirkung aufweisen.^{73,74} Die Struktur von Chokol A (**110**) ist in Abbildung 32 zu sehen.

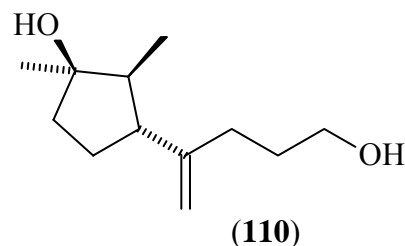


Abbildung 32: Chokol A (**110**)

In Europa bildet *E. typhina* u. a. eine Symbiose mit *Anthoxanthum odoratum* (Gewöhnliches Ruchgras; Gattung der Süßgräser), einem minderwertigem Futtergras, welches typischerweise auf mageren Bergwiesen zu finden ist und einen waldmeisterähnlichen Duft (Cumarin (**111**)) verbreitet. An Grashalmen der Waldzwenke (*Brachypodium sylvaticum*; Gattung der

Süßgräser) ist in Europa *Epichloe sylvaticum* als Symbiont zu finden. Bei dieser Grasart handelt es sich um einen Vertreter feuchter Laubmischwälder.

Von Herrn Dr. Schiestl wurden GC-EAD Untersuchungen mit *E. typhina* Stroma-Extrakten an *Botanophila* Fliegenantennen durchgeführt, dabei löste nur eine Verbindung eine elektroantennographische Reaktion aus. Die gleiche Substanz wurde in einem Stroma-Extrakt von *B. sylvaticum* gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Struktur dieser Verbindung aufgeklärt werden.

In Abbildung 33 ist ein Ausschnitt aus den Gaschromatogrammen der beiden Stromaextrakte abgebildet. Der *E. typhina* Extrakt beinhaltet neben der GC-EAD aktiven Verbindung **A** als Hauptkomponenten Cumarin (**111**) und 2,3-Dihydrofarnesensäuremethylester (**112**). In *E. sylvaticum* kommt im Wesentlichen nur Substanz **A** vor.

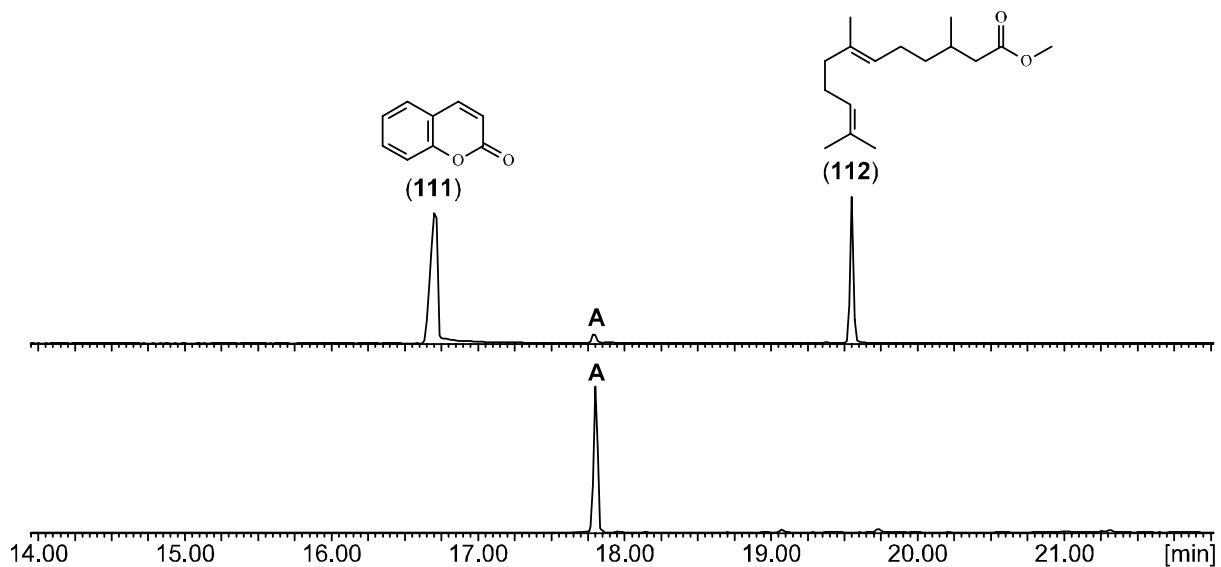


Abbildung 33: Ausschnitte aus den Gaschromatogrammen der Stromaextrakte von *E. typhina* (oben) und *E. sylvaticum* (unten) (DB5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C; A: GC-EAD aktive Verbindung)

Das Massenspektrum der unbekanntes Verbindung **A** ist in Abbildung 34 dargestellt. Ein Vergleich mit Datenbanken ergab, dass es sich um eine terpenoide Substanz der Masse 222 handeln könnte, worauf das Moleküllion m/z 222 und der Basepeak m/z 69, der sehr charakteristisch für Terpene ist, hindeuteten. Das Fragmention m/z 204, welches sich durch Wasserabspaltung aus dem Molekül ergibt, deutete auf eine Hydroxyfunktion hin. Hochaufgelöste Massenspektrometrie ergab die Summenformel $C_{15}H_{26}O$ für die unbekanntes

Verbindung, der daher drei Doppelbindungsäquivalente zugeordnet werden konnten. Das hochaufgelöste Fragmentation m/z 204 besaß eine Summenformel von $C_{15}H_{24}$ (typisch für Sesquiterpenkohlenwasserstoffe) und konnte damit eine Wasserabspaltung bestätigen.

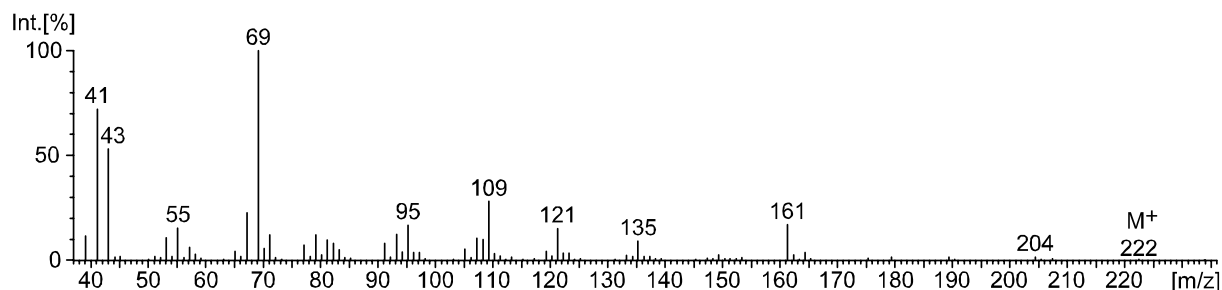


Abbildung 34: Massenspektrum der Verbindung **A**

Von aus *E. typhina* beschriebenen Verbindungen schien einzig die Struktur von Chokol K (**113**) mit Verbindung **A** vereinbar, es handelt sich hierbei um einen cyclopentanoiden Sesquiterpenalkohol der Masse m/z 222 und der Summenformel $C_{15}H_{26}O$, dessen massenspektroskopische Daten denen von **A** stark ähnelten.⁷⁵

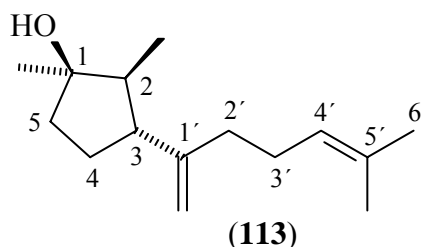


Abbildung 35: Chokol K (**113**)

Eine Strukturaufklärung nur anhand des Massenspektrums schien aber nicht hinreichend beweiskräftig. Daher wurde die Substanz **A** aus einem gepoolten Extrakt von ca. 350 *E. sylvaticum* Stromata, in dem **A**, abgesehen von Spurenkomponenten, die Hauptverbindung stellte, mittels präparativer Gaschromatographie an einer DB-5 Phase isoliert und NMR-spektroskopisch in ein- und zweidimensionalen Experimenten (1H , $^1H^1H$ -COSY, HMBC, HMQC) vermessen. Das 1H -NMR der Verbindung **A** ist in Abbildung 36 zu sehen.

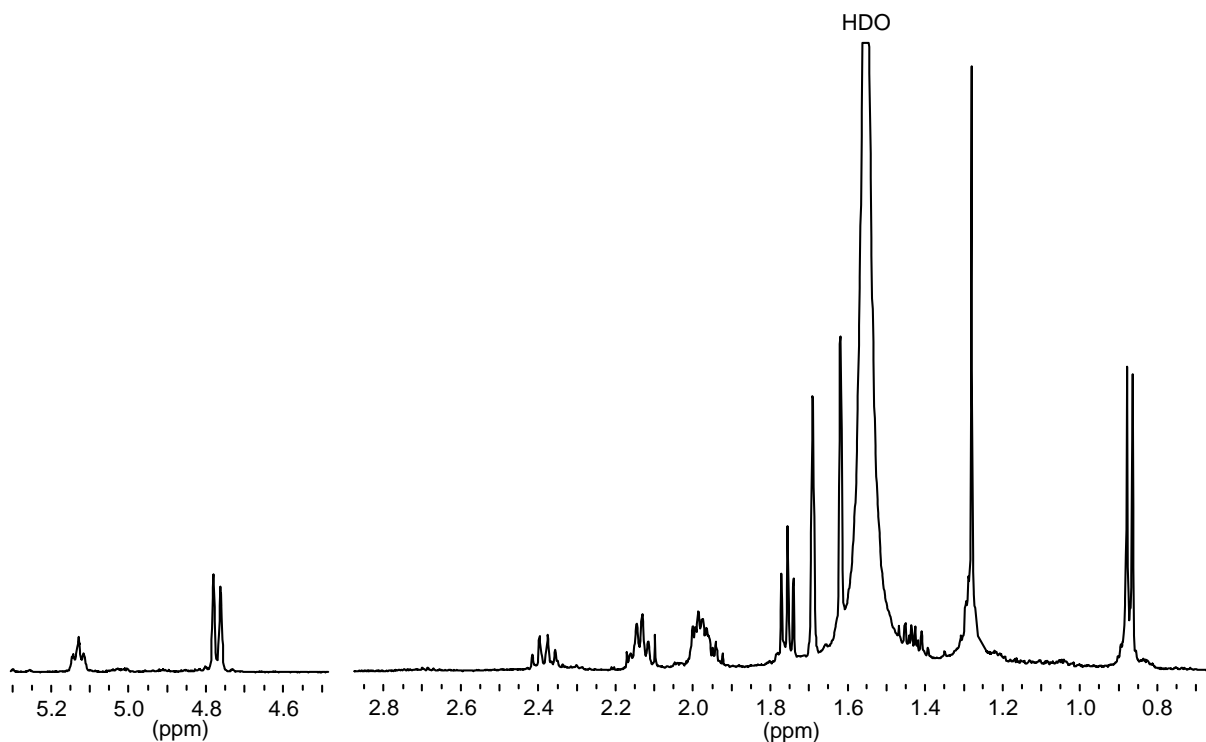


Abbildung 36: ^1H -NMR der unbekanntem Verbindung **A**

Anhand der NMR-spektroskopischen Daten konnte die unbekanntem Verbindung **A** als Chokol K (**113**) identifiziert werden. In Übereinstimmung mit Chokol K (**113**) ergab die Auswertung des ^1H -NMRs und des HMQCs vier Methyl-, fünf Methylen- und drei Methingruppen, anhand des HMBCs konnten drei weitere Signale quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Das olefinische Proton H-4' zeigte im ^1H -NMR ein Signal bei $\delta = 5.13$. Eine ^3J -Kopplung mit H-3' (2.11-2.18 ppm) war ebenso deutlich zu sehen wie eine ^4J -Kopplung mit den Methylgruppen an C-5', die Singulettensignale bei $\delta = 1.61$ und $\delta = 1.69$ bildeten. Im HMBC waren Crosspeaks dieser Methylgruppen mit dem quartären C-5' vorhanden, dessen chemische Verschiebung $\delta = 131.4$ in einem typischen Bereich quartärer Kohlenstoffatome an Doppelbindungen lag. Die Protonen der Methylengruppe C-3' zeigten im $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY einen Crosspeak mit dem Multiplett von H-2' bei $\delta = 1.98$ ppm. H-2' wies wiederum einen schwach ausgebildeten Crosspeak aufgrund der ^4J -Kopplung mit den olefinischen Protonen bei $\delta = 4.75$ und $\delta = 4.79$ auf, welche zur Methylengruppe (^{13}C -Verschiebung $\delta = 108.0$ ppm) an C-1' (^{13}C -Verschiebung $\delta = 151.2$ ppm) gehörten. C-1' wies im HMBC einen Crosspeak mit dem Signal von H-3 bei 2.39 ppm auf, das zur cyclopentanoiden Teilstruktur gehörte. H-3 (^{13}C -Verschiebung $\delta = 51.6$ ppm) zeigte im $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY Crosspeaks mit den Multipletts bei 1.42 und 1.96 ppm, deren Signale anhand der HMQC-Daten den zwei Protonen an C-4 (^{13}C -

Verschiebung 28.9 ppm) zugeordnet werden konnten, des weiteren einen Crosspeak zu 1.55 ppm, der zu H-2 gehörte. Dieses Signal ist im oben abgebildeten ^1H -NMR aufgrund der geringen Substanzmenge vom Wassersignal aus Chloroform überlagert. Das Proton bei 1.55 ppm wies aber im $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY einen weiteren Crosspeak zu einem Dublett bei 0.87 ppm (^{13}C -Verschiebung 11.1 ppm) auf, welches der Methylgruppe an C-2 zugeordnet wurde. Die Methylgruppe besaß keine weiteren benachbarten Protonen, im HMBC aber konnte ein Crosspeak mit dem quartären Kohlenstoffatom C-1 bei 80.2 ppm und damit sehr tieffeldverschoben detektiert werden. Aufgrund dieser Tieffeldverschiebung konnte C-1 eine Hydroxygruppe zugeordnet werden, deren Signal im ^1H -NMR durch Austausch mit dem deuterierten Lösungsmittel nicht zu sehen war. C-1 zeigte im HMBC einen weiteren Crosspeak mit dem Singulett bei 1.28 ppm der Methylgruppe an C-1, welche keine weiteren benachbarten Protonen besaß. Ein weiterer Crosspeak des HMBCs dieser Methylgruppe mit der Methylengruppe C-5 bei 39.9 ppm war deutlich zu erkennen. Die Protonen H-5 zeigten im ^1H -NMR eine Tripletstruktur bei 1.76 ppm. Im $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY war eine Benachbarung zu H-4 bei 1.42 und 1.96 ppm nachweisbar.

Als Resultat der NMR-spektroskopischen Auswertungen ergab sich daher, dass es sich bei der Verbindung **A** aus *E. sylvaticum* um das schon aus *E. typhina* bekannte Chokol K (**113**) handelte. Ein weiterer Vergleich mit NMR-Daten des in Abbildung 35 gezeigten Stereoisomers und Vorzeichen der Drehwerte konnte darüber hinaus bestätigen, dass es sich um das gleiche Enantiomer handelte (vollständiger Datensatz im Abschnitt 8).⁷⁵

Somit konnte erstmalig Chokol K (**113**) als Hauptbestandteil des Stromas von *E. sylvaticum* und als GC-EAD aktive Verbindung nachgewiesen werden. In ersten biologischen Versuchen mit dem synthetisch hergestellten Racemat (**113**) konnten tatsächlich Fliegen der Gattung *Botanophila* gefangen werden, wodurch die Wirkung als Attraktant bewiesen wurde. Das hier beschriebene System zwischen Pilz und Fliege ist denen zwischen Blüten und ihren Bestäubern, welche in den vorangegangenen Unterkapiteln vorgestellt wurden, sehr ähnlich. Es konnte hiermit erstmalig ein System bei Pilzen und Dipteren aufgeklärt werden, bei dem olfaktorische Reize für die Anlockung verantwortlich sind.

4 Dominanzverhalten bei sozialen Hymenopteren

Eusoziale Strukturen bei Insekten sind, von Termiten (Ordnung Isoptera) abgesehen, nur in der Ordnung der Hymenopteren zu finden. Für eine eusoziale Lebensweise müssen drei Bedingungen erfüllt sein: kooperative Brutpflege, reproduktive Arbeitsteilung und Zusammenleben mehrerer Generationen.

Bei der kooperativen Brutpflege wird diese von mehreren Individuen übernommen, unabhängig davon, ob es sich um eigene Nachkommen handelt oder nicht. Die reproduktive Arbeitsteilung führt zur Ausbildung verschiedener Kasten, die sich meist stark morphologisch voneinander unterscheiden. Während sich die Geschlechtstiere (reproduktive Kaste) nur reproduzieren, sind die sterilen Arbeiterinnen für andere Aufgaben wie Brutpflege, Nestbau, Nahrungsbeschaffung und Feindabwehr zuständig. Die Präsenz der Königin sorgt für Ordnung und Zusammenhalt des Sozialstaates. Darüber hinaus verhindert sie unter anderem mit Primerpheromonen, dass sich die Ovarien der nicht fertilen Arbeiterinnen entwickeln und diese anfangen, Eier zu legen. In späteren Entwicklungsphasen des Staates verliert die Königin meist diese Fähigkeit. Untersuchungen hinsichtlich des Vorhandenseins und der Identität von Primerpheromonen sind bei verschiedenen Hymenopterenarten durchgeführt worden. Während bei der Honigbiene *Apis mellifera* (siehe Abschnitt 4.1) die Komponenten des Königinnenbouquets bekannt sind, gibt es bei anderen Arten nur Hinweise auf eine solche Existenz. Bei der Feuerameise *Solenopsis invicta* sind drei Effekte des Primerpheromons bekannt, welches das Flügelabwerfen (Dealation) und die Ovarienentwicklung von geflügelten virginalen Königinnen, die Produktion von Geschlechtstieren und die Eiablage unter eierlegenden Königinnen in polygynen Kolonien verhindert. Quelle dieses Pheromons scheinen sowohl Gift- als auch Postpharynxdrüse zu sein. Für eine Beteiligung weiterer Drüsensekrete gibt es zudem Hinweise, jedoch sind die für diese Effekte verantwortlichen Verbindungen nicht bekannt.^{76,77}

4.1 *Apis mellifera*

Das Verbreitungsgebiet der Honigbiene *Apis mellifera* erstreckt sich von Europa über den amerikanischen Kontinent und Australien. Aufgrund ihres großen wirtschaftlichen Nutzens und der Einfachheit der Materialbeschaffung gehört die Honigbiene zu den am besten untersuchten Insekten. Schon 1960 konnte die Hauptkomponente des Primerpheromons der Königin, 9-Oxo-(2*E*)-decensäure (**114**) (9-ODA), in den Mandibeldrüsen identifiziert werden. Des Weiteren wurden später 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (**115**) (HOB), 4-Hydroxy-3-methoxyphenylethanol (**116**) (HVA) und 9-Hydroxy-(2*E*)-decensäure (**117**) (9-HDA) als weitere Bestandteile des königlichen Primerpheromons nachgewiesen. Die Mandibeldrüsen der Arbeiterinnen enthalten 10-Hydroxy-(2*E*)-decensäure (**118**) (10-HDA), 10-Hydroxydecensäure (**119**) (10-HDAA), (2*E*)-Decendisäure (**120**) (C_{10:1} DA) und Decandisäure (**121**) (C_{10:0} DA). Beide Kasten sind in der Lage, die jeweils anderen charakteristischen aliphatischen Verbindungen in kleinen Konzentrationen zu produzieren, während die aromatischen Substanzen jedoch typische Inhaltsstoffe der Königin sind.⁷⁸

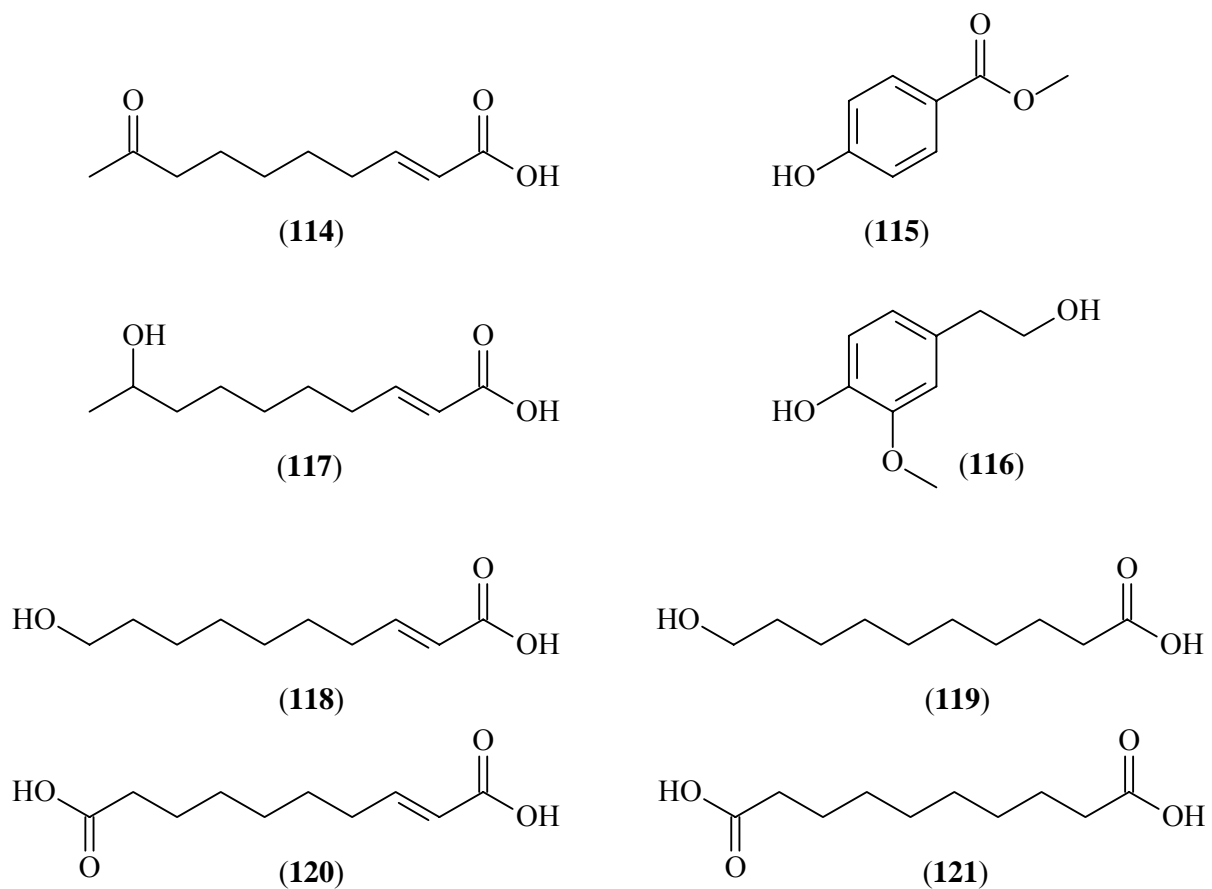


Abbildung 37: Ausgewählte bereits bekannte Mandibeldrüsenbestandteile von *A. mellifera*

Das Königinnenpheromon fungiert nicht nur als Sexualpheromon. Innerhalb der Kolonie wird ein sogenanntes Gefolgeverhalten ausgelöst, welches durch häufiges Berühren der Antennen, Lecken, Füttern und Pflegen der Königin gekennzeichnet ist. Es wirkt schwarmstabilisierend und verhindert die Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen sowie das Aufziehen weiterer Jungköniginnen.^{79,80}

Trotz der inhibierenden Wirkung des Primerpheromones kommt es vor, dass fertile Arbeiterinnen präsent sind und Eier legen, aus denen sich Drohnen entwickeln. Diese Eier werden jedoch von anderen Arbeiterinnen erkannt und gefressen. In Kolonien mit einer Königin werden 7% der haploiden Eier von Arbeiterinnen gelegt, jedoch liegt der Anteil der Drohnen, die von Arbeiterinnen abstammen, nur bei 0.1%. Eine selektive Eliminierung der von Arbeiterinnen gelegten Eier wird auch in Kolonien ohne Königin beobachtet. Darüber hinaus funktioniert die Unterscheidung auch bei Eiern von fremden Bienenvölkern. Ursache hierfür ist vermutlich ein Eimarkierungspheromon. Lange Zeit galt die Dufourdrüse als dessen Quelle. Dies konnte trotz der kastenspezifischen Inhaltsstoffe in biologischen Studien jedoch nicht bestätigt werden. Ein Vergleich der strukturellen Unterschiede der von Arbeiterinnen und Königinnen gelegten Eier zeigte, dass diese sich nicht voneinander unterscheiden. Daher wurde angenommen, dass die Markierung der Eier durch chemische Signalstoffe erfolgt.^{81,82,83,84}

4.1.1 Untersuchungen zum Phänomen der Eimarkierung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten zur Stützung der Hypothese, dass es sich bei dem Phänomen der Eimarkierung um ein Pheromon handelt, verschiedene Eitypen untersucht werden. Extrakte von haploiden Eiern der Königin und Arbeiterinnen wurden von Herrn Prof. A. Hefetz zur Verfügung gestellt, ebenso wie von diploiden Eiern der Königin. Diese wurden zuvor säulenchromatographisch über Florisil in eine unpolare Fraktion (Eluation mit 6 ml Pentan) und eine polare Fraktion (Eluation mit 6 ml Ethylacetat) getrennt. Vergleichend sollte auch ein Extrakt der königlichen Dufourdrüse untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt, die mit fraktionierten Extrakten erzielten Ergebnisse wurden hierbei zusammengefasst.

Verbindung	KG	Kd	Kh	Ah
1. Kohlenwasserstoffe				
Alkane				
Dodecan		++	++	
Tridecan		+	+	
Tetradecan		++	++	++
Pentadecan	+	+		++
Hexadecan		++	++	+
Heptadecan	+	+	+	
Octadecan		++	++	
Nonadecan	+	+	+	
Eicosan		+	+	
Heneicosan	+	++	++	++
Docosan	+	+	++	
Tricosan	++++	++++	++++	+++
Tetracosan	++	++	+++	++
Pentacosan	++++	++++	++++	+++
Hexacosan	++	++	+++	++
Heptacosan	++++	++++	++++	++++
Octacosan	++	++	++	++
Nonacosan	+++	++++	++++	++++
Triacontan	++	++	++	++
Hentriacontan	+++	+++	+++	++++
Dotriacontan		+	++	+
Tritriacontan	++	++	++	++
Methylalkane				
11-Methyltricosan			+	
9-Methyltricosan			+	
2-Methyltetracosan			+	
13-Methylpentacosan	+		+	+
11-Methylpentacosan	+		+	+
9-Methylpentacosan			+	
2-Methylpentacosan			+	
3-Methylpentacosan			+	
2-Methylhexacosan			+	
3-Methylhexacosan			+	
13-Methylheptacosan	++	++	++	
11-Methylheptacosan	++	++	++	
9-Methylheptacosan		++	++	
7-Methylheptacosan		+		
3-Methylheptacosan		+	+	
2-Methyloctacosan		+	+	
15-Methylnonacosan		++	++	
13-Methylnonacosan		++	++	
11-Methylnonacosan		++	++	
9-Methylnonacosan			+	
15-Methylhentriacontan		+	+	
13-Methylhentriacontan		+	+	

Verbindung	KG	Kd	Kh	Ah
11-Methylhentriacontan		+	+	
9-Methylhentriacontan		+	+	
Alkene				
Tetradecen		+	+	
Hexadecen		+	+	
Octadecen		+	+	
9-Tricosen	++	++	+	+
8-Tricosen	++			
7-Tricosen	+			
10-Pentacosen	++	++	++	
9-Pentacosen	++	++	++	++
8-Pentacosen	++			
9-Heptacosen	++	++	++	+
9-Nonacosen	+	++	++	+
8-Nonacosen	++	++	++	
15-Hentriaconten	++	++	+++	
12-Hentriaconten			++	
10-Hentriaconten	++	++	++	+++
9-Hentriaconten		++	++	
8-Hentriaconten	++	++	++	+++
15-Tritriaconten	++	+++	+++	
12-Tritriaconten		+++	+++	
10-Tritriaconten	++	+++	+++	+++
9-Tritriaconten			++	
8-Tritriaconten		+++	++	
15-Pentatriaconten	++	++	++	
2. Alkohole				
Tetradecanol	+++			
Hexadec-9-enol	++			
Hexadecanol	+++	+		
3. Carbonylverbindungen				
Aldehyde				
Decanal		++	++	
Octadecanal		++	++	
Eicosanal		++		++
Docosanal		++	++	++
Tricosanal		+		
Tetracosanal		++	+++	++
Carbonsäureester				
Essigsäurehexadecylester		++	++	
Essigsäureoctadecylester		++	+	++
Essigsäureeicosylester		+		
Essigsäuredocosylester		++		
Tetradecansäuremethylester	+			
Hexadecansäuremethylester	+			

Verbindung	KG	Kd	Kh	Ah
Tetradecansäureisopropylester		++		
Hexadecansäureisopropylester	+	+	+	
Ölsäureethylester	+			
Dodecansäuretetradecylester	++	+		
Tetradecansäuretetradecenylester	+			
Tetradecansäuretetradecylester	++++		++	++
Hexadec-9-ensäuretetradecylester	++++	+	+	+
Hexadecansäuretetradecenylester	+++			
Octadecansäuredodecylester	++	+		
Hexadecansäuretetradecylester	+++	++	++	++
Tetradecansäurehexadecylester	++++	++	++	++
Octadecansäuredodecylester	++			
Octadecansäuretetradecylester	+++	+		++
Hexadec-9-ensäurehexadecylester	+++	+		++
Octadecansäuretetradecenylester	++			
Tetradecansäureoctadecylester	++			
Hexadecansäurehexadecylester	+++	+	+	++
Octadecansäuretetradecylester	++			
Hexadecansäureoctadecylester	++	+		++
Eicosansäuredodecylester	++			
Octadec-9-ensäurehexadecenylester	++		+	
Hexadecansäureoctadecylester		++		++
Octadecansäurehexadecylester		+		++
Octadecansäureoctadecylester		+		+++
Säureamide				
Erucasäureamid		++		++
4. Terpene				
Geranylgeranylacetat		++	+	++
Squalen		++	+++	++

Tabelle 10: Identifizierte Inhaltsstoffe in *Apis mellifera* (K: Königin; A: Arbeiterin; G: Dufourdrüse; d: diploide Eier; h: haploide Eier, ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

Es konnten 111 Verbindungen in den Extrakten identifiziert werden. Dominierend zeigten sich die Kohlenwasserstoffe (69), die Carbonsäureester (30) stellten die zweitgrößte Gruppe. Außerdem kamen drei Alkohole, sechs Aldehyde, ein Amid und zwei Terpene vor.

Die *n*-Alkane (C₁₂ bis C₃₃) wurden von methylverzweigten Alkanen (C₂₃ bis C₃₁) begleitet, bei denen sich die Methylverzweigung, abgesehen von den 2-Methylalkanen, ausschließlich in ungerader Position befand. Die Bestimmung der Doppelbindungspositionen der Alkene (C₁₄ bis C₃₅) durch Bildung ihrer DMDS-Derivate zeigte eine große Vielfalt an 7-, 8-, 9-, 10-, 12- und 15-Isomeren.

Die Alkohole wiesen ebenso wie die Aldehyde (von Decanal abgesehen) längere Kohlenstoffketten auf. Auffallend war die Präsenz von Erucasäureamid, einer Verbindung, die sehr typisch für Kreuziferen (Kreuzblütler) ist. Hierbei handelte es sich möglicherweise um eine Kontamination. In der Gruppe der Carbonsäureester traten Acetate langkettiger Alkohole (C_{16} bis C_{22}) und Methyl-, Ethyl- und Isopropylester langkettiger Fettsäuren (C_{14} bis C_{18}) auf. Dominant zeigte sich aber die große Anzahl der Wachsester, deren Alkoholteil (C_{12} bis C_{18} , teilweise ungesättigt) mit verschiedenen Fettsäuren (C_{12} bis C_{20} , teilweise ungesättigt) kombiniert war. Einige Wachsester konnten nur aus den Massenspektren der Gemische identifiziert werden, da keine gaschromatographische Auftrennung der Komponenten aufgrund der langen Retentionszeiten gelang.

Ein Vergleich zwischen den Eiextrakten von Königin und Arbeiterin machte deutlich, dass die von Königinnen gelegten Eier zum einen durch eine größere Diversität an Komponenten und zum anderen durch die Anwesenheit von Acetaten der Fettalkohole, von Alkenen und Monomethylalkanen charakterisiert sind. Auf der Oberfläche der von Königinnen gelegten Eier konnten 81 (bei den diploiden) bzw. 79 (bei den haploiden) unterschiedliche Verbindungen nachgewiesen werden, bei den von Arbeiterinnen gelegten Eiern lediglich 42. Während die *n*-Alkane in allen Extrakten vertreten waren, zeigten die Eiextrakte der Königin eine größere Anzahl von Alkenen (ca. 20) gegenüber den Extrakten der Arbeiterinnen (7). Noch ausgeprägter ist der Unterschied bei den methylverzweigten Alkanen, die, abgesehen von 11- und 13-Methylpentacosan, ausschließlich in den Königinnenextrakten enthalten waren. In allen Extrakten traten die Wachsester in kleineren Konzentrationen auf. Die Acetate sowie Methyl-, Ethyl- und Isopropylester waren nur in den Königinnenextrakten vertreten. Eine Ausnahme bildete Essigsäureoctadecylester, welcher auch im Arbeiterinnenextrakt vorkam. Ein Vergleich mit dem Dufourdrüsenextrakt der Königin zeigte, dass dieser neben Alkanen und Alkenen auch langkettige Alkohole und eine große Anzahl von Estern (hauptsächlich Wachsester) enthielt. Es konnten nur vier methylverzweigte Alkane und kein Acetat nachgewiesen werden.

Aus früheren Studien (siehe Einleitung 4.1) ist bereits bekannt, dass das Dufourdrüsensekret nicht Quelle des Eimarkierungspheromones ist. Am aussichtsreichsten für klärende biologische Versuche scheinen daher die methylverzweigten Alkane, die zwar in großer Anzahl in den Eiextrakten der Königin enthalten sind, in denen der Arbeiterinnen sowie dem Dufourdrüsenextrakt jedoch fast gänzlich fehlen. Gleiches gilt für die Acetate. Ob die Eier

aktiv markiert werden oder von der Kutikula „kontaminiert“ werden, und ob diese Verbindungen als Signal dienen, um von Arbeiterinnen gelegte Eier von denen zu unterscheiden, die von Königinnen gelegt wurden, muss in weiteren Studien geklärt werden.

4.1.2 Untersuchungen zu flüchtigen Inhaltsstoffen der Mandibeldrüsen

Des Weiteren sollte eine Analyse der flüchtigen Inhaltsstoffe der Mandibeldrüse von *A. mellifera* durchgeführt werden. Für einen Vergleich stellte Herr Prof. A. Hefetz bereits silylierte Extrakte von Arbeiterinnen mit nicht entwickelten und entwickelten Ovarien und von Königinnen zur Verfügung. Bei den analytischen Untersuchungen standen nicht die bereits in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe im Vordergrund, sondern es sollten möglichst alle Verbindungen erfasst werden.

In Abbildung 38 sind die Gaschromatogramme der drei verschiedenen Extrakte zu sehen, Tabelle 11 liefert eine Erklärung zur Beschriftung der Peaks. Tabelle 12 gibt noch einmal einen Gesamtüberblick über alle in den Mandibeldrüsenextrakten identifizierten Verbindungen und ihre Konzentrationen. Auch hierbei handelt es sich streng genommen um die Trimethylsilylderivate, aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ursprungsverbindungen genannt.

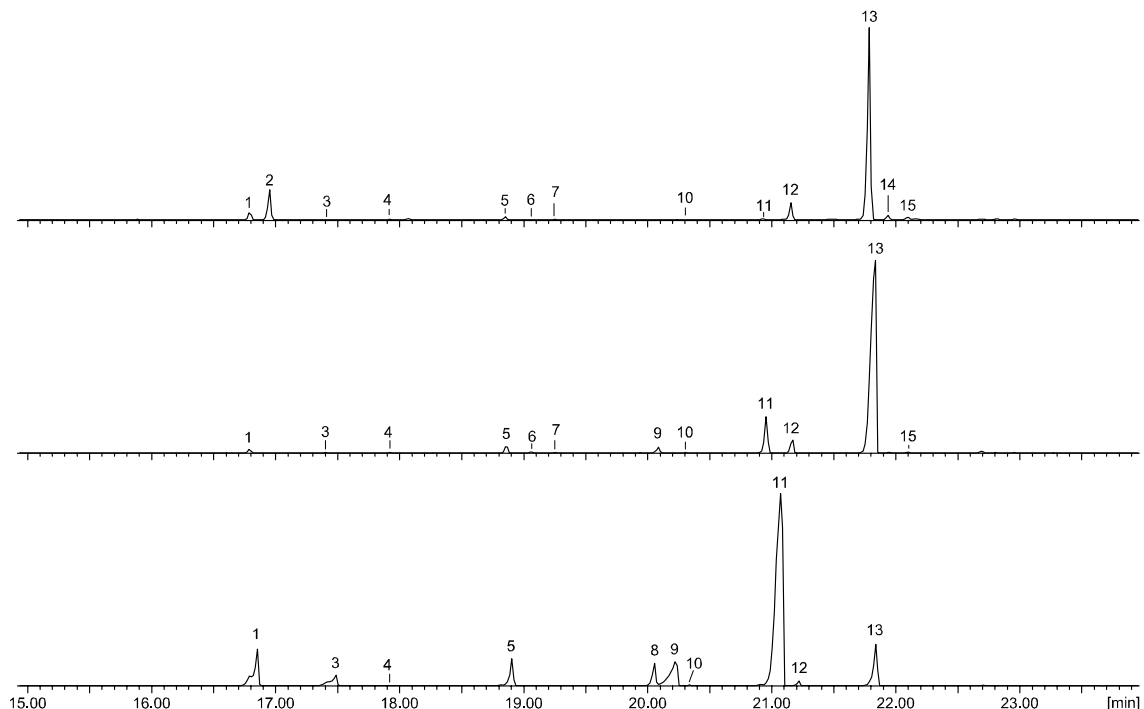


Abbildung 38: Gaschromatogramme der silylierten Mandibeldrüsenextrakte einer *Apis mellifera* Königin (in der Abbildung unten), einer Arbeiterin mit entwickelten Ovarien (Mitte) und einer Arbeiterin ohne Ovarien (in der Abbildung oben) (DB-5, 30m, 60°C, 5 min isotherm, 10°C/ min auf 300°C)

Nummer	Verbindung
1	Decansäuretrimethylsilylester
2	unbekannte Verbindung
3	4-Trimethylsilyloxybenzoesäuremethylester
4	7-Trimethylsilyloxyoctansäuretrimethylsilylester
5	8-Trimethylsilyloxyoctansäuretrimethylester
6	4-Trimethylsilyloxybenzoesäuretrimethylsilylester
7	3-Trimethylsilyloxydecansäuretrimethylsilylester
8	2-Methoxy-1-trimethylsilyloxy-4-(2-trimethylsilyloxy-ethyl)-benzol
9	9-Oxodec-(2E)-ensäuretrimethylester
10	9-Trimethylsilyloxydecansäuretrimethylsilylester
11	9-Trimethylsilyloxydec-(2E)-ensäuretrimethylsilylester
12	10-Trimethylsilyloxydecansäuretrimethylsilylester
13	10-Trimethylsilyloxydec-(2E)-ensäuretrimethylsilylester
14	silylierter Zucker
15	Decandisäuretrimethylsilylester

Tabelle 11: Einige identifizierte Inhaltsstoffe der Mandibeldrüsen von *Apis mellifera*

Ein Vergleich der drei Chromatogramme zeigte, dass 4-Hydroxybenzoesäure und 3-Hydroxydecansäure nur in den Mandibeldrüsen der Arbeiterinnen enthalten war. Wie aus der Literatur bekannt, war 4-Hydroxy-3-methoxyphenylethanol (**116**) nur im Königinnenextrakt nachzuweisen, während 9-Oxo-(2E)-decensäure (**114**) auch bei den Arbeiterinnen mit entwickelten Ovarien auftrat. 9-Hydroxy-(2E)-decensäure (**117**) wies bei den Königinnen die höchste Konzentration auf (die Retentionszeit war aufgrund der hohen Konzentration etwas verschoben), bei den Arbeiterinnen ohne Ovarien war die Konzentration niedriger als bei denen mit entwickelten Ovarien. 10-Hydroxy-(2E)-decensäure (**118**) konnte zwar auch in den Königinnen nachgewiesen werden, trat aber deutlicher in den Extrakten der Arbeiterinnen auf. Die Verbindung mit der Nr. 2 konnte nicht identifiziert werden, da keine nicht silylierte Probe zum Vergleich vorlag. Aufgrund ihrer hohen Konzentration in den Extrakten der Arbeiterinnen ohne entwickelte Ovarien könnte sie aber von Interesse sein.

Verbindung	KM	AEM	AM
1. Carbonsäuren			
<i>n</i>-Carbonsäuren			
Hexansäure	+		++
Heptansäure	+		
Octansäure	+		++
Nonansäure	+		
Decansäure	+++	++	+++
Undecansäure	+		
Dodecansäure	+		
Tridecansäure	+		
Tetradecansäure	+		
Tetradec-2-ensäure	+		
Pentadecansäure	+		
Hexadecansäure	+		
Hexadecansäure	+		
Octadecansäure	++	++	++
Octadecansäure	+		
Methylverzweigte Carbonsäuren			
10-Methyldodecansäure	+		
12-Methyltridecansäure	+		
11-Methyltridecansäure	+		
13-Methyltetradecansäure	+		
12-Methyltetradecansäure	+		
15-Methylhexadecansäure	+		
14-Methylhexadecansäure	+		
Carbondisäuren			
Octandisäure		+	
Decandisäure		++	+++
Hydroxycarbonsäuren			
7-Hydroxyoctansäure	+	+	++
8-Hydroxyoctansäure	+++	+++	+++
3-Hydroxydecansäure		+	++
9-Hydroxydecansäure	+	+	+
9-Hydroxy-(2 <i>E</i>)-decensäure	++++	+++	++
10-Hydroxydecansäure	++	+++	+++
10-Hydroxy-(2 <i>E</i>)-decensäure	+++	++++	++++
Oxocarbonsäuren			
9-Oxo-(2 <i>E</i>)-decensäure	+++	+++	
2. Aromaten			
Benzoessäure			++
4-Hydroxybenzaldehyd		+	
1,4-Dihydroxybenzol		+	++
4-Hydroxybenzoessäuremethylester	+++	+	++
4-Hydroxybenzoessäure		++	++
2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanol	+++		
3,4-Dihydroxybenzoessäuremethylester	+		

Verbindung	KM	AEM	AM
6-Phenylhexansäure	+		
2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-ethanol		+	
4-(3-Hydroxyprop-1-enyl)-phenol		+	
7-Phenylheptansäure	+		
3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-propionsäure		+	++
3. weitere Verbindungen			
unbekannte Verbindung			++++

Tabelle 12: Gesamtübersicht der identifizierten Inhaltsstoffe in silylierten Mandibeldrüsenextrakten von Königinnen (KM), Arbeiterinnen mit entwickelten Ovarien (AEM) und Arbeiterinnen ohne Ovarien (AM) (++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkomponekte, ++: Spurenkomponekte, +: Restkomponente)

Insgesamt konnten 15 *n*-Alkansäuren nachgewiesen werden sowie sieben methylverzweigte Carbonsäuren, die ausschließlich in den Königinnenextrakten vorkamen. Die Carbondisäuren waren nur in den Arbeiterinnenextrakten vertreten. (2*E*)-Decandisäure (**121**), welche laut Literatur in Arbeiterinnen gefunden wurde, trat hier nicht auf. 9-Oxo-(2*E*)-decensäure (**114**) konnte nur in Königinnen und Arbeiterinnen mit entwickelten Ovarien nachgewiesen werden. Im Ganzen kamen sieben Hydroxycarbonsäuren vor, von denen 3-Hydroxydecensäure nur in Arbeiterinnen ohne Ovarien vertreten war. Wie erwartet enthielten die Königinnen und Arbeiterinnen mit entwickelten Ovarien 9-Hydroxy-(2*E*)-decensäure (**117**), während 10-Hydroxy-(2*E*)-decensäure (**118**) und 10-Hydroxydecensäure (**119**) nur in Arbeiterinnen gefunden werden konnte. Es waren 12 aromatische Verbindungen vertreten. 4-Hydroxybenzoesäure-methylester (**115**) konnte entgegen den Erwartungen auch in Arbeiterinnen in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden, während 4-Hydroxy-3-methoxyphenylethanol (**116**) nur in den Königinnen präsent war. Vorkommen und Bedeutung der übrigen Verbindungen blieb unklar.

In weiterführenden biologischen Studien müsste geprüft werden, ob diese Substanzen von biologischer Bedeutung sein könnten. Jedoch zeigte diese chemische Untersuchung, dass aromatische Verbindungen auch im Mandibeldrüsensekret der Arbeiterinnen enthalten und nicht allein der Königin vorbehalten sind.

4.2 *Bombus terrestris*

Zur Gattung *Bombus* (Familie Apidae), die weltweit ungefähr 250 Arten umfasst, gehört auch die Erdhummel *Bombus terrestris*, die wie die meisten Arten primitiv eusozial strukturiert ist. Da sie eine hohe Effizienz bei der Bestäubung zeigt, wird sie in großem Maße kultiviert und in Gewächshäusern als Bestäuber eingesetzt. Die einjährigen Kolonien umfassen wenige hundert Individuen und durchlaufen zwei Entwicklungsphasen. Zu Beginn der ersten Phase beginnt die aus dem Winterschlaf erwachte Königin damit, Eier zu legen, aus denen sich Arbeiterinnen entwickeln. In dieser Zeit ist sie für die Aufzucht und Fütterung der Larven zuständig. Sobald die ersten Arbeiterinnen erscheinen, widmet sich die Königin nur noch der Eiablage, während die Arbeiterinnen alle anderen Aufgaben übernehmen. Die Königin dominiert im Staat, und ihre Präsenz verhindert die Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen. Tritt die zweite Phase des Sozialstaates ein, verliert die Königin ihre Dominanz und ist Aggressionen der Arbeiterinnen ausgesetzt. Einige dominante Arbeiterinnen fangen an, haploide (unbefruchtete) Eier zu legen, die jedoch gefressen werden. Die Königin ihrerseits beginnt ebenfalls, haploide Eier, aus denen sich Männchen entwickeln, zu legen. Einige Tage später erfolgt die Ablage von diploiden Eiern, aus denen sich virgine Königinnen bilden. Während dieser Phase finden Kämpfe um die Vorherrschaft statt, und es liegt keine strukturierte Koloniehierarchie mehr vor.

Chemische Untersuchungen diverser exokriner Drüsen und der Kutikula wurden bezüglich der Kastenspezifität und der Sozialstadien der Königin durchgeführt.^{69,85,86} Bei *B. terrestris* konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenextrakte der von Arbeiterinnen und Königinnen gelegten Eier signifikante Unterschiede im Hinblick auf Kaste und Kolonie aufweisen.⁸⁷

Ähnlich wie stachellose Bienen rekrutieren Sammlerinnen andere Arbeiterinnen zu Futterquellen. Als Pheromonquelle konnte ein Abschnitt der Tergiten bestimmt werden, jedoch sind die Verbindungen bisher nicht identifiziert.⁸⁸ Sowohl lohnende als auch erschöpfte Nahrungsquellen werden mit entsprechenden Duftmarken versehen, die hierfür verantwortlichen Alkane und Alkene entstammen den Tarsaldrüsen.^{89,90,91}

Die Männchen markieren mit dem Labialdrüsensekret ihre Paarungsareale und locken so virgine Königinnen an.^{92,93,94,95,96} Als weibliches Sexualpheromon konnte kürzlich ein Bouquet verschiedener Verbindungen des Acetogeninstoffwechsels identifiziert werden, welches bei den Männchen Paarungsverhalten auslöst.⁹⁷ Die Genitalöffnungen der Königin

werden bei der Paarung von den Männchen mit Linolsäure verschlossen, was weitere Männchen von der Begattung abhält.⁹⁸

Biologischen Studien zufolge ist vermutlich die Mandibeldrüse Quelle des königlichen Primerpheromones. Eine Entwicklung der Arbeiterinnenovarien setzte ein, nachdem die Mandibeldrüse der Königin entfernt worden war. Auch zeigten sowohl Extrakte der betreffenden Drüse als auch Oberflächenextrakte eine inhibierende Wirkung.^{99,100} Nicht übereinstimmend mit dieser Hypothese zeigten sich die Ergebnisse einer neueren Untersuchung, der zu Folge keine inhibierende Wirkung der Mandibeldrüse nachgewiesen werden konnte. Hier zeigte sich allein ein Kutikularextrakt der Königin aktiv.¹⁰¹

Zur Identifizierung der Verbindungen, die verantwortlich für die Unterdrückung der Ovarienentwicklung bei den *B. terrestris* Arbeiterinnen sind, wurden von Herrn Prof. M. Ayasse GC-EAD Untersuchungen mit Arbeiterinnenantennen an Oberflächenextrakten von brutaktiven Königinnen durchgeführt. Die Substanzen, die eine elektro-antennographische Reaktion auslösten, sollten im Rahmen dieser Arbeit identifiziert und, soweit sie nicht zur Verfügung standen, für verhaltensbiologische Studien synthetisiert werden.

Bei den Oberflächenextrakten handelte es sich zum einen um einen Diethyletherextrakt und zum anderen um die polare Fraktion eines über Kieselgel fraktionierten Diethyletherextraktes. Die meisten der im Diethyletherextrakt enthaltenen GC-EAD aktiven Verbindungen eluierten auf einer DB-5 Säule vor Docosan und kamen in so geringen Mengen vor, dass zunächst eine Anreicherung der leichtflüchtigen Fraktion mittels präparativer Gaschromatographie nötig war. Das Gaschromatogramm dieser leichtflüchtigen Fraktion ist in Abbildung 39 zu sehen. Eine Erklärung zur Peaknummerierung liefert Tabelle 13. Auf eine Gesamtauflistung aller Substanzen wurde verzichtet, da sie nicht wesentlich von denen bei Ibarra beschriebenen abwichen.⁴⁴

In dieser leichtflüchtigen Fraktion konnten 14 GC-EAD aktive Verbindungen identifiziert werden, darunter waren zwei Alkane, ein Alken, zwei Aldehyde, eine Carbonsäure, sieben aliphatische Ester, die sich aus Fettsäuren und kurzen Alkoholen zusammensetzen, und zwei aromatische Ester vertreten. Die im Diethyletherextrakt enthaltenen, nach Docosan eluierenden Verbindungen 3-Methyltricosan, (8Z)-Tricosen, (7Z)-Heptacosen und (9Z)-Octacosen waren ebenfalls GC-EAD aktiv.

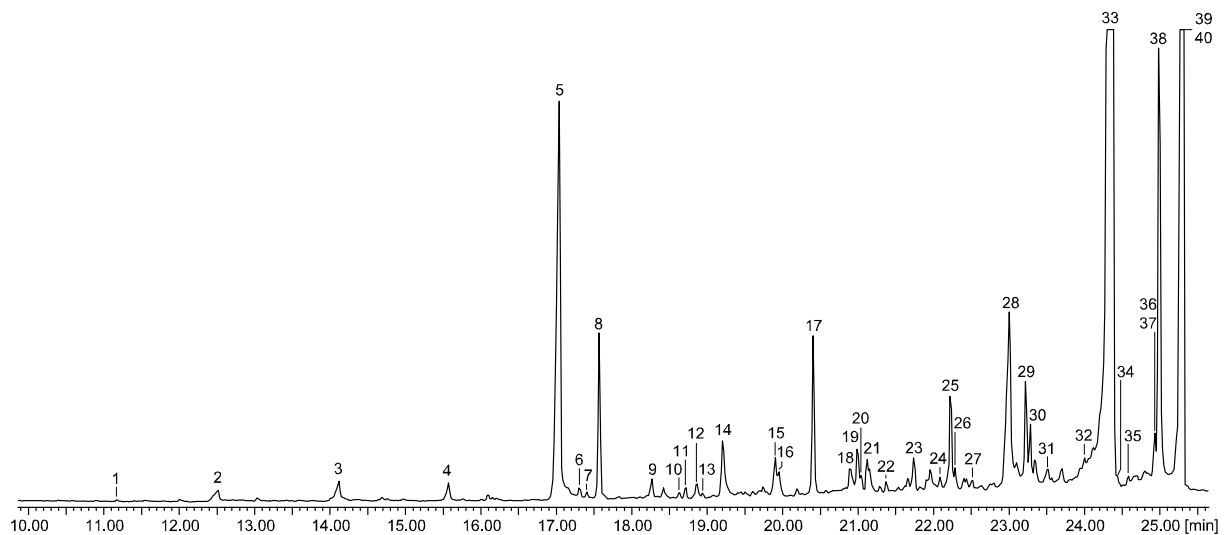


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm der leichtflüchtigen Fraktion eines Diethyletheroberflächenextraktes einer brutaktiven *B. terrestris* Königin (DB 5, 30m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Nr.	Verbindung
1	Nonanal (GC-EAD)
2	Benzoessäure
3	Nonansäure (GC-EAD)
4	Decansäure
5	4-Hydroxybenzoessäuremethylester (GC-EAD)
6	Pentadecen
7	Pentadecan
8	Kontaminante
9	Dodecansäure
10	Dodecansäureethylester (GC-EAD)
11	Hexadecan
12	Kontaminante
13	Tetradecanal (GC-EAD)
14	4-Hydroxybenzoessäurepropylester (GC-EAD)
15	unbekannte Verbindung
16	Heptadecan (GC-EAD)
17	unbekannte Verbindung
18	unbekannte Verbindung
19	unbekannte Verbindung
20	Tetradecansäureethylester
21	Octadecan
22	Tetradecansäureisopropylester (GC-EAD)
23	Kontaminante
24	Nonadecen
25	Nonadecan
26	2-Heptadecanon
27	Hexadecansäuremethylester
28	Hexadecansäure
29	Hexadecansäureethylester (GC-EAD)

Nr.	Verbindung
30	Eicosan
31	Hexadecansäureisopropylester (GC-EAD)
32	9-Heneicosen (GC-EAD)
33	Heneicosan
34	2-Nonadecanon
35	Octadecansäuremethylester
36	Linolsäureethylester (GC-EAD)
37	Linolensäureethylester (GC-EAD)
38	Ölsäureethylester (GC-EAD)
39	Octadecansäureethylester (GC-EAD)
40	Docosan

Tabelle 13: Substanzliste der brutaktiven *B. terrestris* Königin

Darüber hinaus zeigten die in der polaren Fraktion enthaltenen Substanzen Benzaldehyd, Benzoessäuremethylester, Acetophenon, 2-Hydroxybenzoessäuremethylester, Undecanal, Eicosanal, Tetradecen, Decansäuremethylester, Essigsäuredodecylester, Hexadecansäurebutylester und Octadecansäurebutylester eine elektro-antennographische Reaktion.

Im Anschluss an die chemische Analyse wurden von den Kooperationspartnern Biotests durchgeführt.¹⁰² Dazu wurden folgende Substanzen verwendet: Heptadecan, 3-Methyltricosan, (8Z)-Tricosen, (7Z)-Heptacosen, (9Z)-Octacosen, Decansäuremethylester, Hexadecansäureethylester, Octadecansäureethylester, Ölsäureethylester, Linolsäureethylester, Linolensäureethylester, Hexadecansäurebutylester, Octadecansäurebutylester, Benzoessäuremethylester, 4-Hydroxybenzoessäuremethylester, 4-Hydroxybenzoessäurepropylester, Eicosanal, Benzaldehyd und Essigsäuredodecylester. Die Biotests erfolgten in Kleingruppen von jeweils drei frisch geschlüpften Arbeiterinnen, die in mit einem Dummy und Nahrung versehene Versuchskästen gesetzt wurden. Der Dummy wurde entweder mit einer Gesamtmischung der aktiven Verbindungen, einer Mischung der aktiven Carbonsäureester, einer Mischung der aktiven Verbindungen ohne Carbonsäureester oder Pentan als Kontrolle imprägniert und alle 12 Stunden erneuert. Nach sechs Tagen wurden die Tiere getötet, die Ovarien herauspräpariert und anhand ihres Entwicklungsstandes klassifiziert. Anschließend wurde die Ovarienentwicklung der Testtiere mit denen der Kontrolltiere verglichen. Unter Berücksichtigung aller Tiere zeigten sich keine Unterschiede. Bei einem Vergleich, welcher nur die ranghöchsten Tiere der Kleingruppen berücksichtigte, wiesen aber sowohl die Gesamtmischung als auch die Mischung der Carbonsäureester gegenüber der Kontrolle

signifikante Unterschiede auf, wobei sich die Gesamtmischung effektiver zeigte. Es scheint, dass das ranghöchste Tier innerhalb einer Testgruppe seine Position durch aggressiveres Verhalten und verändertes Duftstoffbouquet sichert und somit einen Einfluss auf die Ovarienentwicklung der anderen Tiere ausübt. Die auf die Arbeiterinnen einwirkenden Duftstoffe der Dummies bewirken daher nur einen Unterschied bei den ranghöheren Tieren. Diese Ergebnisse zeigen erstmalig eine Inhibierung der Eierstockentwicklung von *B. terrestris* Arbeiterinnen durch Komponenten des von der Königin abgegebenen Duftbouquets. In weiteren biologischen Studien muss nun geklärt werden, ob auch die übrigen GC-EAD aktiven Verbindungen, welche nicht getestet wurden, an der Wirkung des Primerpheromones beteiligt sind. Darüber hinaus wäre zu prüfen, ob sich die Gesamtmischung der aktiven Verbindungen genauso effizient zeigt wie ein Oberflächenextrakt der Königin.

4.3 *Bombus hypnorum* und *Psithyrus norvegicus*

Die zur Gattung *Bombus* (Familie Apidae) zählende Hummel *Bombus hypnorum* bildet primitive eusozial Strukturen mit wenigen hundert Individuen, bei denen zwei Kasten, Königinnen und Arbeiterinnen, unterschieden werden. Ebenso wie bei *B. terrestris* legt in der ersten Phase der Kolonie einzig die Königin Eier und demonstriert durch aggressives Verhalten den Arbeiterinnen gegenüber ihre Dominanz. In der zweiten Phase, wenn die Fütterung der Larven durch die vorhandene Anzahl an Arbeiterinnen gesichert ist, beginnt die Königin haploide Eier zu legen, aus denen die Männchen wachsen. Kurze Zeit später folgen diploide Eier, deren Larven sich zu virginen Königinnen entwickeln. Die Fähigkeit der Königin, die Ovarienentwicklung bei den Arbeiterinnen zu unterdrücken, lässt in dieser Zeit nach. Als Folge davon fangen einige Arbeiterinnen an, ihrerseits (haploide) Eier zu legen.

Chemische Untersuchungen zur intra- und internidalen Variation der Dufourdrüsensekretion bei Arbeiterinnen sind durchgeführt worden. Weitere Analysen beschäftigen sich mit kastenspezifischen Unterschieden bei Männchen, Arbeiterinnen und Königinnen bezüglich verschiedener exokriner Drüsen und Körperteile. Es wurden zwar charakteristische Duftmerkmale der Kasten festgestellt, jedoch konnte keinen Verbindungen bestimmte Releaser oder Primer Wirkungen zugeordnet werden.^{69,103,104}

Die Kuckuckshummel *Psithyrus norvegicus* gehört ebenfalls zur Gattung *Bombus*, genauer zur Unterfamilie *Psithyrus*, bei deren 29 bekannte Arten es sich um Sozialparasiten der Hummeln handelt. Bei dieser Art, die einen obligaten Brutparasiten von *B. hypnorum*

darstellt, gibt es keine Arbeiterinnenkaste. Die Königinnen besitzen keine Pollensammelvorrichtung und können kein Wachs produzieren. Zur Aufzucht des Nachwuchses sind sie daher völlig abhängig von den Arbeiterinnen ihrer Wirtsart, in deren Nester sie eindringen und dort den Platz der Königin einnehmen.¹⁰⁵

In diesem Zusammenhang konnte bei *P. norvegicus* Essigsäuredodecylester als erstes Defensivallomon bei sozial parasitären Hummeln identifiziert werden, welches in Verhaltenstests eine abschreckende Wirkung auf die *B. hypnorum* Arbeiterinnen zeigte und beim Eindringen in das Wirtsnest zur Abwehr gegen Aggressionen eingesetzt wird. Die Rolle weiterer GC-EAD aktiver Verbindungen, zu denen 1-Alkohole, Aldehyde, weitere Essigsäureester und ein Fettsäureethylester zählten, blieb unklar, da im Biotest eine geringere Wirkung der Mischung aller aktiver Komponenten gegenüber Essigsäuredodecylester nachgewiesen wurde. Vermutungen zufolge könnte es sich daher bei den übrigen Verbindungen um Allomone handeln, die analog dem Primerpheromon der Königin die Ovarienentwicklung der Wirtsarbeiterinnen unterdrücken.^{44,106} Die Präsenz eines solchen Allomons konnte schon in Tests bewiesen werden, da auch *P. norvegicus* Weibchen nach Ersatz der Wirtskönigin in der Lage sind, ihre dominante Position zu behaupten und eine Eiablage durch Arbeiterinnen zu verhindern. Der Versuchsaufbau schloss physischen Kontakt aus, lies aber einen Austausch chemischer Botenstoffe durch die Luft zu. Daher konnte hier eindeutig auf die Beteiligung flüchtiger Signalstoffe geschlossen werden.

Von B. Zimma durchgeführte GC-EAD Messungen an Antennen der *B. hypnorum* Arbeiterinnen zeigten, dass im Oberflächenabdomenextrakt von *P. norvegicus* weitere Verbindungen eine elektro-antennographische Reaktion auslösen. Auch konnten im Abdomenextrakt brutaktiver *B. hypnorum* Königinnen GC-EAD aktive Verbindungen gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten diese mittels GC-MS identifiziert werden und, wenn erforderlich, für verhaltensbiologische Tests synthetisiert werden.

Die Verbindungen im Abdomenextrakt von brutaktiven *B. hypnorum* Königinnen, die eine elektroantennographische Reaktion auslösten, waren im leichtflüchtigeren Bereich vor Tricosan enthalten. Aufgrund der zu geringen Mengen im Gesamtextrakt wurde daher zunächst eine Fraktionierung der Probe zur Anreicherung dieses Bereiches mittels präparativer Gaschromatographie vorgenommen. Ein Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm des fraktionierten Extraktes ist in Abbildung 40 zu sehen. Die Peaknummerierung

entspricht der in Tabelle 14. Auf eine Gesamtauflistung der Untersuchungsergebnisse des Abdomenextraktes wurde verzichtet, da diese im Wesentlichen mit den Ergebnissen von Ibarra übereinstimmen.⁴⁴

Es konnten 13 GC-EAD aktive Verbindungen identifiziert werden, die sich aus vier *n*-Alkanen, einem Alken und acht Carbonsäureestern zusammensetzten. Bei den Carbonsäureestern handelte es sich entweder um Acetate von Fettalkoholen oder um Methyl- und Ethylester von Fettsäuren.

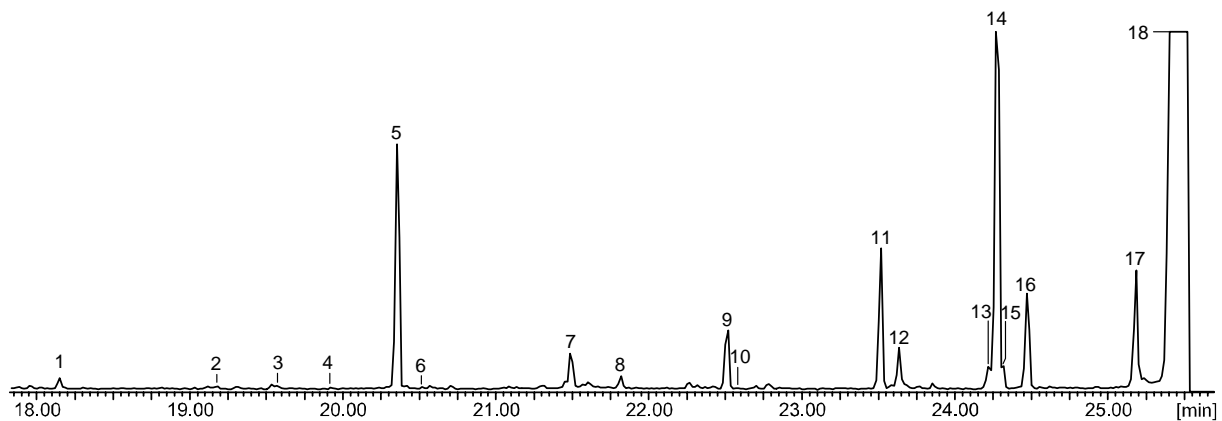


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm eines fraktionierten Abdomenextraktes einer brutaktiven *B. hypnorum* Königin (DB-5, 30m; 60°C, 5min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Nr.	Verbindung
1	Essigsäuredodecylester (GC-EAD)
2	Heptadecan (GC-EAD)
3	Tetradecansäuremethylester
4	Tetradecansäureethylester (GC-EAD)
5	Octadecan (GC-EAD)
6	Essigsäuretetradecylester (GC-EAD)
7	unbekannte Verbindung
8	Hexadecansäuremethylester (GC-EAD)
9	Hexadecansäureethylester (GC-EAD)
10	Eicosan (GC-EAD)

Nr.	Verbindung
11	Heneicosan (GC-EAD)
12	Ölsäuremethylester
13	Linolsäureethylester (GC-EAD)
14	Ölsäureethylester (GC-EAD)
15	Linolensäureethylester (GC-EAD)
16	Docosan
17	9-Tricosen (GC-EAD)
18	Tricosan

Tabelle 14: Substanzliste von brutaktiven *B. hypnorum* Königinnen

Bei *P. norvegicus* konnten zusätzlich zu den bereits bekannten 11 GC-EAD aktiven Verbindungen drei weitere identifiziert werden. Es handelte sich dabei um Tetradecanal, Essigsäuretridecylester (**122**) und Ölsäureethylester. Auf eine Auflistung der Untersuchungsergebnisse des Abdomenextraktes wird verzichtet, da diese im Wesentlichen mit Ibarra übereinstimmen.⁴⁴

Unter den aktiven Verbindungen befanden sich nur drei (Essigsäuredodecylester, Essigsäuretetradecylester und Ölsäureethylester), die bei den GC-EAD Messungen sowohl mit dem Abdomenextrakt der *P. norvegicus* Weibchen als auch mit dem Extrakt der *B. hypnorum* Königinnen eine elektro-antennographische Reaktion auslösten. Die übrigen 11, bei *P. norvegicus* EAD aktiven Verbindungen wurden bei *B. hypnorum* nicht nachgewiesen. Entsprechendes gilt für die bei *B. hypnorum* gefundenen Methyl- und Ethylester (abgesehen von Ölsäureethylester), die bei *P. norvegicus* nicht enthalten waren. Des weiteren war auffällig, dass bei *B. hypnorum* einige *n*-Alkane und 9-Tricosen Aktivität zeigten, aber bei *P. norvegicus* keine Antennenreaktion auslösten, obwohl sie vorhanden waren. Essigsäuredodecylester war bei *B. hypnorum* in geringen Mengen vertreten. Daher schien es fraglich, ob diese Verbindung in diesem Zusammenhang eine repellente Wirkung zeigt wie bei *P. norvegicus* oder im Gesamtbouquet die Dominanz der Königin unterstreicht. Ergebnisse der Biotests mit Reinsubstanzen lagen am Ende der Arbeit noch nicht vor, so dass nicht geklärt werden konnte, ob für die Inhibierung der Ovarienentwicklung nur die gemeinsamen GC-EAD aktiven Verbindungen verantwortlich sind oder ob ein unterschiedliches Primerpheromon- bzw. Allomon-Bouquet verwendet wird. Die Frage nach der Rolle der Alkane, Alkene und Carbonsäureester blieb daher offen. Kohlenwasserstoffen kommt aber allgemein eine große Bedeutung bei der Nesterkennung zu, so dass sie in dieser Hinsicht von biologischer Relevanz sein könnten. Bei den Carbonsäureestern könnte eventuell nur eine bestimmte Gesamtkettenlänge wichtig für die biologische Aktivität sein. Daher könnte es gleichgültig sein, ob es sich um einen kurzen Säure- und einen langen Alkoholrest handelt oder umgekehrt.

4.3.1 Synthese von Vergleichssubstanzen

Für Biotests mit Vergleichssubstanzen war die Synthese von Essigsäuretridecylester (**122**), Essigsäuredodec-(3*Z*)-enylester (**123**), Essigsäureoctadec-(9*Z*)-enylester (**124**), Essigsäurehexadec-(7*Z*)-enylester (**125**) und (7*Z*)-Hexadecenal (**126**) erforderlich.

Die Darstellung von Essigsäuretridecylester (**122**) und Essigsäureoctadec-(9*Z*)-enylester (**124**) erfolgte nach Laborstandardmethoden (siehe Abschnitt 8) in sehr guten Ausbeuten.

Für die Synthese der übrigen Verbindungen wurde zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts auf die Kopplung von 1-Alkinen mit Alkyljodiden zurückgegriffen, da durch anschließende selektive Reduktion der Dreifachbindung ein sehr hoher Reinheitsgrad bezüglich der gewünschten (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung erreicht wird.

Demzufolge wurde zur Synthese von Essigsäuredodec-(3*Z*)-enylester (**123**) von 1-Iodoctan (**127**) ausgegangen, welches durch Finkelsteinreaktion aus 1-Bromoctan (**128**) leicht zugänglich war (siehe Abbildung 41). Der Kopplung mit kommerziell erhältlichem 2-(But-3-inyloxy)-tetrahydropyran (**129**) folgte im Anschluss eine Deblockierung der Acetalgruppe, so dass Dodec-3-in-1-ol (**130**) mit sehr guten Ausbeute (83 %) erhalten wurde. Die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator unter Zusatz von Chinolin lieferte (3*Z*)-Dodecenol (**131**), woraus durch Acetylierung Essigsäuredodec-(3*Z*)-enylester (**123**) dargestellt wurde.

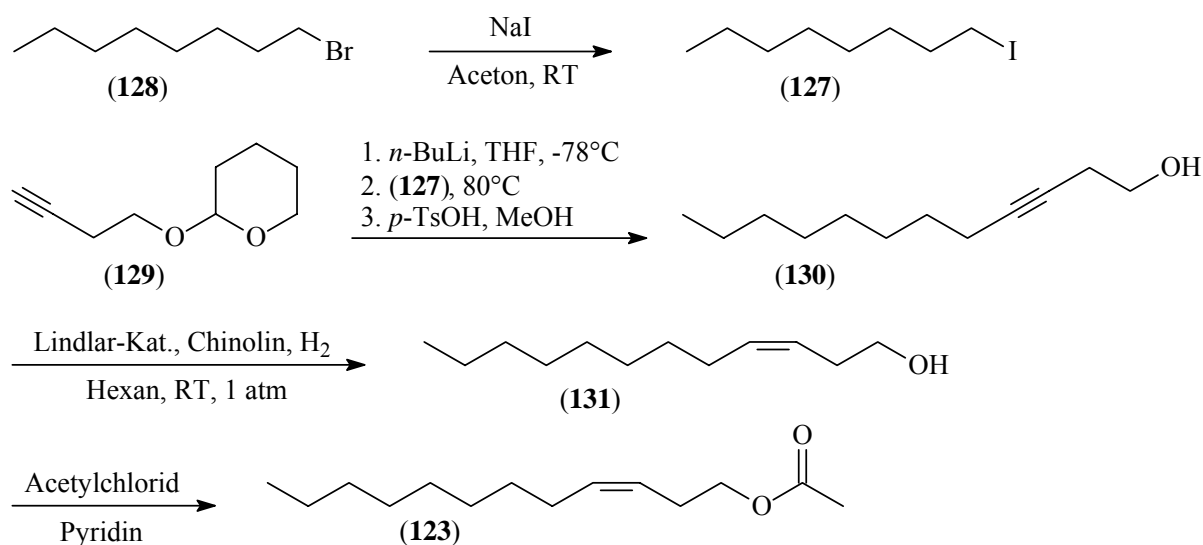


Abbildung 41: Darstellung von Essigsäuredodec-(3*Z*)-enylester (**123**)

Für die Darstellung von Essigsäurehexadec-(7Z)-enylester (**125**) und (7Z)-Hexadecenal (**126**) konnte von einer gemeinsamen Vorgängerverbindung, (7Z)-Hexadecenol (**132**) ausgegangen werden, woraus nach Acetylierung oder selektiver Oxidation der Hydroxygruppe die beiden Zielmoleküle erhalten werden konnten (siehe Abbildung 42). Zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts wurde zunächst eine Hydroxygruppe von 1,6-Hexandiol (**65**) als THP-Derivat für weitere Reaktionen blockiert, die Iodierung der zweiten lieferte 2-(6-Iodhexyl-oxy)-tetrahydropyran (**67**). Nach Kopplung mit 1-Decin (**59**) erfolgte im Anschluss die Umacetalisierung des Rohproduktes in Methanol unter sauren Bedingungen zu Hexadec-7-inol (**133**), woraus nach selektiver Reduktion der Dreifachbindung (7Z)-Hexadecenol (**132**) zugänglich war. Hierbei entstand zu 10% als Nebenprodukt Hexadecanol, das jedoch durch säulenchromatographische Reinigung über mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel vom (7Z)-Hexadecenol (**132**) leicht abzutrennen war. Anschließend teilte sich der Syntheseweg. Die eine Hälfte des (7Z)-Hexadecenols (**132**) wurde durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Essigsäurehexadec-(7Z)-enylester (**125**) umgewandelt, während die selektive Oxidation der Hydroxygruppe von (**132**) nach Swern (7Z)-Hexadecenal (**126**) in sehr guten Ausbeuten (86% bzw. 81%) lieferte.

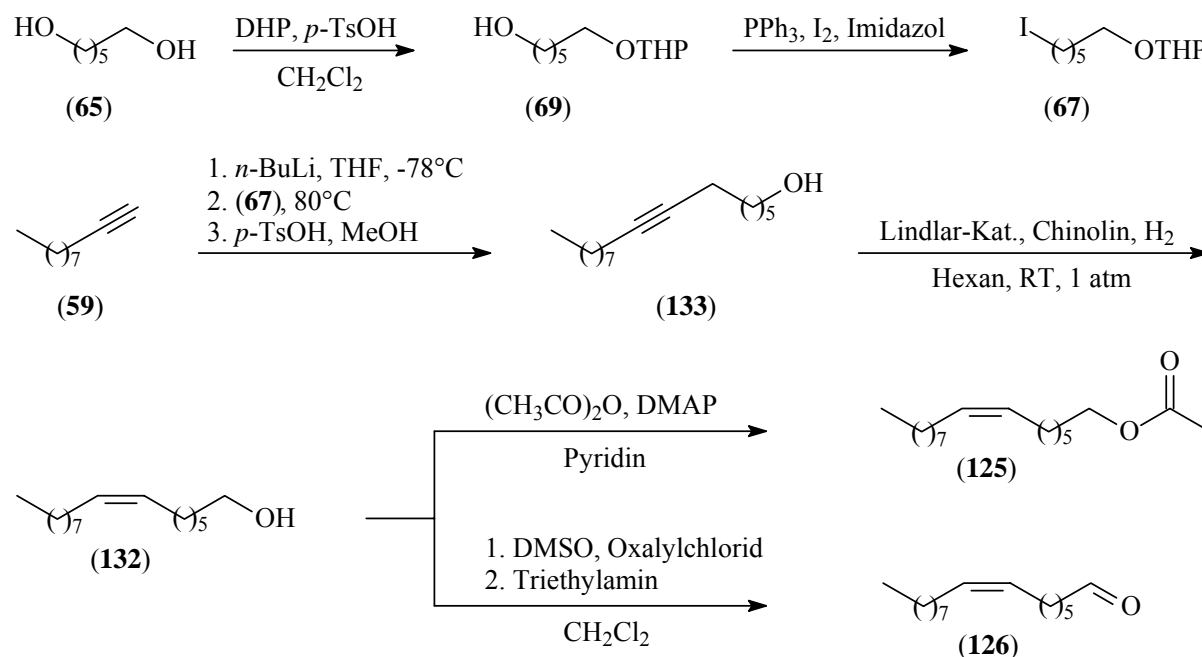


Abbildung 42: Darstellung von Essigsäurehexadec-(7Z)-enylester (**125**) und (7Z)-Hexadecenal (**126**)

4.4 *Pachycondyla inversa*

Bei *Pachycondyla inversa* handelt es sich um eine neotropische Ameise, die in Südamerika beheimatet und der Unterfamilie der Stachelameisen (Ponerinae) zuzuordnen ist. Beobachtungen zeigten, dass bei einer Koloniegründung meist zwei oder drei Königinnen beteiligt sind, die zwar alle Eier legen, von denen sich aber nur eine im Nest um die Brutpflege kümmert, während die anderen die Nahrung beschaffen. Dieser Arbeitsteilung gehen aggressive Interaktionen voran, bei denen eine Art Rangordnung ausgefochten wird. Die Arbeiterinnen legen in Kolonien mit Königinnen keine Eier. Wird die Königin aber aus dem Nest entfernt, beginnen nach einem Hierachiekampf die dominanten Arbeiterinnen Eier zu legen. Während aber die Präsenz einer fruchtbaren Königin ausreichend ist, um Arbeiterinnen vom Eierlegen abzuhalten, kann eine dominante Arbeiterin dies nicht verhindern. Somit können die subordinierten Arbeiterinnen fertile Königinnen und Arbeiterinnen voneinander unterscheiden.

Eine Untersuchung der flüchtigen Inhaltsstoffe der Kutikula ergab, dass es sich um *n*-Alkane, methylverzweigte Alkane und Alkene zwischen C₁₅ und C₂₉ handelte. Ein Vergleich der Kutikularextrakte von Arbeiterinnen und Königinnen zeigte signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung auf. Extrakte dominanter Arbeiterinnen ähnelten stark denen der Königin, stimmten aber nicht vollständig überein. Am deutlichsten zeigte sich der Unterschied in der Präsenz von 3,11-Dimethylheptacosan (**134**), das in untergeordneten Arbeiterinnen nur bis zu 5% ausmachte, in eierlegenden Arbeiterinnen bis zu 35% und in Königinnen teilweise zu 50% enthalten war. Kutikulare Kohlenwasserstoffe spielen nicht nur eine Rolle bei der Nesterkennung, sondern intrakoloniale Variationen können mit Unterschieden im Geschlecht, der Kaste und dem Entwicklungsstadium korrelieren.^{107,108}

Zu weiteren Klärung der Frage, welche biologische Bedeutung 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) zukommt und ob es sich hierbei womöglich um ein Primerpheromon handelt, welches die Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen hemmt, sollte dieses synthetisiert und für biologische Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden.

Die Synthese von 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) ging aus von kommerziell erhältlichem 1,6-Hexandiol (**65**) (Abbildung 43), bei dem eine Hydroxyfunktion als Benzylether blockiert und die andere zum Bromid umgesetzt wurde. Die anschließende Reaktion mit Triphenylphosphin führte in sehr guten Ausbeuten zu (6-Benzylloxyhexyl)-triphenylphosphoniumbromid (**135**),

welches in einer Wittigreaktion mit 2-Methylbutanal (**136**) zu (**137**) reagierte. Die folgende Hydrierung mit Pd/C führte nur bei hohem Druck und leichtem Erwärmen zur Abspaltung des Benzylethers. Durch Swernoxidation wurde die freigesetzte Hydroxyfunktion oxidiert, so dass 8-Methyldecanal (**138**) in sehr guten Ausbeuten entstand.

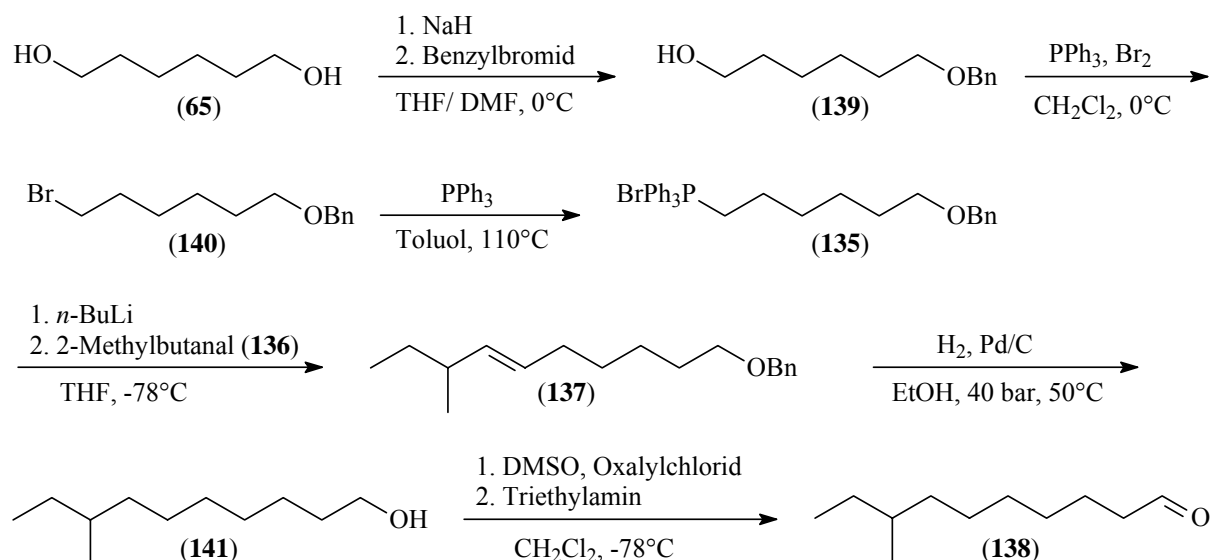


Abbildung 43: Darstellung von 8-Methyldecanal (**138**)

In einer parallelen Synthese (Abbildung 44) wurde Heptadecan-1-ol (**142**) zunächst in das Bromid (**143**) überführt und dann in Heptadecyltriphenylphosphoniumbromid (**144**). Bei der anschließenden Wittigreaktion wurde zunächst nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in α -Position mit Methyljodid eine Methylgruppe eingeführt. Nach erneuter Deprotonierung führte die Umsetzung mit 8-Methyldecanal (**138**) zu 3,11-Dimethylheptacos-10-en (**145**). Durch anschließende Hydrierung der Doppelbindung mit Wasserstoff unter Palladiumkatalyse gelang die Darstellung der Zielverbindung 3,11-Dimethylheptacosan (**134**). Die *in situ* durchgeführte Methylierung des Wittigsalzes (**144**) gelang jedoch nicht vollständig, so dass das Endprodukt zu ca. 7 % mit 3-Methylheptacosan verunreinigt war. Eine herkömmliche Trennung durch Säulenchromatographie über Kieselgel oder durch Destillation war nicht möglich.

Im Kutikularextrakt von *Pachycondyla inversa* ist zwar 3-Methylheptacosan enthalten, jedoch ist es für biologische Studien äußerst wichtig, mit reinsten Substanzen Tests durchzuführen, um eindeutige Ergebnisse über mögliche biologische Aktivitäten einzelner Verbindungen zu erhalten.

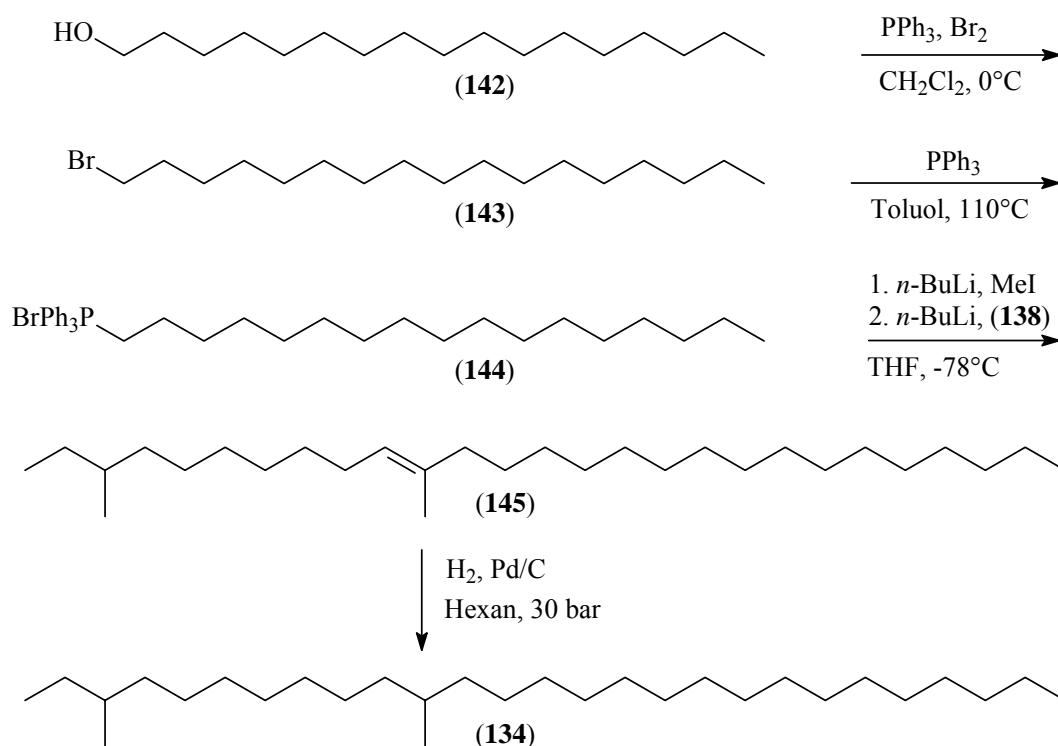


Abbildung 44: Darstellung von 3,11-Dimethylheptacosan (134)

Daher wurde nach einer neuen Strategie zur Darstellung von 3,11-Dimethylheptacosan (134) mit größerer Reinheit gesucht. Zudem erschien der zuerst gewählte Syntheseweg zu lang. Da für eine neue Synthesestrategie ebenfalls die Wittigreaktion zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts verwendet werden sollte, musste nach einer anderen Möglichkeit als die *in situ* Umsetzung des Wittigsalzes mit Methyljodid zur Einführung der Methylgruppe an Position 11 gesucht werden. Vorteilhaft schien hierbei der Einsatz eines Methylketons wie 2-Octadecanon (146) anstelle eines Aldehydes. Jedoch war zu bedenken, dass die Wittigreaktion mit einem langkettigen Keton wegen dessen geringerer Reaktivität im Vergleich zu Aldehyden und Verbindungen mit kleineren Kohlenstoffgerüsten nicht mit guten Ausbeuten verlaufen würde. Diese geringere Reaktivität könnte man sich aber bei Reaktionen mit *bis*-Wittigsalzen zunutze machen. Hierfür sind zahlreiche Beispiele beschrieben, bei denen diese mit nur einer Carbonylkomponente zu einem symmetrischen Produkt reagieren oder mit zwei unterschiedlichen Carbonylkomponenten zu unsymmetrischen Produkten.^{109,110,111,112} Im letzteren Fall spielen die Unterschiede in den Reaktivitäten der Carbonylkomponenten aufgrund der Bildung von unerwünschten symmetrischen Produkten eine große Rolle. Bei Entstehung von unerwünschten symmetrischen Nebenprodukten sollte das Produktgemisch destillativ trennbar sein, da eine säulenchromatographische Reinigung nicht möglich scheint. Unter Verwendung eines *bis*-Wittigsalzes, welches einerseits mit 2-

Octadecanon (**146**) und andererseits mit einem kürzeren, methylverzweigten Aldehyd wie 2-Methylbutanal (**136**) zur Reaktion gebracht wird (Abbildung 45), sollte die Zielverbindung 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) in nur wenigen Syntheseschritten zugänglich sein. 2-Methylbutanal (**136**) ist kommerziell erhältlich, und 2-Octadecanon (**146**) und das benötigte Biswittigsalz (**147**) sind in je nur einem Syntheseschritt aus kommerziell erhältlichen Substanzen darstellbar. Die Bildung einer symmetrischen Verbindung (**148**) aus einem Molekül *bis*-Wittigsalz (**147**) mit 2 Molekülen 2-Octadecanon (**146**) schien aufgrund der geringen Reaktivität unwahrscheinlich. Daher sollte die Trennung des zu erwartenden Produktgemisches aus gewünschtem 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) und des symmetrischen Produkts (**149**) durch Reaktion mit 2 Mol 2-Methylbutanal (**136**) mittels Destillation aufgrund der großen Unterschiede der Siedepunkte leicht möglich sein.

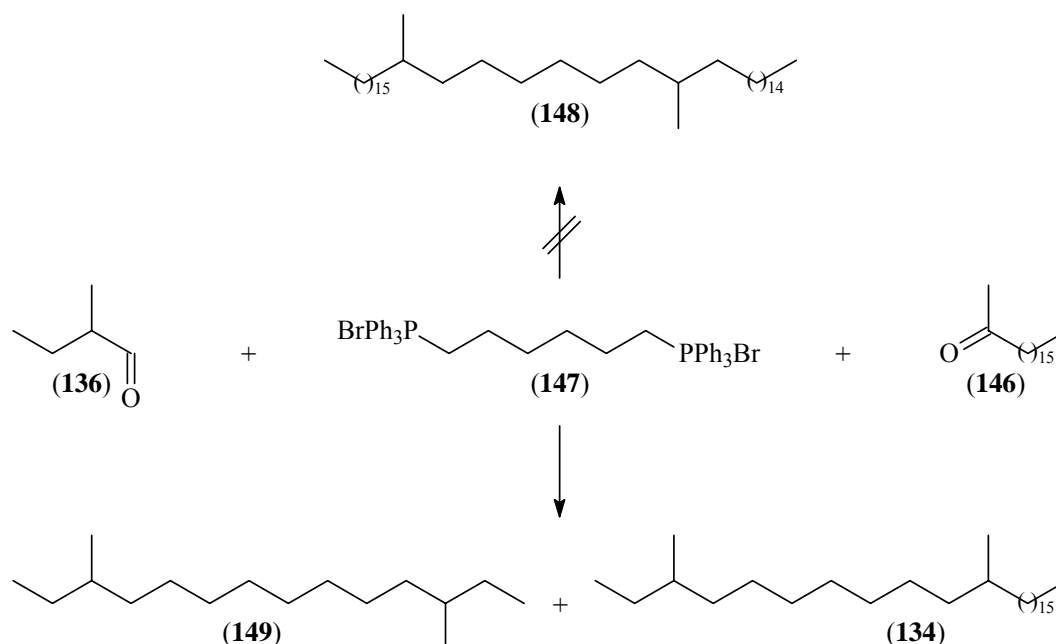


Abbildung 45: Mögliche Produktverteilung der Biswittigreaktion

Der neue Syntheseweg für 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) wurde gemäß Abbildung 46 durchgeführt. Heptadecansäure (**150**) wurde zunächst durch Oxalylchlorid in das Säurechlorid umgewandelt, welches mit Methylmagnesiumchlorid unter Eisen(III)-acetylacetonat-Katalyse zu 2-Octadecanon (**146**) reagierte. Parallel dazu wurde aus kommerziell erhältlichem 1,6-Dibromhexan (**151**) das Hexa-P-phenyl-P,P'-hexan-1,6-diyl-*bis*-phosphoniumbromid (**147**) dargestellt. Nach Deprotonierung des Wittigsalzes erfolgte entsprechend den Literaturangaben^{111,112} zunächst die Zugabe der längeren Carbonylkomponente, da aufgrund der geringeren Reaktivität und zusätzliche langsame Zugabe die Bildung symmetrischer Produkte minimiert

werden sollte. Die Deprotonierung des *bis*-Wittigsalzes (**147**) wurde bei -78°C mit 2 Äquivalenten Natriumhexa-methyldisilazan durchgeführt. Die anschließende Zugabe von 2-Octadecanon (**146**) bei dieser Temperatur führte auch bei Reaktionszeiten bis zu 6 h zu keiner Produktbildung. Auch bei RT und Reaktionszeiten bis zu 24 h konnte keine Reaktion festgestellt werden. Daher wurde die Reaktionslösung nach Zugabe von 2-Octadecanon (**146**) erst auf RT erwärmt und dann 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Zugabe des 2-Methylbutanal (**136**) folgte nach dem Abkühlen auf RT. Unter diesen relativ drastischen Reaktionsbedingungen trat Produktbildung ein.

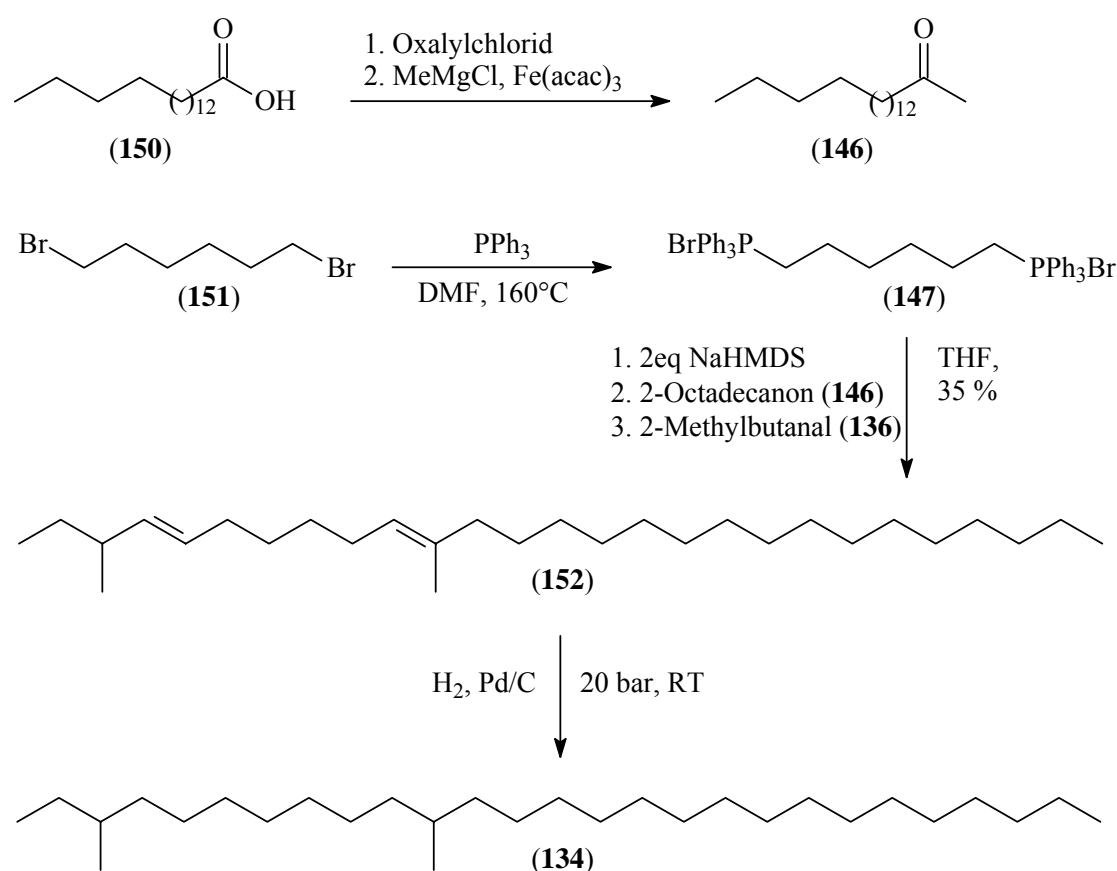


Abbildung 46: Neuer Syntheseweg zur Darstellung von 3,11-Dimethylheptacosan (**134**)

Die Reinigung des Rohproduktes gelang gemäß den Erwartungen leicht durch Säulenchromatographie über Kieselgel und anschließender Destillation, die Ausbeute betrug 35 %. Als letzter Schritt folgte eine katalytische Hydrierung mit Wasserstoff unter Palladiumkatalyse und lieferte 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) in nur wenigen Reaktionsschritten mit großer Reinheit.

In anschließenden biologischen Studien wurden zunächst GC-EAD Messungen mit Arbeiterinnenantennen von *P. inversa* durchgeführt. Durch die Verwendung von Kutikularextrakten der Königinnen einerseits und synthetischem 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) andererseits konnte nachgewiesen werden, dass eine elektro-antennographische Reaktion auf (**134**) erfolgte. Dies war der erste direkte Beweis, dass eine chemische Verbindung, die auf der Kutikula einer Ameise vorkommt, von ihren Antennen wahrgenommen wird. Die Menge an 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) auf der Kutikula spiegelt die Entwicklung der Ovarien und die Eiproduktion wider. In weiteren Tests muss nun geklärt werden, ob es sich bei 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) um ein Primerpheromon, welches als physiologischer Inhibitor der Ovarienentwicklung fungiert, oder um ein rein informatives Signal über die Fertilität der Königin handelt.¹¹³

5 Identifizierung und Synthese flüchtiger Inhaltsstoffe von Hymenopteren verschiedener Gattungen

5.1 Stachellose Bienen (Meliponinae)

Bienen der Unterfamilie Meliponinae werden aufgrund ihres stark zurückgebildeten Stachelapparates als stachellose Bienen bezeichnet. Weltweit sind ca. 500 Arten bekannt, deren Vorkommen sich auf die Tropen und Subtropen beschränkt. Die meisten Arten sind wie die Honigbienen hoch eusozial organisiert und bilden mehrjährige Nester mit bis zu zehntausenden Arbeiterinnen. Diese hohe Anzahl an Individuen setzt eine sehr effiziente Nahrungsbeschaffung zur Versorgung der Brut voraus. Durch Sammelbienen erfolgt die Rekrutierung von Nestgenossinnen an lohnende Futterplätze, ein Phänomen, welches auch bei Honigbienen und Hummeln bekannt ist. Eine Vielfalt an Kommunikationsmechanismen wird hierbei genutzt. Bekannt ist die Kennzeichnung von reichhaltigen Futterquellen durch attraktiver Duftmarken und die erschöpfter durch Repellentien. Einige Arten legen aber auch ganze Duftpfade bis zum Nest an.^{114,115} Die stachellose Biene *Scaptotrigona depilis* beispielsweise nutzt einen Duftpfad und markiert zusätzlich den Futterplatz.¹¹⁶ Aus Beobachtungen, bei denen die Duftmarken setzenden Bienen ihre Mandibeln öffnen, wurde gefolgert, dass es sich bei der Quelle der Pheromone um die Mandibeldrüsen handeln müsste. Dieses konnte jedoch in biologischen Tests nie bestätigt werden.^{117,118,119}

5.1.1 *Melipona seminigra*

Untersuchungen an der stachellosen Biene *Melipona seminigra*, welche im brasilianischen Regenwald beheimatet ist, konnten zeigen, dass die Sammlerinnen nach der Rückkehr ins Nest Vibrationen emittieren, deren Stärke von der Zuckerkonzentration des gesammelten Futters abhängt.¹²⁰ Sie verfügen über ein ausgeprägtes visuelles Gedächtnis, welches ihnen ermöglicht, aufgrund von visuellen Informationen und der Geschwindigkeit die Distanz zwischen Nest und Futterquelle einzuschätzen.¹²¹ Ferner markieren sie lohnende Nahrungsquellen mit Duftstoffen, die mit der Spitze der Fußglieder aufgetragen werden. Werden alle Öffnungen der Beine mit Nagellack versiegelt, ist die Biene nicht mehr in der Lage, Duftmarken zu setzen. Eine genauere Studie des Körperbaus konnte zeigen, dass in den Sehnendrüsen ein Sekret produziert wird, welches sich in einer hohlen Sehne sammelt und dort durch Bewegung freigesetzt werden kann. Die Tarsaldrüsen besitzen keine Öffnung nach außen und können somit nicht Quelle des Pheromons sein. Der Extrakt der Sehnendrüsen

zeigte sich in biologischen Tests genauso attraktiv wie mit Duftmarkierungen versehene Futterquellen, schien in höheren Konzentrationen aber als Repellent zu wirken (Erschöpfung der Nahrungsquelle).¹²²

Im Rahmen dieser Arbeit sollten diese Beobachtungen durch eine chemische Analyse der flüchtigen Inhaltsstoffe eines Sehnendrüsenextraktes, eines Tarsaldrüsenextraktes und eines Extraktes der Duftmarken, die von Herrn Dr. S. Jarau zur Verfügung gestellt wurden, gestützt werden. Zur Gewinnung des Duftmarkenextraktes wurden Teflonscheiben gespült, die zuvor als „Blütenblätter“ auf künstlichen Blumen befestigt waren und auf denen die Bienen Markierungen hinterlassen hatten. Für die Herstellung der Drüsenextrakte wurden zunächst die einzelnen Drüsen präpariert und anschließend in Pentan 24 h lang extrahiert. Die Analyse der Proben erfolgte mittels GC-MS, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Verbindung	Duftmarken	Sehnendrüsen	Tarsaldrüsen
1. Kohlenwasserstoffe			
Alkane			
Heptadecan	++	+	+
Nonadecan		+	++
Eicosan		+	
Heneicosan	++	+	+
Docosan	++		++
Tricosan	+++	++	+
Tetracosan	++	++	++
Pentacosan	++++	++++	+++
Hexacosan	+++	++	+
Heptacosan	++++	+++	+++
Octacosan	+++	+	+
Nonacosan	+++	++	++
triacontan	+++	+	
Hentriacontan	+++	++	++
Trtriacontan		+	
Methylalkane			
11-Methyltricosan		+	+
9-Methyltricosan		+	+
7-Methyltricosan		+	+
5-Methyltricosan		+	++
3-Methyltricosan	++	++	++
13-Methylpentacosan		+	++
11-Methylpentacosan		+	++
9-Methylpentacosan		+	++
7-Methylpentacosan		+	+
5-Methylpentacosan		++	+
3-Methylpentacosan		++	++
13-Methylheptacosan		+	++

Verbindung	Duftmarken	Sehndrüsen	Tarsaldrüsen
11-Methylheptacosan		+	++
5-Methylheptacosan		+	+
3-Methylheptacosan		+	+
3-Methylnonacosan		+	
Alkene			
8Z-Heptadecen		+	
9Z-Nonadecen	+	+	+
7Z-Nonadecen		+	
9Z-Tricosen	++	+	+
7Z-Tricosen	++	++	++
7Z-Tetracosen		++	++
9Z-Pentacosen	++	++	++
7Z-Pentacosen	++++	++++	++++
9Z-Hexacosen		+	
7Z-Hexacosen		++	++
9Z-Heptacosen	+++	++	+++
7Z-Heptacosen	++++	++++	+++
9Z-Nonacosen			++
7Z-Nonacosen	+++	+++	+++
2. Carbonylverbindungen			
Aldehyde			
Octadecanal	+++		++
Carbonsäuren			
Tetradecansäure			++
Hexadecensäure			++
Hexadecansäure			++
Octadecansäure			++
Carbonsäureester			
Hexadecansäureethylester			++
Linolsäureethylester			++
Ölsäureethylester			+++
Linolensäureethylester			+++
Tetradecansäuretetradecylester		+	+
Hexadecansäuredodecylester		+	+
Octadecensäuredodecylester		+	
Hexadecansäuretetradecenylester		+	++
Hexadecansäuretetradecylester		++	++
Octadecensäuretetradecenylester		++	++
Hexadecansäurehexadecenylester		+	
Hexadecansäurehexadecylester		+	++
Octadecensäurehexadecenylester		++	++

Tabelle 15: Identifizierte Inhaltsstoffe in Duftmarken, Sehndrüsen und Tarsaldrüsen von *Melipona seminigra* (++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

Insgesamt konnten 63 Verbindungen identifiziert werden, die sich aus 45 Kohlenwasserstoffen, einem Aldehyd, vier Carbonsäuren und 13 Carbonsäureester zusammensetzten. Vom Heptadecan bis zum Tritriacontan reichte die Reihe der Alkane, das Konzentrationsmaximum lag zwischen Pentacosan und Heptacosan. Begleitet wurden sie von Alkenen (C₁₇ bis C₂₉), deren Doppelbindungen sich ausschließlich in 7- und 9-Position befanden. Die Kohlenstoffkette der methylverzweigten Alkane (C₂₃ bis C₂₉) trug ausnahmslos eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen mit Methylverzweigungen in ungeradzahligen Positionen. Neben Octadecanal konnten auch vier Fettsäuren nachgewiesen werden. Des Weiteren traten Fettsäureethylester (C₁₆- und C₁₈-Carbonsäuren) und eine Anzahl an Wachsestern auf.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse des Sehnen- und des Tarsaldrüsenextraktes wurde deutlich, dass sich diese in ihrer Zusammensetzung bezüglich der Kohlenwasserstoffe und der Wachsester sehr ähneln. Lediglich Octadecanal und die Fettsäuren sowie deren Ethylester konnten nur im Tarsaldrüsensekret nachgewiesen werden. Im Extrakt der Duftmarken war mit Octadecanal nur eine einzige sauerstoffhaltige Verbindung vertreten. Es dominierten hier die *n*-Alkane und die Alkene, lediglich ein methylverzweigtes Alkan kam vor.

In weiteren biologischen Untersuchungen muss nun geklärt werden, ob es sich bei den im Duftmarkenextrakt enthaltenen Kohlenwasserstoffen um die aktiven Substanzen handelt oder ob sie als Lösungsmittel für andere Verbindungen dienen. Ein gemeinsamer ontogenetischer Ursprung könnte die starke Ähnlichkeit der Duftstoffmuster des Sehnen- und Tarsaldrüsenextraktes erklären, ebenso denkbar wären aber auch Fehler bei der äußerst diffizilen Präparation der Drüsen. Dennoch kann aufgrund der fehlenden Öffnungen der Tarsaldrüsen nach außen ausgeschlossen werden, dass dieses Sekret zur Markierung der Duftpfade verwendet wird.

5.1.2 *Trigona recursa*

Die stachellose Biene *Trigona recursa* ist ebenso wie *M. seminigra* im brasilianischen Regenwald beheimatet. Herr Dr. S. Jarau konnte beobachten, dass *Trigona recursa* Duftpfade zur Kennzeichnung von Futterquellen anlegt. Entgegen bisheriger Lehrmeinung, bei dem angenommen wurde, dass ein solches Sekret den Mandibeldrüsen entstammt, schien es hier eindeutige Anhaltspunkte zu geben, dass das Labialdrüsensekret eine Rolle spielt.¹²³ Dieses Drüsensekret spielt bei Hummeln, sehr engen Verwandten der stachellosen Bienen, eine große

Rolle bei der Markierung von Flugrouten und zur Attraktion virginer Weibchen durch die Drohnen.^{124,125}

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Jarau wurden ein Labial- und ein Mandibeldrüsenextrakt von *Trigona recursa* Arbeiterinnen im Rahmen dieser Arbeit auf ihre flüchtigen Inhaltsstoffe hin untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung und Tabelle dargestellt.

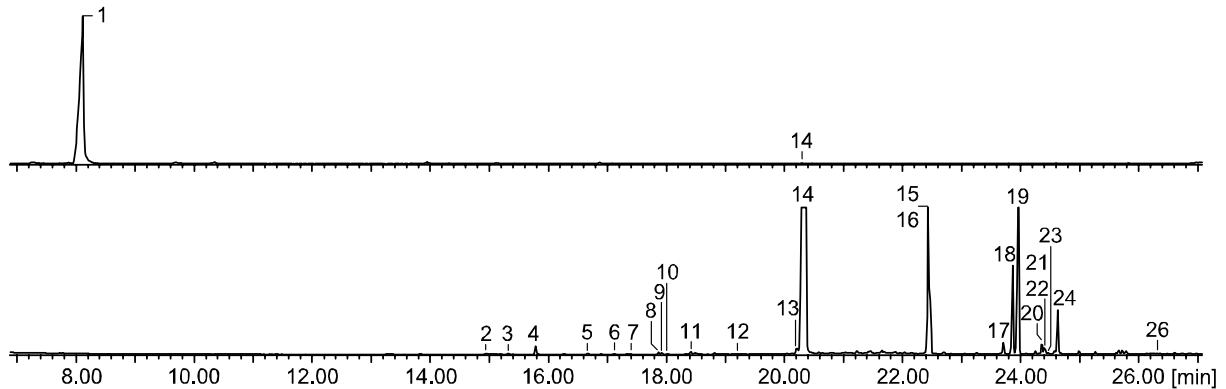


Abbildung 47: Ausschnitt aus den Chromatogrammen des Mandibeldrüsenextraktes (oben) und des Labialdrüsenextraktes (unten) von *T. recursa* Arbeiterinnen (DB5, 30 m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Nr.	Verbindung	Labialdrüsen	Mandibeldrüsen
1	2-Octanol		++++
2	Decansäure	+	
3	Decansäureethylester	+	
4	Decansäureisopropylester	++	
5	Decansäurepropylester	+	
6	Dodecansäuremethylester	+	
7	Decansäureisobutylester	+	
8	Octansäurehexylester	+	
9	Decansäurebutylester	+	
10	Dodecansäureethylester	+	
11	Dodecansäureisopropylester	+	
12	Dodecansäurepropylester	+	
13	Decansäurehexylester	++	
14	Decansäurehexylester	++++	++
15	Decansäureoctylester	+++	
16	Dodecansäurehexylester	+++	
17	Octadecansäuremethylester	++	
18	unbekannte Verbindung	+++	
19	unbekannte Verbindung	+++	
20	Octadecansäureethylester	++	
21	Decansäuredecylester	+++	

Nr.	Verbindung	Labialdrüsen	Mandibeldrüsen
22	Dodecansäureoctylester	++	
23	Tetradecansäurehexylester	++	
24	Octadecansäureisopropylester	++	
25	Hexadecansäurehexylester	++	

Tabelle 16: Substanzliste des Labial- und Mandibeldrüsenextraktes von *T. recursa* (++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkomponekte, ++: Spurenkomponekte, +: Restkomponente)

Sehr auffällig war die geringe Anzahl (2) der Verbindungen im Mandibeldrüsenextrakt von *T. recursa*. Durch Mikroderivatisierung des Extraktes mit (2*S*)-Acetoxypfansäure-chlorid (siehe Abschnitt 8) konnte das Enantiomerenverhältnis von 2-Octanol anhand der gebildeten Diastereomere zu 96 % (2*S*)-Octanol gegenüber 4 % (2*R*)-Octanol bestimmt werden. Bei der zweiten enthaltenen Verbindung handelte es sich um Decansäurehexylester (**153**), der im Labialdrüsenextrakt die Hauptkomponente stellte. Es wurde angenommen, dass bei der Präparation der Drüsen eine Kontamination des Mandibeldrüsensekretes mit dem der Labialdrüsen stattgefunden hatte.

Die Hauptkomponente des Labialdrüsenextraktes, Decansäurehexylester (**153**), wurde begleitet von einer Anzahl weiterer Carbonsäureester, die sich aus Fettsäuren mittlerer bis längerer Kettenlängen (C₈ bis C₁₈) und kurzen bis mittleren 1- und 2-Alkoholen (C₁ bis C₈) zusammensetzen. Des weiteren wurde Decansäure gefunden.

Für weitere biologische Versuche wurde Decansäurehexylester (**153**) nach gängiger Methode synthetisiert (siehe Abschnitt 8).

In anschließenden Verhaltensversuchen konnte gezeigt werden, dass signifikant mehr rekrutierte Bienen einem künstlich angelegten Duftpfad anstelle eines natürlichen Pfades zu einer Futterquelle folgen, wenn dieser mit Labialdrüsensekret oder einer Lösung von Decansäurehexylester (**153**) angelegt wurde, nicht aber, wenn das Sekret der Mandibeldrüsen oder Pentan als Kontrolle verwendet wurde (

Abbildung 48). Somit konnte erstmalig bei einer stachellosen Biene im Biotest gezeigt werden, dass das Sekret der Labialdrüsen zum Anlegen eines Duftpfades verwendet wird. Auch ein Versuch mit der Hauptkomponente dieses Sekretes zeigte eine signifikante biologische Aktivität, jedoch deutlich geringer als das Sekret selber. Ob für eine volle

Aktivität das Gesamtbouquet der Carbonsäureester benötigt wird, muss in weiteren Verhaltenstests geklärt werden.

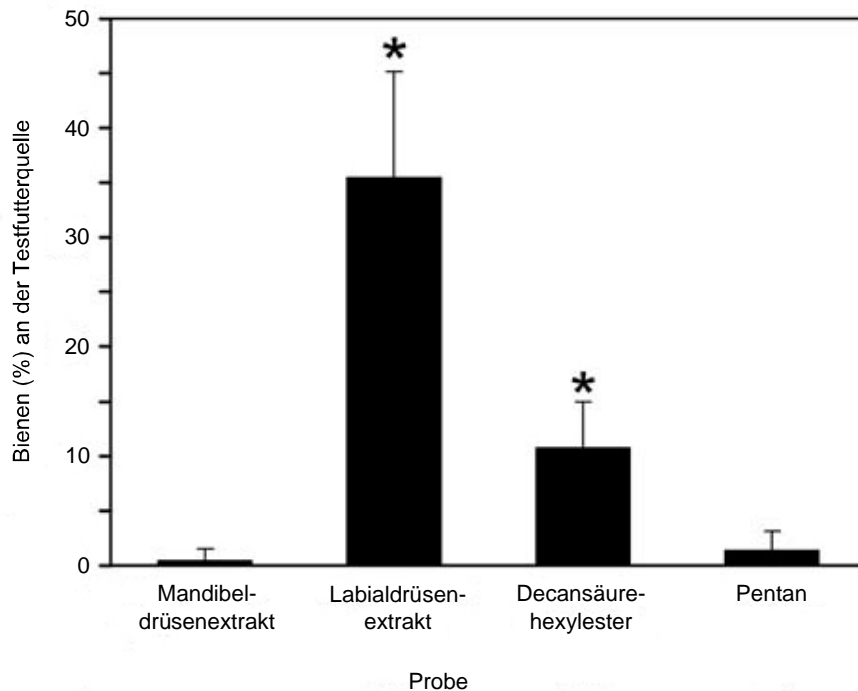


Abbildung 48: Anteil der rekrutierten Bienen in %, die beim Verhaltenstest dem künstlich angelegtem Duftpfad (mittels Mandibeldrüsenextrakt, Labialdrüsenextrakt, Decansäurehexylesterlösung oder Pentan als Kontrolle) zur Testfutterquelle folgten (100 % Bienen entsprechen allen Bienen, die während eines Experimentes an Futter- und Testfutterquelle rekrutiert wurden)

5.2 *Gnamptogenys*

Bei *Gnamptogenys* handelt es sich um Ameisen der Unterfamilie der Stachelameisen (Ponerinae, Stamm Ectatommini), die weltweit in tropischen und subtropischen Regionen auftreten. Die meisten Arten sind Jäger und ernähren sich von kleinen Arthropoden. Über die chemische Zusammensetzung verschiedener Drüsen und ihre biologische Funktion ist noch nicht viel bekannt. Die Dufourdrüse von *Gnamptogenys menadensis* enthält neben verschiedenen Terpenen Alkane und Alkene mit Kettenlängen zwischen 13 und 19 Kohlenstoffatomen. In biologischen Tests konnte zwar gezeigt werden, dass diese Drüse Quelle des Spurenpheromons ist, welche dieser Substanzen allerdings für die Aktivität verantwortlich ist, wurde nicht genauer untersucht.¹²⁶ Außerdem wurden in der Pygidialdrüse 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**) und noch unbekannte δ -Lactone nachgewiesen.¹²⁷ Im

Dufourdrüsensekret von *Gnamptogenys striatula* wurden (4*S*,2*E*)-3,4,7-Trimethylocta-2,6-dienylester und (4*S*,2*E*)-3,4,7-Trimethylnona-2,6-dienylester verschiedener Fettsäuren mittlerer Kettenlänge identifiziert. In biologischen Studien mit den synthetisierten Racematen konnte gezeigt werden, dass die Ester des (4*S*,2*E*)-3,4,7-Trimethylocta-2,6-dien-1-ol eine hohe Aktivität als Spurenpheromone aufweisen.¹²⁸ 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**) konnte als Hauptkomponente im Mandibeldrüsensekret von *Gnamptogenys pleurodon* nachgewiesen werden und fungiert bei dieser Spezies als Alarmpheromon.¹²⁹

Im Rahmen dieser Arbeit sollten erstmalig Dufour- und Mandibeldrüsenextrakte von *Gnamptogenys tortulosa* und *Gnamptogenys moelleri* auf ihre flüchtigen Inhaltsstoffe hin untersucht werden. In Abbildung 49 ist ein Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm des Dufourdrüsenextraktes von *Gnamptogenys tortulosa* abgebildet. Wie aus Tabelle 17 ersichtlich wird, setzt sich der Inhalt hauptsächlich aus Estern zusammen, die von kurzen Carbonsäuren (C₂ bis C₆) mit gesättigten und ungesättigten C₁₈- bzw. C₂₀-Alkoholen gebildet werden. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte über Vergleich von Massenspektren und Retentionszeiten. Zudem konnten einige *n*-Alkane, zwei ungesättigte Aldehyde und Squalen identifiziert werden.

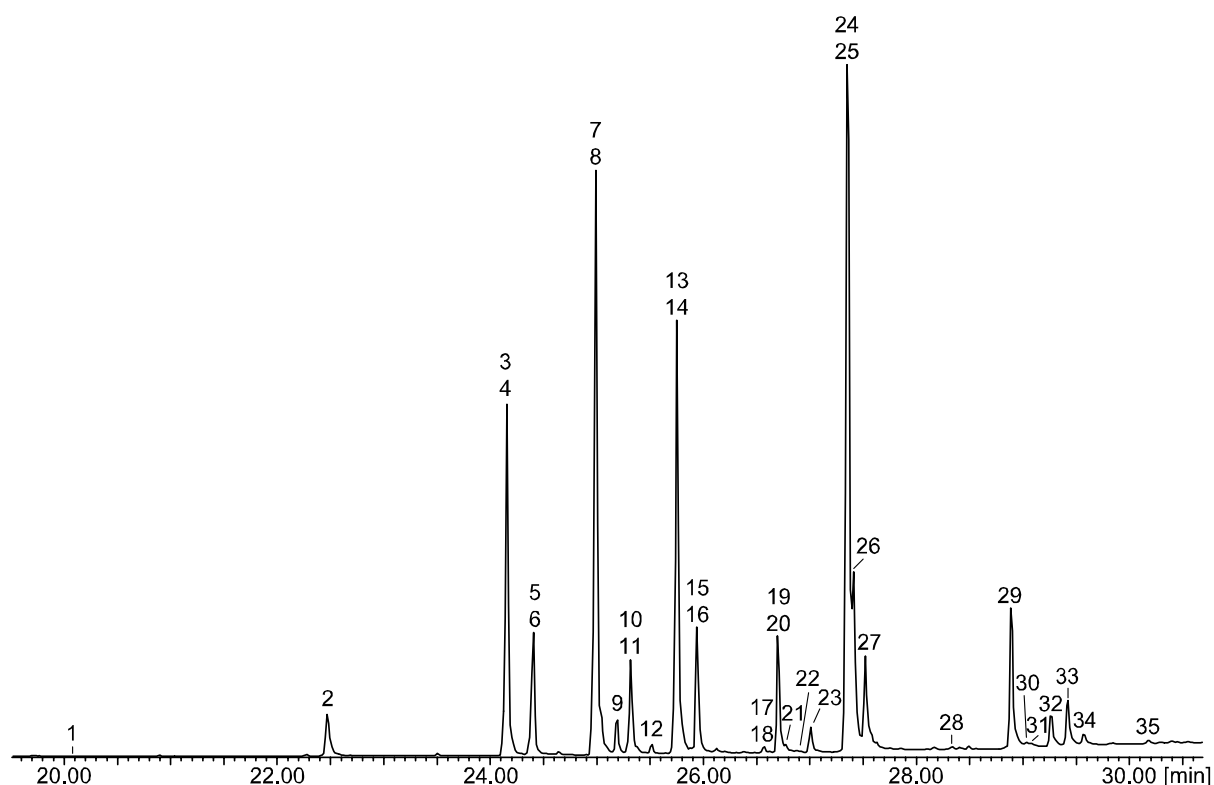


Abbildung 49: Ausschnitt aus einem Gaschromatogramm eines Dufourdrüsenextraktes von *Gnamptogenys tortulosa* (DB-5, 30 m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Nummer	Verbindung	Konzentration
1	Octadecan	+
2	(9Z)-Octadecenal	+++
3	Essigsäureoctadecadienylester	+++
4	Essigsäure-(9Z)-octadecenylester	+++
5	Eicosenal	+++
6	Essigsäureoctadecylester	++
7	Propionsäureoctadecadienylester	+++
8	Propionsäure-(9Z)-octadecenylester	++++
9	Propionsäureoctadecylester	+++
10	Isobutansäureoctadecadienylester	++
11	Isobutansäure-(9Z)-octadecenylester	+++
12	Isobutansäureoctadecylester	++
13	Butansäureoctadecadienylester	+++
14	Butansäure-(9Z)-octadecenylester	++++
15	Butansäureoctadecylester	+++
16	Essigsäure-(9Z)-eicosenylester	+++
17	Pentansäureoctadecadienylester	++
18	Pentansäure-(9Z)-octadecenylester	++
19	Propionsäure-(9Z)-eicosenylester	+++
20	Pentansäureoctadecylester	++
21	Pentacosan	+
22	Propionsäureeicosylester	+
23	Isobutansäure-(9Z)-eicosenylester	++
24	Hexansäureoctadecadienylester	+++
25	Hexansäure-(9Z)-octadecenylester	++++
26	Butansäure-(9Z)-eicosenylester	+++
27	Hexansäureoctadecylester	+++
28	Heptacosan	+
29	Hexansäure-(9Z)-eicosenylester	+++
30	Hexansäureeicosylester	++
31	Octacosan	++
32	Squalen	+++
33	unbekannte Verbindung	+++
34	unbekannte Verbindung	+++
35	Decansäure-(9Z)-octadecenylester	++

Tabelle 17: Identifizierte Inhaltsstoffe der Dufourdrüse v. *Gnamptogenys tortulosa* (++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkomponekte, ++: Spurenkomponekte, +: Restkomponente)

Ein Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm eines Dufourdrüsenextraktes von *Gnamptogenys moelleri* ist in Abbildung 50 dargestellt. Neben *n*-Alkanen von C₁₀ bis C₃₀ konnten sechs methylverzweigte Alkane, zwei Alkene, ein Alkadien und Squalen identifiziert werden. Die Bestimmung der Position der Doppelbindungen der Alkene bzw. des Alkadiens erfolgte durch Derivatisierung mit DMDS. Hierbei zeigte sich, dass die Doppelbindungen im Alkadien

homokonjugiert vorlagen. Außerdem wurden auch hier Carbonsäureester gefunden. Auf den ersten Blick schien es sich aufgrund ihrer Massenspektren um Nonansäureester zu handeln.

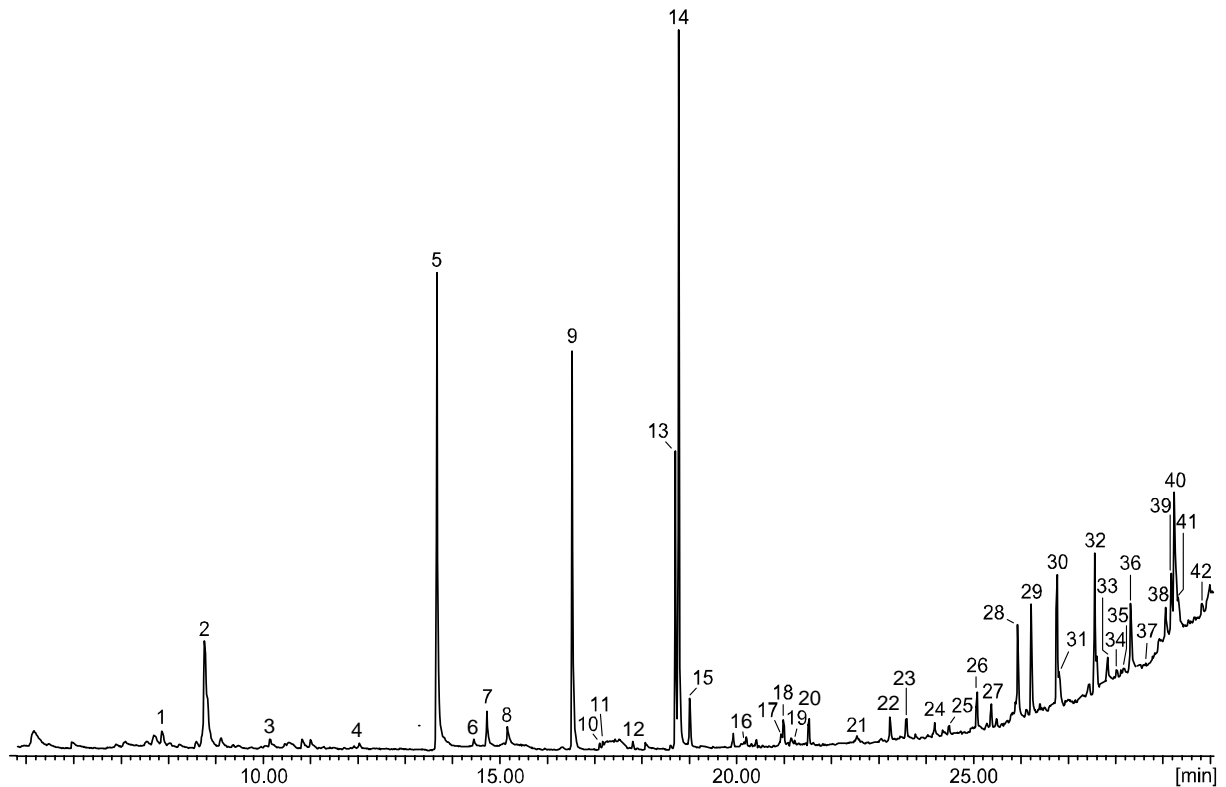


Abbildung 50: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm eines Dufourdrüsenextraktes von *Gnamptogenys moelleri* (DB-5, 30 m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

Nummer	Verbindung	Konzentration
1	Decan	+++
2	Limonen	+++
3	Undecan	++
4	Dodecan	++
5	Tridecan	++++
6	5-Methyltridecan	++
7	3-Methyltridecan	+++
8	Tetradecan	+++
9	Pentadecan	++++
10	7-Methylpentadecan	++
11	5-Methylpentadecan	++
12	Hexadecan	++
13	6,9-Heptadecadien	+++
14	(8Z)-Heptadecen	++++
15	Heptadecan	+++
16	Octadecan	++
17	Hexadecatriensäuremethylester	++
18	(9Z)-Nonadecen	++

Nummer	Verbindung	Konzentration
19	Nonadecan	++
20	Methyldodecylbenzol	++
21	Hexadecansäureisopropylester	++
22	unbekannte Verbindung	++
23	unbekannte Verbindung	++
24	Docosan	++
25	4-Methyloctansäuredodecylester	++
26	Tricosan	+++
27	4-Methyloctansäuretridecylester	++
28	Tetracosan	+++
29	4-Methyloctansäuretetradecylester	+++
30	Pentacosan	+++
31	4-Methyloctansäurepentadecylester	+++
32	Hexacosan	+++
33	4-Methyloctansäurehexadecylester	++
34	3-Methylhexacosan	++
35	2-Methylhexacosan	++
36	Heptacosan	+++
37	4-Methyloctansäureheptadecylester	+
38	Octacosan	+++
39	4-Methyloctansäure-(9Z)-octadecenylester	+++
40	Squalen	+++
41	4-Methyloctansäureoctadecylester	+++
42	Nonacosan	++

Tabelle 18: Identifizierte Inhaltsstoffe der Dufourdrüse v. *Gnamptogenys moelleri* (++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkomponekte, ++: Spurenkomponekte, +: Restkomponente)

Eine genauere Analyse des Massenspektrums des Tetradecylesters (**154**) (siehe Abbildung 51) ergab, dass es sich bei dem Säureteil um eine Carbonsäure mit neun Kohlenstoffatomen handeln muss.

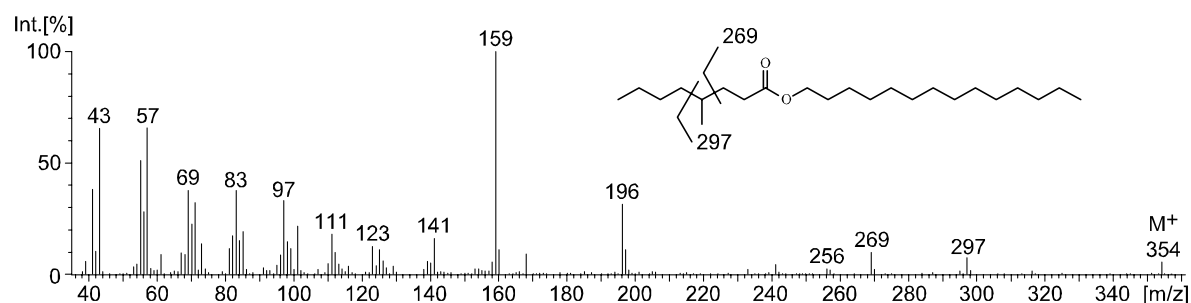


Abbildung 51: Massenspektrum von 4-Methyloctansäuretetradecylester (**154**)

Basispeak bildet erstaunlicherweise das Fragmentation der protonierten Säure m/z 159. Das Acylium m/z 141 ist ebenso deutlich zu sehen, während die Ionen m/z 158 und m/z 256, die

sich aus einer McLafferty-Umlagerung ergeben, weniger deutlich hervortreten. Die Fragmentationen m/z 297 und m/z 269, die bei einer n -Alkansäure nicht auftreten sollten, lassen sich nur durch eine α -Spaltung zu einer Methylverzweigung in Position 4 der Carbonsäure erklären. Die Dehydratisierung des Alkoholteils liefert das Ion m/z 196.

Zur Verifizierung der Annahme, dass es sich bei den Carbonsäureestern um 4-Methyloctansäureester handelte, wurden diese gemäß des in Abbildung 52 aufgezeichneten Syntheseweges dargestellt.

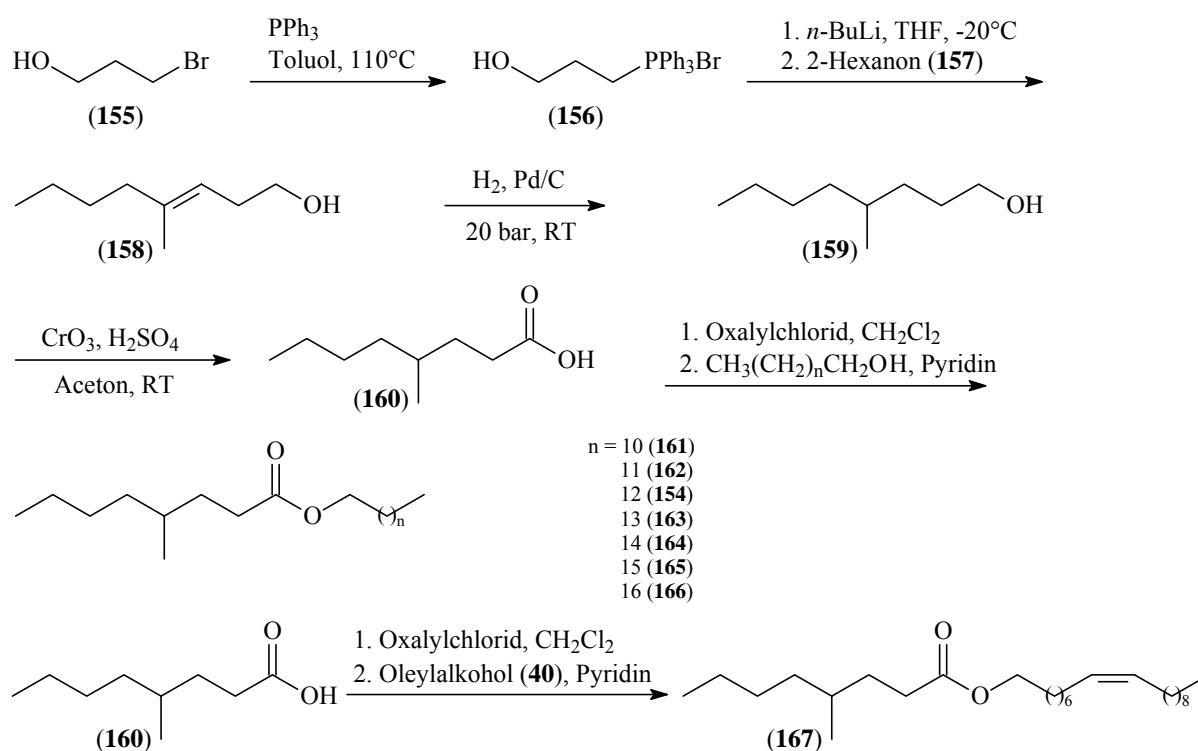


Abbildung 52: Synthese von 4-Methyloctansäure (160) und deren Carbonsäureester

Dazu wurde zunächst aus 3-Brompropan-1-ol (155) das entsprechende Wittigsalz (156) hergestellt. Die anschließende Wittigreaktion mit 2-Hexanon (157) und 2 Äquivalenten n -Butyllithium verlief gemäß Literatur¹³⁰ nur mit schlechter Ausbeute (18 %), dennoch wurde aufgrund der zusätzlichen Anzahl der Reaktionsschritte in diesem Fall auf eine Blockierung der Hydroxyfunktion verzichtet, die zu besseren Ausbeuten geführt hätte. Nach Hydrierung der Doppelbindung mit Wasserstoff unter Pd/C-Katalyse wurde der Alkohol (159) mittels Jones-Oxidation zu 4-Methyloctansäure (160) oxidiert. Zur Darstellung der Carbonsäureester wurde die Carbonsäure (160) zunächst mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt und anschließend mit verschiedenen Alkoholen zur Reaktion gebracht. Auf diesem Weg konnten

erfolgreich 4-Methyloctansäuredodecyl-(**161**), -tridecyl-(**162**), -tetradecyl-(**154**), -pentadecyl-(**163**), -hexadecyl-(**164**), -heptadecyl-(**165**), -octadecyl-(**166**) und -(9'Z)-octadecenylester (**167**) dargestellt werden. Durch Vergleich von Massenspektren und Retentionszeiten der Syntheseprodukte und der im Naturextrakt enthaltenen Carbonsäureester konnte bewiesen werden, dass es sich tatsächlich um 4-Methyloctansäureester verschiedener Kettenlängen handelte. Da keine weiterer Naturextrakt zur Verfügung stand, konnte die Stereochemie der natürlichen vorkommenden 4-Methyloctansäureester an C-4 nicht näher untersucht werden.

Die Mandibeldrüsenextrakte beider *Gnamptogenys* Arten enthielten überraschenderweise nur eine bzw. im Fall von *G. tortulosa* zwei Verbindungen **A** und **B** (Abbildung 57). Das Massenspektrum der später eluierenden Verbindung **B** (siehe Abbildung 53) war charakteristisch für das eines Hydroxymethylbenzoesäuremethylesters. Das Molekülion m/z 166 war ausgeprägt, während der Basispeak m/z 134 aus der Abspaltung einer Hydroxylgruppe und einer Methylgruppe resultierte. Der Verlust von Kohlenmonoxid ergab das Fragmentation m/z 106.

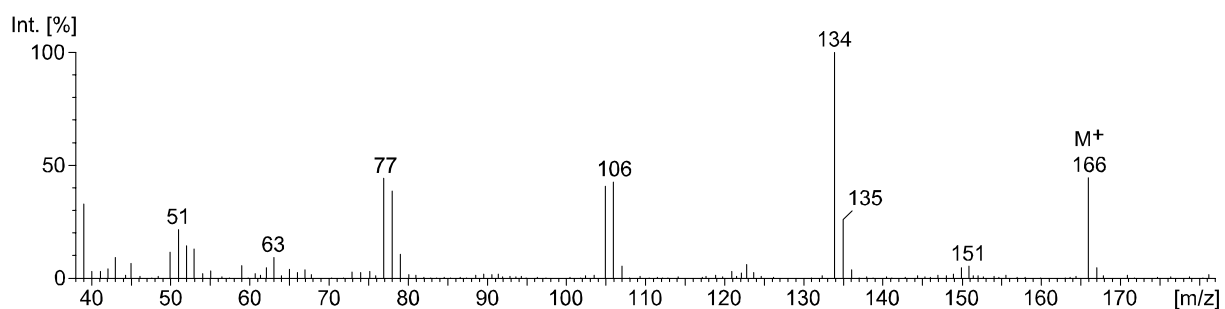


Abbildung 53: Massenspektrum der Verbindung **B**

Die Frage nach dem Substitutionsmuster am Aromaten konnte aufgrund der starken Ähnlichkeiten der Massenspektren der Positionsisomere nur durch Vergleich ihrer Retentionszeiten erfolgen. Da für einen gaschromatographischen Vergleich 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**) nicht zur Verfügung stand, wurde dieser gemäß Abbildung 54 aus 2-Amino-6-methylbenzoesäure (**168**) dargestellt. Durch Diazotierung wurde dabei auf klassischem Wege die Einführung einer Hydroxygruppe in Position 2 erreicht. Durch anschließende Reaktion mit Methyljodid wurde die Carboxylfunktion in den Methylester überführt.¹³¹

Der anschließende Vergleich der Retentionszeiten der verschiedenen Positionsisomere ergab eindeutig, dass es sich bei der fraglichen Verbindung in den Mandibeldrüsenextrakten um 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**) handelte.

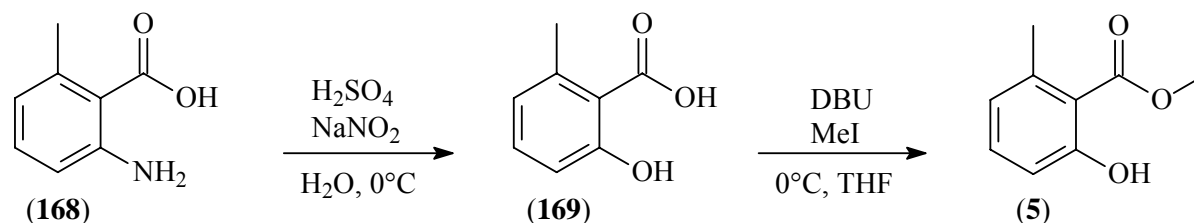


Abbildung 54: Darstellung von 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**)

Das Massenspektrum der früher eluierenden Verbindung **A** im Extrakt von *Gnamptongenys tortulosa* wies auf das korrespondierende Methylketon (**170**) hin. Die Darstellung von 2-Hydroxy-6-methylacetophenon (**170**) erfolgte aus 6-Methylsalicylsäure (**169**) gemäß **Abbildung 56**.¹³²

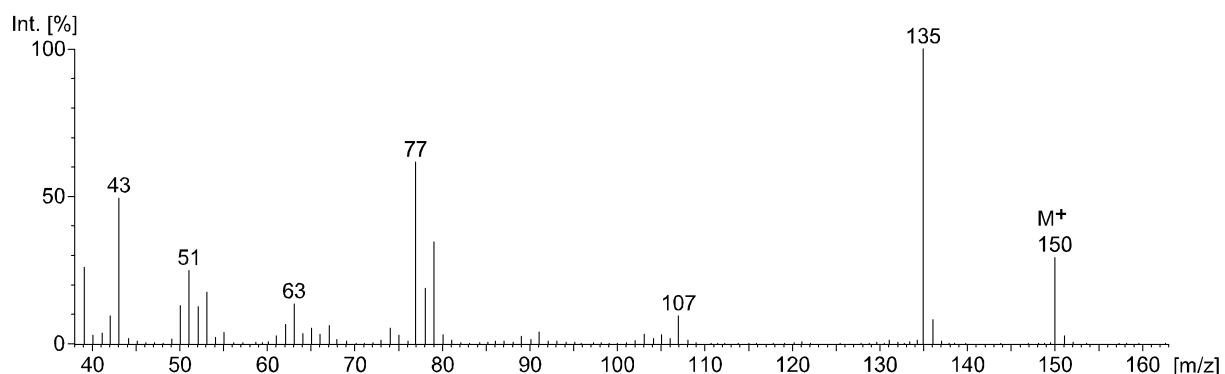


Abbildung 55: Massenspektrum der Verbindung **A**

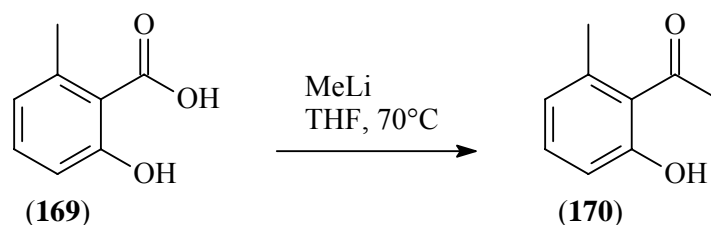


Abbildung 56: Darstellung von 2-Hydroxy-6-methylacetophenon (**170**)

Auch in diesem Fall wurde der Strukturvorschlag durch Vergleich der Retentionszeiten und der Massenspektren verifiziert.

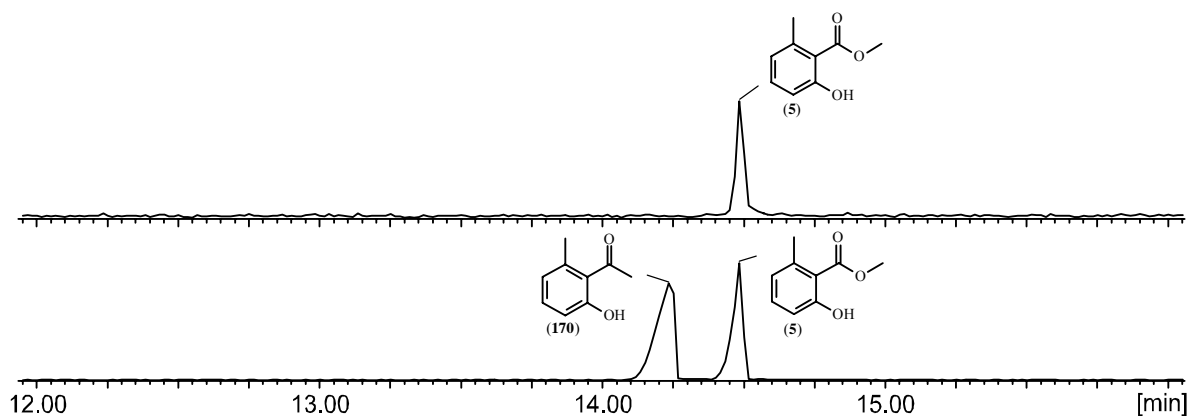


Abbildung 57: Gaschromatogramme der Mandibeldrüsenextrakte von *Gnamptogenys moelleri* (oben) und *Gnamptogenys tortulosa* (unten) (DB-5, 30 m; 60°C, 5 min isotherm, 10°C/min auf 300°C)

In Tabelle 19 sind in der Gesamtübersicht alle aus *G. moelleri* und *G. tortulosa* identifizierten Substanzen dargestellt. Im Dufourdrüsenextrakt von *G. moelleri* wurden 19 *n*-Alkane, sechs methylverzweigte Alkane, zwei Alkene, ein Alkadien, zwei Terpene und neun Carbonsäureester gefunden. Es konnten acht der Carbonsäureester als 4-Methyloctansäureester mit Alkoholen der Kettenlänge C₁₂ bis C₁₈ identifiziert und synthetisiert werden. Diese sind bisher nicht als Naturstoffe beschrieben worden. Lediglich 4-Methyloctansäureethylester wird von Männchen der Käferarten *Oryctes rhinoceros*, *Oryctes monoceros* und *Oryctes elegans* produziert und dient als Aggregationspheromon.^{133,134,135} Neben sieben *n*-Alkanen, die nur in Spuren auftraten, zwei ungesättigten Aldehyden und zwei Terpenen enthielt die Dufourdrüse von *G. tortulosa* hauptsächlich Carbonsäureester kurzer Carbonsäuren mit ungesättigten und gesättigten C₁₈- bzw. C₂₀-Alkoholen. Die Mandibeldrüsenextrakte beider Arten enthielten 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**), der ebenso wie das in *G. tortulosa* zusätzlich enthaltene 2-Hydroxy-6-methylacetophenon (**170**) zur Bestimmung des Substitutionsmusters am Aromaten synthetisiert wurden. 2-Hydroxy-6-methylacetophenon (**170**) ist bereits in verschiedenen Ameisenarten wie *Rhytidoponera aciculata* (Unterfamilie Ponerinae)¹³⁶ oder in den Analdrüsen von 3 *Hypoclinea* Arten (Unterfamilie Dolichoderinae)¹³⁷ gefunden worden. Über eine biologische Funktion ist bislang noch nichts bekannt. Wie eingangs erwähnt, ist 6-Methylsalicylsäuremethylester (**5**) bei *Gnamptogenys pleurodon* als Alarmpheromon bekannt. Es handelt sich hierbei um eine bei Ameisenarten weit verbreitete Verbindung, die bei *Mayriella overbecki* und *Tetramorium impurum* als Spurenpheromon fungiert.^{11,138}

Verbindung	G. m.		G. t.	
	DD	MD	DD	MD
1. Kohlenwasserstoffe				
Alkane				
Decan	+++		++	
Undecan	++		+	
Dodecan	++		+	
Tridecan	++++			
Tetradecan	+++			
Pentadecan	++++			
Hexadecan	++			
Heptadecan	+++			
Octadecan	++		+	
Nonadecan	++			
Docosan	++			
Tricosan	+++			
Tetracosan	+++			
Pentacosan	+++		+	
Hexacosan	+++			
Heptacosan	+++		+	
Octacosan	+++		++	
Nonacosan	++			
Triacontan	++			
Methylalkane				
5-Methyltridecan	++			
3-Methyltridecan	+++			
7-Methylpentadecan	++			
5-Methylpentadecan	++			
3-Methylhexacosan	++			
2-Methylhexacosan	++			
Alkene				
6,9-Heptadecadien	+++			
(8Z)-Heptadecen	++++			
(9Z)-Nonadecen	++			
2. Carbonylverbindungen				
Aldehyde				
(9Z)-Octadecenal			+++	
Eicosenal			+++	
Ketone				
2-Hydroxy-6-methylacetophenon				++++
Carbonsäureester				
6-Methylsalicylsäuremethylester		++++		++++
Essigsäureoctadecadienylester			+++	
Essigsäure-(9Z)-octadecenylester			+++	
Essigsäureoctadecylester			++	
Propionsäureoctadecadienylester			+++	
Propionsäure-(9Z)-octadecenylester			++++	

Verbindung	<i>G. m.</i>		<i>G. t.</i>	
	DD	MD	DD	MD
Propionsäureoctadecylester			+++	
Isobutansäureoctadecadienylester			++	
Isobutansäure-(9Z)-octadecenylester			+++	
Isobutansäureoctadecylester			++	
Butansäureoctadecadienylester			+++	
Butansäure-(9Z)-octadecenylester			++++	
Butansäureoctadecylester			+++	
Essigsäure-(9Z)-eicosenylester			+++	
Pentansäureoctadecadienylester			++	
Pentansäure-(9Z)-octadecenylester			++	
Propionsäure-(9Z)-eicosenylester			+++	
Pentansäureoctadecylester			++	
Propionsäureeicosylester			+	
Isobutansäure-(9Z)-eicosenylester			++	
Hexansäureoctadecadienylester			+++	
Hexansäure-(9Z)-octadecenylester			++++	
Butansäure-(9Z)-eicosenylester			+++	
Hexansäureoctadecylester			+++	
Hexansäure-(9Z)-eicosenylester			+++	
Hexansäureeicosylester			++	
Decansäure-(9Z)-octadecenylester			++	
Hexadecansäureisopropylester	++			
4-Methyloctansäuredodecylester	++			
4-Methyloctansäuretridecylester	++			
4-Methyloctansäuretetradecylester	+++			
4-Methyloctansäurepentadecylester	+++			
4-Methyloctansäurehexadecylester	++			
4-Methyloctansäureheptadecylester	+			
4-Methyloctansäure-(9Z)-octadecenylester	+++			
4-Methyloctansäureoctadecylester	+++			
3. Terpene				
Limonen	+++		+++	
Squalen	+++		+++	

Tabelle 19: Identifizierte Inhaltsstoffe aus *G. moelleri* (*G. m.*) und *G. torulosa* (*G. t.*) (DD: Dufourdrüse, MD: Mandibeldrüse, ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

5.3 *Bembix rostrata*

Die Kreiselwespe *Bembix rostrata* gehört zur Familie der Grabwespen (Sphecidae), die weltweit etwa 7700 Arten umfasst. Ihr Vorkommen erstreckt sich über Südeuropa, Nordafrika und Zentralasien, jedoch sind auch kleinere Populationen in Nordeuropa (Schweden) bekannt.

Es handelt sich um solitär lebende Wespen, die Nestgemeinschaften bilden und in dichten Aggregationen im Boden ihre Nester graben. Die Weibchen legen nur wenige Eier, betreiben aber Brutpflege.¹³⁹

Verhaltensstudien zufolge wirken ausschließlich virgine Weibchen attraktiv auf partnersuchende Männchen. Weibchen, die mit Brutpflege beschäftigt sind, werden zwar gelegentlich angefliegen, aber nur mit den Antennen untersucht. Die Männchen scheinen virgine Weibchen im Boden zu orten. Häufig lassen sie sich auf dem Boden nieder und fangen an zu graben, während andere Männchen sich hinzu gesellen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Weibchen brummende Laute ausstoßen.¹⁴⁰ Darüber hinaus gab es Hinweise, dass die Partnerfindung nicht allein auf akustischen Signalen beruht, sondern hierbei auch chemische Duftstoffe eine Rolle spielen. Die Attraktivität der virginen Weibchen blieb auch dann erhalten, wenn die Tiere einige Zeit bei tiefen Temperaturen aufbewahrt wurden. Bezüglich der chemischen Inhaltstoffe von *B. rostrata* war nicht viel bekannt. Einer früheren Studie war lediglich zu entnehmen, dass *B. rostrata* einen Geruch nach Rosenoxid (**171**) und Citronellol (**172**) verströmt.¹⁴¹

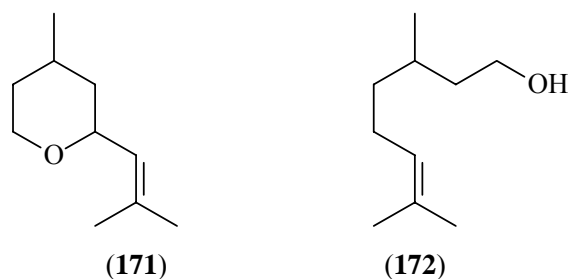


Abbildung 58: Rosenoxid (**X**) und Citronellol (**X**)

Ziel dieser Arbeit war es, erstmalig eine umfassende chemische Analyse der flüchtigen Inhaltsstoffe von *B. rostrata* durchzuführen. Gleichzeitig sollte ein qualitativer und halbquantitativer Vergleich von Weibchen verschiedener Entwicklungsstufen und Männchen zeigen, ob diese sich hinsichtlich ihres Duftbouquets voneinander unterscheiden.

Im Süden von Norra Möckleby auf der Ostseeinsel Öland (Schweden) wurden *B. rostrata* Männchen und Weibchen gesammelt. Bei den Weibchen wurde unterschieden zwischen:

- (mit hoher Wahrscheinlichkeit) virgin
- gerade begattete Weibchen
- Weibchen, die bei der Brutpflege beobachtet wurden

Es wurden Abdomen, Thorax, Tarsaldrüsen und Kopf mit gelösten Mandibeldrüsen getrennt präpariert und untersucht. Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

Verbindung	jK	jT	jA	jTa	gK	gT	gA	gTa
1. Kohlenwasserstoffe								
Alkane								
Heneicosan	+	+	+	+	++	++	+	+
Docosan	+	+	+	+	+	+	+	+
Tricosan	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Tetracosan	++	++	++	++	++	++	++	++
Pentacosan	+++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++
Hexacosan	++	++	++	++	+	++	++	++
Heptacosan	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Octacosan	+	++	++	++	++	++	++	++
Nonacosan	++	++++	++++	++++	+++	++++	+++	+++
Triacontan		+	+	+	+	++	++	+
Hentriacontan	++	++	+++	+++	++	++	++	++
Dotriacontan								
Tritriacontan					+	+	+	
Methylalkane								
11-Methyltricosan								
5-Methyltricosan								
3-Methyltricosan	++	++	++	++	++	++	++	++
13-Methylpentacosan								
11-Methylpentacosan								
5-Methylpentacosan								
3-Methylpentacosan	++	++	++	++	++	++	++	++
13-Methylheptacosan								
11-Methylheptacosan								
5-Methylheptacosan								
3-Methylheptacosan	++	++	++	+	++	++	++	++
13-Methylnonacosan								
11-Methylnonacosan								
3-Methylnonacosan							++	
Alkene								
9-Tricosen	++	++	++	++	++	++	++	++
7-Tricosen	++	++	++	++	++	++	++	++
9-Tetracosen	++	++	++	++	++	++	++	++
8-Tetracosen	++	++	++	++	++	++	++	++
7-Tetracosen	++	++	++	++	++	++	++	++
9-Pentacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
7-Pentacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
9-Hexacosen	++	++	++	++	++	++	++	++
8-Hexacosen	++	++	++	++	++	++	++	++
7-Hexacosen	++	++	++	++	++	++	++	++
9-Heptacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

Verbindung	jK	jT	jA	jTa	gK	gT	gA	gTa
7-Heptacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
9-Octacosen	++	++	++	+	++	++	++	++
9-Nonacosen	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++
7-Nonacosen	+	+	+	+	+	+	+	+
9-Hentriaconten	++	++	++	++	++	++	++	++
2. Alkohole								
Citronellol					+			
3. Carbonylverbindungen								
Aldehyde								
Citronellal	+							
Octadecanal								
Carbonsäuren								
Benzoessäure								
Tetradecansäure	+		+		+		+	
9-Hexadecensäure	++		++	+	+	+	++	+
Hexadecansäure	++	+	++	+	+	+	++	+
Linolsäure	++		+	++	+	+	++	++
Ölsäure	+++	+	++	+++	++	++	++	++
Octadecansäure	++		+	++	+	+	+	++
Eicosansäure	+							
Carbonsäureester								
Hexadecansäureethylester							+	
Essigsäurehexadecenylester								
Essigsäurehexadecylester							+	
Ölsäuremethylester						+		
Ölsäureethylester						+	+	
Essigsäureoctadecenylester			+				+	
Tetradecansäuretetracyclylester					+			
Amide								
Ölsäureamid								
3. Übrige Verbindungen								
(2 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-Rosenoxid	+				+			
(2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-Rosenoxid	+				+			
3,5-Dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydropyran-4-on			+				+	
Cholesterol	+++		+	++	++		+	++

Tabelle 20: Identifizierte Inhaltsstoffe in virginen und gerade begatteten *B. rostrata* Weibchen (j: mit hoher Wahrscheinlichkeit virgine Weibchen; g: gerade begattete Weibchen; K: Kopf mit gelösten Mandibeldrüsen; T: Thorax; A: Abdomen; Ta: Tarsaldrüsen; ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkompente, +: Restkomponente)

Verbindung	bK	bT	bA	bTa	mK	mT	mA	mTa
1. Kohlenwasserstoffe								
Alkane								
Heneicosan	+	+	+	+	++	+	+	+
Docosan		+	+		++	+	+	+
Tricosan	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Tetracosan	++	++	++	++	++	++	++	++
Pentacosan	+++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++
Hexacosan	+	++	++	++	++	++	++	++
Heptacosan	++	++++	++++	+++	+++	+++	+++	+++
Octacosan	+	++	++	++	++	++	++	++
Nonacosan	+++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++
Triacontan	+	++	+	+	+	+	+	
Hentriacontan	++	+++	+++	++	++	+++	++	++
Dotriacontan								
Tritriacontan		+	+					
Methylalkane								
11-Methyltricosan	+							
5-Methyltricosan	+							
3-Methyltricosan	++	++	++	++	++	++	++	++
13-Methylpentacosan	+		+		+			
11-Methylpentacosan	+		+		+			
5-Methylpentacosan			+		+			
3-Methylpentacosan	++	++	++	++	++	++	++	++
13-Methylheptacosan			+					
11-Methylheptacosan			+					
5-Methylheptacosan			+					
3-Methylheptacosan	+	++	++	++	++	++	++	++
13-Methylnonacosan			+					
11-Methylnonacosan			+					
3-Methylnonacosan	+	++	+					
Alkene								
9-Tricosen	++	++	++	++	++	++	++	++
7-Tricosen	++	++	++	++	++	++	++	++
9-Tetracosen	++	++	++	++	++	++	++	++
8-Tetracosen	++	++	++	++	++	++	++	++
7-Tetracosen	++	++	++	++	++	++	++	++
9-Pentacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
7-Pentacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
9-Hexacosen	++	++	++	++	++	++	++	++
8-Hexacosen	++	++	++	++	++	++	++	++
7-Hexacosen	++	++	++	++	++	++	++	++
9-Heptacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
7-Heptacosen	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
9-Octacosen	+	++	++	++	++	++	++	++
9-Nonacosen	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
7-Nonacosen	+	+	+	+	+	+	+	+
9-Hentriaconten	+	++	++		++	++	++	++

Verbindung	bK	bT	bA	bTa	mK	mT	mA	mTa
2. Alkohole								
Citronellol					+			
3. Carbonylverbindungen								
Aldehyde								
Citronellal	+							
Octadecanal						+		
Carbonsäuren								
Benzoessäure			+	+				
Tetradecansäure								
9-Hexadecensäure	+		+	+				+
Hexadecansäure	++	++	++	++	+	+	+	++
Linolsäure	+++	++	+	++	+			++
Ölsäure	+++	++	++	+++	++		+	+++
Octadecansäure	++	++	+	++	+			++
Eicosansäure	+							
Carbonsäureester								
Hexadecansäureethylester								
Essigsäurehexadecenylester						+		
Essigsäurehexadecylester								
Ölsäuremethylester								
Ölsäureethylester								
Essigsäureoctadecenylester								
Tetradecansäuretetradecylester								
Amide								
Ölsäureamid	+							
3. Übrige Verbindungen								
(2 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-Rosenoxid	+	+			+			
(2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-Rosenoxid	+	+			+			
3,5-Dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydropyran-4-on	+	+	+	++				
Cholesterol	+++			++	++			++

Tabelle 21: Identifizierte Inhaltsstoffe v. *B. rostrata* Weibchen, die bei der Brutpflege beobachtet wurden und Männchen (b: Weibchen, die bei der Brutpflege beobachtet wurden; m: Männchen; K: Kopf mit gelösten Mandibeldrüsen; T: Thorax; A: Abdomen; Ta: Tarsaldrüsen; ++++: Hauptkomponente, +++: Nebenkompente, ++: Spurenkomponente, +: Restkomponente)

Es wurden 75 Verbindungen identifiziert, die sich aus 43 Kohlenwasserstoffen, einem Alkohol, zwei Aldehyden, acht Carbonsäuren, sieben Carbonsäureestern, einem Carbonsäureamid, einem Terpen, einem Steroid und einem Pyranon zusammensetzen.

Die Kohlenwasserstoffe stellten die größte Gruppe dar. Die *n*-Alkane waren mit Kettenlängen zwischen 21 und 33 Kohlenstoffatomen in allen Extrakten präsent. Die Reihe der Methylalkane reichte von Methyltricosan bis Methylnonacosan und zeigte ausschließlich Verzweigungen in ungeraden Positionen. Während die 3-Methylalkane in nahezu allen Extrakten auftraten, wurden die übrigen nur in den Kopfextrakten der Männchen und in den Kopf- und Abdomenextrakten der Brutpflege betreibenden Weibchen nachgewiesen. Durch DMDS-Derivatisierungen wurde bestimmt, dass sich die Doppelbindung der Alkene (C₂₃ bis C₃₁) meist in 7- und 9-Position befand. Nur bei Tetracosen und Hexacosen konnte das 8-Isomer identifiziert werden. Bezüglich der verschiedenen Extrakte konnten hier keine Unterschiede festgestellt werden.

Citronellol (**172**) konnte entgegen den Erwartungen nur in Kopfextrakten der Männchen und gerade begatteten Weibchen identifiziert werden. Ob es sich hierbei um eine Verbindung handelt, die bei der Paarung vom Männchen auf das Weibchen übertragen wird, konnte nicht geklärt werden. Citronellal trat nur in den Kopfextrakten der virginalen Weibchen und denen, die Brutpflege betreiben, auf, während Octadecanal nur im Thoraxextrakt der Männchen nachgewiesen werden konnte.

Die Abdomen- und Tarsaldrüsenextrakte der mit Brutpflege beschäftigten Weibchen enthielten Benzoesäure. In allen anderen Extrakten konnten nur Fettsäuren (C₁₄ bis C₂₀) gefunden werden, deren Konzentrationen leicht variierten. Dabei könnte sich aber auch um Effekte handeln, die aufgrund von Gewebeverletzungen bei der Präparation auftraten. Das gleiche gilt für Cholesterol, welches überall präsent war.

Die Carbonsäureester traten nur vereinzelt auf. Im Abdomenextrakt der virginalen Weibchen war lediglich Essigsäureoctadecenylester zu finden. Bei mit Brutpflege beschäftigten Weibchen waren keine Carbonsäureester zu finden, bei den Männchen nur Essigsäurehexadecylester. Eine größere Variabilität besaßen nur die Extrakte der gerade begatteten Weibchen.

Rosenoxid (**171**) war im Einklang mit einer vorher publizierten Studie in allen Kopfextrakten präsent. Das Verhältnis von (2*S*,4*R*)-(**171**) zu (2*R*,4*R*)-(**171**) betrug 3:1. 3,5-Dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydropyran-4-on nur in den Extrakten der Männchen nicht vertreten. Hierbei handelt es sich um eine Substanz, die durch Maillardreaktion aus Glucose und Glycin gebildet

wird und daher in vielen Nahrungs- und Genussmitteln zu finden ist.^{142,143} Sie konnte allerdings auch in den Ameisenarten *Lasius fuliginosus* und *Camponotus socius* identifiziert. In beiden Fällen wurde in biologischen Studien eine schwache Aktivität als Spurenpheromon nachgewiesen, die allerdings deutlich schwächer war als die der eigentlichen, als Spurenpheromone identifizierten Verbindungen.^{144,145}

Hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe, die das Grundgerüst des Duftstoffbouquets bildeten, waren kaum Unterschiede zwischen Männchen und Weibchen verschiedener Altersstufen festzustellen. Am signifikantesten zeigten sich Unterschiede in der Präsenz bestimmter Carbonsäureester. Biologische Studien mit synthetischen Vergleichssubstanzen müssten zeigen, ob z. Bsp. Essigsäureoctadecenylester, der nur in virginen und gerade begatteten Weibchen zu finden ist, auf die Männchen eine attraktive Wirkung zeigt. Die Abwesenheit jeglicher Carbonsäureester in den brutaktiven Weibchen könnte eine repellente Wirkung haben. Sinnvoll wären in diesem Zusammenhang auch gaschromatographische Untersuchungen der verschiedenen Weibchenextrakte mit elektro-antennographischer Detektion unter Verwendung von Männchenantennen. Dadurch könnten gezielt physiologisch aktive Substanzen identifiziert und für biologische Tests zusammengestellt werden.

5.4 *Nomada goodeniana*

Wildbienen der Gattung *Nomada* (dt. Wespenbienen) werden auch als Kuckucksbienen bezeichnet, da es sich bei ihnen um Kleptoparasiten anderer Bienengattungen wie *Andrena* (Sandbienen) oder *Melitta* (Sägehornbienen) handelt. Die Weibchen legen ihre Eier in die Nester der Wirte. Der in diesen Nestern vorhandene Proviant dient als Nahrungsgrundlage der *Nomada* Larven, während die Wirtslarven getötet und ebenfalls gefressen werden. Die adulten Tiere ernähren sich von Blütennektar.

Verschiedene Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Sekrete der Mandibeldrüsen diverser *Nomada* Arten wurden durchgeführt.^{146,147} In einigen Fällen konnte nachgewiesen werden, dass die chemische Zusammensetzung der Mandibeldrüsensekrete männlicher *Nomada* Bienen denen der Dufourdrüsensekrete ihrer Wirtswelbchen ähnelt. Bei der Kopulation wird das Mandibeldrüsensekret auf das *Nomada* Weibchen übertragen und erlaubt ihm so durch Duftmimese ein unerkanntes und somit aggressionsloses Eindringen ins Wirtsnest.¹⁴⁸

In Mandibeldrüsenextrakten von *Nomada goodeniana* Weibchen wurden neben Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Estern auch die in Abbildung 59 dargestellten Norsesquiterpenketone und Sesquiterpenketone identifiziert.^{149,150}

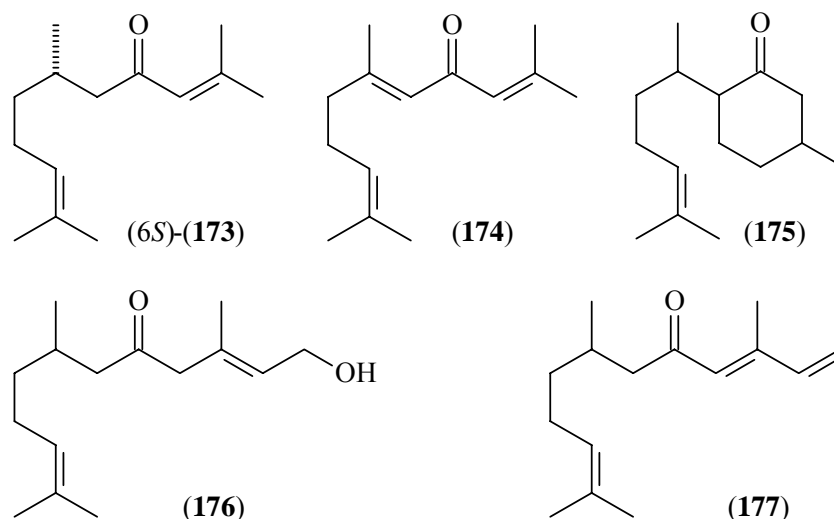


Abbildung 59: Norsesquiterpenketone und Sesquiterpenketone aus *Nomada goodeniana*

Unbekannt jedoch blieb die Struktur der Verbindung **A**, deren Massenspektrum in Abbildung 60 dargestellt ist und ein für Spiroacetale typisches Fragmentierungsmuster aufweist.¹⁵¹ Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Struktur dieser Verbindung aufgeklärt werden.

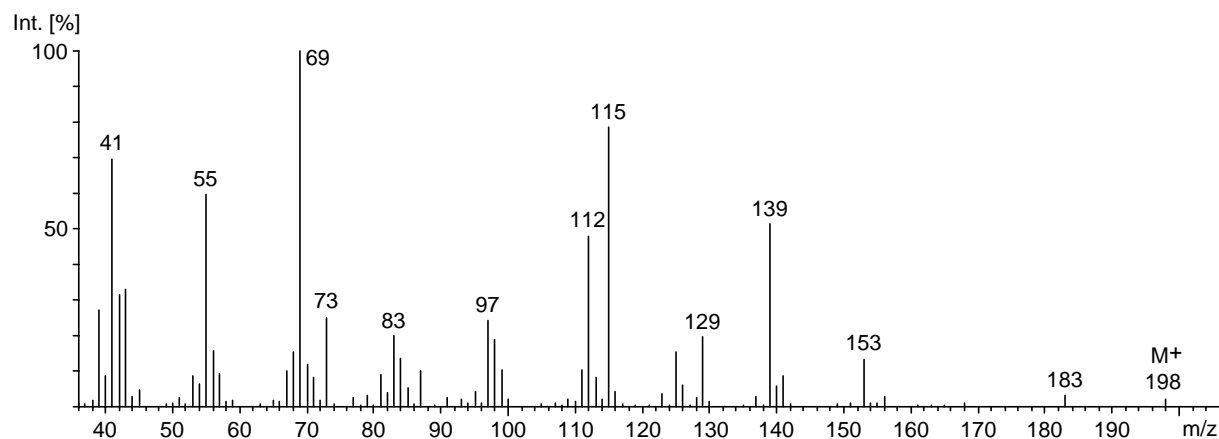


Abbildung 60: Massenspektrum der unbekanntten Verbindung **A** in *N. goodeniana*

Die molekulare Zusammensetzung des Moleküls m/z 198 konnte mithilfe hochauflösender Massenspektrometrie zu $C_{12}H_{22}O_2$ bestimmt werden, die Zusammensetzungen wichtiger Fragmentationen sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Ion [m/z]	atomare Zusammensetzung
198	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
183	C ₁₁ H ₁₉ O ₂
156	C ₉ H ₁₆ O ₂
153	C ₁₀ H ₁₂ O
139	C ₉ H ₁₅ O
129	C ₇ H ₁₃ O ₂
125	C ₈ H ₁₃ O
115	C ₆ H ₁₁ O ₂
112	C ₇ H ₁₂ O
98	C ₆ H ₁₀ O
97	C ₆ H ₉ O
73	C ₄ H ₉ O
69	60%: C ₅ H ₉ ; 40%: C ₄ H ₅ O

Tabelle 22: Ergebnisse der HR-MS Analyse der Verbindung **A**

Sehr ungewöhnlich für natürlich vorkommende Spiroacetale ist die gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen. Neben dem Molekülion m/z 198 war auch deutlich, wenn auch wenig intensiv, m/z 183 zu sehen, welches sich aus der Abspaltung einer Methylgruppe ergibt. Die Anwesenheit einer Ethylgruppe war dagegen aufgrund der nur sehr schwachen Intensität von (M⁺-29) sehr unwahrscheinlich. Typisch für Spiroacetale, bei denen sich eine Methylgruppe in α -Position zum Sauerstoffatom befindet, ist der Verlust von Acetaldehyd (M⁺-44). Ein solches Fragmentation mit der Masse 154 war im Massenspektrum des Spiroactals **A** nicht enthalten, daher wurde ein Methylsubstituent in α -Stellung ausgeschlossen.

Um die weiteren Überlegungen zum Massenspektrum von **A** zu veranschaulichen, ist in der folgenden Abbildung ein allgemeines Fragmentierungsschema von Spiroacetalen dargestellt. Alle mit den Buchstaben A-H gekennzeichneten Fragmente stammen vom linken Ring des Moleküls, die mit A'-H' versehenen Bruchstücke repräsentieren den rechten Ring.¹⁵¹

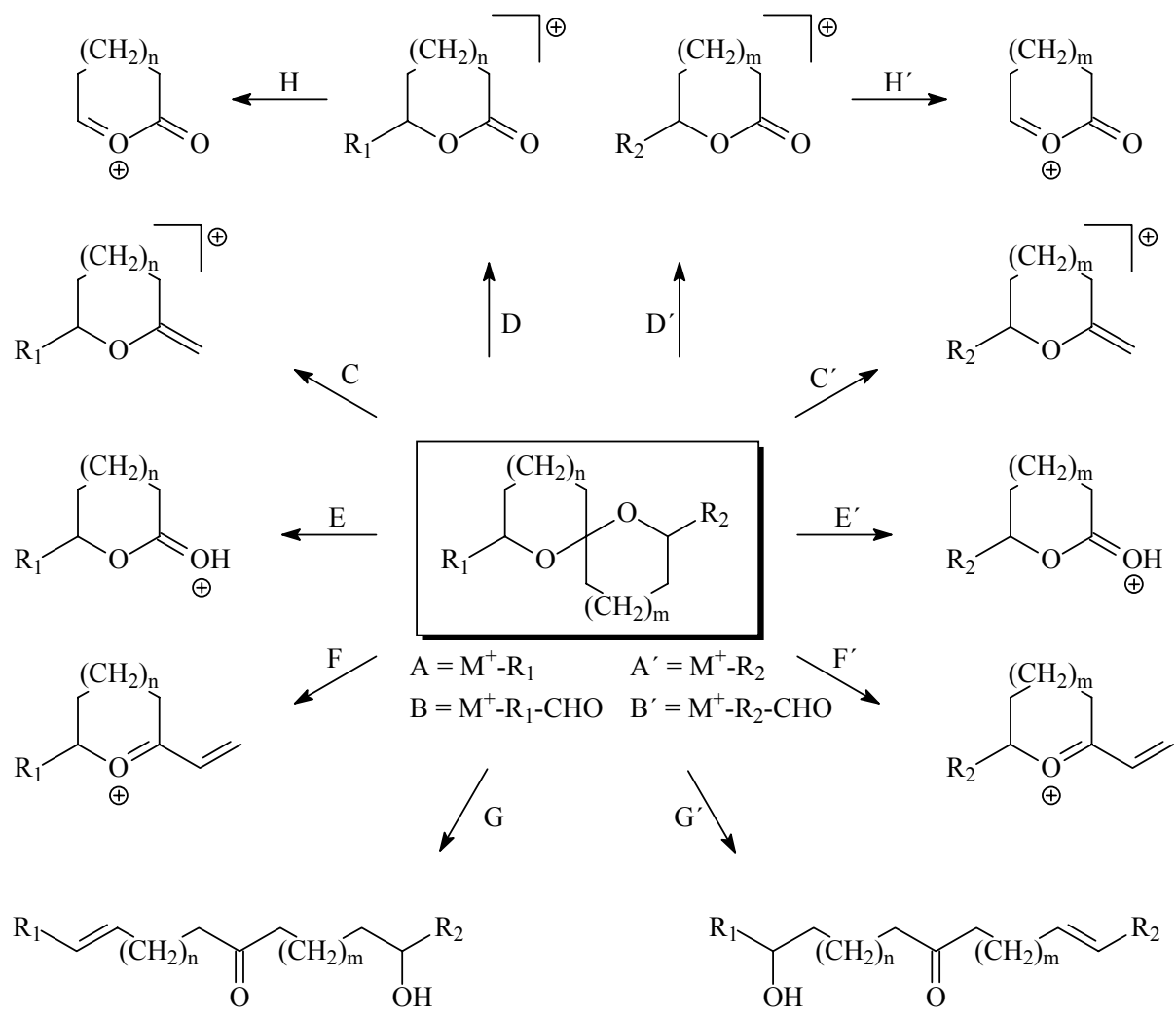


Abbildung 61: Allgemeines Schema zum massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von Spiroacetalen

Gute Hinweise auf die Ringgrößen eines Spiroacetals ergeben sich aus den Fragmenten C/E (C'/E') sowie aus dem Fragment F (F'). Das Ionenpaar C/E des unbekanntes Spiroacetals A m/z 112 bzw. 115 deutete auf einen unsubstituierten Siebenring, einen methylsubstituierten Sechsering oder einen dimethylsubstituierten Fünfring hin (eine Ethylsubstitution schien wegen der geringen Intensität von m/z 169 unwahrscheinlich). Bei dem zweiten Ring konnte es sich aufgrund des Ionenpaares C'/E' m/z 126 bzw. 129 um einen unsubstituierten Achtring, einen methylsubstituierten Siebenring oder einen dimethylsubstituierten Sechsering handeln, verwunderlich war die geringe Intensität dieser beiden Ionen. Deutliche Hinweise auf die Struktur von A konnten aus dem Fragmentation F m/z 139 gewonnen werden, das aus einem unsubstituierten Achtring, einem methylsubstituierten Siebenring, einem dimethylsubstituierten Sechsering oder aus einem methylsubstituierten Sechsering entstehen kann, dessen Nachbarring eine Methylverzweigung in α - oder β -Stellung zum

Spirokohlenstoffatom aufweist. Das Fragmention F' m/z 153 kann entsprechend aus einem methylsubstituierten Achtring, einem dimethylsubstituierten Siebenring, einem methylsubstituierten Siebenring, dessen Nachbarring in α - oder β -Position eine Methylgruppe aufweist, oder beispielsweise aus einem methylsubstituierten Sechsring, dessen Nachbarring in α - oder β -Stellung zwei Methylverzweigungen besitzt, gebildet werden. Grundsätzlich vorstellbar sind auch Fünfringstrukturen, jedoch schien deren Einbeziehung aufgrund der immer größer werdenden Anzahl an Methylsubstitutionen als nicht nahe liegend. In Kombination mit den Ionenpaaren C/C' und E/E' deutete alles auf ein Spiroacetal hin, bei dem mindestens eine Substitution in β -Position zum Spirokohlenstoffatom vorlag (bei einer Substitution in α -Position würden sich nicht m/z 112 bzw. 115 ergeben). Bisher konnten erst drei in der Natur vorkommende Spiroacetale mit einem verzweigten Kohlenstoffgerüst identifiziert werden (Abbildung 62), von denen jedoch interessanterweise zwei eine Methylgruppe in β -Position zum Spirokohlenstoffatom aufweisen.^{152,153,154}

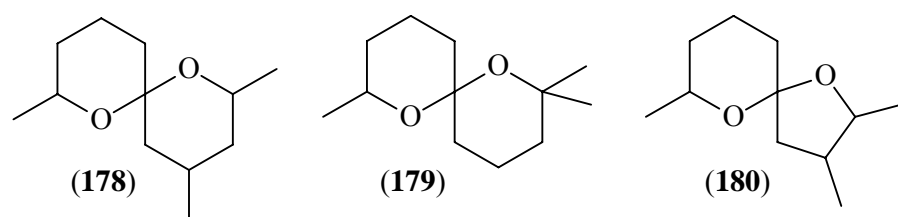


Abbildung 62: Bislang bekannte Spiroacetale mit einem verzweigten Kohlenstoffgerüst

Im Massenspektrum von **A** war die hohe Intensität des Fragmentions m/z 69 auffällig, welches durch eine Folgefragmentierung aus den Ionen G/G' resultieren musste. Aus der Kombination der Schlussfolgerungen zu den einzelnen Schlüsselfragmentationen resultierten die in Abbildung 63 dargestellten Strukturvorschläge für das unbekannte Spiroacetal **A**. Die Strukturen (181), (182), (183) und (184) weisen alle eine Dimethylsubstitution auf, im Fall von (183) sogar zwei, die sich obendrein auch noch in α -Position zum Sauerstoffatom befinden (und dann ein recht ausgeprägtes Signal bei $m/z = 140 = 198-58$ liefern sollten). Vergleiche mit Massenspektren von Spiroacetalen mit Dimethylsubstitutionen zeigten, dass diese Vorschläge aufgrund der geringen Intensität von m/z 183 ($M^+ - CH_3$) nur wenig wahrscheinlich schienen. Aus diesem Grund wurde Vorschlag (185) als wahrscheinlichste Struktur ausgewählt. Als nächster Schritt sollte nun durch unabhängige Synthese von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (185) und anschließendem Vergleich von Retentionszeiten und Massenspektren der Strukturvorschlag überprüft werden.

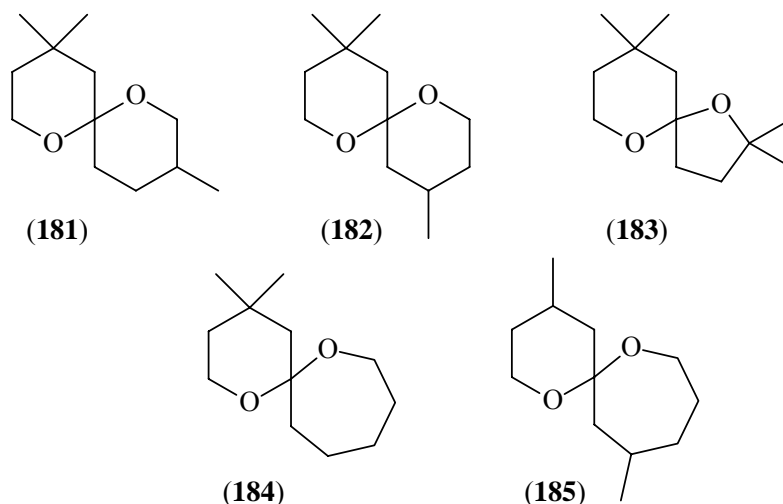


Abbildung 63: Wahrscheinlichste Vorschläge zur Struktur des unbekanntes Spiroacetals **A**

Einen guten Überblick über Spiroacetalsynthesen verschaffen Mori^{155,156} und Francke et al.¹⁵¹ Prinzipiell wird von zwei unterschiedlichen retrosynthetischen Ansätzen ausgegangen. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung schon vorgegebener Ringstrukturen wie Lactone und Furane und deren Modifizierung. Die zweite generelle Möglichkeit besteht darin, bei der Retrosynthese von der offenkettigen Form des Acetals, einem Ketodiol, auszugehen, welches entweder durch Kettenverlängerung geeigneter Carbonylkomponenten erhalten werden kann oder durch Oxygenierung eines vorgegebenen Kohlenstoffgerüsts. Von besonderem Interesse sind hierbei auch zentrale Bausteine, die eine sequentielle Kettenverlängerung und somit Zugang zu Spiroacetalen unterschiedlicher Ringgrößen erlauben, die Carbonylgruppe kann hierbei schon vorhanden oder maskiert sein.

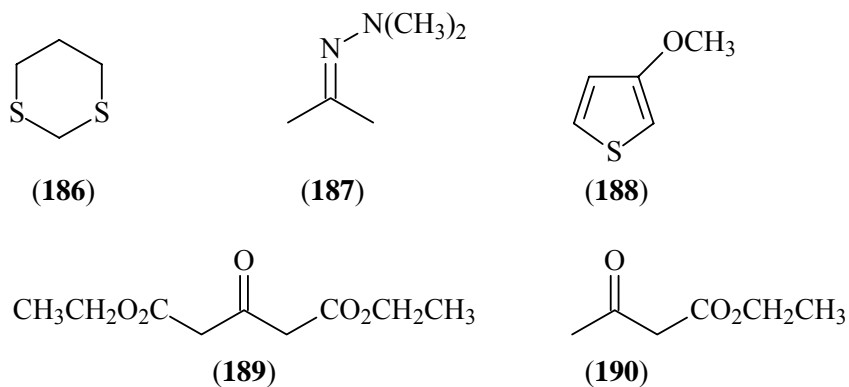


Abbildung 64: Zentrale Bausteine für die Synthese von Spiroacetalen

Zahlreiche Synthesewege wurden beschrieben unter Verwendung solcher Bausteine wie 1,3-Dithian (**186**), *N'*-Isopropyliden-*N,N*-dimethylhydrazin (**187**), 3-Methoxythiophen (**188**), 3-Oxopentandisäure-diethylester (**189**) und 3-Oxobutyrylessigsäureethylester (**190**) (siehe Abbildung 64).^{157,158,159,160,161}

Der Synthese von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**) wurden folgende retrosynthetischen Überlegungen zugrunde gelegt. Für den Aufbau von 1,10-Dihydroxy-3,7-dimethyldecan-5-on (**191**) schien die Verwendung eines zentralen Bausteins wie *N'*-Isopropyliden-*N,N*-dimethylhydrazin (**187**) besonders attraktiv. Durch die Wahl unterschiedlicher Reaktionsbedingungen ist eine aufeinander folgende Alkylierung mit unterschiedlichen (ω -1)-Iodalkanolen ((**192**) und (**193**)) möglich (siehe Abbildung 65).

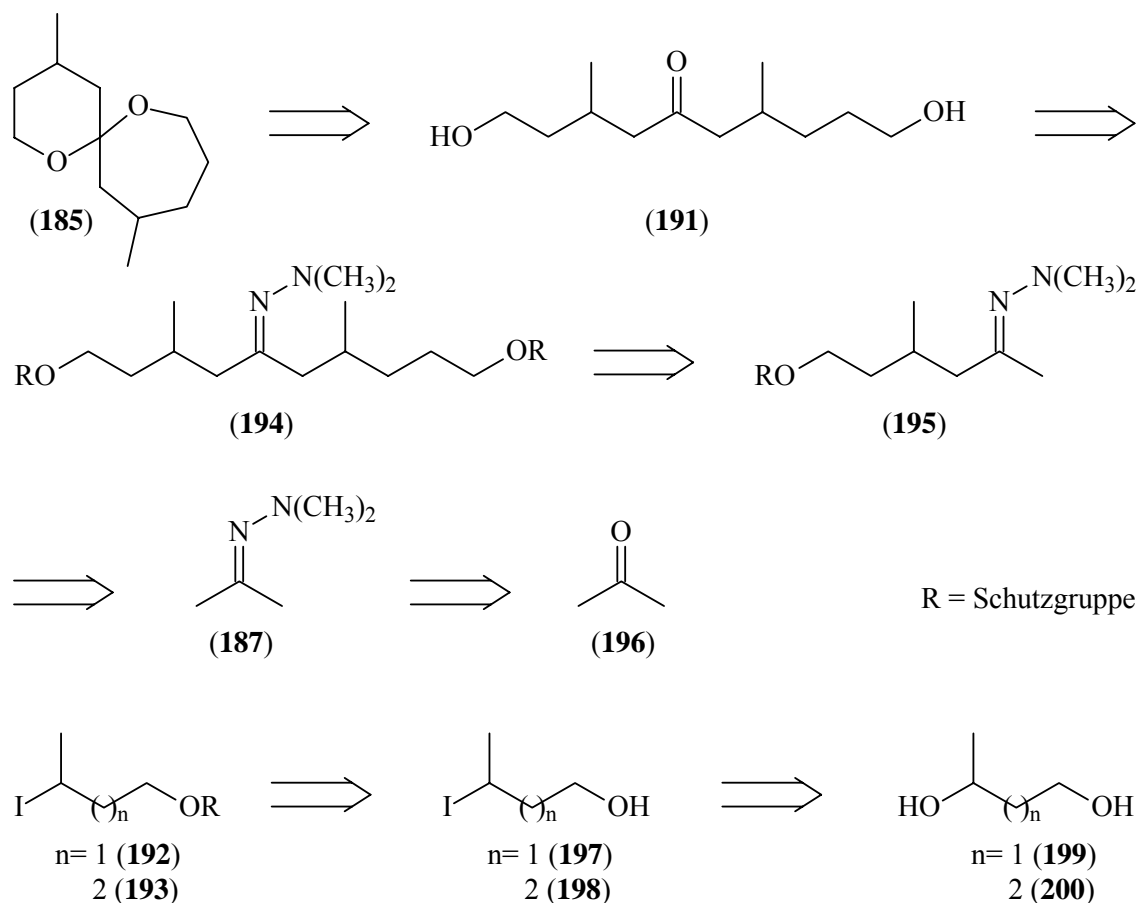


Abbildung 65: Retrosynthese von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**)

Diese wiederum sollten aus den kommerziell erhältlichen Diolen (**199**) und (**200**) direkt durch Umsetzung mit Diiodsilan zugänglich sein.¹⁶²

Die Darstellung von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**) sollte entsprechend der Retrosynthese durchgeführt werden. Die Reaktion der (ω -1)-Diole (**199**) und (**200**) mit Diiodsilan zeigte jedoch entgegen den Erwartungen keinen gezielten Austausch der sekundären Hydroxyfunktion gegen Iodid, vielmehr entstand ein Produktgemisch (Abbildung 66), dessen Trennung sich als ineffektiv und schwierig erwies.

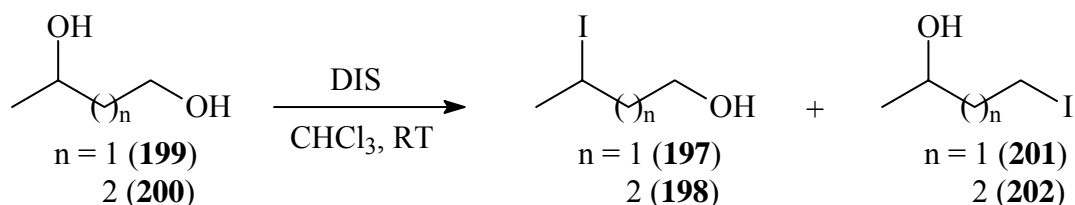


Abbildung 66: Reaktion der (ω -1)-Diole (**199**) und (**200**) mit Diiodsilan

Daher wurde für die Darstellung der sekundären Alkyl iodide (**197**) und (**198**) ein leicht modifizierter Syntheseweg beschrieben (Abbildung 67). Zunächst wurde die primäre Hydroxygruppe selektiv als *tert*-Butyldimethylsilylether blockiert.¹⁶³ Bei der anschließende Iodierung erwies sich diese Schutzgruppe trotz der basischen Bedingungen als zu labil, es wurden die (ω -1)-Iodalkyl-1-alkohole (**197**) und (**198**) in guten Ausbeuten direkt erhalten. Da für die Alkylierung der Hydrazone eine Blockierung der Alkoholgruppe erforderlich war, wurden die Trimethylsilylether (**203**) und (**204**) dargestellt.¹⁶⁴ Die Auswahl dieser Schutzgruppe sollte sterische Hinderungen beim Angriff des Nucleophils auf das sekundäre Kohlenstoffatom der Iodide minimieren.

N'-Isopropyliden-*N,N*-dimethylhydrazin (**187**) wurde nach gängiger Methode aus Aceton (**196**) synthetisiert.¹⁶⁵ Anschließend wurde zunächst mit *n*-Butyllithium bei -78°C deprotoniert, dann erfolgte die Zugabe von (3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**). Nach Aufreinigung mittels Filtration über basischem Aluminiumoxid und Destillation wurde *N'*-(1,3-Dimethyl-5-trimethylsilyloxy-pentyliden)-*N,N*-dimethylhydrazin (**205**) mit einer Ausbeute von 64 % erhalten. Da die zweite Alkylierung stärkere basische Bedingungen erforderte, wurde hierfür KDA verwendet. Die Ausbeute dieser Reaktion war mit 18 % unbefriedigend, was vor allem auf die sterische Hinderung des Hydrazins (**205**) und der Einsatz eines sekundären Iodids zurückzuführen war. Die Zyklisierung in Methanol mit einem stark sauren Ionenaustauscher lieferte die Zielverbindung 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**). Dabei entstanden zwei der vier möglichen Diastereomere, deren säulenchromatographische Trennung über Kieselgel gelang.

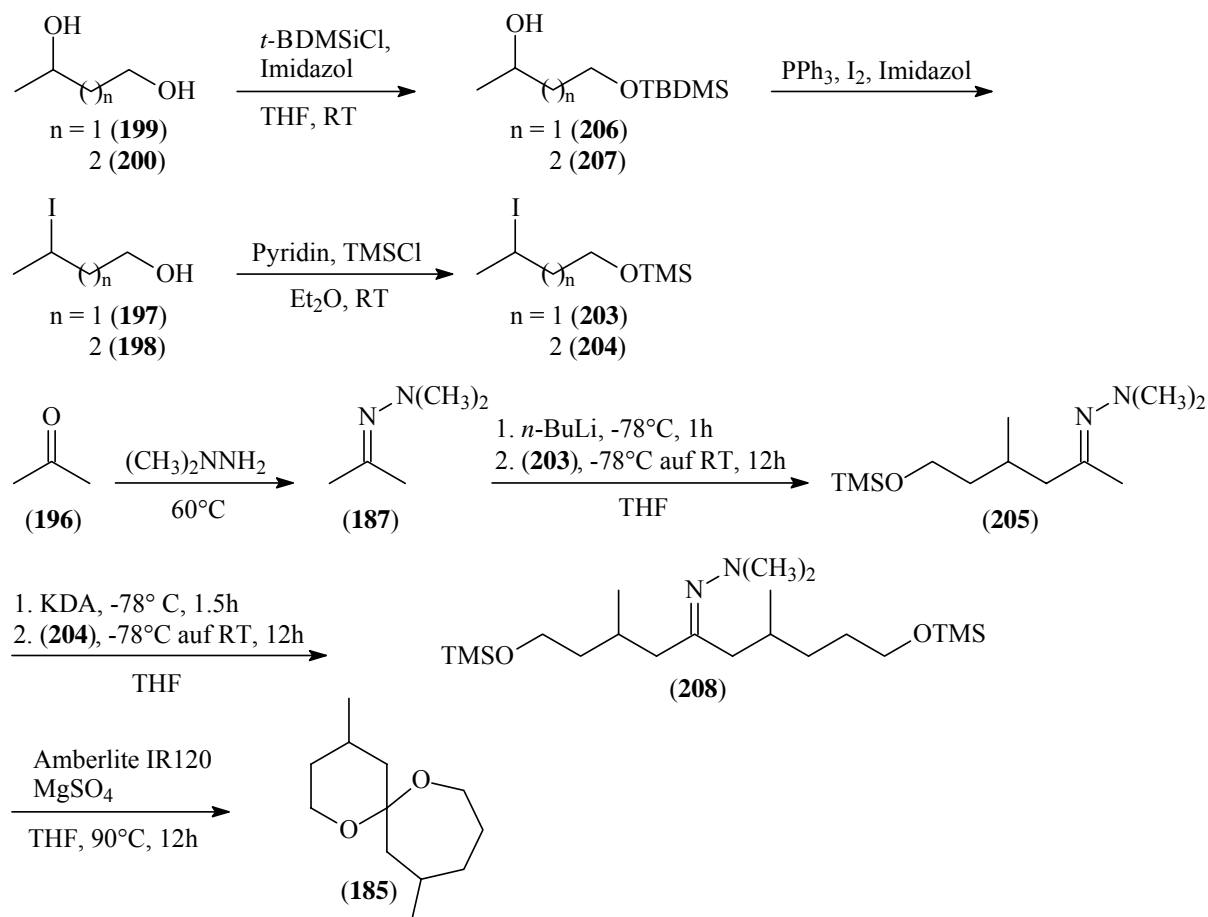


Abbildung 67: Synthese von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**)

Durch Vergleich von Massenspektren und Retentionszeiten der unbekannt Verbindung **A** und den beiden Diastereomeren des 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecans (**185**) konnte die Identität von **A** mit dem früher eluierenden Stereoisomer (**185**)a bestätigt werden (Abbildung 68).

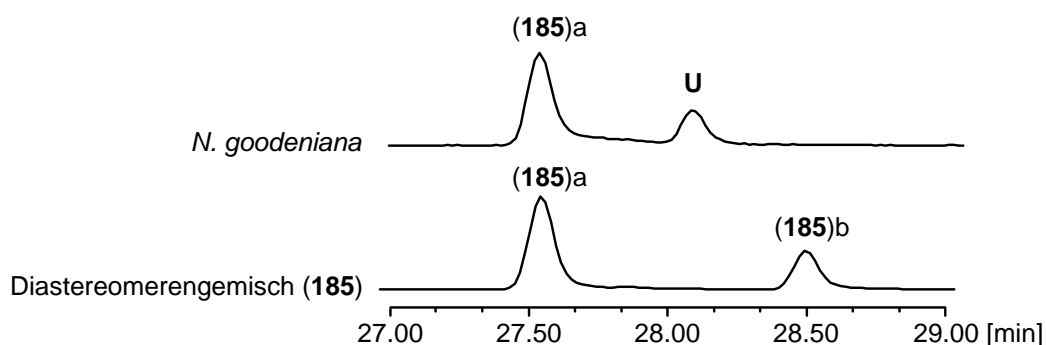


Abbildung 68: Ausschnitt aus dem GC des Diastereomergemisches von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**) (unten) und des Mandibeldrüsenextraktes von *N. goodeniana* Weibchen (oben) (FFAP, 50m; 60°C, 3 min isotherm, 3°C/ min auf 220°C; U: unbekannt Verbindung)

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des in *N. goodeniana* enthaltenen Stereoisomers musste eine stereoselektive Synthese von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**) mit definierten Stereozentren an C-4 und C-11 durchgeführt werden. Hierbei sollte die schon erprobte Hydrazonalkylierung eingesetzt werden. Aufgrund der S_N2 -Bedingungen bei der Reaktion war mit einem Erhalt der stereochemischen Eigenschaften zu rechnen. Demzufolge ging die Retrosynthese von 1,10-Dihydroxy-3,7-dimethyldecan-5-on (**191**) bzw. dem korrespondierendem Hydrazon (**194**)a aus (siehe Abbildung 69). Die sterische Information des Hydrazons (**194**)a sollte aus dem „chiral Pool“ hervorgehen. Hierbei bot sich Citronellol (**172**) als kommerziell erhältliche Ausgangsverbindung an, deren Kohlenstoffskelett auf der einen Seite oxidativ gekürzt und an der ursprünglichen C-1-Position um ein Kohlenstoffatom verlängert werden musste, so dass Verbindung (**209**) zur Schlüsselsubstanz wurde.

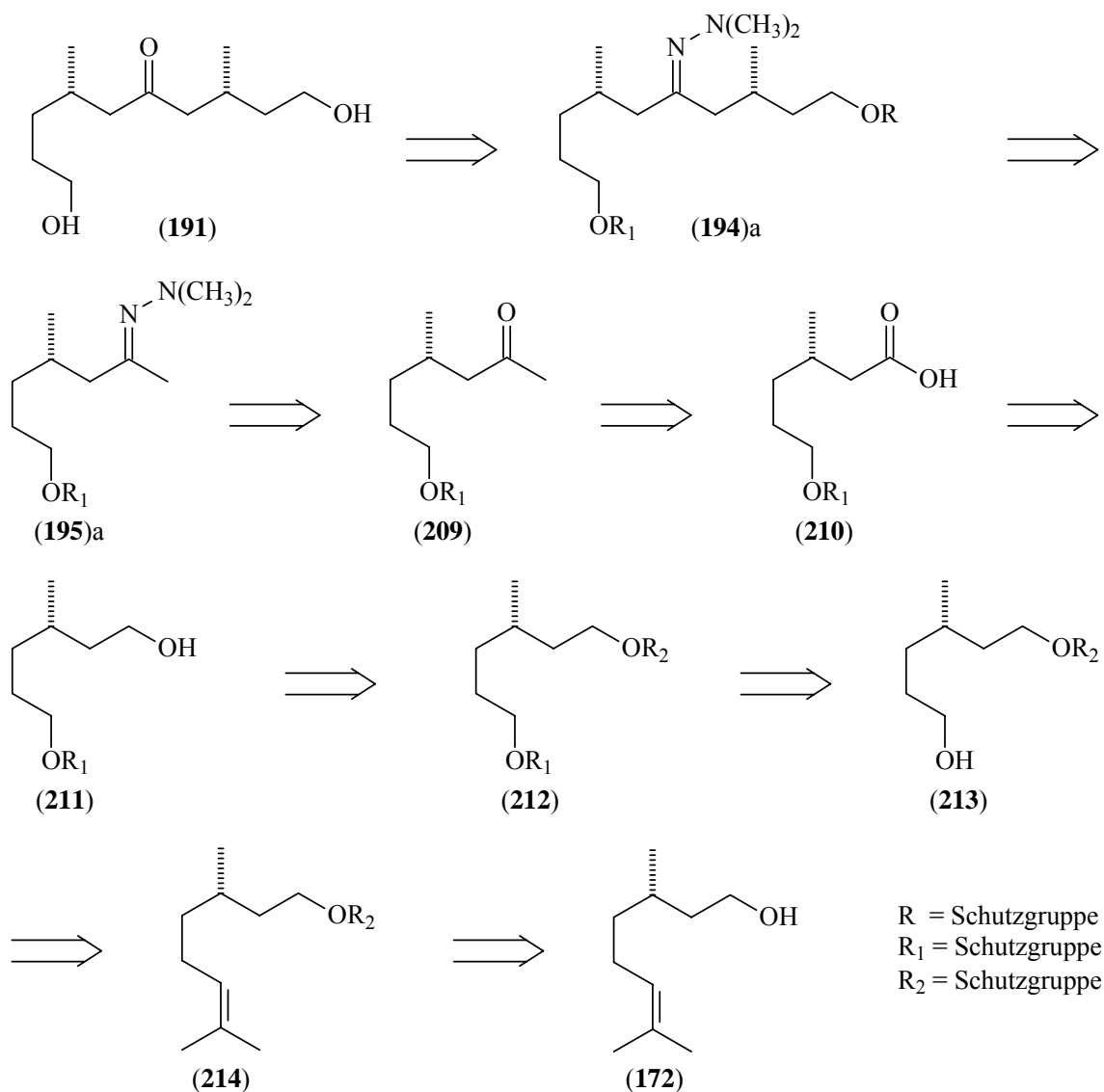


Abbildung 69: Retrosynthese von 1,10-Dihydroxy-3,7-dimethyldecan-5-on (**191**)

Die für die Alkylierung des Hydrazons (**195**)a benötigten (3*R*)- und (3*S*)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilane (**203**) sollten grundsätzlich analog dem Racemat (**203**) darstellbar sein (Abbildung 70). Einziger Unterschied bestand in der Auswahl der Iodierungsmethode, um den Erhalt des Chiralitätszentrums zu garantieren. Daher sollte zunächst die sekundäre Hydroxyfunktion ins Mesylat (**215**) überführt werden und dann ein Austausch mit NaI unter strengen S_N2-Bedingungen erfolgen.

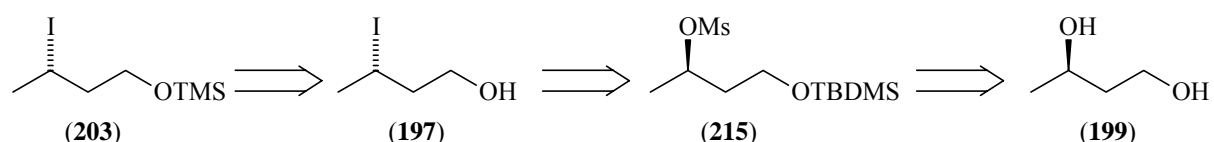


Abbildung 70: Retrosynthese des Alkyljodides (**203**) am Beispiel des (3*S*)-Enantiomers (**203**)

Die Synthese von (3*R*)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) und (3*S*)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) ging wie geplant von den kommerziell erhältlichen Enantiomeren des 3-Hydroxybutan-1-ols (**199**) aus (Abbildung 71). Die primäre Hydroxyfunktion wurde zunächst selektiv als *tert*-Butyldimethylsilylether geschützt. Anschließend folgte die Überführung der sekundären Funktion in das Mesylat (**215**). Der Austausch gegen Natriumiodid führte im Fall des (1*S*)-Methansulfonsäure-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-(1*S*)-methylpropylesters (**215**) direkt zum (3*R*)-3-Iodbutan-1-ol (**197**), beim (1*R*)-Enantiomer (**216**) musste erst eine Deblockierung des Silylethers mit einem sauren Ionenaustauscher in Methanol erfolgen. Letzter Schritt war die Blockierung der primären Hydroxyfunktion als Trimethylsilylether.

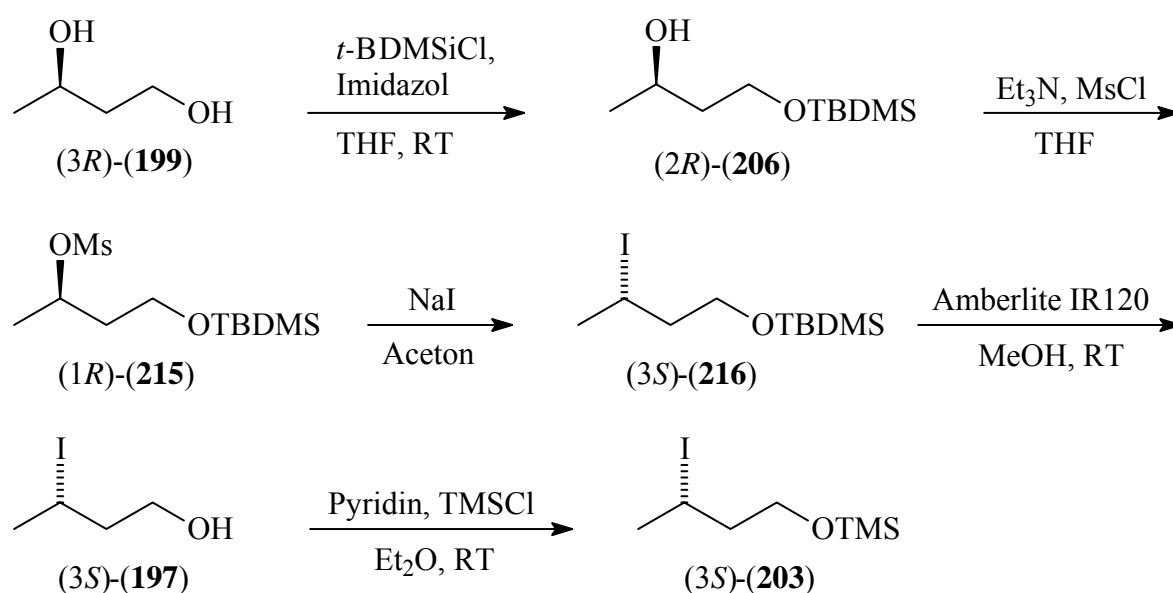


Abbildung 71: Darstellung der Enantiomere (**203**) am Beispiel von (3*S*)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**)

Das für die Kopplung benötigte Hydrazon (**217**) wurde gemäß der Retrosynthese aus (3*S*)-Citronellol (**172**) dargestellt, dessen Hydroxygruppe vorab als THP-Ether blockiert wurde (siehe Abbildung 72). Die oxidative Spaltung des Grundgerüsts erfolgte durch Ozonolyse. Die anschließende reduktive Aufarbeitung mit Natriumborhydrid ergab (4*S*)-Methyl-6-(tetrahydropyran-2'-yloxy)-hexan-1-ol (**218**) mit 75 % Ausbeute. Der Schutz der freien Hydroxylgruppe mit Benzylbromid ließ (3'*S*)-2-(6'-Benzyloxy-3'-methylhexyloxy)-tetrahydropyran (**219**) in guten Ausbeuten entstehen.

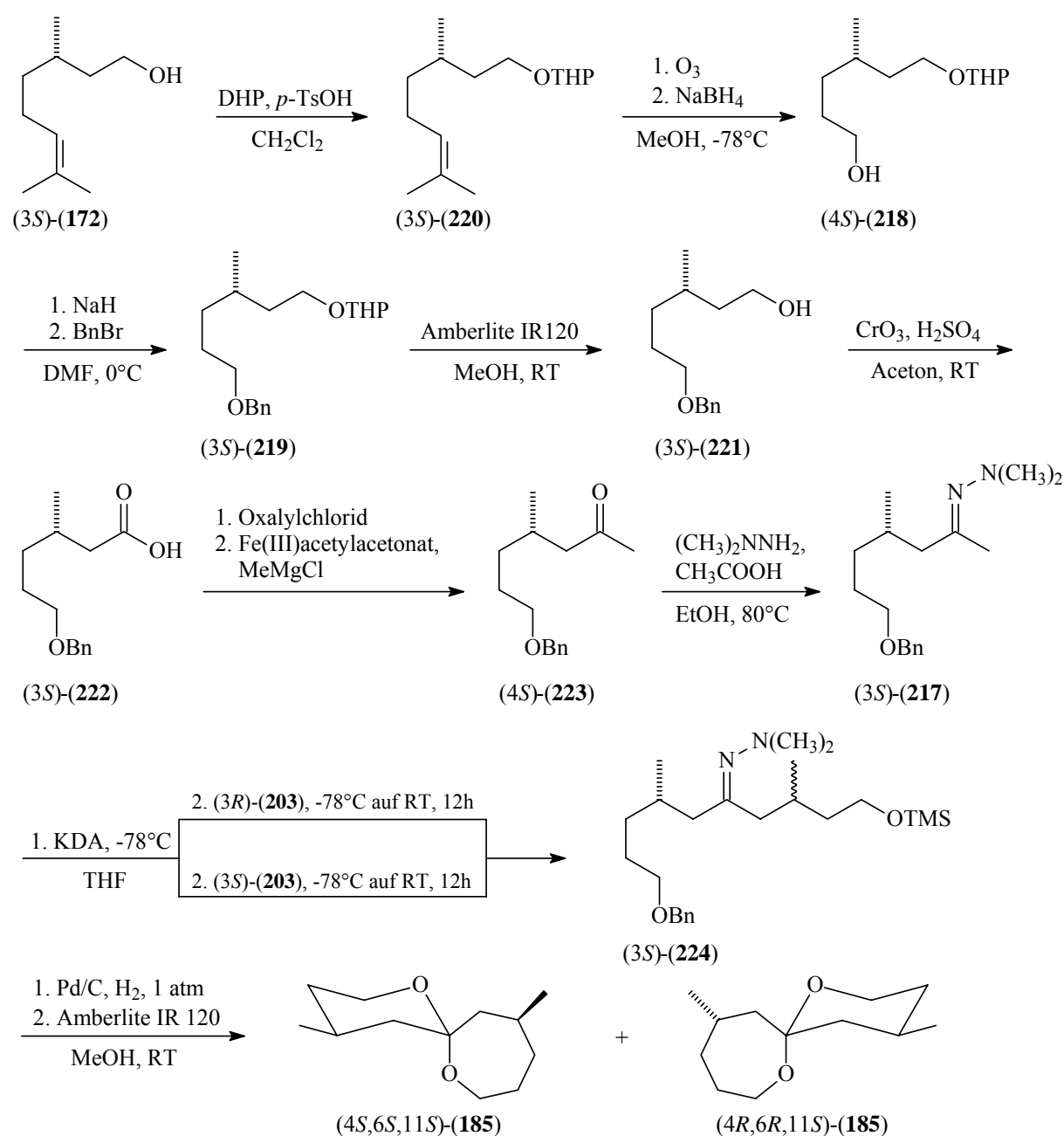


Abbildung 72: Syntheseweg zur Darstellung von optisch aktivem 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**)

Im nächsten Schritt wurde zur Verlängerung der Kette auf der entgegengesetzten Seite des Kohlenstoffgerüsts zunächst die Acetalbindung unter sauren Bedingungen zu **(221)** gespalten. Durch Oxidation mit Jones-Reagenz wurde (3*S*)-6-Benzoyloxy-3-methylhexansäure **(222)** in sehr guten Ausbeuten (97 %) dargestellt. Die Reaktion mit Oxalylchlorid lieferte *in situ* deren Säurechlorid, dessen Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid unter Beigabe katalytischer Mengen von Eisen-(III)-acetylacetonat zu (4*S*)-7-Benzoyloxy-4-methylheptan-2-on **(223)** führte. Nach Reaktion mit *N,N*-Dimethylhydrazin wurde das Hydrazon **(217)** in sehr guten Ausbeuten (86 %) erhalten. Entscheidender Schritt des Synthesewegs war die Kopplung von **(217)** mit den optisch aktiven Alkyljodiden (3*R*)- und (3*S*)-**(203)**. Nach Deprotonierung mit KDA folgte die Zugabe von (3*R*)- bzw. (3*S*)-**(203)**. Es wurde jedoch entgegen den Erwartungen nicht jeweils ein Enantiomer erhalten, sondern zwei Diastereomere. Offensichtlich folgte der Reaktionsverlauf nicht strengen S_N2-Bedingungen, so dass eine Racemisierung des Chiralitätszentrums des (3*R*)- und (3*S*)-Alkyljodides **(203)** eingetreten war. Letzte Syntheseschritte waren die Deblockierung der Benzylgruppe mittels katalytischer Hydrierung bei Normaldruck und die Spaltung des TMS-Ethers sowie der Hydrazongruppe unter sauren Bedingungen mit sofortiger Zyklisierung. Die Trennung der entstandenen Diastereomere (11*S*)-**(185)**a und (11*S*)-**(185)**b gelang säulenchromatographisch über Kieselgel.

Bei der Überlegung, welche der vier prinzipiell möglichen Diastereomere von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan **(185)** bei der Synthese entstanden waren, spielt der anomere Effekt der Ringsauerstoffatome eine wichtige Rolle. Dieser bewirkt, dass sich die Sauerstoffatome zueinander axial ausrichten. Daher bildeten sich nur die zwei Diastereomere, deren Enantiomere entweder in allen drei Chiralitätszentren (*S*)- oder (*R*)-Konfiguration aufweisen, oder bei denen das Stereozentrum in Position 11 eine entgegengesetzte Konfiguration besitzt (Abbildung 73).

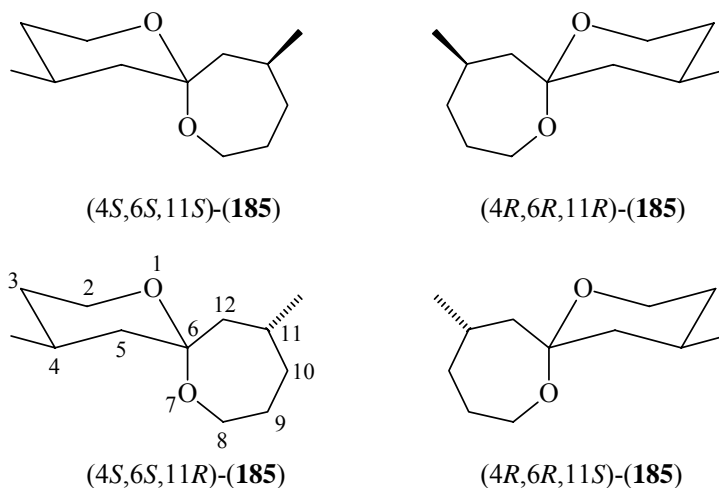


Abbildung 73: Mögliche Stereoisomere von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (185)

Bei der Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten der Diastereomere (185)a und (185)b konnte anhand des NOE zwischen H-2_{ax} und H-4_{ax} eindeutig bestimmt werden, dass sich in beiden Stereoisomeren die Methylgruppe an C-4 in äquatorialer Position befindet (Abbildung 74 und Abbildung 75).

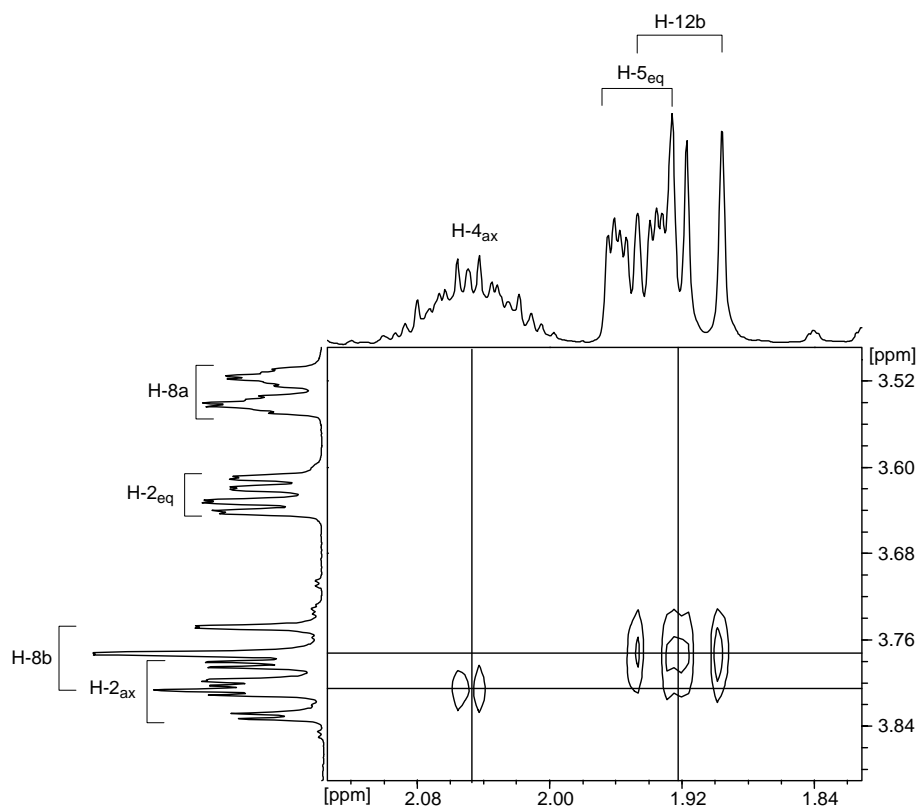


Abbildung 74: Ausschnitt aus dem NOESY von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (185)a

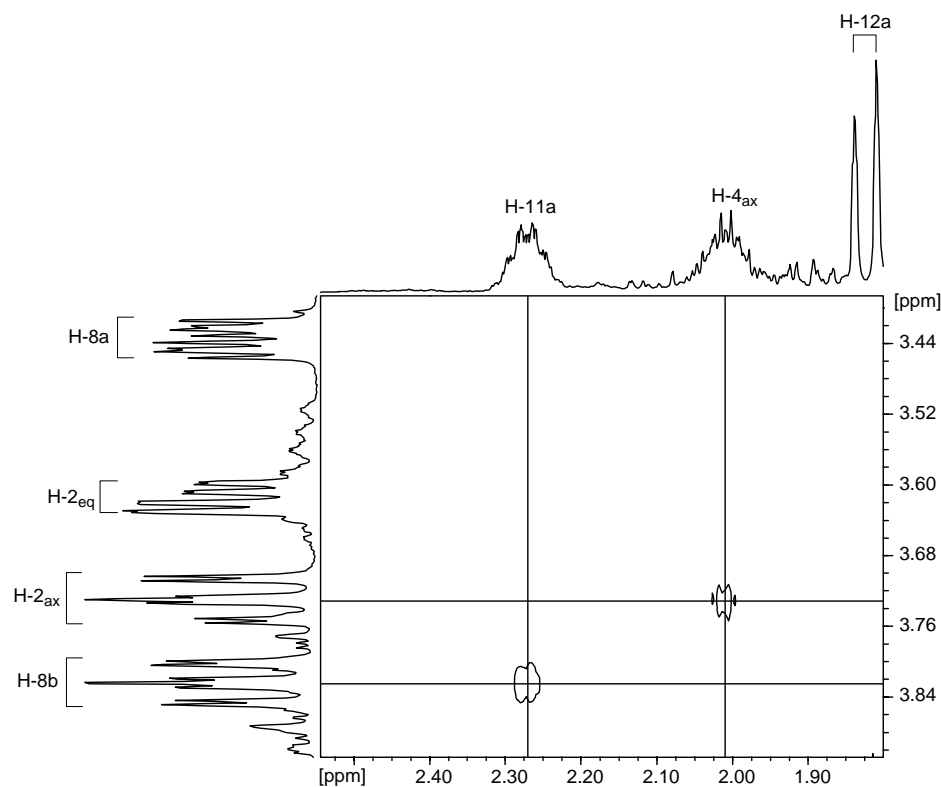


Abbildung 75: Ausschnitt aus dem NOESY von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**)b

Des Weiteren war in beiden Diastereomeren das entsprechende NOE zwischen H-3_{ax} und H-5_{ax} zu beobachten. Zwar konnte für (**185**)a auch ein NOE zwischen H-8b und H-12b sowie für (**185**)b zwischen H-8b und H-11 festgestellt werden. Diese sind aufgrund der größeren Flexibilität des Siebenringes jedoch bei einer entsprechenden Verdrehung des Ringes in beiden Stereoisomeren denkbar. Daher konnte keine Aussage über die räumliche Anordnung im Siebenring und damit zur relativen Konfiguration der drei Stereozentren zueinander getroffen werden. Wäre wie geplant bei der asymmetrischen Synthese nur jeweils ein Enantiomer entstanden, gelänge eine problemlose Zuordnung der Stereoisomere. Da sich aber aufgrund der Racemisierung des Stereozentrums an C-4 zwei Diastereomere bildeten, kann es sich folglich bei dem in *N. goodeniana* enthaltenen, früher eluierenden Diastereomer (**185**)a als auch beim später eluierenden Diastereomer (**185**)b um das (4*S*,6*S*,11*S*/ 4*R*,6*R*,11*R*)-Enantiomerenpaar handeln. Demzufolge wäre für die Bestimmung der absoluten Konfiguration entweder eine nochmalige Durchführung des Syntheseweges unter Verwendung von (3*R*)-Citronellol (**172**) notwendig, oder die Erstellung einer neuen Synthesestrategie.

Die Messung an einer chiralen GC-Phase (siehe Abbildung 76) zeigte eine sehr gute Trennung der beiden Enantiomere des natürlich vorkommenden Diastereomers (**185**)a, das synthetisierte (11*S*)-(**185**)a eluierte nach dem (11*R*)-(**185**)a. Leider stand zu diesem Zeitpunkt der Arbeit kein weiterer Extrakt von *N. goodeniana* zur Verfügung für eine Bestimmung der Konfiguration an C-11 des dort enthaltenen Stereoisomers (**185**)a.

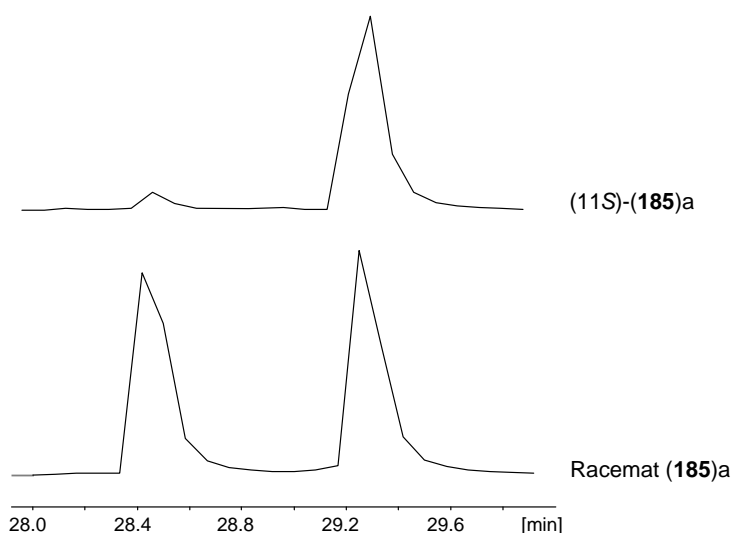


Abbildung 76: Ausschnitt aus dem GC des Racemates von (**185**)a (unten) und von (11*S*)-(**185**)a (Hydrodex- β -6-TBDM, 25m; 50°C, 5 min isotherm, 3°C/ min auf 220°C)

Eine neue Synthesestrategie zur asymmetrischen Darstellung von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**) könnte ausgehen von einem 1,3-Dithian-Baustein. Dieser erlaubt andere Verknüpfungen für den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts. Aus (2'*S*)-2-(2'-Methyl-5'-phenoxypropyl)-[1,3]dithian (**225**), das über den zu (**221**) komplementären Aldehyd (**226**) aus kommerziell erhältlichem (3*S*)-Citronellol (**172**) leicht zugänglich ist, könnte nach Deprotonierung und Zugabe von (4'*R*)-2-(4'-Brom-3'-methylbutoxy)-tetrahydropyran (**227**) die Verbindung (**228**) dargestellt werden (siehe Abbildung 77). Vorteilhaft bei diesem Syntheseschritt wäre, dass keines der beiden Chiralitätszentren unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist und somit auch keine Racemisierungsgefahr besteht. Das für die Alkylierung von (**225**) benötigte (4'*R*)-2-(4'-Brom-3'-methylbutoxy)-tetrahydropyran (**227**) kann leicht aus kommerziell erhältlichem (2*R*)-3-Hydroxy-2-methylpropionsäuremethylester (**229**) dargestellt werden, bei der Retrosynthese wurde ein publizierter Syntheseweg zur Darstellung von (3*R*)-4-Brom-3-methylbutan-1-ol (**230**) verwendet.¹⁶⁶ Die stereoselektive Darstellung von 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro-[5.6]dodecan

(185) mithilfe des neu entwickelten Syntheseweges wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

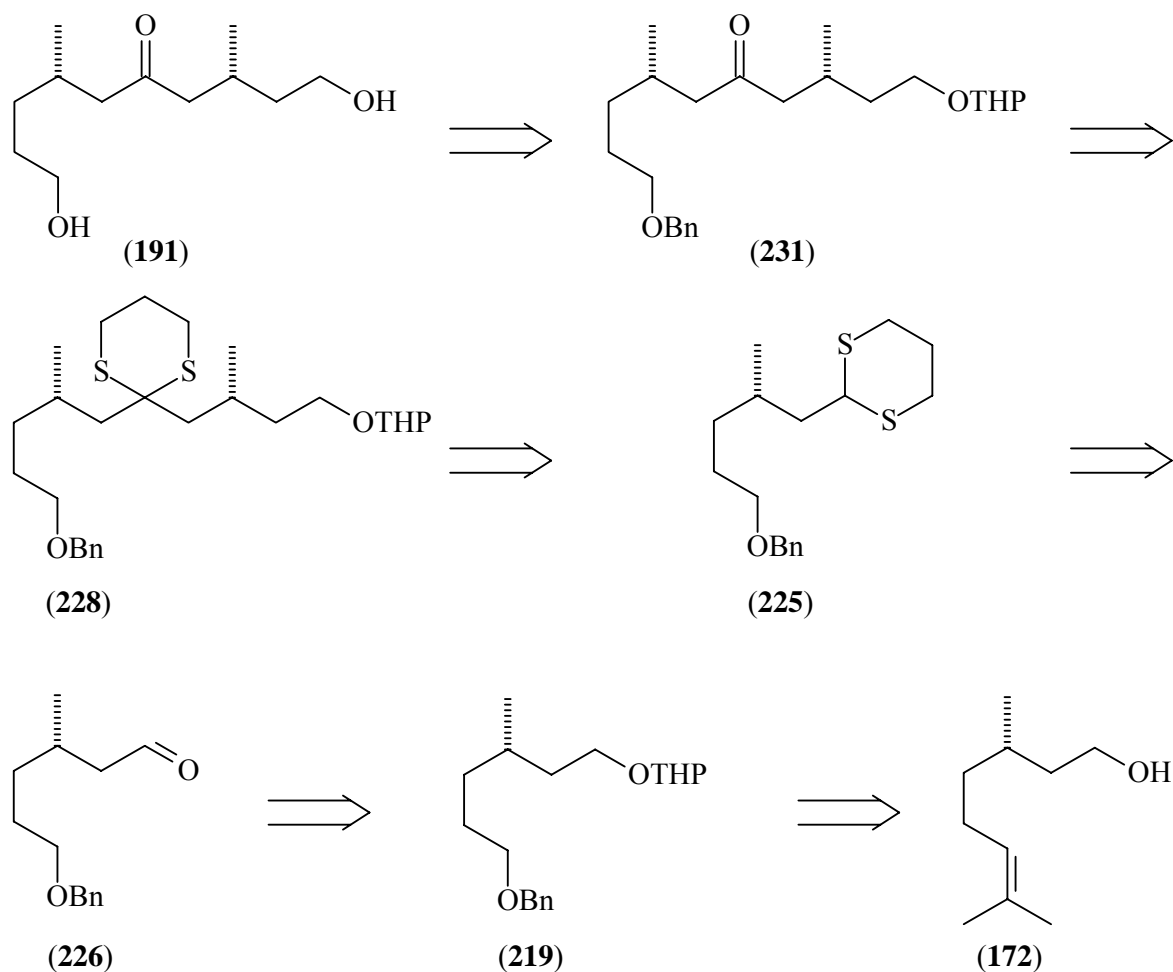


Abbildung 77: Neue Retrosynthese von 1,10-Dihydroxy-3,7-dimethyldecane-5-on (191)

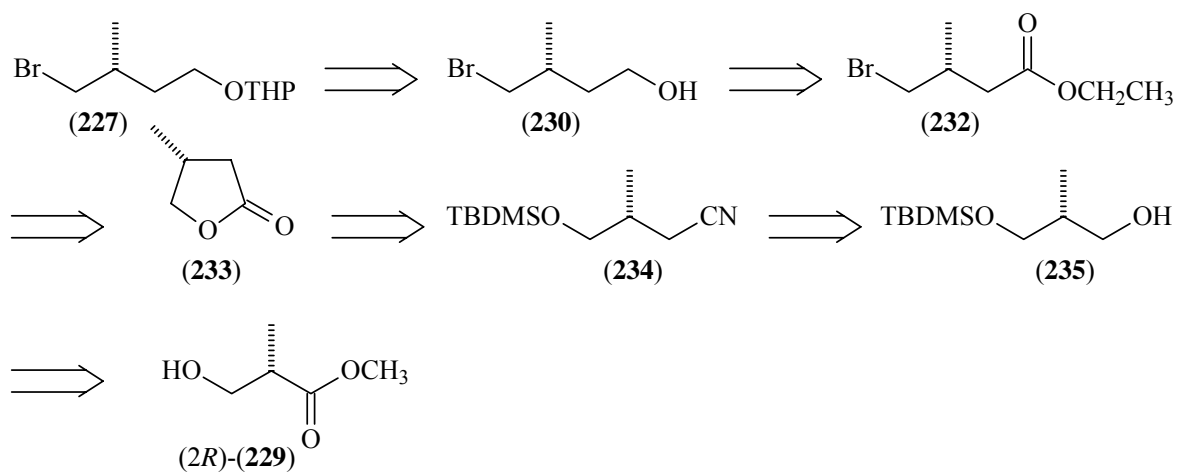


Abbildung 78: Retrosynthese von (4'R)-2-(4'-Brom-3'-methylbutoxy)-tetrahydropyran (227)

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der durch Semiochemikalien vermittelten inter- und intraspezifischen Kommunikation bei Insekten. Eine zum Teil erstmalige Analyse der flüchtigen Inhaltsstoffe von 12 zur Ordnung der Hymenopteren (Hautflügler) gehörenden Arten wurde durchgeführt. Gegenstand der Untersuchungen waren ferner 15 Blütenpflanzen verschiedener Gattungen und 2 Pilzarten, deren Bestäubung durch Insekten erfolgt. Die Strukturaufklärung der teilweise neuen Naturstoffe schloss auch deren Isolierung und Synthese von Vergleichssubstanzen zur Verifizierung von Strukturvorschlägen ein. Darüber hinaus wurden synthetisierte Reinsubstanzen für verhaltensbiologische Studien zur Verfügung gestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Bestäubungssysteme untersucht, bei denen zur Anlockung der Insekten chemische Duftstoffe, aber zum Teil unterschiedliche Strategien genutzt werden. Die Ermittlung von biologisch aktiven Verbindungen in den Extrakten erfolgte durch GC-EAD Messungen, die von biologischen Kooperationspartnern durchgeführt wurden.

Zu den sexualtäuschenden Orchideen gehörten die untersuchten Arten der Gattung *Ophrys* und *Chiloglottis*, die keinen Nektar als Belohnung anbieten, sondern die Sexualpheromone der Weibchen ihrer Bestäuber nachahmen und somit ausschließlich paarungsbereite Männchen anlocken. Die biologisch aktiven Duftbouquets der *Ophrys* Arten waren komplex zusammengesetzt und bestanden zum Großteil aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Hingegen zeigten die in Australien beheimateten *Chiloglottis* Arten nur eine bzw. zwei GC-EAD aktive Verbindungen, bei denen es sich ausschließlich um 2,5-Dialkylcyclohexan-1,3-dione handelte. In diesem Zusammenhang konnten weitere, bisher unbekannte Vertreter dieser neuen Naturstoffklasse identifiziert und synthetisiert werden.

Die untersuchten *Epipactis* Arten und *Scrophularia umbrosa* gehören zu den nektarbelohnenden Blüten, die teilweise von sozialen Wespen bestäubt werden. Neben erstmalig durchgeführten Analysen der flüchtigen Inhaltsstoffe stand besonders die Identifizierung der GC-EAD aktiven Verbindungen im Vordergrund. Hierbei traten neben aliphatischen oxygenierten Substanzen auch aromatische Verbindungen auf.

Die Pilzarten *E. typhina* und *E. sylvatica*, bei denen es sich um Symbionten von Gräsern handelt, sind bei der sexuellen Reproduktion auf die Bestäubung durch *Botanophila* Fliegen (Dipteren) angewiesen. Als Attraktant wirkte in beiden Arten die gleiche Verbindung, die aus *E. sylvatica* mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und deren Struktur NMR-spektroskopisch aufgeklärt werden konnte. Es handelte sich hierbei um 1,2-Dimethyl-3-(5'-

methyl-1'-methylenhex-4'-enyl)-cyclopentanol (**113**) (Chokol K), das bereits als Inhaltsstoff von *E. typhina* bekannt war. Hiermit wurde erstmalig ein Bestäubungssystem zwischen Pilzen und Dipteren untersucht, bei dem die Anlockung auf olfaktorischen Reizen basiert.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war auch das Phänomen der Dominanz bei eusozial strukturierten Bienen und Ameisen. Bei der Honigbiene *A. mellifera* zeigten Untersuchungen zur Eimarkierung, dass sich die von Königinnen gelegten Eier generell durch eine größere Diversität auszeichnen. Bei *B. terrestris* konnte im Biotest eine signifikante Inhibierung der Ovarienentwicklung der Arbeiterinnen durch eine Reihe von GC-EAD aktiven Verbindungen nachgewiesen werden, deren Strukturen identifiziert wurden. Es handelte sich dabei zum Großteil um Carbonsäure-ester mittlerer Kettenlängen. Auch bei *B. hypnorum* Königinnen und dessen obligaten Brutparasiten *P. norvegicus* gelang die Identifizierung von Duftstoffe, die eine elektro-antennographische Reaktion bei *B. hypnorum* Arbeiterinnen auslösten. In diesem Zusammenhang wurden einige Verbindungen für biologische Studien synthetisiert. 3,11-Dimethylheptacosan (**134**), das in *P. inversa* Königinnen und dominanten Arbeiterinnen stark präsent ist, wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen dargestellt und für biologische Tests bereitgestellt, um die Wirkung dieser Substanz als Primerpheromon zu untersuchen.

Darüber hinaus wurde der Mechanismus der Wegmarkierung durch Duftstoffe bei den stachellosen Bienen *M. seminigra* und *T. recursa* untersucht. Im Biotest konnte bei *T. recursa* nachgewiesen werden, dass hier das Labialdrüsensekret für das Anlegen eines Duftpfades verwendet wird. Auch dessen Hauptkomponente, Decansäurehexylester (**153**), zeigte eine Attraktivität. Drüsensekrete von zwei Ameisenarten der Gattung *Gnamptogenys* wurden erstmalig analysiert. Die Dufourdrüse von *G. moelleri* enthielt bisher nicht als Naturstoffe bekannte 4-Methyloctansäureester, deren Synthese für eine Strukturaufklärung durchgeführt wurde. Die Struktur eines bisher unbekanntes Spiroacetals, welches in den Mandibeldrüsen von *N. goodeniana* Weibchen enthalten ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit durch unabhängige Synthese aufgeklärt werden. Es handelte sich um 4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**), das bisher vierte natürlich vorkommende Spiroacetal mit einem verzweigten Kohlenstoffgerüst.

7 Summary

In the present thesis, volatile semiochemicals were investigated, which serve for inter- and intraspecific communication in insects. Altogether, volatile compounds of 12 species, belonging to the order of Hymenoptera, were analyzed. Besides, 15 plants of different genera and two fungi species that are pollinated by insects had been subject of investigation. Structure elucidation of new natural products included their isolation and synthesis of reference substances to verify structural propositions. In addition, pure synthetic compounds were provided for bioassays.

In the first part of this thesis, pollination systems were investigated, in which the attraction of insects is always mediated by chemical compounds, but partly by different strategies. The determination of biologically active compounds in the extracts was carried out by GC-EAD analyses which had been performed by biologist co-operation partners.

The examined species of the genera *Ophrys* and *Chiloglottis*, belonging to the sexually deceiving orchids, do not offer nectar as a reward, but imitate the sexual pheromones of their pollinator females and therefore attract exclusively males that are ready to mate. The biologically active volatiles of the *Ophrys* species formed complex blends, which were mainly composed of saturated and unsaturated hydrocarbons. In contrast, the Australian *Chiloglottis* species showed either one or two GC-EAD active compounds, all representing 2,5-dialkylcyclohexane-1,3-diones. In that context, additional, yet unknown representatives of this new class of natural compounds were identified and synthesized.

The investigated *Epipactis* species and *Scrophularia umbrosa* belong to the nectar rewarding flowers, partly pollinated by social wasps. Among first analyses of volatile components, particularly the identification of GC-EAD active compounds was of immediate importance. In this case they showed to be aromatic substances apart from oxygenated aliphatic compounds. The fungi *Epichloe typhina* and *Epichloe sylvatica* depend on pollination of *Botanophila* flies (Diptera) during sexual reproduction. In both species the same compound was found to act as an attractant. Isolated from *Epichloe sylvatica* by preparative gaschromatography, its structure was elucidated by NMR-spectroscopy to be 1,2-dimethyl-3-(5'-methyl-1'-methylenehex-4'-enyl)-cyclopentanol (**113**) (Chokol K), already known as constituent of *Epichloe typhina*. For the first time a pollination system was investigated between fungi and Diptera, in which attraction is based on olfactory cues.

A further topic of this thesis deals with the phenomenon of dominance in eusocially organised bees and ants. In the honey bee *Apis mellifera*, investigations about egg marking showed a generally wider diversity of queen laid eggs. Bioassays with *Bombus terrestris* were carried out with some identified GC-EAD active compounds, mainly esters of middle chain length. They proved a significant inhibition of ovary development in workers. Also, in *Bombus hypnorum* queens and their obligate breeding parasite *Psithyrus norvegicus*, the identification of GC-EAD active compounds, eliciting an electro-antennographic reaction in *Bombus hypnorum* workers, succeeded. In this context, several substances were synthesized to be tested in bioassays. 3,11-Dimethylheptacosan (**134**), highly abundant in *Pachycondyla inversa* queens and in dominant workers, was prepared using two different strategies and provided for biological studies examining a possible primer pheromone effect of this compound.

In addition, the mechanism of marking trails using chemical compounds in the stingless bees *Melipona seminigra* and *Trigona recursa* was studied. Bioassays with *Trigona recursa* showed the application of the labial glands secretion to set up a scent trail. Its major constituent, hexyl decanoate (**153**) was found to be highly attractive in the field. Gland secretions of two ant species (genus *Gnamptogenys*) were analyzed for the first time. The dufour gland of *Gnamptogenys moelleri* contained esters of 4-methyloctanoic acid not yet known as natural products. Their synthesis was carried out for structural proof.

The structure of a yet unknown Spiroacetal, present in the mandibular glands of *Nomada goodeniana* females, was identified to be 4,11-dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecane (**185**). So far, this is the fourth naturally occurring spiroacetal containing a branched carbon skeleton.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Gaschromatographie: Gaschromatographische Messungen wurden an Geräten der Firma Carlo Erba (FTV 4300), Sato (Satochrom), Fisons und Hewlett Packard (HP 5890) vorgenommen, als Trägergas diente Wasserstoff. Die Detektion erfolgte mittels Flammenionisationsdetektor. Die verwendeten fused-silica Kapillarsäulen (Länge 25 bis 60 m, Innendurchmesser 0.25 oder 0.32 mm, Filmdicken 0.22 und 0.32 μm) waren mit verschiedenen Trennphasen belegt: FFAP, DB-1, DB-5, Optima-5, BPX-5, CPSil-8, OV1701, FS-Lipodex G, Hydrodex- β -6-TBDM).

Präparative Gaschromatographie: Präparative gaschromatographische Trennungen wurden an einem Gerät HP5890 mit Autosampler HP7673 der Firma Hewlett Packard in Kombination mit einem PFC Fraktionssammler der Firma Gerstel vorgenommen. Als Trägergas diente Wasserstoff. Bei den verwendeten Trennsäulen handelte es sich um wide-bore Kapillarsäulen (Länge 30 oder 50 m, Innendurchmesser 0.53 mm, Filmdicke 1 oder 2 μm) mit Optima 5, Optima 1701 und FFAP Trennphasen.

Massenspektrometrie: Massenspektren wurden an den Gerätekombinationen GC8008/MD800 (Firma Fisons), HP5985A/ VG70250S und HP6890/ VG7070 (Firmen Hewlett Packard und VG-Analytical) mit Elektronenstoßionisation bei einer Beschleunigungsspannung von 70 eV aufgenommen. Als Trägergas diente Helium.

NMR-Spektroskopie: Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten AMX400 (400 MHz für ^1H ; 101 MHz für ^{13}C) und DRX500 (500 MHz für ^1H ; 126 MHz für ^{13}C) der Firma Bruker bei 300 K. Die chemischen Verschiebungen δ wurden relativ zum internen Standard TMS ($\delta = 0$ ppm) oder in Einzelfällen zum Lösungsmittel angegeben. Für die Zuordnung der ^{13}C -Signale wurden DEPT- und PENDANT-Experimente zu Hilfe genommen. Des Weiteren wurden in vielen Fällen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY, HMBC- und HMQC-Experimente durchgeführt, um eine Signalzuordnung zu ermöglichen. Als Abkürzungen für die Signalformen wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplet).

Optische Drehwerte: Die Drehwerte optisch aktiver Verbindungen wurden an einem Perkin-Elmer-Polarimeter 341 in 10 cm Küvetten bei 589 nm oder 546 nm gemessen.

Säulen- und Dünnschichtchromatographie: Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel 60, 230-400 mesh der Firma Merck oder MP Silica (32-63 μm , 60 \AA) bei einem Überdruck von 0.5 bar durchgeführt. Die Elutionsmittel sind den einzelnen

Versuchsvorschriften zu entnehmen. Silbernitrat imprägniertes Kieselgel wurde durch Aufschlännen von Kieselgel 60 mit einer Lösung von 10 % Silbernitrat (bezogen auf das Kieselgel) in entionisiertem Wasser und anschließendes Trocknen im Vakuum gewonnen. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfolien 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht, Jodkammer oder Anisaldehyd-Tauchreagenz (Ethanol, Anisaldehyd, Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure im Verhältnis 1:1:1:50).

Chemikalien: Die für die Synthesen verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Aldrich, Fluka und Lancaster bezogen. Wasserfreie Lösungsmittel wurden kommerziell erworben, bis auf Diethylether, Dichlormethan, Methanol, Ethanol und Triethylamin, die alle nach gängigen Methoden absolutiert wurden.

8.2 Derivatisierung von Naturextrakten

Methylierung

10 µl des Naturextraktes wurden mit 10 µl einer Diazomethanlösung in Pentan versetzt und aufkonzentriert.

Silylierung

10 µl des Naturextraktes wurden mit 1-2 µl Bis-(trimethylsilyl)-acetamid versetzt und nach 30 min Reaktionsdauer aufkonzentriert.

Derivatisierung mit Dimethyldisulfid (DMDS)

10-20 µl des Naturextraktes wurden mit 50 µl Dimethyldisulfid, 50 µl Schwefelkohlenstoff und 5 µl einer 5%igen Iodlösung in Diethylether versetzt und in einem gasdichten Schraubdeckelglas über Nacht bei 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 300 µl Pentan zugefügt und das überschüssige Iod mit 50-100 µl 10%iger Natriumthiosulfatlösung in Wasser zerstört. Anschließend wurde eine Spatelspitze Natriumchlorid zugegeben und die organische Phase abgetrennt und aufkonzentriert.

Katalytische Hydrierung

Zur Hydrierung wurde der Extrakt in 1-2 ml Pentan aufgenommen und mit wenigen Milligramm 10% Pd/C in ein mit Mikrorührstäbchen versehenes Gläschen mit Septumdeckel gegeben. Anschließend wurde das Gläschen bei nicht vollständig geschlossenem Deckel mit Hilfe einer durch das Septum gestochenen Nadel ca. 30 sec. mit Wasserstoff gespült. Dann wurde der Deckel geschlossen und der Extrakt mit leichtem Überdruck eine Stunde lang

hydriert. Nach Ende der Reaktion wurde der Extrakt über Natriumsulfat filtriert, nachgespült und aufkonzentriert.

Derivatisierung mit (2S)-Acetoxypropionsäurechlorid

Die zu derivatisierende Probe wurde in einem gasdichten Schraubdeckelglaschen mit 100 µl Schwefelkohlenstoff, 10 µl einer 1%igen Lösung von Pyridin in Diethylether und 1 µl (2S)-Acetoxypropionsäurechlorid versetzt und für 12 h auf 40°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 500 µl Pentan verdünnt und zweimal mit je 200 µl Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über 300 mg Kieselgel filtriert, mit 2 ml Diethylether nachgespült, und aufkonzentriert.

8.3 Synthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1): Alkoholyse der Säurechloride

Ein Äquivalent des Säurechlorides, in 1-2 ml abs. Dichlormethan gelöst, wurde zu einer Lösung von 1 eq. des Alkohols in 5 ml abs. Pyridin bei 0°C getropft. Nach 15 min wurde die Eiskühlung entfernt. Die Reaktionslösung rührte noch 2 h bei RT bevor mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert wurde. Nach Zugabe von Diethylether wurden die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 30:1).

AAV 2: Veresterung

Zu einer Lösung von 1 eq. Carbonsäure im etwa dreifachen Volumen abs. Dichlormethan wurden bei 0°C 1.5 eq. Oxalylchlorid getropft. Nach 30 min wurde die Eiskühlung entfernt, und die Reaktionslösung rührte bis zum Ende der Gasentwicklung bei RT. Zur Entfernung des überschüssigen Oxalylchlorides wurde der Ansatz im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in 1-2 ml abs. Dichlormethan aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von 1 eq. des Alkohols in Pyridin getropft. Nach 15 min wurde die Eiskühlung entfernt, und die Reaktionslösung rührte noch 2 h bei RT. Anschließend wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und Diethylether zugegeben. Danach wurden die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die

Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 30:1).

Hexadecansäuremethylester (26)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.61 ml (2.0 mmol) Hexadecansäurechlorid (**28**) und 0.08 ml (2.0 mmol) Methanol wurden 533 mg (1.96 mmol, 98 %) Hexadecansäuremethylester (**26**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.62 Hz, H-16), 1.24-1.32 (m, 24H, H-4 bis H-15), 1.61 (tt, 2H, J = 7.63 Hz, H-3), 2.30 (t, 2H, H-2), 3.67 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51 (q, C-16), 23.09/ 25.38/ 29.57/ 29.66/ 29.76/ 29.86/ 30.00/ 30.06/ 30.09/ 32.33 (t, C-3 bis C-15), 34.54 (t, C-2), 51.82 (q, OCH₃), 174.36 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 270 (1.95, M⁺), 227 (5), 143 (11), 129 (5), 101 (5), 97 (5), 88 (5), 87 (63), 83 (8), 75 (17), 74 (100), 71 (5), 69 (14), 59 (12), 57 (17), 56 (5), 55 (29), 43 (52), 42 (9), 41 (42).

Octadecansäuremethylester (27)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.56 ml (1.65 mmol) Octadecansäurechlorid (**29**) und 0.20 ml (4.95 mmol) Methanol wurden 456 mg (1.53 mmol, 93 %) Octadecansäuremethylester (**27**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-18), 1.24-1.31 (m, 28H, H-4 bis H-17), 1.62 (tt, 2H, J = 6.86 Hz, H-3), 2.30 (t, 2H, J = 7.63 Hz, H-2), 3.67 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.12 (q, C-18), 22.70/ 24.99/ 29.18/ 29.27/ 29.37/ 29.47/ 29.61/ 29.71/ 31.94 (t, C-3 bis C-17), 34.15 (t, C-2), 51.44 (q, OCH₃).

MS (70eV): m/z [%] = 298 (14, M⁺), 267 (7), 255 (19), 241 (5), 213 (7), 199 (18), 185 (9), 157 (7), 143 (44), 129 (16), 115 (6), 111 (7), 101 (19), 98 (8), 97 (25), 95 (7), 88 (16), 87 (89), 85 (10), 84 (10), 83 (35), 81 (10), 75 (61), 74 (100), 71 (22), 70 (9), 69 (55), 67 (12), 59 (35), 57 (63), 56 (18), 55 (79), 53 (5), 44 (5), 43 (76), 42 (19), 41 (71).

Pentacos-12-in (33)

Bei -78°C wurden 3.18 ml (5.1 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von 1.28 ml (5.6 mmol) Tridec-1-in (**31**) und 70 mg (0.5 mmol) wasserfreiem Natriumiodid in 30 ml abs. THF getropft. Unter Rühren erwärmte sich die Lösung innerhalb

von 3 h auf RT. Es wurden 1.12 ml (4.6 mmol) 1-Bromdodecan (**32**) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und anschließende Kugelrohrdestillation. Es wurden 617 mg (1.8 mmol, 38 %) Pentacos-12-in (**33**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.87 Hz, H-1/ H-25), 1.22-1.38 (m, 34H, H-2 bis H-9/ H-15 bis H-24), 1.43-1.50 (m, 4H, H-10/ H-14), 2.13 (t, 4H, J = 7.12 Hz, H-11/ H-13).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-1/ C-25), 19.56/ 23.07/ 23.12/ 29.33/ 29.36/ 29.78/ 29.98/ 30.05/ 30.09/ 32.23/ 32.35/ 33.02 (t, C-2 bis C-11/ C-14 bis C-24), 80.35/ 80.56 (d, C-12/ C-13).

MS (70eV): m/z [%] = 348 (0.3, M⁺), 138 (5), 137 (14), 125 (5), 124 (16), 123 (38), 111 (12), 110 (29), 109 (42), 97 (36), 96 (73), 95 (77), 94 (6), 93 (10), 85 (8), 84 (5), 83 (48), 82 (83), 81 (100), 80 (14), 79 (20), 71 (19), 70 (7), 69 (42), 68 (27), 67 (75), 66 (7), 57 (49), 56 (11), 55 (62), 54 (29), 53 (5), 43 (70), 42 (5), 41 (45).

(12Z)-Pentacosen (30)

Zu einer Lösung von 0.7 ml (5.8 mmol) frisch destilliertem Chinolin und 440 mg Lindlar-Katalysator in 10 ml Hexan wurden 617mg (1.8 mmol) Pentacos-12-in (**33**) gegeben und 4 h bei RT und Normaldruck hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und ergab 595 mg (1.7 mmol, 95 %) (12Z)-Pentacosen (**30**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 7.12 Hz, H-1/ H-25), 1.23-1.34 (m, 38H, H-2 bis H-10/ H-15 bis H-24), 1.98-2.03 (m, 4H, H-11/ H-14), 5.32-5.36 (m, 2H, H-12/ H-13).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51 (q, C-1/ C-25), 23.10/ 27.62/ 29.58/ 29.74/ 29.78/ 29.98/ 30.08/ 30.11/ 30.19/ 32.35/ 33.02 (t, C-2 bis C-11/ C-14 bis C-24), 130.31/ 130.78 (d, C-12/ C-13).

MS (70eV): m/z [%] = 350 (5.5, M⁺), 167 (5), 153 (7), 140 (5), 139 (12), 126 (8), 125 (29), 124 (7), 113 (6), 112 (13), 111 (54), 110 (9), 99 (10), 98 (20), 97 (100), 96 (22), 95 (10), 85

(36), 84 (32), 83 (97), 82 (30), 81 (17), 71 (53), 70 (44), 69 (74), 68 (15), 67 (24), 57 (89), 56 (39), 55 (78), 54 (19), 43 (81), 42 (9), 41 (48).

1-Iodeicosan (36)

2.9 g (11.0 mmol) Triphenylphosphin und 0.76 g (11.0 mmol) Imidazol wurden in einem Gemisch aus 45 ml abs. Diethylether und 15 ml abs. Acetonitril gelöst. Bei 0°C wurden 1.8 g (11.0 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte 15 min bei 0°C, dann 2 h bei RT. Anschließend wurde erneut auf 0°C gekühlt und 3.0 g (10.0 mmol) Eicosan-1-ol (**35**) zugegeben. Es wurde noch 2 h bei RT gerührt, bevor 100 ml Wasser zugefügt wurden. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70) wurden 3.9 g (9.5 mmol, 95 %) 1-Iodeicosan (**36**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.36 Hz, H-20), 1.20-1.43 (m, 34H, H-3 bis H-19), 1.82 (tt, 2H, J = 7.12 Hz, H-2), 3.19 (t, 2H, J = 6.86 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.71 (t, C-1), 14.51 (q, C-20), 23.09/ 28.95/ 29.77/ 29.83/ 29.95/ 30.02/ 30.06/ 30.1/ 30.92/ 32.34/ 33.99 (t, C-2 bis C-19).

MS (70eV): m/z [%] = 408 (0.02, M⁺), 155 (5), 141 (5), 127 (7), 113 (11), 99 (21), 97 (5), 85 (68), 83 (6), 83 (5), 71 (86), 69 (18), 57 (100), 55 (33), 43 (84), 41 (42).

Nonacos-8-in (38)

Bei -78°C wurden 2.75 ml (4.4 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von 0.6 ml (4.4 mmol) Non-1-in (**37**) in 30 ml abs. THF getropft. Unter Rühren erwärmte sich die Lösung innerhalb von 3 h auf RT. Es wurden 1.5 g (3.7 mmol) 1-Iodeicosan (**36**) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70). Es wurden 1.17 g (2.9 mmol, 78 %) Nonacos-8-in (**38**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.87 Hz, H-1/ H-29), 1.20-1.39 (m, 42H, H-2 bis H-5/ H-12 bis H-28), 1.42-1.49 (m, 4H, H-6/ H-11), 2.13 (t, 4H, J = 7.12 Hz, H-7/ H-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.48/ 14.51 (q, C-1/ C-29), 19.17/ 23.03/ 23.09/ 29.23/ 29.27/ 29.59/ 29.76/ 29.98/ 30.06/ 30.10/ 32.19/ 32.33 (t, C-2 bis C-7/ C-10 bis C-28), 80.67/ 80.78 (s, C-8/ C-9).

MS (70eV): m/z [%] = 404 (0.46, M⁺), 180 (6), 179 (6), 138 (8), 137 (12), 125 (6), 124 (18), 123 (34), 111 (15), 110 (32), 109 (46), 97 (39), 96 (70), 95 (77), 94 (7), 93 (9), 85 (9), 84 (5), 83 (50), 82 (84), 81 (100), 80 (13), 79 (19), 71 (18), 70 (7), 69 (43), 68 (29), 67 (77), 66 (6), 57 (51), 56 (13), 55 (65), 54 (32), 53 (6), 43 (71), 42 (7), 41 (40).

(8Z)-Nonacosen (34)

Zu einer Lösung von 0.7 ml (5.8 mmol) frisch destilliertem Chinolin und 440 mg Lindlar-Katalysator in 10 ml Hexan wurden 530mg (1.3 mmol) Nonacos-8-in (**38**) gegeben und 5 h bei RT und Normaldruck hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und ergab 480 mg (1.18 mmol, 91 %) (8Z)-Nonacosen (**34**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-29), 1.23-1.36 (m, 44H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-28), 1.98-2.04 (m, 4H, H-7/ H-10), 5.33-5.36 (m, 2H, H-8/ H-9).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.49 (q, C-1/ C-29), 23.07/ 27.60/ 29.62/ 29.68/ 29.71/ 29.76/ 29.96/ 30.05/ 30.09/ 30.18/ 32.28/ 32.33 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-28), 130.31 (d, C-8/ C-9).

MS (70eV): m/z [%] = 406 (1.02, M⁺), 153 (5), 139 (10), 126 (6), 125 (23), 124 (6), 113 (6), 112 (10), 111 (46), 110 (8), 99 (10), 98 (15), 97 (80), 96 (19), 95 (9), 85 (33), 84 (23), 83 (77), 82 (26), 81 (15), 71 (50), 70 (34), 69 (68), 68 (14), 67 (20), 57 (100), 56 (39), 55 (81), 54 (15), 43 (77), 42 (9), 41 (38).

(9Z)-Octadecenyljodid (41)

1.08 g (4.10 mmol) Triphenylphosphin und 0.28 g (4.10 mmol) Imidazol wurden in einem Gemisch aus 90 ml abs. Diethylether und 30 ml abs. Acetonitril gelöst. Bei 0°C wurden 1.04 g (4.10 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte 15 min bei 0°C, dann 2 h bei RT. Anschließend wurde erneut auf 0°C gekühlt und 1.18 ml (3.73 mmol) (9Z)-Octadecen-1-ol (**40**) zugegeben. Es wurde noch 2 h bei RT gerührt, bevor 100 ml Wasser zugefügt wurden. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Nach

säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 30:1) wurden 1.27 g (3.36 mmol, 90 %) (9Z)-Octadecenyljodid (**41**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-18), 1.22-1.40 (m, 22H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-17), 1.82 (tt, 2H, J = 7.38 Hz, H-3), 1.95-2.04 (m, 4H, H-8/ H-11), 3.18 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-1), 5.32-5.39 (m, 2H, H-9/ H-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.69 (t, C-1), 14.55 (q, C-18), 23.11/ 27.59/ 27.64/ 28.94/ 29.44/ 29.85/ 29.95/ 30.04/ 30.08/ 30.20/ 30.93/ 32.33/ 33.03/ 33.99 (t, C-2 bis C-8/ C-11 bis C-17), 130.18/ 130.43 (d, C-9/ C-10).

MS (70eV): m/z [%] = 378 (5.3, M⁺), 155 (7), 111 (12), 97 (34), 95 (8), 85 (7), 83 (47), 81 (11), 79 (8), 71 (13), 70 (8), 69 (63), 67 (26), 57 (39), 56 (15), 55 (87), 54 (19), 53 (14), 43 (70), 42 (10), 41 (100).

(18Z)-Heptacos-18-en-8-in (**42**)

Bei -78°C wurden 1.95 ml (3.12 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von 0.47 ml (2.86 mmol) Non-1-in (**37**) in 30 ml abs. THF getropft. Unter Rühren erwärmte sich die Lösung innerhalb von 3 h auf RT. Es wurden 1.0 g (2.6 mmol) (9Z)-Octadecenyljodid (**41**) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70). Es wurden 797 mg (2.13 mmol, 82 %) (18Z)-Heptacos-18-en-8-in (**42**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 7.12 Hz, H-1/ H-27), 1.22-1.50 (m, 34H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-16/ H-21 bis H-26), 1.98-2.04 (m, 4H, H-17/ H-20), 2.14 (t, 4H, J = 6.86 Hz, H-7/ H-10), 5.32-5.37 (m, 2H, H-18/ H-19).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 14.53 (q, C-1/ C-27), 19.18/ 23.05/ 23.07/ 23.10/ 27.63/ 29.25/ 29.28/ 29.57/ 29.60/ 29.69/ 29.74/ 29.87/ 29.89/ 29.95/ 30.03/ 30.08/ 30.19/ 32.20/ 32.33/ 33.03 (t, C-2 bis C-7/ C-10 bis C-17/ C-20 bis C-26), 80.64/ 80.67 (s, C-18/ C-19), 130.28/ 130.35 (d, C-8/ C-9).

MS (70eV): m/z [%] = 374 (1.22, M⁺), 275 (16), 261 (8), 247 (5), 191 (5), 177 (7), 165 (6), 163 (7), 149 (12), 137 (7), 136 (7), 135 (24), 124 (7), 123 (18), 122 (9), 121 (28), 111 (6), 110 (13), 109 (33), 108 (9), 107 (18), 97 (18), 96 (27), 95 (61), 94 (13), 93 (25), 91 (10), 83 (31),

82 (35), 81 (83), 80 (19), 79 (40), 77 (8), 71 (8), 70 (10), 69 (50), 68 (25), 67 (100), 65 (7), 57 (34), 56 (23), 55 (92), 54 (32), 53 (16), 43 (99), 41 (94).

(8Z,18Z)-Heptacosadien (39)

Zu einer Lösung von 0.8 ml (6.7 mmol) frisch destilliertem Chinolin und 430 mg Lindlar-Katalysator in 10 ml Hexan wurden 500 mg (1.3 mmol) (18Z)-Heptacos-18-en-8-in (**42**) gegeben und 5 h bei RT und Normaldruck hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und ergab 367 mg (1.0 mmol, 75 %) (8Z,18Z)-Heptacosadien (**39**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-27), 1.20-1.39 (m, 34H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-16/ H-21 bis H-26), 1.98-2.05 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-17/ H-20), 5.32-5.37 (m, 4H, H-8/ H-9/ H-18/ H-19).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.12 (q, C-1/ C-27), 22.70/ 27.24/ 27.98/ 29.19/ 29.25/ 29.31/ 29.34/ 29.56/ 29.69/ 29.73/ 29.81/ 31.91/ 31.94/ 32.63 (t, C-2 bis C-7/ C-10 bis C-17/ C-20 bis C-26), 129.91/ 130.40 (d, C-8/ C-9/ C-18/ C-19).

MS (70eV): m/z [%] = 376 (2.14, M⁺), 222 (5), 208 (7), 194 (6), 180 (5), 166 (7), 152 (12), 151 (5), 138 (13), 137 (11), 125 (6), 124 (21), 123 (20), 111 (17), 110 (32), 109 (39), 97 (41), 96 (99), 95 (69), 93 (5), 85 (6), 84 (6), 83 (53), 82 (89), 81 (77), 80 (12), 79 (16), 71 (14), 70 (13), 69 (66), 68 (38), 67 (76), 57 (40), 56 (21), 55 (100), 54 (34), 53 (8), 43 (80), 42 (11), 41 (73).

2-(8'-Bromooctyloxy)-tetrahydropyran (54)

Zu einer Lösung von 4.1 ml (23.9 mmol) 8-Bromooctan-1-ol (**52**) und 91 mg (0.48 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 100 ml abs. Dichlormethan wurden bei -15°C 2.6 ml (28.7 mmol) Dihydropyran getropft. Nach Reaktionsende wurden je 75 ml Petrolether 60/70 und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 15:1) gereinigt. Es wurden 5.57 g (19 mmol, 79 %) 2-(8'-Bromooctyloxy)-tetrahydropyran (**54**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.30-1.72 (m, 16H, H-3 bis H-5/ H-2' bis H-6'), 1.84 (tt, 2H, J = 7.62 Hz, H-7'), 3.41 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-8'), 3.50-3.55 (m, 1H, H-6a), 3.63 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1'), 3.82-3.89 (m, 1H, H-6b), 4.51 (dd, 1H, J = 2.8/ 4.07 Hz, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.75/ 25.82/ 26.04/ 28.48/ 29.11/ 29.61/ 30.92/ 33.05/ 33.18/ 34.36 (t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-8'), 62.34/ 63.24 (t, C-6/ C-1'), 100.20 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 294 (2.59, M⁺ (C₁₃H₂₅O₂⁸¹Br)), 292 (2.79, M⁺ (C₁₃H₂₅O₂⁷⁹Br)), 111 (10), 102 (5), 101 (8), 87 (9), 86 (64), 85 (100), 83 (5), 69 (48), 68 (10), 67 (17), 58 (8), 57 (36), 56 (32), 55 (54), 53 (6), 43 (19), 42 (17), 41 (67).

2-(8'-Iodoctyloxy)-tetrahydropyran (56)

Zu einer Lösung von 5.57 g (19 mmol) 2-(8'-Bromoctyloxy)-tetrahydropyran (**54**) in 40 ml Aceton wurden 4.38 g (30 mmol) Natriumiodid gegeben. Die Reaktionslösung rührte 12 h bei RT. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 100 ml eines 1:1 Gemisches aus Petrolether 60/70 und Ethylacetat versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit einem 1:1 Gemisch aus Petrolether 60/70 und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Ohne weitere Aufreinigung wurden 6.08 g (18 mmol, 94 %) 2-(8'-Iodoctyloxy)-tetrahydropyran (**56**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.30-1.72 (m, 16H, H-3 bis H-5/ H-2' bis H-6'), 1.82 (tt, 2H, J = 6.86 Hz, H-7'), 3.19 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-8'), 3.49-3.55 (m, 1H, H-6a), 3.63 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1'), 3.82-3.89 (m, 1H, H-6b), 4.52 (dd, 1H, J = 2.8/ 4.07 Hz, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.60 (t, C-8'), 19.77/ 25.84/ 25.91/ 28.89/ 29.60/ 29.64/ 30.10/ 30.94/ 33.09 (t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-7'), 62.78/ 63.30 (t, C-6/ C-1'), 100.29 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 340 (1.86, M⁺), 183 (8), 155 (5), 111 (6), 102 (5), 101 (13), 87 (6), 86 (41), 85 (100), 84 (9), 83 (5), 69 (47), 67 (10), 57 (23), 56 (25), 55 (43), 43 (19), 42 (10), 41 (44).

Heptadec-9-in-1-ol (48)

Zu einer Lösung von 2.5 ml (15.0 mmol) Non-1-in (**37**) in 100 ml abs. THF wurden 9.0 ml (14.40 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -78°C langsam getropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich innerhalb von 4 h auf RT. Dann wurden 5.19 g (15.3 mmol) 2-(8'-Iodoctyloxy)-tetrahydropyran (**56**) zugegeben und die Reaktionsmischung für 12

h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in 50 ml abs. Methanol gelöst, mit 0.45 g (2.42 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 1 h bei 50°C gerührt. Anschließend wurden 3 g (35.9 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugefügt und für weitere 20 min bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit je 100 ml Diethylether und Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. dann wurden die organischen Phasen vereint und mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) und ergab 3.42 g (13.6 mmol, 90 %) Heptadec-9-in-1-ol (**48**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-17), 1.28-68 (m, 22H, H-2 bis H-7/ H-12 bis H-16), 2.12-2.18 (m, 4H, H-8/ H-11), 3.64 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.56 (q, C-17), 21.41/ 23.01/ 26.10/ 26.49/ 28.88/ 29.17/ 29.51/ 29.53/ 29.72/ 32.17/ 33.12 (t, C-2 bis C-8/ C-11 bis C-16), 63.31 (t, C-1), 80.58/ 80.70 (s, C-9/ C-10).

MS (70eV): m/z [%] = 252 (0.03, M⁺), 138 (26), 135 (10), 124 (5), 123 (7), 122 (5), 121 (17), 111 (6), 110 (20), 109 (25), 108 (7), 107 (14), 98 (9), 97 (13), 96 (41), 95 (61), 94 (15), 93 (36), 91 (12), 84 (5), 83 (18), 82 (52), 81 (91), 80 (25), 79 (57), 77 (13), 71 (8), 70 (6), 69 (26), 68 (45), 67 (100), 65 (8), 57 (9), 56 (8), 55 (65), 54 (46), 53 (15), 52 (5), 43 (53), 41 (80).

Heptadec-9-inyliodid (50)

4.2 g (16.1 mmol) Triphenylphosphin und 1.1 g (16.1 mmol) Imidazol wurden in einem Gemisch aus 60 ml abs. Diethylether und 20 ml abs. Acetonitril gelöst. Bei 0°C wurden 4.1 g (16.1 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte 15 min bei 0°C, dann 2 h bei RT. Anschließend wurde erneut auf 0°C gekühlt und 3.42 g (13.6 mmol) Heptadec-9-in-1-ol (**48**) zugegeben. Es wurde noch 2 h bei RT gerührt. Nach Zufügen von 100 ml Wasser wurde die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Petrolether 60/70:Ethylacetat 15:1). Es wurden 3.75 g (10.34 mmol, 76 %) Heptadec-9-inyliodid (**50**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.87 Hz, H-17), 1.24-1.53 (m, 20H, H-3 bis H-7/ H-12 bis H-16), 1.82 (tt, 2H, J = 7.37 Hz, H-2), 2.14 (t, 4H, J = 6.87 Hz, H-8/ H-11), 3.19 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.60 (t, C-1), 14.49 (q, C-17), 19.17/ 23.04/ 28.85/ 29.12/ 29.24/ 29.34/ 29.49/ 29.59/ 30.87/ 32.19/ 33.96 (t, C-2 bis C-8/ C-11 bis C-16), 80.51/ 80.76 (s, C-9/ C-10).

MS (70eV): m/z [%] = 362 (0.5, M⁺), 155 (6), 137 (6), 123 (22), 110 (12), 109 (34), 97 (18), 96 (19), 95 (77), 93 (6), 91 (8), 83 (27), 82 (27), 81 (100), 79 (26), 77 (10), 69 (31), 68 (12), 67 (73), 65 (7), 57 (8), 56 (6), 55 (65), 54 (25), 53 (12), 52 (5), 43 (46), 41 (68).

Nonacosa-8,18-diin (63)

Bei -78°C wurden 3.8 ml (6.1 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von 1.30 ml (6.1 mmol) Dodec-1-in (**60**) in 30 ml abs. THF getropft. Unter Rühren erwärmte sich die Lösung innerhalb von 3 h auf RT. Es wurden 2.0 g (5.5 mmol) Heptadec-9-inyliodid (**50**) zugegeben und die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70). Es wurden 247 mg (0.62 mmol, 11 %) Nonacosa-8,18-diin (**63**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.86 Hz, H-1/ H-29), 1.22-1.40 (m, 30H, H-2 bis H-5/ H-12 bis H-15/ H-22 bis H-28), 1.45-1.52 (m, 8H, H-6/ H-11/ H-16/ H-21), 2.10-2.17 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-17/ H-20).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.35/ 14.51 (q, C-1/ C-29), 19.14/ 23.13/ 23.15/ 28.76/ 29.21/ 29.27/ 29.34/ 29.68/ 29.98/ 30.01/ 30.04/ 32.18/ 32.25 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-17/ C-20 bis C-28), 80.45/ 80.68 (s, C-8/ C-9/ C-18/ C-19).

MS (70eV): m/z [%] = 400 (0.11, M⁺), 301 (12), 273 (5), 259 (17), 245 (5), 189 (8), 177 (5), 175 (16), 163 (5), 162 (6), 161 (24), 149 (8), 148 (6), 147 (19), 136 (6), 135 (21), 134 (9), 133 (27), 123 (10), 122 (7), 121 (33), 120 (6), 119 (21), 110 (6), 109 (24), 108 (11), 107 (28), 106 (6), 105 (24), 97 (12), 96 (15), 95 (64), 94 (21), 93 (48), 91 (30), 85 (7), 83 (24), 82 (22), 81 (96), 80 (21), 79 (68), 77 (13), 71 (11), 69 (39), 68 (17), 67 (100), 65 (7), 57 (28), 56 (9), 55 (66), 54 (18), 53 (13), 43 (78), 41 (72).

(8Z,18Z)-Nonacosadien (47)

In eine Lösung von 0.18 ml (1.5 mmol) frisch destilliertem Chinolin und 120 mg Lindlar-Katalysator in 5 ml Hexan wurden 247 mg (0.62 mmol) Nonacosa-8,18-diin (**63**) gegeben und 5 h bei RT und Normaldruck hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und ergab 180 mg (0.45 mmol, 73 %) (8Z,18Z)-Nonacosadien (**47**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-29), 1.20-1.39 (m, 38H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-16/ H-21 bis H-28), 1.98-2.05 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-17/ H-20), 5.32-5.37 (m, 4H, H-8/ H-9/ H-18/ H-19).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-1/ C-29), 23.09/ 27.61/ 27.62/ 29.60/ 29.71/ 29.76/ 29.82/ 29.85/ 29.93/ 30.07/ 30.10/ 30.18/ 32.29/ 32.35 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-17/ C-20 bis C-28), 130.25/ 130.36 (d, C-8/ C-9/ C-18/ C-19).

MS (70eV): m/z [%] = 404 (2.53, M⁺), 166 (5), 152 (8), 138 (12), 137 (9), 125 (5), 124 (17), 123 (16), 111 (14), 110 (26), 109 (28), 98 (5), 97 (40), 96 (75), 95 (48), 85 (7), 84 (7), 83 (52), 82 (71), 81 (56), 80 (9), 79 (10), 71 (15), 70 (16), 69 (65), 68 (30), 67 (53), 66 (5), 57 (41), 56 (28), 55 (100), 54 (31), 53 (7), 43 (84), 42 (13), 41 (72).

2-(10'-Bromdecyloxy)-tetrahydropyran (55)

Wie (**54**) unter Verwendung von 10-Bromdecan-1-ol (**53**). Ausgehend von 2.5 ml (13.6 mmol) 10-Bromdecan-1-ol (**53**), 51 mg (0.27 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1.47 ml (16.3 mmol) Dihydropyran wurden 3.25 g (10 mmol, 74 %) 2-(10'-Bromdecyloxy)-tetrahydropyran (**55**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.27-1.72 (m, 20H, H-3 bis H-5/ H-2' bis H-8'), 1.84 (tt, 2H, J = 7.12 Hz, H-9'), 3.40 (t, 2H, J = 6.86 Hz, H-10'), 3.48-3.55 (m, 1H, H-6a), 3.63 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1'), 3.82-3.89 (m, 1H, H-6b), 4.49-4.53 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.80/ 25.84/ 26.13/ 28.56/ 29.14/ 29.77/ 29.87/ 30.94/ 33.16/ 33.23/ 34.41 (t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-10'), 62.36/ 63.38 (t, C-6/ C-1'), 100.12 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 322 (0.74, M⁺ (C₁₅H₂₉O₂⁸¹Br)), 320 (0.72, M⁺(C₁₅H₂₉O₂⁷⁹Br)), 102 (8), 101 (8), 97 (10), 87 (25), 86 (96), 85 (100), 84 (11), 83 (18), 71 (9), 69 (21), 68 (8), 67 (10), 58 (11), 57 (42), 56 (30), 55 (46), 43 (32), 42 (17), 41 (52).

2-(10'-Iododecyloxy)-tetrahydropyran (57)

Wie (56) unter Verwendung von 2-(10'-Bromdecyloxy)-tetrahydropyran (55). Ausgehend von 3.25 g (10 mmol) 2-(10'-Bromdecyloxy)-tetrahydropyran (55) und 2.23 g (15 mmol) Natriumiodid wurden 3.59 g (9.74 mmol, 97 %) 2-(10'-Iododecyloxy)-tetrahydropyran (57) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.26-1.72 (m, 20H, H-3 bis H-5/ H-2' bis H-8'), 1.82 (tt, 2H, J = 7.63 Hz, H-9'), 3.19 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-10'), 3.48-3.55 (m, 1H, H-6a), 3.63 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1'), 3.82-3.89 (m, 1H, H-6b), 4.49-4.53 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR(101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.63 (t, C-10'), 19.77/ 25.85/ 26.13/ 26.62/ 28.91/ 29.74/ 29.77/ 30.17/ 30.89/ 30.94/ 33.17 (t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-9'), 62.36/ 63.40 (t, C-6/ C-1'), 100.20 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 368 (1.69, M⁺), 183 (6), 102 (10), 101 (17), 97 (11), 87 (14), 86 (69), 85 (100), 84 (12), 83 (26), 71 (6), 69 (24), 68 (5), 67 (10), 58 (7), 57 (33), 56 (26), 55 (48), 43 (23), 42 (11), 41 (40).

Nonadec-11-in-1-ol (49)

Wie (48) unter Verwendung von 2-(10'-Iododecyloxy)-tetrahydropyran (57). Ausgehend von 1.94 ml (11.7 mmol) Non-1-in (37), 6.7 ml (10.7 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium und 3.59 g (9.74 mmol) 2-(10'-Iododecyloxy)-tetrahydropyran (57) wurden 2.06 g (7.35 mmol, 75 %) Nonadec-11-in-1-ol (49) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-19), 1.28-59 (m, 26H, H-2 bis H-9/ H-14 bis H-18), 2.13 (t, 4H, J = 6.86 Hz, H-10/ H-13), 3.63 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.48 (q, C-19), 19.17/ 23.03/ 26.15/ 29.24/ 29.57/ 29.82/ 29.88/ 29.97/ 32.19/ 33.20 (t, C-2 bis C-10/ C-13 bis C-18), 63.45 (t, C-1), 80.55/ 80.68 (s, C-11/ C-12).

MS (70eV): m/z [%] = 280 (0.07, M⁺), 138 (23), 135 (7), 124 (6), 123 (9), 121 (13), 111 (7), 110 (28), 109 (28), 108 (6), 107 (12), 98 (7), 97 (14), 96 (50), 95 (61), 94 (11), 93 (23), 91 (10), 85 (5), 83 (21), 82 (56), 81 (95), 80 (19), 79 (41), 77 (11), 70 (6), 69 (37), 68 (49), 67 (100), 66 (9), 65 (8), 57 (13), 56 (11), 55 (82), 54 (46), 53 (14), 43 (44), 42 (10), 41 (70).

Nonadec-11-inyliodid (51)

Wie (50) unter Verwendung von Nonadec-11-in-1-ol (49). Ausgehend von 2.12 g (8.09 mmol) Triphenylphosphin, 0.55 g (8.09 mmol) Imidazol, 2.05 g (8.09 mmol) Iod und 2.06 g

(7.35 mmol) Nonadec-11-in-1-ol (**49**) wurden 2.15 g (5.5 mmol, 75 %) Nonadec-11-inyliodid (**51**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, H-19), 1.20-1.51 (m, 24H, H-3 bis H-9/ H-14 bis H-18), 1.82 (tt, 2H, J = 7.12 Hz, H-2), 2.14 (t, 4H, J = 6.87 Hz, H-10/ H-13), 3.19 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.67 (t, C-1), 14.49 (q, C-19), 19.17/ 23.04/ 28.94/ 29.23/ 29.52/ 29.56/ 29.59/ 29.78/ 29.84/ 30.91/ 32.19/ 33.98 (t, C-2 bis C-10/ C-13 bis C-18), 80.61/ 80.70 (s, C-11/ C-12).

MS (70eV): m/z [%] = 390 (1.28, M⁺), 196 (6), 155 (9), 137 (6), 124 (5), 123 (19), 111 (5), 110 (11), 109 (29), 97 (12), 96 (16), 95 (54), 93 (12), 91 (11), 83 (21), 82 (23), 81 (83), 79 (37), 77 (15), 69 (42), 68 (20), 67 (100), 65 (12), 57 (13), 56 (11), 55 (66), 54 (23), 53 (16), 52 (7), 43 (65), 42 (14), 41 (96).

Heptacos-7,19-diin (61)

Wie (**63**) unter Verwendung von Oct-1-in (**58**) und Nonadec-11-inyliodid (**51**). Ausgehend von 0.63 ml (1.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan, 0.15 ml (1.0 mmol) Oct-1-in (**58**) und 0.39 g (1.0 mmol) Nonadec-11-inyliodid (**51**) wurden 301 mg (0.81 mmol, 81 %) Heptacos-7,19-diin (**61**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-27), 1.22-1.40 (m, 26H, H-2 bis H-4/ H-11 bis H-16/ H-23 bis H-26), 1.45-1.52 (m, 8H, H-5/ H-10/ H-17/ H-22), 2.10-2.17 (m, 8H, H-6/ H-9/ H-18/ H-21).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.43/ 14.52 (q, C-1/ C-27), 19.10/ 23.02/ 23.09/ 29.00/ 29.20/ 29.23/ 29.82/ 29.95/ 30.03/ 30.08/ 32.15/ 32.30 (t, C-2 bis C-6, C-9 bis C-18/ C-21 bis C-26), 80.35/ 80.84 (s, C-7/ C-8/ C-19/ C-20).

(7Z,19Z)-Heptacosadien (45)

Wie (**47**) unter Verwendung von Heptacos-7,19-diin (**61**). Ausgehend von 0.58 ml (4.0 mmol) frisch destilliertem Chinolin, 260 mg Lindlar-Katalysator und 301 mg (0.81 mmol) Heptacos-7,19-diin (**61**) wurden 297 mg (0.79 mmol, 97 %) (7Z,19Z)-Heptacosadien (**45**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-27), 1.20-1.39 (m, 34H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-17/ H-22 bis H-26), 1.98-2.05 (m, 8H, H-6/ H-9/ H-18/ H-21), 5.32-5.38 (m, 4H, H-7/ H-8/ H-19/ H-20).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-1/ C-27), 23.06/ 27.62/ 29.34/ 29.63/ 29.69/ 29.72/ 29.97/ 30.05/ 30.16/ 30.19/ 32.20/ 32.29 (t, C-2 bis C-6, C-9 bis C-18/ C-21 bis C-26), 130.31/ 130.32 (d, C-7/ C-8/ C-19/ C-20).

MS (70eV): m/z [%] = 376 (1.95, M⁺), 138 (9), 137 (7), 125 (5), 124 (15), 123 (13), 111 (12), 110 (26), 109 (23), 97 (34), 96 (66), 95 (39), 85 (5), 84 (5), 83 (48), 82 (62), 81 (47), 80 (6), 79 (7), 71 (9), 70 (15), 69 (66), 68 (28), 67 (48), 57 (26), 56 (26), 55 (100), 54 (29), 53 (6), 43 (64), 42 (15), 41 (66).

Nonacosa-8,20-diin (62)

Wie (63) unter Verwendung von Dec-1-in (59) und Nonadec-11-inyliodid (51). Ausgehend von 0.88 ml (1.41 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan, 0.28 ml (1.54 mmol) Dec-1-in (59) und 0.5 g (1.28 mmol) Nonadec-11-inyliodid (51) wurden 312 mg (0.78 mmol, 61 %) Nonacosa-8,20-diin (62) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.86 Hz, H-1/ H-29), 1.21-1.40 (m, 30H, H-2 bis H-5/ H-12 bis H-16/ H-24 bis H-28), 1.45-1.52 (m, 8H, H-6/ H-11/ H-18/ H-23), 2.10-2.17 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-19/ H-22).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.32/ 14.48 (q, C-1/ C-29), 19.24/ 23.10/ 23.18/ 29.01/ 29.21/ 29.26/ 29.32/ 29.71/ 29.98/ 30.02/ 30.05/ 32.18/ 32.25 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-19/ C-22 bis C-28), 80.42/ 80.72 (s, C-8/ C-9/ C-20/ C-21).

MS (70eV): m/z [%] = 400 (0.10, M⁺), 301 (6), 287 (6), 203 (5), 189 (7), 175 (7), 161 (6), 149 (6), 147 (8), 135 (13), 133 (9), 123 (8), 122 (5), 121 (21), 119 (12), 110 (6), 109 (21), 108 (8), 107 (21), 106 (5), 105 (17), 97 (9), 96 (12), 95 (52), 94 (15), 93 (32), 92 (5), 91 (19), 83 (17), 82 (18), 81 (78), 80 (18), 79 (48), 77 (12), 71 (8), 70 (6), 69 (34), 68 (18), 67 (100), 66 (6), 65 (9), 57 (33), 56 (14), 55 (91), 54 (35), 53 (18), 52 (5), 43 (68), 42 (11), 41 (82).

(8Z,20Z)-Nonacosadien (46)

Wie (47) unter Verwendung von Nonacosa-8,20-diin (62). Ausgehend von 0.09 ml (0.75 mmol) frisch destilliertem Chinolin, 60 mg Lindlar-Katalysator und 125 mg (0.31 mmol) Nonacosa-8,20-diin (62) wurden 117 mg (0.29 mmol, 94 %) (8Z,20Z)-Nonacosadien (46) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 7.12 Hz, H-1/ H-29), 1.20-1.45 (m, 38H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-18/ H-23 bis H-28), 1.98-2.05 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-19/ H-22), 5.32-5.37 (m, 4H, H-8/ H-9/ H-20/ H-21).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-1/ C-29), 23.08/ 25.74/ 27.62/ 29.63/ 29.68/ 29.73/ 29.97/ 30.19/ 32.29/ 32.32/ 32.88 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-19/ C-22 bis C-28), 130.25/ 130.32 (d, C-8/ C-9/ C-20/ C-21).

MS (70eV): m/z [%] = 404 (0.87, M⁺), 152 (5), 138 (10), 137 (7), 125 (5), 124 (16), 123 (12), 111 (12), 110 (23), 109 (20), 97 (35), 96 (63), 95 (35), 84 (5), 83 (48), 82 (62), 81 (43), 80 (6), 79 (6), 71 (7), 70 (13), 69 (55), 68 (26), 67 (43), 57 (31), 56 (23), 55 (100), 54 (28), 53 (5), 43 (56), 42 (9), 41 (53).

6-(Tetrahydropyran-2'-yloxy)-hexan-1-ol (69)

3 g (25.4 mmol) 1,6-Hexandiol (**65**) und 0.096 g (0.51 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurden in 100 ml abs. Dichlormethan gelöst und auf –15°C gekühlt. Es wurden 2.32 ml (25.4 mmol) Dihydropyran so zugetropft, dass die Innentemperatur 0°C nicht überstieg. Nach Reaktionsende wurden je 100 ml Diethylether und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1). Es wurden 2.05 g (10.16 mmol, 40 %) 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexan-1-ol (**69**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.34-1.87 (m, 14H, H-2 bis H-5/ H-3' bis H-5'), 3.40 (dt, 1H, J = 6.62 Hz/ 9.4 Hz, H-6a), 3.47-3.55 (m, 1H, H-6'a), 3.64 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1), 3.74 (dt, 1H, J = 6.87 Hz/ 9.66 Hz, H-6b), 3.82-3.92 (m, 1H, H-6'b), 4.55-4.59 (m, 1H, H-2').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.11/ 25.88/ 25.94/ 26.41/ 30.06/ 31.17/ 33.00 (t, C-2 bis C-5/ C-3' bis C-5'), 62.37 (t, C-6'), 63.11 (t, C-1), 67.95 (t, C-6), 99.34 (d, C-2').

MS (70eV): m/z [%] = 202 (0.12, M⁺), 102 (6), 101 (29), 86 (26), 85 (100), 84 (12), 83 (47), 82 (5), 67 (17), 57 (25), 56 (30), 55 (85), 54 (5), 44 (6), 43 (25), 42 (20), 41 (58).

2-(6'-Iodhexyloxy)-tetrahydropyran (67)

3.58 g (13.65 mmol) Triphenylphosphin und 0.93 g (13.65 mmol) Imidazol wurden in einem Gemisch aus 90 ml abs. Diethylether und 30 ml abs. Acetonitril gelöst. Bei 0°C wurden 3.46 g (13.65 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte 15 min bei 0°C, dann 2 h bei RT. Anschließend wurde erneut auf 0°C gekühlt und 2.51 g (12.41 mmol) 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexan-1-ol (**69**) zugegeben. Es wurde noch 2 h bei RT gerührt,

bevor 100 ml Wasser zugefügt wurden. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 6:1) wurden 3.26 g (10.43 mmol, 84 %) 2-(6'-Iodhexyloxy)-tetrahydropyran (**67**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.37-1.75 (m, 12H, H-3 bis H-5/ H-2' bis H-4'), 1.84 (tt, 2H, J = 6.87 Hz/ 7.12 Hz, H-5'), 3.19 (t, 2H, H-6'), 3.39 (dt, 1H, J = 6.61 Hz/ 9.67 Hz, H-1'a), 3.47-3.55 (m, 1H, H-6a), 3.74 (dt, 1H, J = 6.86 Hz/ 9.68 Hz, H-1'b), 3.82-3.90 (m, 1H, H-6b), 4.52 (dd, 1H, J = 2.8 Hz/ 4.07 Hz, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.46 (t, C-6'), 20.11/ 25.66/ 25.90/ 29.94/ 30.74/ 31.19 (t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-4'), 33.89 (t, C-5'), 62.81 (t, C-6), 67.83 (t, C-1'), 99.33 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 312 (4.1, M⁺), 183 (5), 155 (6), 101 (7), 86 (6), 85 (100), 84 (6), 83 (27), 67 (8), 57 (10), 56 (18), 55 (47), 43 (11), 41 (30).

Pentadec-7-in-1-ol (72)

Wie (**48**) unter Verwendung von 2-(6'-Iodhexyloxy)-tetrahydropyran (**67**). Ausgehend von 2.08 ml (12.52 mmol) Non-1-in (**X**), 7.83 ml (12.52 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan und 3.26 g (10.43 mmol) 2-(6'-Iodhexyloxy)-tetrahydropyran (**67**) wurden 1.73 g (7.72 mmol, 75 %) Pentadec-7-in-1-ol (**72**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-15), 1.28-1.63 (m, 18H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-14), 2.11-2.19 (m, 4H, H-6/ H-9), 3.64 (t, 2H, J = 6.62 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.58 (q, C-15), 19.08/ 23.02/ 25.11/ 25.68/ 28.99/ 29.47/ 29.57/ 30.66/ 32.17/ 32.85/ 33.82 (t, C-2 bis C-6/ C-9 bis C-14), 63.26 (t, C-1), 80.43/ 80.81 (s, C-7/ C-8).

MS (70eV): m/z [%] = 224 (0.02, M⁺), 152 (6), 138 (6), 124 (5), 123 (5), 122 (9), 121 (9), 111 (8), 110 (13), 109 (13), 107 (23), 98 (15), 97 (13), 96 (27), 95 (37), 94 (17), 93 (53), 91 (20), 85 (5), 84 (7), 83 (15), 82 (30), 81 (69), 80 (32), 79 (75), 77 (21), 71 (8), 70 (8), 69 (24), 68 (33), 67 (98), 65 (13), 58 (5), 57 (13), 56 (9), 55 (59), 54 (43), 53 (22), 52 (10), 51 (7), 43 (59), 41 (100).

Pentadec-7-inyliodid (74)

Wie (**50**) unter Verwendung von Pentadec-7-in-1-ol (**72**). Ausgehend von 1.13 g (4.30 mmol) Triphenylphosphin, 0.29 g (4.30 mmol) Imidazol, 1.09 g (4.30 mmol) Iod und 0.88 g (3.91

mmol) Pentadec-7-in-1-ol (**72**) wurden 1.14 g (3.40 mmol, 87 %) Pentadec-7-inyliodid (**74**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-15), 1.28-1.63 (m, 18H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-14), 2.11-2.19 (m, 4H, H-6/ H-9), 3.19 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.93 (t, C-1), 14.11 (q, C-15), 18.68/ 20.57/ 22.65/ 25.09/ 25.68/ 28.43/ 29.19/ 30.06/ 31.80/ 32.85 (t, C-2 bis C-6/ C-9 bis C-14), 79.88/ 80.57 (s, C-7/ C-8).

MS (70eV): m/z [%] = 334 (0.77, M⁺), 196 (13), 155 (11), 137 (6), 123 (27), 111 (7), 110 (6), 109 (50), 107 (5), 97 (11), 96 (12), 95 (78), 93 (5), 93 (9), 91 (13), 83 (26), 82 (14), 81 (100), 79 (35), 77 (17), 69 (42), 68 (9), 67 (73), 65 (11), 57 (8), 56 (5), 55 (55), 54 (17), 53 (20), 52 (10), 51 (5), 43 (47), 42 (10), 41 (98).

Heptacosa-8,16-diin (77)

Wie (**63**) unter Verwendung von Dodec-1-in (**60**) und Pentadec-7-inyliodid (**74**). Ausgehend von 1.13 ml (1.8 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan, 0.39 ml (1.8 mmol) Dodec-1-in (**60**) und 0.5 g (1.5 mmol) Pentadec-7-inyliodid (**74**) wurden 150 mg (0.40 mmol, 27 %) Heptacosa-8,16-diin (**77**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-27), 1.22-1.40 (m, 26H, H-2 bis H-5/ H-12/ H-13/ H-20 bis H-26), 1.45-1.52 (m, 8H, H-6/ H-11/ H-14/ H-19), 2.10-2.17 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-15/ H-18).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.46/ 14.50 (q, C-1/ C-27), 19.12/ 23.02/ 23.10/ 28.99/ 29.20/ 29.25/ 29.60/ 29.95/ 30.00/ 30.08/ 32.15/ 32.30 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-15/ C-18 bis C-26), 80.49/ 80.72 (s, C-8/ C-9/ C-16/ C-17).

MS (70eV): m/z [%] = 372 (0.10, M⁺), 273 (5), 245 (6), 231 (8), 189 (6), 175 (11), 162 (8), 161 (20), 149 (11), 148 (10), 147 (25), 135 (17), 134 (8), 133 (26), 131 (5), 123 (6), 121 (23), 120 (6), 119 (25), 117 (7), 109 (19), 108 (8), 107 (25), 106 (8), 105 (38), 97 (10), 96 (11), 95 (49), 94 (15), 93 (48), 92 (9), 91 (48), 85 (6), 83 (20), 82 (15), 81 (69), 80 (18), 79 (70), 77 (18), 73 (6), 71 (11), 70 (5), 69 (37), 68 (14), 67 (100), 65 (11), 57 (42), 56 (13), 55 (85), 54 (20), 53 (19), 52 (5), 43 (98), 42 (11), 41 (98).

(8Z,16Z)-Heptacosadien (43)

Wie (**47**) unter Verwendung von Heptacosa-8,16-diin (**77**). Ausgehend von 0.24 ml (2.0 mmol) frisch destilliertem Chinolin, 130 mg Lindlar-Katalysator und 150 mg (0.40 mmol)

Heptacos-8,16-diin (**77**) wurden 110 mg (0.3 mmol, 75 %) (8Z,16Z)-Heptacosadien (**43**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-27), 1.20-1.39 (m, 34H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-14/ H-19 bis H-26), 1.98-2.05 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-15/ H-18), 5.32-5.37 (m, 4H, H-8/ H-9/ H-16/ H-17).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.46 (q, C-1/ C-27), 23.07/ 27.59/ 27.98/ 29.32/ 29.59/ 29.65/ 29.72/ 30.05/ 30.25/ 32.15/ 32.30 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-15/ C-18 bis C-26), 130.21/ 130.32 (d, C-8/ C-9/ C-16/ C-17).

MS (70eV): m/z [%] = 376 (3.17, M⁺), 222 (5), 208 (7), 194 (6), 180 (5), 166 (7), 152 (12), 151 (5), 138 (13), 137 (11), 125 (6), 124 (21), 123 (20), 111 (17), 110 (32), 109 (39), 97 (41), 96 (99), 95 (69), 93 (5), 85 (6), 84 (6), 83 (53), 82 (89), 81 (77), 80 (12), 79 (16), 71 (14), 70 (13), 69 (66), 68 (38), 67 (76), 57 (40), 56 (21), 55 (100), 54 (34), 53 (8), 43 (80), 42 (11), 41 (73).

Nonacos-8,16-diin (78)

Wie (**63**) unter Verwendung von Tetrade-1-in (**75**) und Pentadec-7-inyliodid (**74**). Ausgehend von 1.13 ml (1.8 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan, 0.44 ml (1.8 mmol) Tetrade-1-in (**75**) und 0.5 g (1.5 mmol) Pentadec-7-inyliodid (**74**) wurden 516 mg (1.29 mmol, 86 %) Nonacos-8,16-diin (**78**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-29), 1.22-1.40 (m, 30H, H-2 bis H-5/ H-12/ H-13/ H-20 bis H-28), 1.45-1.52 (m, 8H, H-6/ H-11/ H-14/ H-19), 2.10-2.17 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-15/ H-18).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.47/ 14.50 (q, C-1/ C-29), 19.13/ 23.03/ 23.08/ 28.78/ 29.24/ 29.28/ 29.47/ 29.76/ 29.97/ 30.05/ 30.08/ 32.18/ 32.33 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-15/ C-18 bis C-28), 80.50/ 80.74 (s, C-8/ C-9/ C-16/ C-17).

MS (70eV): m/z [%] = 400 (0.09, M⁺), 301 (5), 245 (6), 231 (10), 189 (6), 175 (11), 162 (10), 161 (22), 149 (13), 148 (10), 147 (27), 135 (20), 134 (10), 133 (27), 131 (6), 123 (8), 122 (6), 121 (28), 120 (7), 119 (25), 117 (6), 110 (5), 109 (21), 108 (9), 107 (27), 106 (9), 105 (37), 97 (13), 96 (12), 95 (50), 94 (16), 93 (44), 92 (10), 91 (43), 85 (6), 83 (23), 82 (17), 81 (67), 80 (19), 79 (57), 78 (5), 77 (14), 71 (14), 70 (5), 69 (38), 68 (14), 67 (100), 65 (9), 57 (51), 56 (11), 55 (76), 54 (17), 53 (14), 43 (90), 42 (9), 41 (79).

(8Z,16Z)-Nonacosadien (44)

Wie (47) unter Verwendung von Nonacosa-8,16-diin (78). Ausgehend von 0.72 ml (6.0 mmol) frisch destilliertem Chinolin, 440 mg Lindlar-Katalysator und 516 mg (1.29 mmol) Nonacosa-8,16-diin (78) wurden 417 mg (1.03 mmol, 80 %) (8Z,16Z)-Nonacosadien (44) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-29), 1.20-1.39 (m, 38H, H-2 bis H-6/ H-11 bis H-14/ H-19 bis H-28), 1.98-2.05 (m, 8H, H-7/ H-10/ H-15/ H-18), 5.32-5.37 (m, 4H, H-8/ H-9/ H-16/ H-17).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51 (q, C-1/ C-29), 23.09/ 27.61/ 27.62/ 29.60/ 29.63/ 29.69/ 29.73/ 29.77/ 29.98/ 30.07/ 30.10/ 30.15/ 32.29/ 32.34 (t, C-2 bis C-7, C-10 bis C-15/ C-18 bis C-28), 130.25/ 130.36 (d, C-8/ C-9/ C-16/ C-17).

MS (70eV): m/z [%] = 404 (0.87, M⁺), 208 (5), 152 (7), 138 (9), 137 (8), 125 (5), 124 (16), 123 (15), 111 (15), 110 (28), 109 (29), 97 (41), 96 (86), 95 (51), 94 (5), 93 (5), 85 (7), 84 (6), 83 (51), 82 (77), 81 (65), 80 (11), 79 (13), 71 (16), 70 (13), 69 (61), 68 (35), 67 (73), 57 (51), 56 (24), 55 (99), 54 (34), 53 (7), 43 (100), 42 (13), 41 (77).

12-(Tetrahydropyran-2'-yloxy)-dodecan-1-ol (70)

Wie (69) unter Verwendung von 1,12-Dodecandiol (66). Ausgehend von 5 g (24.7 mmol) 1,12-Dodecandiol (X), 0.094 g (0.50 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 2.26 ml (24.7 mmol) Dihydropyran wurden 4.72 g (16.44 mmol, 66 %) 12-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-dodecan-1-ol (70) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.24-1.85 (m, 26H, H-2 bis H-11/ H-3' bis H-5'), 3.40 (dt, 1H, J = 6.61 Hz/ 9.7 Hz, H-12a), 3.45-3.51 (m, 1H, H-6'a), 3.61 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1), 3.71 (dt, 1H, J = 6.87/ 9.67 Hz, H-12b), 3.81-3.88 (m, 1H, H-6'b), 4.56 (dd, 1H, J = 2.8/ 4.3 Hz, H-2').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.07/ 25.83/ 26.15/ 26.63/ 29.82/ 29.87/ 29.88/ 29.93/ 29.98/ 30.14/ 30.92/ 31.18/ 33.19 (t, C-2 bis C-11/ C-3' bis C-5'), 62.32 (t, C-6'), 63.36 (t, C-1), 68.10 (t, C-12), 99.23 (d, C-2').

2-(12'-Ioddodecyloxy)-tetrahydropyran (68)

Wie (67) unter Verwendung von 12-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-dodecan-1-ol (70). Ausgehend von 4.73 g (18.03 mmol) Triphenylphosphin, 1.22 g (18.03 mmol) Imidazol, 4.57 g (18.03 mmol) Iod und 4.72 g (16.44 mmol) 12-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-dodecan-1-ol (70) wurden 4.50 g (11.36 mmol, 70 %) 2-(12'-Ioddodecyloxy)-tetrahydropyran (68) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.24-1.75 (m, 24H, H-3 bis H-5/ H-2' bis H-10'), 1.82 (tt, 2H, J = 7.12 Hz, H-11'), 3.19 (t, 2H, H-12'), 3.38 (dt, 1H, J = 6.61 Hz/ 9.66 Hz, H-1'a), 3.47-3.54 (m, 1H, H-6a), 3.72 (dt, 1H, J = 7.12 Hz/ 9.66 Hz, H-1'b), 3.82-3.90 (m, 1H, H-6b), 4.56-4.60 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.69 (t, C-12'), 20.13/ 25.94/ 26.15/ 26.65/ 28.95/ 29.81/ 29.89/ 29.92/ 29.97/ 30.92/ 31.22/ 33.22/ 33.99 (t, C-3 bis C-5/ C-2' bis C-11'), 62.75 (t, C-6), 68.11 (t, C-1'), 99.27 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 396 (3.95, M⁺), 183 (6), 101 (16), 97 (7), 85 (100), 83 (10), 69 (12), 67 (5), 57 (10), 56 (13), 55 (22), 43 (14), 41 (24).

Eicos-13-in-1-ol (71)

Wie (48) unter Verwendung von Oct-1-in (58) und 2-(12'-Ioddodecyloxy)-tetrahydropyran (68). Ausgehend von 2.0 ml (13.64 mmol) Oct-1-in (58), 1.25 ml (12.5 mmol) einer 10 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan und 4.50 g (11.36 mmol) 2-(12'-Ioddodecyloxy)-tetrahydropyran (68) wurden 3.0 g (10.2 mmol, 90 %) Eicos-13-in-1-ol (71) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-20), 1.25-1.60 (m, 28H, H-2 bis H-11/ H-16 bis H-19), 2.11-2.17 (m, 4H, H-12/ H-15), 3.64 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.45 (q, C-20), 19.18/ 22.98/ 26.15/ 28.95/ 29.27/ 29.56/ 29.58/ 29.84/ 29.95/ 29.99/ 30.01/ 31.80/ 33.21 (t, C-2 bis C-12/ C-15 bis C-19), 63.46 (t, C-1), 80.23/ 80.66 (s, C-13/ C-14).

MS (70eV): m/z [%] = 294 (0.26, M⁺), 138 (12), 135 (9), 125 (5), 124 (38), 123 (9), 121 (13), 111 (5), 110 (15), 109 (32), 107 (10), 98 (5), 97 (11), 96 (39), 95 (68), 94 (11), 93 (24), 91 (12), 83 (20), 82 (66), 81 (96), 80 (21), 79 (49), 77 (15), 71 (5), 70 (6), 69 (38), 68 (44), 67 (100), 65 (8), 57 (8), 56 (8), 55 (61), 54 (30), 53 (14), 52 (5), 44 (5), 43 (49), 42 (19), 41 (90).

Eicos-13-inyliodid (73)

Wie (50) unter Verwendung von Eicos-13-in-1-ol (71). Ausgehend von 2.94 g (11.22 mmol) Triphenylphosphin, 0.76 g (11.22 mmol) Imidazol, 2.85 g (11.22 mmol) Iod und 3.0 g (10.2 mmol) Eicos-13-in-1-ol (71) wurden 3.40 g (8.42 mmol, 83 %) Eicos-13-inyliodid (73) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.61 Hz, H-20), 1.25-1.51 (m, 26H, H-3 bis H-11/ H-16 bis H-19), 1.82 (tt, 2H, J = 7.12 Hz/ 7.37 Hz, H-2), 2.14 (t, 4H, J = 6.86 Hz, H-12/ H-15), 3.19 (t, 2H, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.60 (t, C-1), 14.47 (q, C-20), 19.11/ 19.18/ 22.99/ 28.96/ 29.01/ 29.27/ 29.58/ 29.66/ 29.83/ 29.97/ 30.89/ 30.93/ 31.80/ 33.99 (t, C-2 bis C-12/ C-15 bis C-19), 80.61/ 80.63 (s, C-13/ C-14).

Nonacosa-7,21-diin (76)

Wie (63) unter Verwendung von Non-1-in (37) und Eicos-13-inyliodid (73). Ausgehend von 0.26 ml (2.6 mmol) einer 10 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan, 0.47 ml (2.84 mmol) Non-1-in (37) und 1.0 g (2.48 mmol) Eicos-13-inyliodid (73) wurden 605 mg (1.51 mmol, 61 %) Nonacosa-7,21-diin (76) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.86 Hz, H-1/ H-27), 1.23-1.40 (m, 30H, H-2 bis H-4/ H-11 bis H-18/ H-25 bis H-28), 1.45-1.52 (m, 8H, H-5/ H-10/ H-19/ H-24), 2.14 (t, 8H, J = 7.12 Hz, H-6/ H-9/ H-20/ H-23).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.44/ 14.47 (q, C-1/ C-29), 19.17/ 22.98/ 23.03/ 28.94/ 29.23/ 29.25/ 29.28/ 29.55/ 29.59/ 29.97/ 30.03/ 31.79/ 32.19 (t, C-2 bis C-6, C-9 bis C-20/ C-23 bis C-28), 80.48/ 80.65 (s, C-7/ C-8/ C-21/ C-22).

MS (70eV): m/z [%] = 400 (0.55, M⁺), 329 (9), 315 (14), 301 (10), 259 (5), 245 (7), 231 (8), 217 (5), 203 (5), 191 (5), 189 (9), 177 (11), 175 (10), 163 (12), 161 (8), 149 (9), 147 (9), 135 (16), 133 (10), 123 (11), 122 (7), 121 (23), 119 (15), 110 (7), 109 (27), 108 (11), 107 (22), 106 (6), 105 (21), 97 (12), 96 (15), 95 (61), 94 (15), 93 (34), 91 (18), 85 (5), 83 (21), 82 (21), 81 (90), 80 (19), 79 (50), 77 (10), 71 (6), 69 (37), 68 (19), 67 (100), 65 (7), 57 (15), 56 (7), 55 (55), 54 (29), 53 (12), 43 (55), 41 (59).

(7Z,21Z)-Nonacosadien (64)

Wie (47) unter Verwendung von (76). Ausgehend von 0.5 ml (4.2 mmol) frisch destilliertem Chinolin, 300 mg Lindlar-Katalysator und 605 mg (1.51 mmol) Nonacosa-7,21-diin (76) wurden 550 mg (1.36 mmol, 90 %) (7Z,21Z)-Nonacosadien (64) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.61 Hz, H-1/ H-29), 1.20-1.38 (m, 38H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-19/ H-24 bis H-28), 1.97-2.05 (m, 8H, H-6/ H-9/ H-20/ H-23), 5.30-5.39 (m, 4H, H-7/ H-8/ H-21/ H-22).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.48 (q, C-1/ C-29), 23.05/ 27.61/ 29.38/ 29.62/ 29.67/ 29.71/ 29.96/ 30.05/ 30.07/ 30.14/ 30.17/ 32.18/ 32.28 (t, C-2 bis C-6, C-9 bis C-20/ C-23 bis C-28), 130.30/ 130.84 (d, C-7/ C-8/ C-21/ C-22).

MS (70eV): m/z [%] = 404 (11, M⁺), 306 (6), 152 (5), 138 (10), 137 (8), 125 (5), 124 (16), 123 (13), 111 (11), 110 (21), 109 (19), 97 (26), 96 (42), 95 (30), 84 (6), 83 (33), 82 (42), 81

(34), 79 (9), 71 (13), 70 (22), 69 (86), 68 (31), 67 (57), 57 (28), 56 (33), 55 (100), 54 (24), 53 (7), 43 (70), 42 (21), 41 (74).

Hexadecanal (79)

Zu 0.7 g (2.9 mmol) Hexadecanol, gelöst in 40 ml abs. Dichlormethan, wurden 1.32 g (3.5 mmol) PDC gegeben. Die Reaktionsmischung rührte 12 h bei RT und wurde dann über Kieselgel filtriert. Der Filterkuchen wurde mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 0.4 g (1.7 mmol, 59 %) Hexadecanal (**79**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.87 Hz, H-16), 1.22-1.35 (m, 24H, H-4 bis H-15), 1.63 (tt, 2H, J = 7.12/ 7.37 Hz, H-3), 2.42 (dt, 2H, J = 1.78 Hz, H-2), 9.76 (t, 1H, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.53 (q, C-16), 22.51/ 23.10/ 29.58/ 29.77/ 29.84/ 29.99/ 30.07/ 32.34 (t, C-3 bis C-15), 44.34 (t, C-2), 203.41 (d, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 240 (0.05, M⁺), 124 (7), 123 (8), 111 (9), 110 (13), 109 (14), 98 (5), 97 (25), 96 (43), 95 (30), 85 (15), 84 (11), 83 (36), 82 (71), 81 (40), 72 (6), 71 (35), 70 (21), 69 (40), 68 (44), 67 (50), 57 (86), 56 (23), 55 (78), 53 (6), 45 (8), 44 (28), 43 (100), 41 (78).

Tetracosanal (80)

Zu einer Lösung von 0.14 ml (1.6 mmol) Oxalylchlorid in 30 ml abs. Dichlormethan wurden 0.24 ml (3.33 mmol) Dimethylsulfoxid bei -78°C getropft. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur wurden 0.40 g (1.13 mmol) Tetracosan-1-ol zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde 1.0 ml (7.3 mmol) Triethylamin zugefügt und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte durch die Zugabe von 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 20:1) und ergaben 0.317 g (0.90 mmol, 80 %) Tetracosanal (**80**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-24), 1.22-1.35 (m, 40H, H-4 bis H-23), 1.63 (tt, 2H, J = 7.12/ 7.37 Hz, H-3), 2.42 (dt, 2H, J = 1.78 Hz, H-2), 9.77 (t, 1H, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.54 (q, C-24), 22.52/ 23.11/ 29.59/ 29.78/ 29.85/ 30.00/ 30.12/ 32.35 (t, C-3 bis C-23), 42.58 (t, C-2), 203.42 (d, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 352 (0.77, M⁺), 334 (7), 281 (6), 221 (6), 147 (10), 123 (5), 111 (6), 110 (7), 97 (15), 96 (25), 95 (20), 85 (10), 84 (5), 83 (22), 82 (41), 81 (26), 73 (26), 71 (19), 70 (9), 69 (22), 68 (19), 67 (24), 57 (67), 56 (16), 55 (59), 53 (5), 45 (5), 44 (58), 43 (100), 41 (62).

Tetradecansäureisopropylester (81)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 0.6 g (2.6 mmol) Tetradecansäure, 0.35 ml (3.9 mmol) Oxalylchlorid und 0.7 ml (3.1 mmol) Isopropanol wurden 0.98 g (2.5 mmol, 95 %) Tetradecansäureisopropylester (**81**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.62 Hz, H-14), 1.22 (d, 6H, J = 6.1 Hz, CH₃-C-1'), 1.24-1.34 (m, 20H, H-4 bis H-13), 1.55-1.63 (m, 2H, H-3), 2.25 (t, 2H, J = 7.63 Hz, H-2), 4.96-5.05 (m, 1H, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.53 (q, C-14), 22.27 (q, CH₃-C-1'), 23.10/25.47/ 29.54/ 29.69/ 29.77/ 29.89/ 30.01/ 30.06/ 30.09/ 32.34/ 35.17 (t, C-2 bis C-13), 67.72 (d, C-1'), 173.89 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 270 (1.06, M⁺), 229 (25), 228 (41), 211 (24), 185 (12), 129 (15), 115 (6), 111 (7), 103 (6), 102 (45), 98 (6), 97 (12), 95 (5), 87 (8), 85 (11), 84 (6), 83 (15), 81 (5), 73 (24), 71 (19), 70 (5), 69 (21), 67 (5), 61 (14), 60 (44), 59 (16), 57 (34), 56 (9), 55 (36), 43 (100), 42 (7), 41 (56).

Tetradecansäuredodecylester (82)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 0.6 g (2.6 mmol) Tetradecansäure, 0.35 ml (3.9 mmol) Oxalylchlorid und 0.7 ml (3.1 mmol) Dodecan-1-ol wurden 0.98 g (2.5 mmol, 95 %) Tetradecansäuredodecylester (**82**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.87 Hz, H-14/ H-12'), 1.23-1.37 (m, 40H, H-4 bis H-13/ H-3' bis H-11'), 1.57-1.65 (m, 4H, H-3/ H-2'), 2.29 (t, 2H, J = 7.63 Hz, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.54 (q, C-14/ C-12'), 23.52/ 25.35/ 26.87/ 29.08/ 29.59/ 29.70/ 29.77/ 30.07/ 32.34 (t, C-2 bis C-13/ C-2' bis C-11'), 64.83 (t, C-1'), 174.20 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 396 (11, M⁺), 230 (9), 229 (67), 228 (12), 211 (13), 185 (5), 168 (18), 140 (5), 129 (6), 125 (7), 111 (11), 98 (8), 97 (18), 96 (7), 85 (13), 84 (13), 83 (26), 82 (13),

81 (7), 73 (13), 71 (26), 70 (18), 69 (33), 68 (9), 67 (10), 61 (9), 60 (8), 57 (61), 56 (21), 55 (54), 43 (100), 41 (55).

Hexadecansäuredecylester (83)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 0.6 g (2.3 mmol) Hexadecansäure, 0.3 ml (3.4 mmol) Oxalylchlorid und 0.55 ml (2.8 mmol) Decan-1-ol wurden 0.87 g (2.2 mmol, 96 %) Hexadecansäuredecylester (**83**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.87 Hz, H-16/ H-10'), 1.23-1.37 (m, 40H, H-4 bis H-15/ H-3' bis H-9'), 1.58-1.64 (m, 4H, H-3/ H-2'), 2.29 (t, 2H, J = 7.63 Hz, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.54 (q, C-16/ C-10'), 23.09/ 25.46/ 26.36/ 29.08/ 29.59/ 29.68/ 29.70/ 29.73/ 29.78/ 29.90/ 29.95/ 30.03/ 32.31/ 32.35/ 34.85 (t, C-2 bis C-15/ C-2' bis C-9'), 64.82 (t, C-1'), 174.77 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 396 (15, M⁺), 258 (17), 257 (97), 256 (20), 239 (16), 213 (9), 201 (5), 185 (10), 157 (5), 141 (8), 140 (56), 129 (11), 115 (5), 112 (24), 111 (27), 110 (5), 99 (7), 98 (24), 97 (45), 96 (12), 95 (6), 87 (5), 85 (36), 84 (28), 83 (44), 82 (22), 81 (7), 71 (44), 70 (33), 69 (39), 68 (11), 67 (9), 61 (26), 60 (11), 57 (81), 56 (30), 55 (53), 54 (5), 43 (100), 42 (16), 41 (51).

Octadecansäure-2-nonylester (84)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 0.71 g (2.5 mmol) Octadecansäure, 0.33 ml (3.75 mmol) Oxalylchlorid und 0.47 ml (2.7 mmol) Nonan-2-ol (**15**) wurden 0.94 g (2.3 mmol, 92 %) Octadecansäure-2-nonylester (**84**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.87 Hz, H-18/ H-8'), 1.19 (d, 3H, J = 6.36 Hz, CH₃-C-1'), 1.25-1.63 (m, 42H, H-3 bis H-17/ H-2' bis H-7'), 2.26 (t, 2H, J = 7.37 Hz, H-2), 4.86-4.94 (m, 1H, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.13/ 14.42 (q, C-18/ C-8'), 20.04 (q, CH₃-C-1'), 22.65/ 25.14/ 25.44/ 29.17/ 29.23/ 29.31/ 29.38/ 29.43/ 29.50/ 31.80/ 31.94/ 34.80/ 35.98 (t, C-2 bis C-17/ C-2' bis C-7'), 70.74 (d, C-1'), 174.29 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 410 (0.13, M⁺), 286 (10), 285 (57), 284 (72), 268 (15), 267 (73), 241 (7), 185 (9), 143 (8), 129 (13), 127 (13), 126 (72), 125 (5), 111 (10), 109 (5), 99 (7), 98 (20), 97 (38), 96 (8), 95 (8), 87 (6), 85 (36), 84 (27), 83 (35), 82 (13), 81 (8), 73 (17), 71 (65), 70 (29), 69 (39), 68 (7), 67 (9), 61 (7), 60 (17), 58 (8), 57 (86), 56 (31), 55 (54), 44 (5), 43 (100), 42 (16), 41 (47).

(2E)-Hexensäureethylester (93)

Bei 0°C wurden zu einer Lösung von 4.0 g (35 mmol) (2E)-Hexensäure (**90**) in etwa 20 ml abs. Dichlormethan 3.6 ml (42 mmol) Oxalylchlorid getropft. Die Reaktionslösung rührte erst 15 min bei 0°C, dann bis zum Ende der Gasentwicklung bei RT. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 8.1 ml (70 mmol) Ethanol versetzt und wurde für weitere 20 min bei RT gerührt, bevor 50 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt wurden. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Petrolether 60/70 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit 50 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 4.90g (34.4 mmol, 98%) (2E)-Hexensäureethylester (**93**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.94 (t, 3H, H-6), 1.27 (t, 3H, H-2'), 1.49 (qt, 2H, ³J= 7.37 Hz, H-5), 2.18 (tdd 2H, ³J= 7.37 Hz, H-4), 4.19 (q, 2H, ³J= 7.12 Hz, H-1'), 5.82 (dt, 1H, ⁴J= 1.52 Hz, H-2), 6.96 (td, 1H, ³J= 7.12 Hz/ 15.77 Hz, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.1/ 14.7 (q, C-6/ C-2') 21.7 (t, C-5), 34.6 (t, C-4), 60.5 (t, C-1'), 121.8 (d, C-2), 149.6 (d, C-3).

MS (70eV): m/z [%] = 142 (5, M⁺), 114 (15), 113 (7), 101 (11), 100 (7), 99 (89), 97 (100), 88 (9), 85 (6), 81 (12), 73 (56), 71 (9), 70 (5), 69 (26), 68 (51), 60 (7), 59 (9), 57 (9), 56 (8), 55 (98), 53 (15), 45 (11), 43 (14).

2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (85)

Es wurden 722 mg (10.5 mmol) Natriumethanolat, gelöst in 10 ml abs. Ethanol, mit 1.50 g (10.5 mmol) (2E)-Hexensäureethylester (**93**) und 1.7 ml (11 mmol) Butyrylessigsäureethylester (**98**) versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml einer 10%igen Natronlauge versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde dann mit Salzsäure auf pH 2 gebracht und zur Vervollständigung der Decarboxylierung noch einmal für 15 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurden die vereinigten organische Phasen eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) gereinigt. Es wurden 0.4 g (2.1 mmol, 20%) 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**) erhalten.

MS (70eV): m/z [%] = 182 (12, M⁺), 139 (8), 125 (18), 112 (10), 111 (15), 97 (59), 84 (25), 70 (8), 69 (35), 67 (5), 56 (6), 55 (96), 53 (12), 43 (22), 42 (33), 41 (100).

3-Ethoxy-2-ethyl-5-propylcyclohex-2-en-1-on (100)

20 mg (0.11 mmol) 2-Ethyl-5-propyl-1,3-cyclohexandion (**85**) wurden in 2 ml abs. Ethanol gelöst, mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zunächst dreimal mit je 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organische Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeignet und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 30/50:Diethylether 4:1) gereinigt. Es wurden 5 mg (0.02 mmol, 18%) 3-Ethoxy-2-ethyl-5-propyl-cyclohex-2-en-1-on (**100**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.75 (t, 3H, ³J= 7.37 Hz, CH₂CH₂CH₃), 0.92 (t, 3H, OCH₂CH₃), 1.08-0.95 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 1.27 (t, 3H, =CCH₂CH₃), 1.49 (dd, 1H, ³J= 10.17 Hz, H-4a), 1.69-1.58 (m, 1H, H-5), 1.81 (dd, 1H, ³J= 12.46 Hz, H-6a), 1.99 (dd, 1H, ²J= 16.79 Hz, ³J= 4.32 Hz, H-4b), 2.46 (dd, 1H, ²J= 15.77 Hz, ³J= 4.07 Hz, H-6b), 2.72 (q, 2H, ³J= 7.38 Hz, =CCH₂CH₃), 3.28 (q, 1H, ³J= 7.12 Hz, OCH₂CH₃), 3.35 (q, 1H, ³J= 7.12 Hz, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 14.16 (q, CH₂CH₂CH₃), 14.47 (q, =CCH₂CH₃), 15.44 (q, OCH₂CH₃), 16.45 (t, =CCH₂CH₃), 20.10 (t, CH₂CH₂CH₃), 31.97 (t, C-4), 33.52 (d, C-5), 38.45 (t, CH₂CH₂CH₃), 43.63 (t, C-6), 63.01 (t, OCH₂CH₃), 121.94 (C-2), 169.21 (s, C-3), 196.47 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 211 (55, M+1⁺), 210 (61, M⁺), 183 (17), 182 (46), 181 (48), 169 (16), 168 (56), 167 (80), 166 (5), 152 (5), 151 (6), 141 (5), 140 (11), 139 (16), 138 (8), 137 (12), 126 (13), 125 (29), 124 (51), 123 (62), 122 (5), 121 (5), 114 (6), 113 (13), 112 (21), 111 (27), 110 (15), 109 (19), 108 (5), 107 (6), 99 (6), 98 (26), 97 (89), 96 (41), 95 (20), 94 (6), 93 (9), 92 (5), 91 (8), 86 (8), 85 (26), 84 (39), 83 (16), 82 (10), 81 (11), 80 (8), 79 (13), 78 (7), 77 (13), 71 (5), 70 (14), 69 (79), 68 (26), 67 (26), 66 (10), 65 (12), 57 (8), 56 (16), 55 (52), 54 (16), 53 (25), 52 (6), 51 (7), 45 (6), 44 (10), 43 (51), 42 (34), 41 (100).

(2E)-Octensäureethylester (94)

Wie (**93**) unter Verwendung von (2E)-Octensäure (**91**). Ausgehend von 1.35 g (9.5 mmol) (2E)-Octensäure (**91**), 1.20 ml (13.9 mmol) Oxalylchlorid (**X**) und 10.0 ml (170 mmol) abs. Ethanol wurden 1.60 g (9.4 g, 99 %) (2E)-Octensäureethylester (**94**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-8), 1.25-1.34 (m, 4H, H-6/ H-7), 1.28 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-2'), 1.45 (tt, 2H, J= 7.37 Hz/ 7.12 Hz, H-5), 2.19 (tdd, 2H,

$^3J = 7.12 \text{ Hz} / 7.37 \text{ Hz}$, $^4J = 1.52 \text{ Hz}$, H-4), 4.18 (q, 2H, H-1'), 5.81 (dt, 1H, $J = 15.51 \text{ Hz}$, H-2), 6.96 (td, 1H, $^3J = 7.12 \text{ Hz} / 15.77 \text{ Hz}$, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.22/ 14.30 (q, C-8/ C-2'), 22.44/ 27.71/ 31.33/ 32.18 (t, C-4 bis C-7), 60.41 (t, C-1'), 121.24 (d, C-2), 149.51 (d, C-3), 166.82 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 170 (1.6, M^+), 127 (10), 125 (39), 124 (17), 115 (11), 102 (5), 101 (32), 100 (5), 99 (38), 97 (6), 96 (25), 95 (9), 88 (17), 87 (6), 86 (20), 85 (5), 83 (11), 82 (25), 81 (17), 73 (47), 71 (6), 70 (15), 69 (12), 68 (27), 67 (11), 61 (5), 57 (14), 56 (13), 55 (100), 54 (7), 53 (13), 45 (7), 43 (27), 42 (18), 41 (46).

2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (86)

Wie (85) unter der Verwendung von (2E)-Octensäureethylester (94). Ausgehend von 800 mg (4.7 mmol) (2E)-Octensäureethylester (94), 312 mg (4.7 mmol) Natriumethanolat und 0.76 ml (4.7 mmol) Butyrylessigsäureethylester (98) wurden 215 mg (1.0 mmol, 22 %) 2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (86) erhalten.

MS (70eV): m/z [%] = 210 (10, M^+), 153 (23), 139 (18), 126 (5), 125 (44), 124 (11), 112 (12), 111 (32), 97 (15), 95 (5), 84 (27), 83 (8), 82 (5), 81 (7), 79 (5), 71 (5), 70 (11), 69 (41), 68 (8), 67 (9), 56 (8), 55 (100), 53 (11), 43 (28), 42 (19), 41 (86).

3-Ethoxy-2-ethyl-5-pentylcyclohex-2-en-1-on (99)

Wie (100) unter Verwendung von 2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (86). Ausgehend von 160 mg (0.76 mmol) 2-Ethyl-5-pentyl-1,3-cyclohexandion (86) wurden 50 mg (0.21 mmol, 28 %) 3-Ethoxy-2-ethyl-5-pentylcyclohex-2-en-1-on (99) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, $J = 7.38 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 0.92 (t, 3H, $J = 7.12 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 1.05-1.34 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 1.26 (t, 3H, $J = 7.38 \text{ Hz}$, $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 1.51 (dd, 1H, $^3J = 10.43 \text{ Hz}$, H-4a), 1.57-1.64 (m, 1H, H-5), 1.84 (dd, 1H, $^3J = 12.61 \text{ Hz}$, H-6a), 2.02 (dd, 1H, $^2J = 16.71 \text{ Hz}$, $^3J = 4.41 \text{ Hz}$, H-4b), 2.48 (dd, 1H, $^2J = 16.08 \text{ Hz}$, $^3J = 4.10 \text{ Hz}$, H-6b), 2.71 (q, 2H, $J = 7.25 \text{ Hz}$, $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 3.30 (q, 1H, $J = 7.12 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 3.35 (q, 1H, $J = 7.12 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 14.15 (q, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 14.52 (q, $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 15.44 (q, OCH_2CH_3), 16.44 (t, $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 23.20/ 26.72/ 30.08/ 30.46 (t, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 32.04 (t, C-4), 33.80 (s, C-5), 43.64 (t, C-6), 63.06 (t, OCH_2CH_3), 121.90 (s, C-2), 169.50 (s, C-3), 196.79 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 239 (5, $\text{M}+1^+$), 238 (25, M^+), 210 (5), 209 (23), 168 (8), 167 (63), 139 (14), 137 (6), 125 (11), 124 (12), 123 (100), 113 (5), 112 (8), 111 (15), 109 (8), 107 (6), 97

(35), 96 (13), 95 (15), 91 (5), 84 (23), 83 (9), 81 (7), 79 (7), 77 (6), 69 (35), 68 (11), 67 (15), 65 (5), 55 (23), 53 (8), 43 (30), 42 (5), 41 (42).

3-Oxooctansäureethylester (97)

1.4 g (35.0 mmol) einer 60%igen Natriumhydridsuspension wurden zunächst paraffinfrei gewaschen und dann in 50 ml abs. THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3.9 ml (30.8 mmol) Acetessigsäureethylester (**95**) bei 0°C getropft. Bei dieser Temperatur wurde 10 min gerührt, bevor 20.2 ml (32.2 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft wurden. Nach 30 min Rühren bei RT wurden 3.5 ml (30.8 mmol) 1-Iodbutan (**96**) in 5 ml abs. THF zugegeben und die Reaktionslösung rührte für weitere 1,5 h bei RT. Dann wurde mit 100 ml verd. Salzsäure und 100 ml Diethylether versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) und ergab 4.48 g (24.1 mmol, 78 %) 3-Oxooctansäureethylester (**97**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-8), 1.28 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-2'), 1.26-1.33 (m, 4H, H-6/ H-7), 1.60 (tt, 2H, J = 7.37 Hz, H-5), 2.53 (t, 2H, J = 7.37 Hz, H-4), 3.43 (s, 2H, H-2), 4.19 (q, 2H, J = 7.12 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.30/ 14.52 (q, C-8/ C-2'), 22.81/ 23.56/ 31.59 (t, C-5 bis C-7), 43.43 (t, C-4), 49.74 (t, C-2), 61.76 (t, C-1'), 167.71 (s, C-1), 203.44 (s, C-3).

MS (70eV): m/z [%] = 186 (0.74, M⁺), 143 (6), 130 (32), 115 (8), 102 (8), 99 (45), 97 (7), 88 (28), 87 (8), 84 (23), 71 (34), 70 (6), 69 (12), 56 (8), 55 (16), 43 (100), 42 (17), 41 (22).

2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion (87)

Wie (**85**) unter der Verwendung von (2*E*)-Butensäureethylester (**92**) und 3-Oxooctansäureethylester (**97**). Ausgehend von 1.11 ml (8.86 mmol) (2*E*)-Butensäureethylester (**92**), 0.75 g (11.3 mmol) Natriumethanolat und 2.0 g (10.8 mmol) 3-Oxooctansäureethylester (**97**) wurden 242 mg (1.3 mmol, 20 %) 2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion (**87**) erhalten.

MS (70eV): m/z [%] = 182 (12, M⁺), 153 (16), 140 (22), 139 (15), 127 (23), 126 (25), 125 (10), 112 (5), 111 (29), 98 (26), 97 (26), 84 (59), 70 (12), 69 (100), 57 (5), 56 (18), 55 (64), 53 (8), 43 (23), 42 (20), 41 (50).

3-Ethoxy-2-butyl-5-methylcyclohex-2-en-1-on (101)

Wie (100) unter Verwendung von 2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion (87). Ausgehend von 150 mg (0.82 mmol) 2-Butyl-5-methyl-1,3-cyclohexandion (87) wurden 50 mg (0.24 mmol, 29 %) 3-Ethoxy-2-butyl-5-methylcyclohex-2-en-1-on (101) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.64 (d, 3H, J = 6.36 Hz, CH₃-C-5), 0.92 (t, 3H, J = 7.12 Hz, OCH₂CH₃), 1.01 (t, 3H, J = 7.12 Hz, =C(CH₂)₃CH₃), 1.38-1.43 (m, 2H, =CC₂H₄CH₂CH₃), 1.48 (dd, 1H, ³J = 7.63 Hz, H-4a), 1.64-1.70 (m, 3H, H-5/=CCH₂CH₂(C₂H₅)), 1.80 (dd, 1H, ³J = 12.21 Hz, H-6a), 1.88 (dd, 1H, ²J = 16.79 Hz, ³J = 4.57 Hz, H-4b), 2.39 (dd, 1H, ²J = 15.76 Hz, ³J = 3.05 Hz, H-6b), 2.70 (t, 2H, J = 7.37 Hz, =CCH₂(C₃H₇)), 3.89 (q, 2H, J = 7.12 Hz, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 14.68 (q, =C(CH₂)₃CH₃), 15.41 (q, OCH₂CH₃), 20.79 (q, CH₃-C-5), 22.40 (t, =CCH₂(C₃H₇)), 23.29/ 30.46 (t, =CCH₂C₂H₄CH₃), 28.89 (s, C-5), 33.61 (t, C-4), 45.33 (t, C-6), 60.32 (t, OCH₂CH₃), 120.24 (s, C-2), 169.63 (s, C-3), 196.93 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 211 (5, M+1⁺), 210 (29, M⁺), 195 (13), 193 (11), 182 (5), 181 (39), 168 (26), 167 (28), 166 (11), 165 (64), 154 (8), 153 (73), 151 (8), 140 (24), 139 (100), 137 (8), 126 (5), 125 (26), 124 (95), 123 (20), 121 (6), 112 (5), 111 (19), 110 (6), 109 (44), 107 (6), 98 (20), 97 (94), 96 (6), 95 (21), 93 (15), 91 (12), 84 (13), 83 (15), 82 (17), 81 (29), 80 (7), 79 (18), 77 (18), 71 (7), 70 (6), 69 (79), 68 (13), 67 (18), 66 (6), 65 (13), 57 (14), 56 (5), 55 (55), 54 (13), 53 (28), 52 (8), 51 (7), 43 (60), 42 (16), 41 (95).

Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester (103)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.25 ml (3.5 mmol) Acetylchlorid (X) und 0.5 ml (3.4 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (104) wurden 0.59 g (2.8 mmol, 81 %) Essigsäure-3,4-dimethoxybenzylester (103) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.09 (s, 3H, COOCH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 5.04 (s, 2H, CH₂O), 6.84-6.95 (m, 3H, H_{arom}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.11 (q, COOCH₃), 55.90/ 55.94 (q, OCH₃), 66.45 (t, CH₂O), 111.03/ 111.86/ 121.34 (d, C-2/ C-5/ C-6), 128.44 (s, C-1), 149.02/ 149.16 (s, C-3/ C-4).

MS (70eV): m/z [%] = 210 (75, M⁺), 168 (20), 167 (16), 153 (12), 152 (10), 151 (100), 139 (5), 138 (7), 137 (16), 135 (15), 108 (8), 107 (23), 106 (7), 105 (9), 93 (5), 92 (5), 91 (5), 90 (5), 89 (5), 79 (15), 78 (10), 77 (19), 65 (16), 63 (8), 53 (5), 52 (5), 51 (12), 50 (6), 43 (68).

Linolensäuremethylester (105)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 50 mg (0.18 mmol) Linolensäure, 0.024 ml (0.27 mmol) Oxalylchlorid und 0.07 ml (1.8 mmol) Methanol wurden 50 mg (0.17 mmol, 94 %) Linolensäuremethylester (**105**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.98 (t, 3H, J = 7.38 Hz, H-18), 1.25-1.38 (m, 8H, H-4 bis H-7), 1.58-1.66 (m, 2H, H-3), 2.02-2.12 (m, 4H, H-8/ H-17), 2.30 (t, 3H, J = 7.37 Hz, H-2), 2.80 (t, 4H, J = 6.61 Hz, H-11/ H-14), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 5.31-5.42 (m, 6H, H-9/ H-10/ H-12/ H-13/ H-15/ H-16).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.28 (q, C-18), 20.57/ 24.97/ 25.56/ 25.64/ 27.22/ 29.11/ 29.13/ 29.17/ 29.59/ 34.13 (t, C-2 bis C-8/ C-11/ C-14/ C-17), 51.44 (q, OCH₃), 127.14/ 127.76/ 128.28/ 128.31/ 130.29/ 131.98 (d, C-9/ C-10/ C-12/ C-13/ C-15/ C-16), 174.31 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 292 (0.02, M⁺), 149 (7), 136 (7), 135 (10), 122 (9), 121 (14), 109 (10), 108 (30), 107 (19), 105 (9), 97 (5), 96 (7), 95 (42), 94 (20), 93 (43), 92 (6), 91 (29), 87 (11), 83 (7), 82 (10), 81 (37), 80 (40), 79 (100), 78 (14), 77 (24), 74 (13), 69 (18), 68 (13), 67 (70), 66 (11), 65 (11), 59 (22), 57 (5), 55 (51), 54 (11), 53 (14), 43 (27), 42 (8), 41 (73).

Eicosanal (106)

Zu einer Lösung von 0.26 ml (2.98 mmol) Oxalylchlorid in 30 ml abs. Dichlormethan wurden 0.43 ml (5.96 mmol) Dimethylsulfoxid bei -78°C getropft. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur wurden 0.50 g (1.67 mmol) Eicosan-1-ol (**35**) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 1.64 ml (11.9 mmol) Triethylamin zugefügt und die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte durch die Zugabe von 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 20:1) und ergaben 0.42 g (1.41 mmol, 84 %) Eicosanal (**106**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-20), 1.22-1.35 (m, 32H, H-4 bis H-19), 1.63 (tt, 2H, J = 7.12/ 7.38 Hz, H-3), 2.41 (dt, 2H, J = 2.04 Hz, H-2), 9.76 (t, 1H, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.13 (q, C-20), 22.13/ 22.71/ 24.75/ 29.20/ 29.27/ 29.38/ 29.45/ 29.61/ 29.66/ 29.69/ 29.72/ 31.95 (t, C-3 bis C-19), 43.94 (t, C-2), 202.96 (d, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 296 (0.37, M⁺), 278 (4), 138 (8), 137 (8), 125 (6), 124 (13), 123 (12), 111 (13), 110 (17), 109 (17), 98 (6), 97 (31), 96 (53), 95 (31), 85 (16), 84 (9), 83 (38), 82 (72), 81 (40), 79 (5), 72 (6), 71 (38), 70 (19), 69 (44), 68 (46), 67 (41), 66 (10), 58 (5), 57 (90), 56 (22), 55 (75), 54 (11), 53 (6), 45 (7), 44 (57), 43 (100), 42 (16), 41 (86).

Nonadecan-2-on (107)

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.65 mmol) Octadecansäurechlorid (**29**) und 17.5 mg (0.05 mmol) Eisen-(III)-acetylacetonat in 15 ml abs. THF wurden langsam 0.55 ml (1.65 mmol) einer 3M Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF getropft. Nach Beendigung der Zugabe rührte die Reaktionslösung noch 10 min bei RT, bevor diese in 50 ml verd. Salzsäure gegeben wurde. Es wurden 50 ml Diethylether zugefügt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 50 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 40:1). Es wurden 257 mg (0.91 mmol, 55%) Nonadecan-2-on (**107**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-19), 1.21-1.32 (m, 28H, H-4 bis H-18), 1.55-1.60 (m, 2H, H-4), 2.13 (s, 3H, H-1), 2.41 (t, 2H, J = 7.37 Hz, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.13 (q, C-19), 22.71/ 23.92/ 29.22/ 29.38/ 29.42/ 29.50/ 29.63/ 29.68/ 29.72/ 31.95 (t, C-4 bis C-18), 29.84 (q, C-1), 43.86 (t, C-3).

MS (70eV): m/z [%] = 282 (0.65, M⁺), 97 (8), 96 (13), 95 (5), 85 (18), 83 (9), 82 (12), 81 (6), 71 (54), 70 (5), 69 (12), 68 (5), 67 (5), 59 (81), 58 (95), 57 (26), 56 (7), 55 (24), 43 (100), 41 (32).

Heneicosan-2-on (108)

0.06 ml (0.68 mmol) Oxalylchlorid wurden zu einer Lösung von 140 mg (0.45 mmol) Eicosansäure in 5 ml abs. Dichlormethan bei 0°C getropft. Nach 15 min wurde die Eiskühlung entfernt und die Reaktionslösung rührte bei RT, bis die Gasentwicklung beendet war. Anschließend wurde bis zu Trockne eingeengt und der Rückstand in 10 ml abs. THF aufgenommen. Nach Zugabe von 5 mg (0.014 mmol) Eisen-(III)-acetylacetonat wurden 0.17 ml (0.45 mmol) einer 3M Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF langsam zugetropft. Die Reaktionslösung rührte noch 10 min bei RT, bevor diese in 50 ml verd. Salzsäure gegeben wurde. Es wurden 50 ml Diethylether zugefügt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden mit je 50 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 40:1). Es wurden 108 mg (0.35 mmol, 78%) Heneicosan-2-on (**108**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.87 Hz, H-21), 1.21-1.32 (m, 32H, H-4 bis H-20), 1.55-1.60 (m, 2H, H-4), 2.13 (s, 3H, H-1), 2.41 (t, 2H, J = 7.37 Hz, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.13 (q, C-21), 22.71/ 23.92/ 29.22/ 29.38/ 29.42/ 29.49/ 29.63/ 29.72/ 31.95 (t, C-4 bis C-20), 29.84 (q, C-1), 43.86 (t, C-3).

MS (70eV): m/z [%] = 310 (0.62, M⁺), 97 (7), 96 (12), 95 (5), 85 (16), 83 (9), 82 (12), 81 (5), 71 (50), 70 (5), 69 (13), 68 (5), 67 (6), 59 (91), 58 (100), 57 (29), 56 (7), 55 (27), 43 (97), 41 (26).

Chokol K (1,2-Dimethyl-3-(5'-methyl-1'-methylenhex-4'-enyl)-cyclopentanol) (113)

Aufgrund der zu geringen Menge für ein ¹³C-NMR-Experiment stammen die angegebenen ¹³C-NMR Daten aus den HMBC- und HMQC-Experimenten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (d, 3H, J = 6.93 Hz, CH₃-C-2), 1.28 (s, 3H, H-1), 1.38-1.46 (m, 1H, H-4a), 1.49-1.59 (m, 1H, H-2), 1.62 (s, 3H, CH₃-C-5'), 1.69 (d, 3H, ⁴J = 0.9 Hz, CH₃-C-5'), 1.76 (t, 2H, J = 7.88 Hz, H-5), 1.92-2.03 (m, 3H, H-2'/ H-4b), 2.11-2.18 (m, 2H, H-3'), 2.39 (dt, 1H, J = 11.09 Hz/ 9.15 Hz, H-3), 4.76 (d, 1H, ⁴J = 1.57 Hz, CH₂-C-1'), 4.78 (s, 1H, CH₂-C-1'), 5.13 (tseptet, 1H, ³J = 6.94 Hz, ⁴J = 1.57 Hz, H-4').

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.1 (q, CH₃-C-2), 17.7 (q, CH₃-C-5'), 26.3 (q, CH₃-C-5'), 27.0 (q, CH₃-C-1), 27.35 (t, C-3'), 28.9 (t, C-4), 34.0 (t, C-2'), 39.9 (t, C-5), 47.6 (d, C-2), 51.6 (d, C-3), 80.2 (s, C-1), 108.0 (t, CH₂-C-1'), 124.6 (d, C-4'), 131.4 (s, C-5'), 151.2 (s, C-1').

MS (70eV): m/z [%] = 222 (0.65, M⁺), 204 (3, M-H₂O⁺), 161 (25), 135 (10), 121 (15), 119 (5), 109 (26), 108 (9), 107 (13), 105 (6), 95 (18), 93 (18), 91 (11), 82 (8), 81 (11), 79 (15), 77 (9), 71 (12), 69 (74), 67 (24), 65 (5), 57 (7), 55 (19), 53 (17), 43 (73), 41 (100).

Essigsäuretridecylester (122)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.18 ml (2.5 mmol) Acetylchlorid und 0.3 g (1.5 mmol) Tridecan-1-ol wurden 0.34 g (1.4 mmol, 95 %) Essigsäuretridecylester (**122**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.86 Hz, H-13'), 1.23-1.35 (m, 20H, H-3' bis H-12'), 1.61 (tt, 2H, J = 7.12 Hz, H-2'), 2.03 (s, 3H, H-2), 4.04 (t, 2H, J = 6.87 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.52 (q, C-13'), 21.42 (q, C-2), 23.09/ 25.46/ 26.33/ 29.08/ 29.58/ 29.76/ 29.89/ 29.98/ 30.05/ 32.33/ 34.85 (d, C-2' bis C-12').

MS (70eV): m/z [%] = 242 (0.2, M⁺), 111 (5), 97 (10), 84 (5), 83 (11), 82 (6), 73 (5), 70 (10), 69 (16), 68 (6), 67 (6), 61 (18), 57 (18), 56 (17), 55 (32), 54 (6), 43 (100), 41 (36).

(9'Z)-Essigsäureoctadec-9-enylester (124)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.18 ml (2.5 mmol) Acetylchlorid und 670 g (2.5 mmol) (9Z)-Octadec-9-en-1-ol (**40**) wurden 680 mg (2.2 mmol, 88 %) (9'Z)-Essigsäureoctadec-9-enylester (**124**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.12 Hz, C-18'), 1.25-1.35 (m, 22H, H-3' bis H-7'/ H-12' bis H-17'), 1.61 (tt, 2H, J = 7.12 Hz, H-2'), 1.98-2.05 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 2.04 (s, 3H, H-2), 4.05 (t, 2H, J = 6.86 Hz, H-1'), 5.33-5.39 (m, 2H, H-9'/ H-10').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51 (q, C-18'), 21.41 (q, C-2), 23.09/ 26.32/ 27.59/ 27.63/ 29.02/ 29.61/ 29.64/ 29.81/ 30.07/ 30.10/ 30.14/ 30.18/ 32.32/ 33.00 (t, C-2' bis C-8'/ C-11' bis C-17'), 65.06 (t, C-1'), 130.20/ 130.40 (d, C-9'/ C-10'), 171.64 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 310 (0.06, M⁺), 109 (6), 96 (11), 95 (13), 83 (6), 82 (18), 81 (22), 79 (5), 73 (10), 69 (10), 68 (8), 67 (20), 61 (12), 57 (5), 55 (19), 54 (11), 53 (5), 43 (100), 41 (33).

1-Iodoctan (127)

Es wurden 3.0 g (15.8 mmol) 1-Bromoctan (**128**) in 50 ml Aceton gelöst und 3.5 g (23.3 mmol) Natriumiodid zugefügt. Nach Rühren bei RT über Nacht wurde das Aceton im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in je 50 ml Petrolether 60/70 und ges. Natriumchloridlösung aufgenommen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit je 50 ml Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Eine weitere Reinigung des Rohproduktes war nicht notwendig. Es wurden 3.5 g (14.6 mmol, 92 %) 1-Iodoctan (**127**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.87 Hz, H-8), 1.25-1.32 (m, 8H, H-4 bis H-7), 1.35-1.42 (m, 2H, H-3), 1.82 (tt, 2H, J = 7.37 Hz, H-2), 3.19 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.70 (t, C-1), 14.48 (q, C-8), 23.03/ 28.93/ 29.50/ 30.94/ 32.18/ 34.00 (t, C-2 bis C-7).

Dodec-3-in-1-ol (130)

Zu einer Lösung von 2.7 g (17.5 mmol) 2-(But-3-inyloxy)-tetrahydropyran (**129**) in 100 ml abs. THF wurden 10.0 ml (16.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -78°C langsam getropft. Die Reaktionslösung kam innerhalb von 4 h auf RT. Dann wurden 3.5 g (14.6 mmol) 1-Iodoctan (**127**) zugegeben und die Reaktionsmischung für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in 50 ml abs. Methanol gelöst und mit 0.44 g (2.4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt. Die Reaktionsmischung rührte 30 min bei 50°C, dann wurden 2.9 g (35.1 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugefügt und für weitere 20 min bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit je 100 ml Diethylether und Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Dann wurden die vereinigten Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 8:1) und ergab 2.20 g (12.1 mmol, 83 %) Dodec-3-in-1-ol (**130**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-12), 1.23-1.39 (m, 10H, H-7 bis H-11), 1.49 (tt, 2H, J = 6.62/ 7.12 Hz, H-6), 2.13-2.18 (m, 2H, H-5), 2.40-2.45 (m, 2H, H-2), 3.67 (t, 2H, J = 6.36 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-12), 19.15/ 23.06/ 23.61/ 29.31/ 29.41/ 29.52/ 29.60/ 32.25 (t, C-2/ C-5 bis C-11), 61.79 (t, C-1), 76.64/ 83.25 (s, C-3/ C-4).

MS (70eV): m/z [%] = 182 (0.11, M⁺), 135 (8), 121 (10), 109 (13), 108 (6), 107 (24), 97 (45), 96 (13), 95 (32), 93 (19), 91 (21), 84 (35), 83 (20), 82 (17), 81 (55), 80 (11), 79 (27), 77 (25), 70 (8), 69 (47), 68 (26), 67 (71), 66 (15), 65 (21), 57 (18), 56 (19), 55 (63), 54 (36), 53 (33), 52 (18), 51 (13), 43 (41), 42 (14), 41 (100).

(3Z)-Dodec-3-en-1-ol (131)

2.20 g (12.1 mmol) Dodec-3-in-1-ol (**130**), 0.5 ml (4.2 mmol) Chinolin und 600 mg Lindlar-Katalysator wurden in 100 ml Hexan 12 h bei RT und Normaldruck hydriert. Anschließend

wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) und ergab 2.1 g (11.4 mmol, 94 %) (3Z)-Dodec-3-en-1-ol (**131**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-12), 1.24-1.37 (m, 12H, H-6 bis H-11), 2.05 (dt, 2H, J = 6.62/ 7.12 Hz, H-5), 2.33 (dt, 2H, J = 6.62 Hz, H-2), 3.64 (t, 2H, J = 6.36 Hz, H-1), 5.32-5.40 (m, 1H, H-4), 5.52-5.59 (m, 1H, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-12), 23.07/ 27.79/ 29.70/ 29.72/ 29.90/ 30.12/ 31.22/ 32.30 (t, C-2/ C-5 bis C-11), 62.76 (t, C-1), 125.34/ 133.98 (d, C-3/ C-4).

MS (70eV): m/z [%] = 184 (0.09, M⁺), 166 (4), 124 (5), 123 (6), 110 (12), 109 (14), 97 (11), 96 (27), 95 (33), 85 (5), 84 (6), 83 (24), 82 (55), 81 (68), 79 (15), 71 (14), 70 (18), 69 (48), 68 (94), 67 (100), 65 (6), 57 (39), 56 (25), 55 (86), 54 (40), 53 (17), 43 (36), 42 (9), 41 (62).

(3Z)-Essigsäuredodec-3-enylester (123)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.8 ml (11.4 mmol) Acetylchlorid und 2.1 g (11.4 mmol) (3Z)-Dodec-3-en-1-ol (**131**) wurden 2.2 g (9.8 mmol, 86 %) (3Z)-Essigsäuredodec-3-enylester (**123**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-12'), 1.24-1.37 (m, 12H, H-6' bis H-11'), 2.00-2.07 (m, 5H, H-2/ H-5'), 2.38 (dt, 2H, J = 6.61 Hz, H-2'), 4.06 (t, 2H, J = 7.12 Hz, H-1'), 5.30-5.38 (m, 1H, H-4'), 5.47-5.55 (m, 1H, H-3').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.49 (q, C-12'), 21.34 (q, C-2), 23.1/ 27.23/ 27.72/ 29.69/ 29.91/ 30.00/ 32.29 (t, C-2'/ C-5' bis C-11'), 64.42 (t, C-1'), 124.64 (d, C-4'), 133.44 (d, C-3'), 171.55 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 226 (0.02, M⁺), 166 (5), 96 (12), 95 (8), 82 (17), 81 (16), 79 (6), 69 (8), 68 (16), 67 (24), 55 (18), 54 (32), 53 (7), 43 (100), 41 (36).

Hexadec-7-in-1-ol (133)

Zu einer Lösung von 1.6 ml (8.84 mmol) Dec-1-in (**59**) in 100 ml abs. THF wurden 6.0 ml (8.84 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -78°C langsam getropft. Die Reaktionslösung kam innerhalb von 4 h auf RT. Dann wurden 2.3 g (7.34 mmol) 2-(6'-Iodhexyloxy)-tetrahydropyran (**67**) zugegeben und die Reaktionsmischung für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt, und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde in 50 ml abs. Methanol

gelöst und mit 0.35 g (1.85 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt. Die Reaktionsmischung rührte 30 min bei 50°C, dann wurden 2.3 g (27.5 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugefügt und für weitere 20 min bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit je 100 ml Diethylether und Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Dann wurden die vereinigten Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 8:1) und ergab 1.32 g (5.45 mmol, 75 %) Hexadec-7-in-1-ol (**133**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.7 Hz, H-16), 1.23-1.65 (m, 20H, H-2 bis H-5/ H-10 bis H-15), 2.11-2.19 (m, 4H, H-6/ H-9), 3.65 (t, 2H, J = 6.6 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.11 (q, C-16), 18.71/ 18.77/ 22.67/ 25.30/ 28.60/ 28.89/ 29.09/ 29.14/ 29.19/ 29.24/ 31.86/ 32.71 (t, C-2 bis C-6/ C-9 bis C-15), 63.02 (t, C-1), 80.0/ 80.41 (s, C-7/ C-8).

MS (70eV): m/z [%] = 238 (0.02, M⁺), 107 (10), 96 (13), 95 (18), 93 (24), 91 (10), 82 (20), 81 (36), 80 (20), 79 (37), 77 (12), 69 (18), 68 (22), 67 (51), 57 (17), 55 (50), 54 (31), 53 (17), 43 (53), 42 (11), 41 (100).

(7Z)-Hexadec-7-en-1-ol (132)

1.32 g (5.45 mmol) Hexadec-7-in-1-ol (**133**), 0.5 ml (4.2 mmol) Chinolin und 600 mg Lindlar-Katalysator wurden in 100 ml Hexan 12 h bei RT und Normaldruck hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über mit Silbernitrat imprägniertes Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 20:1) und ergab 0.25 g (1.43 mmol, 25 %) (7Z)-Hexadec-7-en-1-ol (**132**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.7 Hz, H-16), 1.22-1.42 (m, 18H, H-3 bis H-5/ H-10 bis H-15), 1.50-1.60 (m, 2H, H-2), 1.93-2.01 (m, 4H, H-6/ H-9), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, H-1), 5.33-5.40 (m, 2H, H-7/ H-8).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50 (q, C-16), 23.10/ 26.02/ 29.34/ 29.61/ 29.70/ 29.92/ 30.01/ 30.04/ 32.30/ 32.93/ 33.02/ 33.23 (t, C-2 bis C-6/ C-9 bis C-15), 63.50 (t, C-1), 130.62/ 131.6 (d, C-7/ C-8).

MS (70eV): m/z [%] = 240 (0.2, M⁺), 222 (9), 124 (16), 123 (19), 110 (30), 109 (40), 97 (26), 96 (78), 95 (73), 83 (40), 82 (100), 81 (94), 79 (14), 71 (10), 70 (12), 69 (47), 68 (47), 67 (89), 57 (22), 56 (18), 55 (82), 54 (41), 53 (12), 43 (43), 42 (11), 41 (80).

(7Z)-Essigsäurehexadec-7-enylester (125)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.42 mmol) (7Z)-Hexadec-7-en-1-ol (**132**) und katalytischer Mengen 4-DMAP in 10 ml abs. Pyridin wurden bei 0°C 0.14 ml (2.31 mmol) Essigsäureanhydrid getropft. Nach 15 min wurde die Eiskühlung entfernt und die Reaktionslösung rührte 2 h bei RT. Anschließend wurden 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und 50 ml Diethylether zugegeben. Auf die Trennung der Phasen folgte eine dreimalige Extraktion der wässrigen mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70: Ethylacetat 40:1) und ergab 103 mg (0.36 mmol, 86 %) (7Z)-Essigsäurehexadec-7-enylester (**125**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.6 Hz, H-16'), 1.22-1.38 (m, 18H, H-3' bis H-5' / H-10' bis H-15'), 1.93-1.99 (m, 4H, H-6' / H-9'), 2.05 (s, 3H, H-2), 2.38 (dt, 2H, J = 6.61 Hz, H-2'), 4.05 (t, 2H, J = 6.7 Hz, H-1'), 5.36-5.40 (m, 2H, H-7' / H-8').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.49 (q, C-16'), 21.25 (q, C-2), 22.43/ 23.16/ 29.01/ 29.65/ 29.72/ 29.90/ 30.04/ 30.07/ 32.38/ 32.74/ 33.00 (t, C-2' bis C-6' / C-9' bis C-15'), 63.78 (t, C-1'), 130.23/ 131.24 (d, C-7' / C-8'), 172.31 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 282 (0.04, M⁺), 222 (13), 194 (3), 166 (5), 152 (3), 138 (8), 124 (14), 123 (14), 110 (22), 109 (30), 96 (65), 95 (56), 83 (27), 82 (83), 81 (68), 79 (12), 69 (34), 68 (35), 67 (84), 57 (15), 56 (10), 55 (55), 54 (34), 43 (100).

(7Z)-Hexadec-7-enal (126)

Zu einer Lösung von 0.06 ml (0.76 mmol) Oxalylchlorid in 10 ml abs. Dichlormethan wurden 0.1 ml (1.34 mmol) Dimethylsulfoxid bei -78°C getropft. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur wurden 0.1 g (0.42 mmol) (7Z)-Hexadec-7-en-1-ol (**132**) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 0.37 ml (2.70 mmol) Triethylamin zugefügt und die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte durch die Zugabe von 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) und ergab 80 mg (0.35 mmol, 85 %) (7Z)-Hexadec-7-enal (**126**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.7 Hz, H-16), 1.22-1.38 (m, 18H, H-3 bis H-5/ H-10 bis H-15), 1.93-1.99 (m, 4H, H-6/ H-9), 2.41 (dt, 2H, J = 1.8 Hz/ 7.3 Hz, H-2), 5.32-5.44 (m, 2H, H-7/ H-8), 9.76 (t, 1H, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.5 (q, C-16), 21.43/ 29.15/ 29.67/ 29.73/ 30.06/ 32.90/ 33.02 (t, C-3 bis C-6/ C-9 bis C-15), 44.35 (t, C-2), 130.5/ 131.07 (d, C-7/ C-8), 203.32 (d, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 238 (0.5, M⁺), 135 (11), 121 (22), 112 (15), 111 (27), 110 (10), 109 (12), 98 (45), 97 (34), 96 (29), 95 (29), 94 (13), 93 (21), 84 (23), 83 (41), 82 (38), 81 (40), 80 (19), 79 (36), 71 (14), 70 (36), 69 (50), 68 (26), 67 (67), 57 (37), 56 (22), 55 (89), 54 (32), 53 (15), 43 (57), 42 (12), 41 (100).

6-Benzyloxyhexan-1-ol (139)

Zu einer Suspension aus 2.03 g (84.6 mmol) Natriumhydrid in 100 ml abs. DMF wurden bei 0°C langsam 10 g (84.6 mmol) 1,6-Hexandiol (**65**) in 100 ml eines Gemisches aus abs. THF/ DMF (3:1) getropft. Nach 3 h Rühren bei 0°C wurden 10 ml (84.6 mmol) Benzylbromid zugetropft und die Reaktionsmischung 12 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 100 ml Eiswasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) gereinigt. Es wurden 8 g (38.46 mmol, 45 %) 6-Benzyloxyhexan-1-ol (**139**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.32-1.44 (m, 4H, H-3/ H-4), 1.53-1.67 (m, 4H, H-2/ H-5), 3.47 (t, 2H, J = 6.62 Hz, H-6), 3.62 (t, 2H, J = 6.62 Hz, H-1), 4.49 (s, 2H, OCH₂Ph), 7.25-7.35 (m, 5H, H_{arom}).

¹³C-NMR(101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 26.00/ 26.43/ 30.12/ 33.10 (t, C-3 bis C-5), 63.30 (t, C-1), 70.76 (t, OCH₂Ph), 73.30 (t, C-6), 127.92/ 128.05/ 128.77/ 129.21/ 129.45 (d, C_{arom}), 139.06 (s, C_{arom}).

MS (70eV): m/z [%] = 208 (0.08, M⁺), 108 (25), 107 (85), 105 (10), 104 (9), 99 (6), 92 (63), 91 (100), 89 (8), 83 (5), 81 (27), 79 (25), 78 (7), 77 (17), 69 (9), 65 (34), 63 (5), 57 (7), 55 (24), 51 (8), 43 (11), 42 (6), 41 (25).

(6-Bromhexyloxymethyl)-benzol (140)

Zu einer Lösung von 10.08 g (38.43 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml abs. Dichlormethan wurden bei 0°C 2 ml (38.43 mmol) Brom getropft. Nach 30 min Rühren bei 0°C wurden 8 g

(38.46 mmol) 6-Benzyloxyhexan-1-ol (**139**), gelöst in 20 ml abs. Dichlormethan, zugetropft. Die Reaktionsmischung rührte 2 h bei RT. Anschließend wurden 100 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/ 70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70: Ethylacetat 6:1) gereinigt. Es wurden 9.23 g (34.04 mmol, 89 %) (6-Bromhexyloxymethyl)-benzol (**140**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.36-1.49 (m, 4H, H-3/ H-4), 1.62 (tt, 2H, J = 7.38 Hz, H-2), 1.86 (tt, 2H, J = 7.37 Hz, H-5), 3.39 (t, 2H, J = 6.87 Hz, H-6), 3.47 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1), 4.49 (s, 2H, OCH₂Ph), 7.25-7.35 (m, 5H, H_{arom}).

¹³C-NMR(101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.85/ 28.42/ 30.00/ 33.17/ 34.27 (t, C-2 bis C-6), 70.62 (t, OCH₂Ph), 73.34 (t, C-1), 127.93/ 128.05/ 128.78/ 129.21/ 129.45 (d, C_{arom}), 139.05 (s, C_{arom}).

MS (70eV): m/z [%] = 272 (0.25, M⁺ (C₁₃H₁₉O⁸¹Br)), 270 (0.25, M⁺(C₁₃H₁₉O⁷⁹Br)), 108 (7), 107 (8), 105 (5), 93 (7), 92 (76), 91 (100), 89 (5), 81 (8), 79 (12), 77 (11), 65 (23), 55 (13), 51 (6), 43 (5), 41 (21).

(6-Benzyloxyhexyl)-triphenylphosphoniumbromid (**135**)

9.23 g (34.04 mmol) (6-Bromhexyloxymethyl)-benzol (**140**) wurden zusammen mit 12.5 g (47.66 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml abs. Toluol gelöst und für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Petrolether 60/70, dann Methanol). Es wurden 17.4 g (32.6 mmol, 96 %) (6-Benzyloxyhexyl)-triphenylphosphoniumbromid (**135**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.38-1.42 (m, 2H, H-1), 1.53-1.68 (m, 8H, H-2 bis H-5), 3.43 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-6), 4.45 (s, 2H, OCH₂Ph), 7.25-7.88 (m, 20H, H_{arom}).

(8-Methyldec-6-enyloxymethyl)-benzol (**137**)

6.6 g (12.37 mmol) (6-Benzyloxyhexyl)-triphenylphosphoniumbromid (**135**) wurden in 100 ml abs. THF suspendiert und auf -78°C gekühlt. Dazu wurden 7.7 ml (12.37 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Die Reaktionslösung rührte 2 h und wurde tiefrot. Anschließend wurden bei -78°C 1.32 ml (12.32 mmol) 2-Methylbutanal (**136**) in 20 ml abs. THF zugetropft. Innerhalb von 3 h kam die Reaktionsmischung auf RT. Es wurden

100 ml Wasser zugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 40:1) ergab 920 mg (3.54 mmol, 29 %) (8-Methyldec-6-enyloxymethyl)-benzol (**137**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.84 (t, 3H, J = 7.37 Hz, H-10), 0.92 (d, 3H, J = 6.61 Hz, CH₃ an C-8), 1.27-1.40 (m, 6H, H-3/ H-4/ H-9), 1.59-1.67 (m, 2H, H-2), 2.00-2.08 (m, 2H, H-5), 2.28 (m, 1H, H-8), 3.46 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1), 4.49 (s, 2H, OCH₂Ph), 5.00-5.13 (m, 1H, =CH), 5.26-5.31 (m, 1H, =CH), 7.25-7.35 (m, 5H, H_{arom}).

¹³C-NMR(101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.36/ 21.46 (q, C-10/ CH₃ an C-8), 26.30/ 27.84/ 30.10/ 30.18/ 30.68 (t, C-2 bis C-5/ C-9), 33.79 (d, C-8), 70.88 (t, OCH₂Ph), 73.30 (t, C-1), 127.88/ 128.03/ 128.75/ 128.77/ 129.45/ 136.68 (d, C_{arom}/ C-6/ C-7), 139.13 (s, C_{arom}).

MS (70eV): m/z [%] = 261 (0.97, M+1⁺), 260 (0.26, M⁺), 169 (5), 151 (6), 109 (20), 107 (5), 99 (5) 96 (5), 95 (56), 92 (16), 91 (100), 85 (5), 83 (28), 82 (5), 81 (40), 79 (17), 77 (11), 71 (13), 70 (5), 69 (30), 68 (5), 67 (29), 65 (21), 57 (11), 56 (5), 55 (62), 53 (8), 43 (13), 41 (37).

8-Methyldec-1-ol (141)

Es wurden 920 mg (3.54 mmol) (8-Methyldec-6-enyloxymethyl)-benzol (**137**) in 10 ml Ethanol gelöst, mit einer katalytischen Menge Pd/C versetzt und bei 50°C und 40 bar 12 h hydriert. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Ohne weitere Reinigung des Rohproduktes wurden 500 mg (2.91 mmol, 82 %) 8-Methyldec-1-ol (**141**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.84 (d, 3H, J = 7.37 Hz, CH₃ an C-8), 0.85 (t, 3H, J = 6.36 Hz, H-10), 1.05-1.39 (m, 13H, H-3 bis H-9), 1.57 (tt, 2H, J = 7.37 Hz, H-2), 3.64 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.79/ 19.62 (q, C-10/ CH₃ an C-8), 26.17/ 27.44/ 29.89/ 30.37/ 33.23/ 37.02 (t, C-2 bis C-7/ C-9), 34.80 (d, C-8), 63.49 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 172 (0.01, M⁺), 125 (19), 98 (6), 97 (25), 96 (5), 84 (13), 83 (63), 82 (9), 81 (5), 71 (24), 70 (86), 69 (100), 68 (12), 67 (10), 57 (63), 56 (46), 55 (93), 54 (6), 53 (5), 43 (41), 42 (15), 41 (79).

8-Methyldecanal (138)

Zu einer Lösung von 0.38 ml (4.36 mmol) Oxalylchlorid in 30 ml abs. Dichlormethan wurden 0.62 ml (8.72 mmol) Dimethylsulfoxid bei -78°C getropft. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur wurden 0.50 g (2.91 mmol) 8-Methyldecan-1-ol (**141**) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurden 2.4 ml (17.46 mmol) Triethylamin zugefügt und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte durch die Zugabe von 50 ml ges. Ammoniumchloridlösung. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 20:1) und ergab 0.45 g (2.65 mmol, 91 %) 8-Methyldecanal (**138**).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.84 (d, 3H, $J = 6.36$ Hz, CH_3 an C-8), 0.85 (t, 3H, $J = 7.38$ Hz, H-10), 1.06-1.36 (m, 11H, H-4 bis H-9), 1.59-1.68 (m, 2H, H-3), 2.42 (dt, 2H, $J = 7.36$ Hz, H-2), 9.76 (t, 1H, $J = 2.04$ Hz, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 11.79/ 19.61 (q, C-10/ CH_3 an C-8), 22.52/ 27.28/ 29.62/ 29.88/ 30.11/ 36.93 (t, C-3 bis C-7/ C-9), 34.78 (d, C-8), 44.33 (t, C-2), 203.34 (d, C-1).

1-Bromheptadecan (143)

Zu einer Lösung von 5.1 g (19.4 mmol) Triphenylphosphin in 60 ml abs. Dichlormethan wurde bei 0°C 1 ml (19.21 mmol) Brom getropft. Nach 30 min Rühren bei 0°C wurden 4.98 g (19.4 mmol) Heptadecan-1-ol (**142**), gelöst in 20 ml abs. Dichlormethan, zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte 2 h bei RT. Anschließend wurden 100 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und nach Phasentrennung die wässrige dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 4.53 g (14.18 mmol, 74 %) 1-Bromheptadecan (**143**) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, $J = 7.36$ Hz, H-17), 1.21-1.53 (m, 28H, H-3 bis H-16), 1.79-1.91 (m, 2H, H-2), 3.40 (t, 2H, $J = 6.61$ Hz, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.52 (q, C-17), 23.10/ 28.60/ 29.19/ 29.78/ 29.86/ 29.96/ 30.04/ 30.07/ 30.11/ 32.35/ 33.28/ 34.41 (t, C-1 bis C-16).

Heptadecyltriphenylphosphoniumbromid (144)

4.53 g (14.18 mmol) 1-Bromheptadecan (**143**) wurden zusammen mit 4.85 g (18.5 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml abs. Toluol gelöst und 5 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Petrolether 60/70, dann Methanol). Es wurden 7.84 g (13.47 mmol, 95 %) Heptadecyltriphenylphosphoniumbromid (**144**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, J = 7.12 Hz, H-17), 1.15-1.30 (m, 28H, H-3 bis H-16), 1.58-1.63 (m, 4H, H-1/ H-2), 7.66-7.87 (m, 15H, H_{arom}).

3,11-Dimethylheptacos-10-en (145)

Zu einer Suspension von 7.84 g (13.47 mmol) Heptadecyltriphenylphosphoniumbromid (**144**) in 100 ml abs. THF wurden bei -78°C 10 ml (16.0 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Die Reaktionsmischung erwärmte sich innerhalb von 2 h auf RT, wurde erneut auf -78°C gekühlt und mit 1 ml (16.06 mmol) Methyliodid versetzt. Nach 12 h Rühren bei RT wurde erneut auf -78°C gekühlt und 10 ml (16.0 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft. Innerhalb von 2 h ließ man die Reaktionslösung auf RT erwärmen. Anschließend wurden 0.45 g (2.65 mmol) 8-Methyldecanal (**138**), gelöst in 5 ml abs. THF, zugetropft. Nach 3 h Rühren bei RT wurden 100 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 100 ml Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und ergab 528 mg (1.30 mmol, 49 %) 3,11-Dimethylheptacos-10-en (**145**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.83-0.90 (m, 9H, H-1/ $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -C-3/ H-27), 1.15-1.53 (m, 44H, H-2 bis H-26/ $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -C-11), 1.97-2.08 (m, 4H, H-9/ H-12), 5.03-5.12 (m, 1H, H-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.81/ 14.52/ 19.64/ 24.02 (q, C-1/ $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -C-3/ CH_3 -C-11/ C-27), 23.83/ 27.51/ 27.63/ 28.23/ 28.33/ 28.41/ 28.49/ 29.87/ 30.57/ 32.17/ 37.06/ 40.14 (t, C-2/ C-4 bis C-9/ C-12 bis C-26), 34.82 (d, C-3), 125.71 (d, C-10), 135.54 (s, C-11).

MS (70eV): m/z [%] = 406 (1.68, M⁺), 167 (6), 139 (5), 125 (15), 113 (5), 112 (6), 111 (40), 109 (5), 99 (8), 98 (7), 97 (49), 96 (7), 95 (10), 85 (21), 84 (10), 83 (43), 82 (12), 81 (16), 71 (47), 70 (54), 69 (63), 68 (18), 67 (19), 57 (100), 56 (53), 55 (76), 54 (5), 43 (76), 42 (7), 41 (48).

3,11-Dimethylheptacosan (134)

528 mg (1.30 mmol) 3,11-Dimethylheptacos-10-en (**145**) wurden in 10 ml Hexan gelöst, mit einer katalytischen Menge Pd/C versetzt und bei RT und 30 bar 12 h hydriert. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingengt. Ohne weitere Aufreinigung wurden 510 mg (1.25 mmol, 96 %) 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.83-0.90 (m, 12H, H-1/ CH₃-C-3/ CH₃-C-11/ H-27), 1.15-1.40 (m, 48H, H-2 bis H-26).

¹³C-NMR (101MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.4/ 14.1 (q, C-1/ C-27), 19.2/ 19.7 (q, CH₃-C-3/ CH₃-C-11), 22.7/ 27.1/ 29.4/ 29.5/ 29.6/ 29.72/ 29.79/ 30.0/ 31.9/ 36.7/ 37.1 (t, C-2/ C-4 bis C-10/ C-12 bis C-26), 32.8/ 34.4 (d, C-3/ C-11).

MS (70eV): m/z [%]= 409 (0,03; M+1⁺), 408 (0,06; M⁺), 253 (7), 252 (8), 183 (11), 182 (6), 153 (11), 141 (7), 127 (11), 125 (6), 113 (15), 111 (8), 99 (23), 97 (16), 85 (58), 83 (15), 71 (69), 70 (18), 69 (21), 57 (100), 56 (17), 55 (27), 43 (59), 41 (26).

Octadecan-2-on (146)

Zu einer Lösung von 3 g (10.9 mmol) Heptadecansäure (**150**) in 5 ml abs. Dichlormethan wurden bei 0°C 1.45 ml (16.6 mmol) Oxalylchlorid getropft. Die Reaktionsmischung rührte bei RT bis keine weitere Gasentwicklung zu erkennen war. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml abs. THF aufgenommen und mit 0.12 g (0.7mmol) Eisen(III)-acetylacetonat versetzt. Anschließend wurden 4 ml (11 mmol) einer 20%igen Methylmagnesiumchloridlösung in THF langsam zugetropft. Nach 10 min Rühren bei RT wurden 20 ml verd. Salzsäure zugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 30:1) ergab 1.8 g (61 %, 6.7 mmol) Octadecan-2-on (**146**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.6 Hz, H-18), 1.20-1.60 (m, 28H, H-4 bis H-17), 2.13 (s, 3H, H-1), 2.41 (t, 2H, J = 7.6 Hz, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.5 (q, C-18), 23.1/ 24.3/ 29.6/ 29.7/ 29.8/ 29.9/ 30.0/ 32.3 (t, C-4 bis C-17), 30.1 (q, C-1), 44.2 (t, C-3).

MS (70eV): m/z [%]: 269 (1.36, M+1⁺), 268 (2.65, M⁺), 96 (6), 85 (7), 82 (5), 71 (25), 69 (7), 59 (42), 58 (68), 57 (22), 56 (6), 55 (229), 43 (100), 41 (30).

Hexa-P-phenyl-P,P'-hexan-1,6-diyl-bisphosphoniumbromid (147)

6.43 g (24.6 mmol) Triphenylphosphin und 1.87 ml (12.28 mmol) 1,6-Dibromhexan (**151**) wurden in 50 ml abs. DMF gelöst und für 5 Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan und Petrolether 60/70 umkristallisiert. Nach Filtration und Trocknung wurden 7.8 g (82 %, 10.2 mmol) Hexa-P-phenyl-P,P'-hexan-1,6-diyl-bisphosphoniumbromid (**147**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.63-1.74 (m, 4H, H-3/ H-4), 1.80-1.86 (m, 4H, H-2/ H-5), 3.70-3.82 (m, 4H, H-1/ H-6), 7.66-7.88 (m, 30H, H_{arom}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22.72 (dt, ²J_{P,C} = 4.1 Hz, C-2/ C-5), 22.83 (dt, ¹J_{P,C} = 50 Hz, C-1/ C-6), 29.48 (dt, ³J_{P,C} = 17 Hz, C-3/ C-4), 118.68 (d, ¹J_{P,C} = 85.5 Hz, C_{arom}-1'), 130.93 (dd, ²J_{P,C} = 12.4 Hz, C_{arom}-2'), 134.15 (dd, ³J_{P,C} = 10 Hz, C_{arom}-3'), 135.34 (dd, ⁴J_{P,C} = 2.9 Hz, C_{arom}-4').

3,11-Dimethyl-4,10-heptacosadien (152)

Zu einer Suspension von 1.18 g (1.53 mmol) des Biswittigsalzes (**147**) in 150 ml abs. THF wurden bei -78°C 3.06 ml (3.06 mmol) einer 1M Lösung von NaHMDS in THF getropft. Nach langsamen Erwärmen auf RT wurden 410 mg (1.53 mmol) Octadecan-2-on (**146**) zugefügt und die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf RT gekühlt und 0.164 ml (1.53 mmol) 2-Methylbutanal (**136**) in 5 ml abs. THF zugetropft. Das Gemisch wurde noch 1 h bei RT gerührt bevor mit 1M Salzsäure neutralisiert wurde. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70) und anschließende Destillation. Es wurden 213 mg (0.53 mmol, 35 %) 3,11-Dimethyl-4,10-heptacosadien (**152**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.82-0.95 (m, 12H, H-1/ H-27/ CH₃-C-3/ CH₃-C-11), 1.17-1.40 (m, 34H, H-2/ H-7/ H-8/ H-13 bis H-26), 1.90-2.05 (m, 7H, H-3/ H-6/ H-9/ H-12), 5.07-5.13 (m, 2H, =CH), 5.27-5.35 (m, 1H, =CH).

¹³C-NMR (101MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.9/ 14.1 (q, C-1/ C-27), 21.0/ 23.44 (q, CH₃-C-3/ CH₃-C-11), 22.7/ 27.4/ 27.6/ 28.0/ 28.1/ 29.4/ 29.6/ 29.7/ 29.7/ 30.3/ 31.8/ 32.0/ (t, C-2/ C-6 bis C-9/ C-12 bis C-26), 33.4 (d, C-3), 125.0/ 136.1 (d, C-4/ C-5/ C-10).

MS (70eV): m/z [%]: 405 (0.37, M+1⁺), 404 (0.96, M⁺), 151 (10), 138 (20), 123 (20), 111 (14), 110 (47), 109 (61), 97 (28), 96 (36), 95 (64), 93 (109), 83 (38), 82 (39), 81(72), 79 (14), 71 (18), 70 (10), 69 (43), 68 (20), 67 (44), 57 (49), 56 (15), 55 (100), 43 (74), 41 (51).

3,11-Dimethylheptacosan (134)

213 mg (0.53 mmol) 3,11-Dimethyl-4,10-heptacosadien (**152**) wurden in 5 ml Hexan gelöst und eine katalytische Menge Pd/C wurde zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT und 20 bar hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingengt. Es wurden 150 mg (0.37 mmol, 70 %) 3,11-Dimethylheptacosan (**134**) erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen von (**134**).

Decansäurehexylester (153)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 1. Ausgehend von 0.54 ml (2.63 mmol) Decansäurechlorid und 270 mg (2.63 mmol) Hexan-1-ol wurden 660 mg (2.58 mmol, 98 %) Decansäurehexylester (**153**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 6H, J = 7.1 Hz, H-10/ H-6'), 1.23-1.38 (m, 18H, H-4 bis H-9/ H-3' bis H-5'), 1.58-1.66 (m, 4H, H-3/ H-2'), 2.29 (t, 2H, J = 7.37 Hz, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.00/ 14.12 (q, C-10/ C-6'), 22.55/ 22.68/ 25.05/ 25.62/ 28.63/ 29.17/ 29.29/ 29.44/ 31.45/ 31.88/ 34.44 (t, C-2 bis C-9/ C-2' bis C-5'), 64.42 (t, C-1'), 174.07 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 256 (0.98, M⁺), 174 (7), 173 (64), 172 (8), 155 (26), 129 (13), 95 (5), 87 (6), 85 (19), 84 (71), 83 (10), 81 (5), 73 (21), 71 (17), 69 (33), 67 (6), 61 (35), 60 (18), 57 (32), 56 (60), 55 (56), 43 (10), 42 (25), 41 (64).

(3-Hydroxypropyl)-triphenylphosphoniumbromid (156)

3.4 ml (38.4 mmol) 3-Bromopropan-1-ol (**155**) und 6.7 g (25.6 mmol) Triphenylphosphin wurden in 50 ml abs. Toluol gelöst und 12 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 10.1 g (24.8 mmol, 96 %) (3-Hydroxypropyl)-triphenylphosphoniumbromid (**156**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.83-1.89 (m, 2H, H-2), 3.73-3.85 (m, 4H, H-1/ H-3), 7.68-7.84 (m, 15H, H_{arom}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.62 (dt, ¹J = 52.72 Hz, C-1), 26.29 (dt, ²J = 4.34 Hz, C-2), 60.77 (dt, ³J = 16.77 Hz, C-3), 118.79 (d, ¹J = 86.66 Hz, C_{arom}-1'), 130.99 (dd, ²J = 12.63 Hz, C_{arom}-2'), 133.93 (dd, ³J = 9.99 Hz, C_{arom}-3'), 135.51 (dd, ⁴J = 2.93 Hz, C_{arom}-4').

4-Methyloct-3-en-1-ol (158)

Es wurden zu einer Suspension aus 4.00 g (9.98 mmol) (3-Hydroxypropyl)-triphenylphosphoniumbromid (**156**) in 30 ml abs. THF bei -20°C vorsichtig 12.48 ml (19.96 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nachdem die Lösung 45 min bei -20°C rührte, wurden 1.23 ml (9.98 mmol) 2-Hexanon (**157**) zugetropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich innerhalb von 12 h auf RT. Es wurden 50 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 7:1) und ergab 251 mg (1.77 mmol, 18 %) 4-Methyloct-3-en-1-ol (**158**).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, $J = 7.12$ Hz, H-8), 1.25-1.40 (m, 4H, H-7/ H-6), 1.63 (s, 3H, CH_3 -C-4), 1.72 (s, 3H, CH_3 -C-4), 2.01 (t, 2H, $J = 7.12$ Hz, H-5), 2.04 (t, 2H, $J = 7.12$ Hz, H-5), 2.29 (dt, 2H, $J = 6.61$ Hz, H-2), 3.62 (t, 2H, H-1a), 3.63 (t, 2H, H-), 5.09-5.16 (m, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.39/ 14.44 (q, C-8), 23.95 (q, CH_3 -C-4), 22.78/ 23.12/ 30.57/ 30.77/ 31.92/ 32.07 (t, C-5 bis C-7), 39.91 (t, C-2), 62.95/ 63.07 (t, C-1), 119.89/ 120.62 (d, C-3), 139.68/ 139.88 (s, C-4).

MS (70eV): m/z [%] = 142 (3.64, M^+), 95 (15), 85 (10), 83 (6), 82 (7), 81 (12), 79 (8), 77 (5), 70 (16), 69 (100), 67 (39), 65 (6), 57 (22), 56 (23), 55 (94), 53 (22), 51 (6), 43 (22), 42 (7), 41 (81).

4-Methyloctan-1-ol (159)

251 mg (1.77 mmol) 4-Methyloct-3-en-1-ol (**158**) wurden in 3 ml Pentan gelöst, mit einer katalytischen Menge Pd/C versetzt und für 2 h bei RT und 20 bar Wasserstoffatmosphäre hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 201 mg (1.39 mmol, 79 %) 4-Methyloctan-1-ol (**159**) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, $J = 6.36$ Hz, H-8/ CH_3 -C-4), 1.11-1.60 (m, 11 H, H-2 bis H-7), 3.63 (t, 2H, $J = 6.87$ Hz, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.56 (q, C-8), 20.06 (q, CH_3 -C-4), 23.42/ 29.69/ 30.77/ 33.34 (t, C-3/ C-5 bis C-7), 33.01 (d, C-4), 37.07 (t, C-2), 63.90 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 144 (0.01, M^+), 98 (7), 97 (6), 85 (7), 84 (18), 83 (10), 70 (36), 69 (69), 67 (6), 57 (24), 56 (56), 55 (38), 53 (8), 44 (5), 43 (65), 42 (21), 41 (100).

4-Methyloctansäure (160)

Zu einer Lösung von 201 mg (1.39 mmol) 4-Methyloctan-1-ol (**159**) in 10 ml Aceton wurden 0.7 ml (2.8 mmol) einer 2N Lösung von Jones Reagenz getropft. Nach 30 min Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethylacetat aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Eine weitere Aufreinigung des Rohproduktes war nicht notwendig. Es wurden 190 mg (1.20 mmol, 86 %) 4-Methyloctansäure (**160**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.36 Hz, H-8/ CH₃-C-4), 1.20-1.32 (m, 6 H, H-5 bis H-7), 1.42-1.48 (m, 2H, H-3), 1.65-1.71 (m, 1H, H-4), 2.31-2.38 (m, 2H, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51 (q, C-8), 19.70 (q, CH₃-C-4), 23.35/ 29.53/ 32.04/ 32.13 (t, C-3/ C-5 bis C-7), 32.71 (d, C-4), 36.72 (t, C-2), 180.14 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 101 (16), 99 (20), 83 (13), 74 (14), 73 (44), 70 (5), 69 (10), 61 (6), 60 (22), 59 (9), 57 (62), 56 (17), 55 (55), 53 (12), 45 (100), 43 (71), 42 (24), 41 (99).

4-Methyloctansäuredodecylester (161)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 30 mg (0.16 mmol) Dodecan-1-ol wurden 45 mg (0.14 mmol, 88 %) 4-Methyloctansäuredodecylester (**161**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 6.87 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-12'), 1.22-1.35 (m, 24H, H-5 bis H-7/ H-3' bis H-11'), 1.39-1.49 (m, 2H, H-3), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), 2.31-2.38 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.50/ 19.69 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-12'), 23.08/ 23.35/ 26.35/ 29.06/ 29.57/ 29.66/ 29.74/ 29.93/ 29.97/ 32.32/ 32.40/ 32.61 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-11'), 32.79 (d, C-4), 36.75 (t, C-2), 64.87 (t, C-1'), 174.35 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 326 (0.32, M⁺), 168 (10), 160 (6), 159 (63), 154 (5), 141 (11), 125 (7), 123 (10), 112 (7), 111 (15), 101 (20), 99 (7), 98 (12), 97 (28), 96 (9), 85 (13), 84 (12), 83 (36), 82 (14), 81 (11), 73 (20), 71 (30), 70 (21), 69 (37), 68 (9), 67 (10), 61 (10), 57 (71), 56 (31), 55 (60), 54 (6), 43 (100), 42 (16), 41 (62).

4-Methyloctansäuretridecylester (162)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 32 mg (0.16 mmol) Tridecan-1-ol wurden 32 mg (0.09 mmol, 56 %) 4-Methyloctansäuretridecylester (**162**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 7.12 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-13'), 1.22-1.38 (m, 26H, H-5 bis H-7/ H-3' bis H-12'), 1.39-1.49 (m, 2H, H-3), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), 2.28-2.34 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 19.70 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-13'), 23.09/ 26.11/ 26.35/ 28.68/ 29.07/ 29.57/ 29.67/ 29.76/ 29.86/ 29.95/ 32.33/ 32.40/ (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-12'), 32.63 (d, C-4), 36.76 (t, C-2), 64.85 (t, C-1'), 174.31 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 340 (0.41, M⁺), 182 (11), 160 (6), 159 (63), 154 (5), 141 (13), 125 (8), 123 (12), 112 (6), 111 (14), 101 (20), 99 (8), 98 (11), 97 (28), 96 (8), 85 (16), 84 (13), 83 (35), 82 (14), 81 (12), 73 (20), 71 (29), 70 (21), 69 (37), 68 (9), 67 (10), 61 (10), 57 (70), 56 (30), 55 (60), 54 (6), 43 (100), 42 (16), 41 (63).

4-Methyloctansäuretetradecylester (154)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 190 mg (1.2 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.16 ml (1.8 mmol) Oxalylchlorid und 257 mg (1.2 mmol) Tetradecan-1-ol wurden 283 mg (0.80 mmol, 67 %) 4-Methyloctansäuretetradecylester (**154**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 6.61 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-14'), 1.20-1.38 (m, 28H, H-5 bis H-7/ H-3' bis H-13'), 1.39-1.49 (m, 2H, H-3), 1.56-1.72 (m, 3H, H-4/ H-2'), 2.27-2.33 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.12/ 19.31 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-14'), 22.70/ 22.96/ 25.96/ 28.68/ 29.18/ 29.28/ 29.37/ 29.54/ 31.94/ 32.00/ 32.21 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-13'), 32.40 (d, C-4), 36.37 (t, C-2), 64.46 (t, C-1').

MS (70eV): m/z [%] = 354 (0.6, M⁺), 196 (14), 168 (6), 160 (10), 159 (92), 141 (22), 139 (7), 126 (5), 125 (14), 124 (5), 123 (22), 113 (5), 112 (10), 111 (24), 110 (6), 101 (40), 99 (15), 98 (19), 97 (53), 96 (15), 95 (5), 85 (28), 84 (22), 83 (66), 82 (26), 81 (22), 74 (5), 73 (37), 71 (49), 70 (33), 69 (61), 68 (14), 67 (18), 61 (14), 60 (5), 58 (6), 57 (93), 56 (45), 55 (90), 54 (5), 44 (5), 43 (100), 42 (21), 41 (86).

4-Methyloctansäurepentadecylester (163)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 36 mg (0.16 mmol) Pentadecan-1-ol wurden 51 mg (0.14 mmol, 88 %) 4-Methyloctansäurepentadecylester (**163**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 7.12 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-15'), 1.22-1.48 (m, 32H, H-3/ H-5 bis H-7/ H-3' bis H-14'), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), , 2.28-2.32 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 19.70 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-15'), 23.08/ 23.32/ 26.29/ 29.05/ 29.42/ 29.53/ 29.66/ 29.78/ 29.94/ 29.99/ 32.32/ 32.38/ 32.53 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-14'), 32.81 (d, C-4), 36.76 (t, C-2), 64.12 (t, C-1'), 174.12 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 368 (1.01, M⁺), 210 (9), 160 (7), 159 (70), 141 (15), 125 (9), 123 (12), 112 (6), 111 (15), 101 (20), 99 (8), 98 (9), 97 (28), 96 (7), 85 (15), 84 (10), 83 (31), 82 (12), 81 (10), 73 (19), 71 (27), 70 (18), 69 (36), 68 (9), 67 (11), 61 (8), 57 (70), 56 (27), 55 (61), 54 (6), 43 (100), 42 (15), 41 (59).

4-Methyloctansäurehexadecylester (164)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 40 mg (0.16 mmol) Hexadecan-1-ol wurden 57 mg (0.15 mmol, 91 %) 4-Methyloctansäurehexadecylester (**164**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 7.12 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-16'), 1.22-1.48 (m, 34H, H-3/ H-5 bis H-7/ H-3' bis H-15'), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), , 2.28-2.32 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 19.70 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-16'), 23.09/ 23.35/ 26.35/ 29.07/ 29.57/ 29.66/ 29.76/ 29.93/ 29.98/ 30.09/ 32.33/ 32.40 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-15'), 32.61 (d, C-4), 36.76 (t, C-2), 64.85 (t, C-1'), 174.56 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 382 (0.76, M⁺), 225 (5), 224 (12), 196 (5), 160 (12), 159 (100), 157 (6), 141 (23), 140 (5), 139 (11), 138 (6), 127 (5), 126 (6), 125 (17), 124 (6), 123 (23), 116 (6), 115 (5), 114 (10), 113 (6), 112 (13), 111 (35), 110 (13), 101 (52), 99 (20), 98 (24), 97 (76), 96 (29), 95 (9), 85 (39), 84 (26), 83 (79), 82 (32), 81 (26), 74 (5), 73 (37), 71 (59), 70 (37), 69 (72), 68 (18), 67 (19), 61 (15), 60 (5), 58 (6), 57 (88), 56 (48), 55 (85), 54 (12), 53 (5), 44 (5), 43 (96), 42 (21), 41 (79).

4-Methyloctansäureheptadecylester (165)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 41 mg (0.16 mmol) Heptadecan-1-ol wurden 55 mg (0.14 mmol, 90 %) 4-Methyloctansäureheptadecylester (**165**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 6.87 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-17'), 1.24-1.46 (m, 36H, H-3/ H-5 bis H-7/ H-3' bis H-16'), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), , 2.28-2.32 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 19.70 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-17'), 23.10/ 23.35/ 26.36/ 29.07/ 29.58/ 29.67/ 29.77/ 29.94/ 29.99/ 32.34/ 32.40/ 32.61 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-16'), 32.80 (d, C-4), 36.76 (t, C-2), 64.85 (t, C-1'), 174.67 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 396 (0.52, M⁺), 238 (10), 160 (6), 159 (65), 141 (12), 125 (10), 123 (13), 112 (5), 111 (14), 101 (19), 99 (9), 98 (7), 97 (30), 96 (8), 85 (14), 84 (11), 83 (32), 82 (12), 81 (10), 73 (18), 71 (30), 70 (21), 69 (37), 68 (9), 67 (8), 61 (10), 57 (75), 56 (31), 55 (63), 54 (5), 43 (100), 42 (14), 41 (57).

4-Methyloctansäureoctadecylester (166)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 43 mg (0.16 mmol) Octadecan-1-ol wurden 68 mg (0.16 mmol, 99 %) 4-Methyloctansäureoctadecylester (**166**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 6.87 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-18'), 1.23-1.47 (m, 38H, H-3/ H-5 bis H-7/ H-3' bis H-17'), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), , 2.28-2.32 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 19.70 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-18'), 23.09/ 23.35/ 26.35/ 29.07/ 29.57/ 29.67/ 29.77/ 29.94/ 29.99/ 32.34/ 32.40/ 32.61 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-17'), 32.80 (d, C-4), 36.76 (t, C-2), 64.86 (t, C-1'), 174.62 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 410 (0.89, M⁺), 160 (9), 159 (87), 158 (5), 141 (13), 139 (5), 125 (9), 123 (12), 112 (6), 111 (17), 101 (28), 99 (11), 98 (12), 97 (41), 96 (11), 85 (24), 84 (15), 83 (52), 82 (21), 81 (16), 73 (27), 71 (43), 70 (24), 69 (50), 68 (13), 67 (13), 61 (10), 58 (5), 57 (95), 56 (32), 55 (71), 54 (8), 43 (100), 42 (14), 41 (51).

4-Methyloctansäure-(9'Z)-octadec-9'-enylester (167)

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 2. Ausgehend von 25 mg (0.16 mmol) 4-Methyloctansäure (**160**), 0.02 ml (0.23 mmol) Oxalylchlorid und 0.05 ml (0.16 mmol) (9Z)-Octadec-9-en-1-ol (**40**) wurden 31 mg (0.08 mmol, 50 %) 4-Methyloctansäure-(9'Z)-octadec-9'-enylester (**167**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 9H, J = 6.62 Hz, H-8/ CH₃-C-4/ H-18'), 1.24-1.48 (m, 30H, H-3/ H-5 bis H-7/ H-3' bis H-7'/ H-12' bis H-17'), 1.58-1.69 (m, 3H, H-4/ H-2'), 1.98-2.04 (m, 4H, H-8'/ H-11'), 2.2-2.33 (m, 2H, H-2), 4.06 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1'), 5.32-5.36 (m, 2H, H-9'/ H-10').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.51/ 19.70 (q, C-8/ CH₃-C-4/ C-18'), 23.09/ 23.35/ 26.35/ 27.60/ 29.07/ 29.62/ 29.82/ 29.93/30.14/ 32.32/ 32.40/ 32.61 (t, C-3/ C-5 bis C-7/ C-2' bis C-17'), 32.80 (d, C-4), 36.76 (t, C-2), 64.84 (t, C-1'), 130.20/ 130.39 (d, C-9'/ C-10'), 174.54 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 408 (0.06, M⁺), 250 (10), 159 (20), 152 (5), 141 (15), 138 (11), 137 (9), 125 (6), 124 (18), 123 (23), 111 (10), 110 (24), 109 (20), 101 (12), 97 (33), 96 (68), 95 (40), 85 (7), 84 (6), 83 (50), 82 (92), 81 (63), 80 (9), 79 (9), 73 (9), 71 (16), 70 (12), 69 (63), 68 (39), 67 (61), 66 (7), 57 (52), 56 (24), 55 (100), 54 (31), 53 (5), 43 (76), 42 (13), 41 (60).

2-Hydroxy-6-methylbenzoesäure (169)

1 g (6.62 mmol) 2-Amino-6-Methylbenzoesäure (**168**) wurde in einem Gemisch aus 0.97 ml konzentrierter Schwefelsäure und 8.1 ml Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C wurden unter kräftigem Rühren 0.45 g (6.52 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 1.6 ml Wasser, so langsam zugegeben, dass die Temperatur nicht über 5°C stieg. Die Reaktionslösung rührte noch 5 min, anschließend wurde die Kühlung entfernt und auf einem schwach siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde unter Rühren abgekühlt (zuletzt mit Eiswasser). Das Rohprodukt kristallisierte und wurde zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert. Es wurden 773 mg (5.08 mmol, 77 %) 2-Hydroxy-6-methylbenzoesäure (**169**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.62 (s, 3H, CH₃-C-6), 6.77 (d, 1H, J = 7.37 Hz, H-3), 6.87 (d, 1H, J = 8.39 Hz, H-5), 7.34 (t, 1H, H-4), 11.02 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.50 (q, CH₃-C-6), 111.34 (s, C-1), 116.29 (d, C-3), 123.67 (d, C-5), 135.90 (d, C-4), 143.32 (s, C-6), 164.18 (s, C-2), 176.38 (s, COOH).

MS (70eV): m/z [%] = 152 (36; M⁺), 135 (10), 134 (100), 107 (7), 106 (55), 105 (61), 79 (9), 78 (62), 77 (40), 67 (6), 63 (10), 62 (5), 55 (5), 53 (14), 52 (19), 51 (30), 50 (14), 45 (10), 43 (6), 41 (6).

2-Hydroxy-6-methylbenzoesäuremethylester (5)

Zu einer Lösung aus 224 mg (1.47 mmol) 2-Hydroxy-6-methylbenzoesäure (**169**) in 5 ml abs. THF wurden bei 0°C zuerst 0.22 ml (1.47 mmol) DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) und dann 0.11 ml (1.76 mmol) Methyljodid getropft. Die Reaktionslösung rührte 12 h bei RT, dann wurde vom DBU-HI abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Es wurde bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10 ml 5N Salzsäure aufgenommen und dreimal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) und ergab 150 mg (0.90 mmol, 62 %) 2-Hydroxy-6-methylbenzoesäuremethylester (**5**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.54 (s, 3H, CH₃-C-6), 3.96 (s, 3H, OCH₃), 6.72 (d, 1H, J = 7.38 Hz, H-3), 6.84 (d, 1H, J = 8.40 Hz, H-5), 7.28 (t, 1H, H-4), 11.25 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.38 (q, CH₃-C-6), 52.50 (q, OCH₃), 116.00 (d, C-3), 116.06 (s, C-1), 123.31 (d, C-5), 134.64 (d, C-4), 141.72 (s, C-6), 157.52 (s, C-2), 174.63 (s, COOH).

MS (70eV): m/z [%] = 166 (33; M⁺), 135 (24), 134 (100), 107 (5), 106 (45), 105 (34), 79 (9), 78 (31), 77 (31), 63 (5), 53 (8), 52 (9), 51 (15), 50 (6).

1-(2-Hydroxy-6-methylphenyl)-ethanon (170)

Zu einer Lösung aus 305 mg (2.55 mmol) 2-Hydroxy-6-methylbenzoesäure (**169**) in 5 ml abs. THF wurden 5.2 ml (8.32 mmol) einer 5%igen Lösung von Methylolithium in Diethylether getropft. Anschließend wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 2N Salzsäure angesäuert und das Produkt in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 5:1) gereinigt und ergab 169 mg (1.12 mmol, 44 %) 1-(2-Hydroxy-6-methylphenyl)-ethanon (**170**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.61 (s, 3H, CH₃-C-6), 2.67 (s, 3H, COCH₃), 6.73 (d, 1H, J = 7.38 Hz, H-3), 6.84 (d, 1H, J = 8.14 Hz, H-5), 7.28 (t, 1H, H-4), 12.30 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.94 (q, C-6), 33.75 (q, COCH₃), 116.99 (d, C-3), 123.49 (d, C-5), 135.11 (d, C-4).

MS (70eV): m/z [%] = 150 (47; M⁺), 136 (12), 135 (100), 107 (12), 79 (27), 78 (11), 77 (45), 67 (5), 63 (7), 53 (11), 52 (7), 51 (15), 50 (6), 43 (33).

N'-Isopropyliden-*N,N*-dimethylhydrazin (187)

3.7 ml (50 mmol) Aceton (**196**) und 5.7 ml (75 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin wurden 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml Diethylether zugefügt und zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt und ergab 4.01 g (40 mmol, 80 %) *N'*-Isopropyliden-*N,N*-dimethylhydrazin (**187**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.93 (s, 3H, C-CH₃), 1.97 (s, 3H, C-CH₃), 2.44 (s, 6H, N-(CH₃)₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.51/ 25.59 (q, C-(CH₃)₂), 47.46 (q, N-(CH₃)₂), 165.31 (s, C-(CH₃)₂).

4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-butan-2-ol (206)

Zu einer Lösung von 1.6 ml (17.8 mmol) Butan-1,3-diol (**199**) und 3.0 g (42.8 mmol) Imidazol in 30 ml abs. THF wurden bei 0°C 2.7 g (17.8 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, gelöst in 20 ml abs. THF, getropft. Die Reaktionslösung rührte 2 h bei RT. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 150 ml Diethylether aufgenommen und zweimal mit je 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) und ergab 3.15 g (15.46 mmol, 87 %) 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-butan-2-ol (**206**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.07 (s, 6H, Si-(CH₃)₂), 0.90 (s, 9H, Si-C(CH₃)₃), 1.19 (d, 3H, J = 6.11 Hz, H-1), 1.59-1.72 (m, 2H, H-3), 3.78-3.84 (m, 1H, H-4a), 3.86-3.91 (m, 1H, H-4b), 3.98-4.05 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -5.57 (q, Si-(CH₃)₂), 18.52 (s, Si-C(CH₃)₃), 23.75 (q, C-1), 26.25 (q, Si-C(CH₃)₃), 40.38 (t, C-3), 63.19 (t, C-4), 68.71 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 204 (0.04, M⁺), 105 (26), 75 (58), 73 (8), 59 (6), 58 (5), 57 (34), 55 (8), 45 (100), 43 (20), 41 (36).

3-Iodbutan-1-ol (197)

Es wurden 4.45 g (17.0 mmol) Triphenylphosphin und 1.16 g (17.0 mmol) Imidazol in einem Gemisch aus 90 ml abs. Diethylether und 30 ml abs. Acetonitril gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu wurden 4.32 g (17.0 mmol) Iod portionsweise gegeben. Die Reaktionsmischung rührte 3 h bei RT, bis alles Iod sich gelöst hatte. Anschließend wurden 3.15 g (15.46 mmol) 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-butan-2-ol (**206**) zugegeben. Nach Reaktionsende wurden 100 ml Wasser zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) und ergab 2.32 g (11.6 mmol, 75 %) 3-Iodbutan-1-ol (**197**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.82-1.90 (m, 1H, H-2a), 1.98 (d, 3H, J = 6.87 Hz, H-4), 2.01-2.09 (m, 1H, H-2b), 3.71-3.78 (m, 1H, H-1a), 3.81-3.86 (m, 1H, H-1b), 4.31-4.41 (m, 1H, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 26.01 (d, C-3), 29.13 (q, C-4), 44.85 (t, C-2), 62.62 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 200 (2.59, M⁺), 127 (12), 73 (53), 57 (6), 55 (100), 45 (5), 43 (37), 42 (17), 41 (36).

(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (203)

Zu einer Lösung von 2.32 g (11.6 mmol) 3-Iodbutan-1-ol (**197**) und 1.04 ml (12.8 mmol) abs. Pyridin in 50 ml abs. Diethylether wurden bei RT 1.46 ml (11.6 mmol) Trimethylsilylchlorid getropft. Nach Reaktionsende wurde vom Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Diethylether nachgespült. Die organische Phase wurde dreimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach destillativer Reinigung wurden 1.90 g (6.99 mmol, 60 %) (3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.13 (s, 9H, Si-(CH₃)₃), 1.75-1.84 (m, 1H, H-2a), 1.96 (d, 3H, J = 6.87 Hz, H-4), 1.98-2.05 (m, 1H, H-2b), 3.59-3.66 (m, 1H, H-1a), 3.71-3.77 (m, 1H, H-1b), 4.29-4.38 (m, 1H, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.00 (q, Si-(CH₃)₃), 27.15 (d, C-3), 29.59 (q, C-4), 45.66 (t, C-2), 62.61 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 272 (0.14, M⁺), 215 (10), 185 (16), 145 (17), 104 (5), 103 (66), 101 (8), 75 (22), 74 (8), 73 (100), 59 (13), 58 (8), 55 (23), 47 (9), 45 (22), 43 (20), 41 (13).

5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-pentan-2-ol (207)

Wie (206) unter Verwendung von Pentan-1,4-diol (200). Ausgehend von 1.9 ml (18.0 mmol) Pentan-1,4-diol (200), 3.0 g (43.2 mmol) Imidazol und 2.73 g (18.0 mmol) tert-Butyldimethylsilylchlorid wurden 3.60 g (16.53 mmol, 92 %) 5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-pentan-2-ol (207) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.06 (s, 3H, Si-(CH₃)₂), 0.09 (s, 3H, Si-(CH₃)₂), 0.90 (s, 9H, Si-C(CH₃)₃), 1.18 (d, 3H, J = 6.35 Hz, H-1), 1.45-1.70 (m, 4H, H-3/ H-4), 3.60-3.71 (m, 2H, H-5), 3.78-3.89 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -4.99 (q, Si-(C(CH₃)₂)), 18.73 (s, Si-C(CH₃)₃), 23.84 (q, C-1), 26.33 (q, Si-C(CH₃)₃), 29.78/ 37.16 (t, C-3/ C-4), 64.00 (t, C-5), 68.15 (d, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 218 (0.02, M⁺), 143 (5), 105 (44), 101 (11), 99 (5), 93 (6), 89 (5), 77 (6), 76 (8), 75 (100), 73 (19), 71 (8), 70 (5), 69 (87), 59 (8), 58 (6), 57 (9), 47 (5), 45 (33), 43 (13), 41 (32).

4-Iodpentan-1-ol (198)

Wie (197) unter Verwendung von 5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-pentan-2-ol (207). Ausgehend von 4.77 g (18.2 mmol) Triphenylphosphin, 1.23 g (18.2 mmol) Imidazol, 4.62 g (18.2 mmol) Iod und 3.60 g (16.5 mmol) 5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-pentan-2-ol (207) wurden 1.90 g (8.9 mmol, 54 %) 4-Iodpentan-1-ol (198) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.64-1.90 (m, 4H, H-2/ H-3), 1.94 (d, 3H, J = 6.87 Hz, H-5), 3.68 (t, 2H, J = 6.1 Hz, H-1), 4.19-4.26 (m, 1H, H-4).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29.42 (q, C-5), 30.42 (d, C-4), 33.23/ 39.57 (t, C-2/ C-3), 62.43 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 214 (0.02, M⁺), 128 (7), 127 (16), 87 (15), 69 (81), 67 (5), 57 (5), 56 (5), 55 (10), 53 (8), 45 (8), 43 (10), 42 (9), 41 (100).

(4-Iodpentyloxy)-trimethylsilan (204)

Wie (203) unter Verwendung von 4-Iodpentan-1-ol (198). Ausgehend von 1.90 g (8.9 mmol) 4-Iodpentan-1-ol (198), 0.8 ml (9.8 mmol) abs. Pyridin und 1.12 ml (8.9 mmol) Trimethylsilylchlorid wurden 1.84 g (6.44 mmol, 72 %) (4-Iodpentyloxy)-trimethylsilan (204) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.06 (s, 9H, Si-(CH₃)₃), 1.65-1.91 (m, 4H, H-2/ H-3), 1.95 (d, 3H, J = 6.87 Hz, H-5), 3.73 (t, 2H, J = 6.1 Hz, H-1), 4.18-4.26 (m, 1H, H-4).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.40 (q, Si-(C(CH₃)₃), 29.50 (q, C-5), 30.49 (d, C-4), 33.30/ 39.61 (t, C-2/ C-3), 62.44 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 286 (0.08, M⁺), 215 (8), 185 (17), 159 (20), 115 (5), 103 (35), 101 (5), 75 (19), 74 (6), 73 (62), 70 (5), 69 (100), 59 (10), 58 (5), 47 (6), 45 (10), 43 (8), 41 (38).

N'-(1,3-Dimethyl-5-trimethylsilyloxy-pentyliden)-*N,N*-dimethylhydrazin (205)

Bei -78°C wurden 1.95 ml (5.3 mmol) einer 2.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Heptan langsam zu einer Lösung von 0.53 g (5.3 mmol) *N'*-Isopropyliden-*N,N*-dimethylhydrazin (**187**) in 20 ml abs. THF getropft. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wurden 1.2 g (4.42 mmol) (3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmte sich langsam auf RT. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem 1:1 Gemisch aus Petrolether 30/50 und Diethylether aufgenommen und die unlöslichen Salze durch Filtration über basischem Aluminiumoxid entfernt. Nach Einengen wurde das Rohprodukt destillativ gereinigt. Es wurden 0.98 g (4.0 mmol, 64 %) *N'*-(1,3-Dimethyl-5-trimethylsilyloxy-pentyliden)-*N,N*-dimethylhydrazin (**205**) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.10 (s, 9H, Si-(CH₃)₃), 0.87 (d, 3H, J = 6.87 Hz, CH₃ an C-3), 1.33-1.43 (m, 1H, H-4a), 1.51-1.60 (m, 1H, H-4b), 1.93 (s, 3H, CH₃ an C-1), 1.90-2.06 (m, 3H, H-2/ H-3), 2.45 (s, 6H, N-(CH₃)₂), 3.58-3.67 (m, 1H, H-5).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0.09 (q, Si-(C(CH₃)₃), 17.17/ 27.87 (C-3/ CH₃ an C-1), 19.69 (q, CH₃ an C-3), 40.08 (t, C-4), 46.84 (t, C-2), 47.54/ 47.78 (q, N-(C(CH₃)₂), 60.88 (t, C-5).

MS (70eV): m/z [%] = 244 (12, M⁺), 186 (5), 185 (17), 184 (6), 143 (5), 129 (5), 127 (11), 115 (6), 112 (11), 110 (5), 103 (7), 101 (10), 100 (28), 99 (17), 97 (5), 95 (7), 88 (6), 97 (8), 85 (9), 84 (8), 82 (5), 76 (5), 75 (63), 74 (10), 73 (79), 71 (5), 70 (6), 69 (7), 61 (9), 60 (51), 59 (43), 58 (63), 57 (6), 56 (30), 55 (10), 47 (11), 46 (7), 45 (80), 44 (88), 43 (56), 42 (100), 41 (42).

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-Methyl-1-(2-methyl-4-trimethylsilyloxybutyl)-6-trimethylsilyloxy-hexyliden]-hydrazin (208)

Es wurden 247 mg (2.20 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat und 0.28 ml (2.0 mmol) Diisopropylamin in 8 ml abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu wurden langsam 0.74 ml (2.0 mmol) einer 2.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Heptan getropft. Die Reaktionslösung rührte 30 min bei dieser Temperatur bevor 490 mg (2.0 mmol) *N'*-(1,3-Dimethyl-5-trimethylsilyloxy-pentyliden)-*N,N*-dimethylhydrazin (**205**) zugegeben wurden.

Nach 1,5 h Rühren bei -78°C wurden 572 mg (2.0 mmol) (4-Iodpentyloxy)-trimethylsilan (**204**) zugegeben und die Reaktionsmischung erwärmte sich langsam über Nacht auf RT. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem 1:1 Gemisch aus Petrolether 30/50 und Diethylether aufgenommen und die unlöslichen Salze durch Filtration über basisches Aluminiumoxid entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Destillation und anschließende Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid (Petrolether 60/70: Ethylacetat 15:1). Es wurden 141 mg (0.35 mol, 18 %) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-Methyl-1-(2-methyl-4-trimethylsilyloxybutyl)-6-trimethylsilyloxy-hexyliden]-hydrazin (**208**) erhalten.

MS (70eV): m/z [%] = 402 (3.6, M^+), 147 (5), 143 (5), 103 (7), 100 (5), 75 (30), 74 (9), 73 (100), 60 (35), 59 (14), 58 (9), 55 (8), 45 (26), 44 (25), 43 (12), 42 (11), 41 (9).

4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (**185**)

Es wurden 95 mg (0.24 mmol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-Methyl-1-(2-methyl-4-trimethylsilyloxybutyl)-6-trimethylsilyloxy-hexyliden]-hydrazin (**208**) in 10 ml abs. THF gelöst, 0.36 g Amberlite IR120 und 0.24 g (2.0 mmol) Magnesiumsulfat zugefügt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel Petrolether 30/50:Diethylether 30:1). Dabei wurden 15 mg (0.08 mmol, 33 %) (**185**)a und 15 mg (0.08 mmol, 33 %) (**185**)b erhalten.

(185)a

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.80 (d, 3H, $J = 6.62$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C-4}$), 0.85 (d, 3H, $J = 6.93$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C-11}$), 0.92 (dd, 1H, $J = 12.61$ Hz/ 12.29 Hz, H-5_{axial}), 0.91-0.97 (m, 1H, H-10a), 1.11 (dddd, 1H, $J = 12.93$ Hz/ 4.73 Hz, H-3_{axial}), 1.30 (dddd, 1H, $^2J = 12.93$ Hz, $^3J = 3.78$ Hz/ 1.89 Hz, H-3_{äquatorial}), 1.37 (dm, 1H, $^2J = 14.18$ Hz, H-9a), 1.56 (dddd, 1H, $^2J = 13.24$ Hz, $^3J = 4.42$ Hz/ 2.21 Hz, H-10b), 1.62-1.73 (m, 3H, H-9b/ H-11/ H-12a), 1.92 (dd, 1H, $J = 14.82$ Hz/ 10.4 Hz, H-12b), 1.93-1.97 (m, 1H, H-5_{äquatorial}), 2.00-2.08 (m, 1H, H-4_{axial}), 3.53 (ddd, 1H, $^2J = 12.61$ Hz, $^3J = 4.72$ Hz/ 3.15 Hz, H-8a), 3.63 (ddd, 1H, $^2J = 11.04$ Hz, $^3J = 4.72$ Hz/ 1.26 Hz, H-2_{äquatorial}), 3.77 (ddd, 1H, $^3J = 12.61$ Hz/ 0.94 Hz, H-8b), 3.81 (ddd, 1H, $^3J = 13.24$ Hz/ 2.54 Hz, H-2_{axial}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 22.68 (q, $\text{CH}_3\text{-C-4}$), 25.12 (q, $\text{CH}_3\text{-C-11}$), 25.61 (d, C-4), 29.42 (d, C-11), 30.65 (t, C-9), 34.8 (t, C-3), 39.36 (t, C-10), 45.02 (t, C-5), 50.50 (t, C-12), 60.8 (t, C-2), 61.21 (t, C-8), 99.70 (s, C-6).

MS (70eV): m/z [%] = 199 (0.5, M+1⁺), 198 (3.7, M⁺), 183 (5), 153 (13), 141 (8), 140 (7), 139 (61), 129 (25), 126 (6), 125 (17), 116 (6), 115 (80), 113 (12), 112 (58), 111 (12), 99 (15), 98 (20), 97 (30), 87 (12), 85 (5), 84 (17), 83 (21), 81 (9), 73 (30), 71 (8), 70 (15), 69 (100), 68 (16), 67 (10), 57 (8), 56 (17), 55 (68), 54 (9), 53 (9), 45 (5), 43 (43), 42 (36), 41 (80).

(185)b

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.80 (d, 3H, J = 6.62 Hz, CH₃-C-4), 0.92 (d, 3H, J = 6.94 Hz, CH₃-C-11), 0.94-1.03 (m, 1H, H-5_{axial}), 1.05-1.14 (m, 1H, H-3_{axial}), 1.16-1.24 (m, 1H, H-10a), 1.28 (dm, 1H, J = 12.93 Hz, H-3_{äquatorial}), 1.48 (dd, 1H, ³J = 9.78 Hz, H-12a), 1.50-1.58 (m, 2H, H-9a/ H-10b), 1.69-1.77 (m, 2H, H-5_{äquatorial}/ H-9b), 1.83 (dd, 1H, ²J = 14.5 Hz, H-12b), 1.97-2.05 (m, 1H, H-4_{axial}), 2.23-2.31 (m, 1H, H-11), 3.44 (ddd, 1H, ²J = 12.3 Hz, ³J = 5.05 Hz/ 3.15 Hz, H-8a), 3.62 (ddd, 1H, ²J = 11.04 Hz, ³J = 4.73 Hz/ 1.26 Hz, H-2_{äquatorial}), 3.73 (ddd, ³J = 12.61 Hz/ 2.21 Hz, H-2_{axial}), 3.83 (ddd, 1H, ³J = 9.78 Hz/ 2.52 Hz, H-8b).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 23.09 (q, CH₃-C-4), 23.54 (q, CH₃-C-11), 26.00 (d, C-4), 27.50 (d, C-11), 28.79 (t, C-9), 34.98 (t, C-3), 36.02 (t, C-10), 45.67 (t, C-5), 50.8 (t, C-12), 61.18 (t, C-2), 61.76 (t, C-8), 98.8 (s, C-6).

MS (70eV): m/z [%] = 199 (0.4, M+1⁺), 198 (3.6, M⁺), 183 (5), 153 (11), 141 (8), 140 (5), 139 (51), 129 (23), 126 (5), 125 (14), 116 (5), 115 (86), 113 (9), 112 (50), 111 (12), 99 (14), 98 (17), 97 (29), 87 (12), 85 (5), 84 (16), 83 (22), 81 (9), 73 (28), 71 (7), 70 (14), 69 (100), 68 (13), 67 (10), 57 (8), 56 (16), 55 (65), 54 (8), 53 (9), 45 (5), 43 (41), 42 (34), 41 (73).

(2S)-4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2S)-ol (206)

Wie **(206)** unter Verwendung von (3S)-Butan-1,3-diol (**199**). Ausgehend von 2.0 g (22.2 mmol) (3S)-Butan-1,3-diol (**199**), 3.63 g (53.3 mmol) Imidazol und 3.35 g (22.2 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid wurden 3.63 g (17.8 mmol, 80 %) (2S)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2S)-ol (**206**) erhalten.

Drehwert: [α]_D = -3.4° (c = 1.03 in CHCl₃)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(206)**.

(1S)-Methansulfonsäure-3-(tert-butylsilyloxy)-(1S)-methylpropylester (215)

Es wurden 3.60 g (17.6 mmol) (2S)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2S)-ol (**206**) und 2.95 ml (21.3 mmol) Triethylamin in 40 ml abs. THF gelöst. Bei 0°C wurden 1.65 ml (21.3 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Die Reaktionslösung rührte 1 h bei 0°C und 1 h bei RT. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige

dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 5:1) und ergab 4.60 g (16.3 mmol, 92 %) (1*S*)-Methansulfonsäure-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-(1*S*)-methylpropylester (**215**).

Drehwert: $[\alpha]_D = +17.6^\circ$ ($c = 1.25$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.06 (s, 6H, Si-(CH_3)₂), 0.89 (s, 9H, Si-C(CH_3)₃), 1.46 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz, CH_3 -C-1), 1.77 (ddt, 1H, $J = 14.24$ Hz/ 6.1 Hz/ 1.52 Hz, H-2a), 1.90 (ddt, 1H, $J = 14.24$ Hz/ 4.83 Hz/ 1.27 Hz, H-2b), 3.01 (s, 3H, SCH_3), 3.68-3.73 (m, 2H, H-3), 4.91-4.99 (m, 1H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -4.99 (q, Si-(CH_3)₂), 18.61 (s, Si- $\text{C}(\text{CH}_3)$ ₃), 22.08 (q, CH_3 -C-1), 26.27 (q, Si-C(CH_3)₃), 38.58 (q, SCH_3), 39.94 (t, C-2), 58.98 (t, C-3), 78.00 (d, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 282 (0.02, M^+), 171 (15), 155 (10), 154 (10), 153 (100), 101 (7), 89 (9), 75 (19), 73 (14), 59 (7), 55 (22), 45 (6), 41 (5).

(3*R*)-Iodbutan-1-ol (197)

Es wurden 4.59 g (16.3 mmol) (1*S*)-Methansulfonsäure-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-(1*S*)-methylpropylester (**215**) und 3.67 g (24.5 mmol) Natriumiodid in 40 ml Aceton gelöst und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Diethylether aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige wurde dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70: Ethylacetat 4:1) und ergab 0.78 g (3.93 mmol, 24 %) (3*R*)-Iodbutan-1-ol (**197**).

Drehwert: $[\alpha]_D = -3.5^\circ$ ($c = 1.01$ in CHCl_3)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**197**).

(3*R*)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (203)

Wie (**203**) unter Verwendung von (3*R*)-Iodbutan-1-ol (**197**). Ausgehend von 0.78 g (3.93 mmol) (3*R*)-Iodbutan-1-ol (**197**), 0.51 ml (6.3 mmol) abs. Pyridin und 0.73 ml (5.8 mmol) Trimethylsilylchlorid wurden 0.88 g (3.24 mmol, 84 %) (3*R*)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D = -1.7^\circ$ ($c = 0.78$ in CHCl_3)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(203)**.

(2R)-4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2R)-ol (206)

Wie **(206)** unter Verwendung von (3R)-Butan-1,3-diol (**199**). Ausgehend von 2.0 g (22.2 mmol) (3R)-Butan-1,3-diol (**199**), 3.63 g (53.3 mmol) Imidazol und 3.35 g (22.2 mmol) tert-Butyldimethylsilylchlorid wurden 3.8 g (18.6 mmol, 84 %) (2R)-4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2R)-ol (**206**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D = -3.12^\circ$ ($c = 1.82$ in CHCl_3)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(206)**.

(1R)-Methansulfonsäure-3-(tert-butyldimethylsilyloxy)-(1R)-methylpropylester (215)

Wie **(215)** unter Verwendung von (2R)-4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2R)-ol (**206**). Ausgehend von 3.8 g (18.6 mmol) (2R)-4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-butan-(2R)-ol (**206**), 3.1 ml (22.4 mmol) Triethylamin und 1.7 ml (21.9 mmol) Methansulfonsäurechlorid wurden 1.4 g (4.96 mmol, 27 %) (1R)-Methansulfonsäure-3-(tert-butyldimethylsilyloxy)-(1R)-methylpropylester (**215**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D = -22.3^\circ$ ($c = 1.18$ in CHCl_3)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(215)**.

(3S)-(3-Iodobutoxy)-tert-butyldimethylsilan (216)

Wie (3R)-(**197**) unter Verwendung von (1R)-Methansulfonsäure-3-(tert-butyldimethylsilyloxy)-(1R)-methylpropylester (**215**). Ausgehend von 1.4 g (4.96 mmol) (1R)-Methansulfonsäure-3-(tert-butyldimethylsilyloxy)-(1R)-methylpropylester (**215**) und 0.8 g (5.3 mmol) Natriumiodid wurden nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 20:1) 0.7 g (2.3 mmol, 47 %) (3S)-(3-Iodobutoxy)-tert-butyldimethylsilan (**216**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D = -2.48^\circ$ ($c = 1.07$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.07 (s, 6H, Si-(CH_3)₂), 0.88 (s, 9H, Si-C(CH_3)₃), 1.75-1.83 (m, 1H, H-2a), 1.96 (d, 3H, $J = 6.87$ Hz, H-4), 1.98-2.04 (m, 1H, H-2b), 3.61-3.68 (m, 1H, H-1a), 3.73-3.79 (m, 1H, H-1b), 4.30-4.39 (m, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -5.34 (q, Si-(CH_3)₂), 18.53 (s, Si-C(CH_3)₃), 25.94 (q, Si-C(CH_3)₃), 26.82 (d, C-3), 29.13 (q, C-4), 45.40 (t, C-2), 62.69 (t, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 314 (0.01, M⁺), 258 (9), 257 (75), 216 (9), 215 (100), 201 (6), 187 (5), 186 (5), 185 (72), 129 (24), 115 (7), 101 (10), 99 (5), 89 (14), 75 (41), 73 (36), 61 (5), 59 (16), 58 (9), 57 (12), 55 (35), 47 (6), 45 (10), 43 (7), 41 (11).

(3S)-Iodbutan-1-ol (197)

Es wurden 0.7 g (2.3 mmol) (3S)-(3-Iodbutoxy)-*tert*-butyldimethylsilan (**216**) in 5 ml abs. Methanol gelöst, 380 mg Amberlite IR 120 zugefügt und bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wurde vom Ionenaustauscher abfiltriert, mit mehreren Portionen Diethylether nachgewaschen und das Filtrat zur Trockne eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4: 1) und ergab 403 mg (2.0 mmol, 87 %) (3S)-Iodbutan-1-ol (**197**).

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}} = +3.2^{\circ}$ (c = 1.04 in CHCl₃)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**197**).

(3S)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (203)

Wie (**203**) unter der Verwendung von (3S)-Iodbutan-1-ol (**197**). Ausgehend von 0.40 g (2.0 mmol) (3S)-Iodbutan-1-ol (**197**), 0.36 ml (4.4 mmol) abs. Pyridin und 0.5 ml (4 mmol) Trimethylsilylchlorid wurden 0.456 g (1.7 mmol, 85 %) (3S)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}} = +1.8^{\circ}$ (c = 0.80 in CHCl₃)

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**203**).

2-(3'S,7'-Dimethyloct-6'-enyloxy)-tetrahydropyran (220)

Es wurden 15 ml (82.5 mmol) (*S*)-Citronellol (**172**) und 0.3 g (1.65 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 150 ml abs. Dichlormethan gelöst und auf -10°C gekühlt. Dazu wurden 8.9 ml (99 mmol) Dihydropyran langsam getropft. Nach Reaktionsende wurden 150 ml Wasser zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) wurden 19.7 g (82 mmol, 99 %) 2-(3'S,7'-Dimethyloct-6'-enyloxy)-tetrahydropyran (**220**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}} = -3.11^{\circ}$ (c = 1.66 in CHCl₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.90 (d, 3H, J = 6.36 Hz, CH₃-C-3'), 1.12-1.22 (m, 1H, H-4a'), 1.30-1.44 (m, 2H, H-2a'/ H-4b'), 1.50-1.67 (m, 7H, H-3a/ H-4a/ H-5/ H-2b'/ H-3a'), 1.60 (s, 3H, CH₃-C-7'), 1.68 (s, 3H, CH₃-C-7'), 1.70-1.75 (m, 1H, H-3b), 1.79-1.85 (m, 1H, H-4b), 1.92-2.02 (m, 1H, H-5'), 3.36-3.46 (m, 1H, H-1a'), 3.48-3.54 (m, 1H, H-6a), 3.73-3.83 (m, 1H, H-1b'), 3.85-3.91 (m, 1H, H-6b), 4.58 (dd, 1H, J = 4.07 Hz, H-2), 5.10 (tq, 1H, J = 7.12 Hz/ 1.27 Hz, H-6').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.58 (q, CH₃-C-3'), 17.64/ 25.73/ 29.63 (C-3'/ C-8'/ CH₃-C-7'), 19.69/ 25.48/ 30.82 (t, C-3/ C-4/ C-5), 25.54 (t, C-5'), 36.72 (t, C-2'), 37.14 (t, C-4'), 62.33 (t, C-6), 65.92 (t, C-1'), 98.96 (s, C-2), 124.87 (d, C-6'), 131.14 (s, C-7').

MS (70eV): m/z [%] = 240 (0.17, M⁺), 123 (7), 95 (14), 86 (14), 85 (100), 83 (12), 82 (9), 81 (12), 69 (44), 68 (7), 67 (28), 57 (15), 56 (6), 55 (23), 53 (5), 43 (12), 41 (44).

(4S)-Methyl-6-(tetrahydropyran-2'-yloxy)-hexan-1-ol (218)

19.7 g (82 mmol) 2-(3'S,7'-Dimethyloct-6'-enyloxy)-tetrahydropyran (**220**) wurden in 50 ml abs. Methanol gelöst und auf -78°C gekühlt. Durch die Reaktionslösung wurde Ozon durchgeleitet, bis sich diese schwach blau färbte. Bei -40°C wurden dann 6.7 g (176 mmol) Natriumborhydrid langsam zugegeben, und die Reaktionslösung erwärmte sich langsam innerhalb von 12 h auf RT. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) und ergab 13.37 g (62 mmol, 75 %) (4S)-Methyl-6-(tetrahydropyran-2'-yloxy)-hexan-1-ol (**218**).

Drehwert: [α]_D = -1.83° (c = 0.82 in CHCl₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.91 (d, 3H, J = 6.61 Hz, CH₃-C-4), 1.17-1.23 (m, 1H, H-3), 1.36-1.87 (m, 13H, H-2 bis H-5/ H-3' bis H-5'), 3.37-3.46 (m, 1H, H-6a), 3.48-3.53 (m, 1H, H-6'a), 3.64 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-1), 3.73-3.82 (m, 1H, H-6b), 3.85-3.91 (m, 1H, H-6'b), 4.58 (dd, 1H, J = 4.07 Hz / 2.55 Hz, H-2').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.06 (q, CH₃-C-4), 29.82 (d, C-4), 19.83/ 25.63/ 30.11/ 30.82/ 33.90/ 36.67 (t, C-2/ C-3/ C-5/ C-3' bis C-5'), 62.59 (t, C-6'), 63.30 (t, C-1), 65.98 (t, C-6), 98.87 (d, C-2').

MS (70eV): m/z [%] = 216 (0.14, M⁺), 115 (9), 101 (18), 97 (37), 86 (6), 85 (100), 84 (9), 69 (22), 67 (13), 57 (14), 56 (19), 55 (67), 43 (15), 42 (5), 41 (38).

(3'S)-2-(6'-Benzyloxy-3'-methylhexyloxy)-tetrahydropyran (219)

Es wurden 3.0 g (74.4 mmol) einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl dreimal mit je 30 ml Petrolether 60/70 gewaschen. Anschließend wurden 100 ml abs. DMF zugegen und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden 13.37 g (62 mmol) (4S)-Methyl-6-(tetrahydropyran-2'-yloxy)-hexan-1-ol (**218**) getropft. Die Reaktionslösung rührte dann für 2 h bei 0°C und für weitere 2 h bei RT, bevor 8.83 ml (74.4 mmol) Benzylbromid zugetropft wurden. Nach 12 h Rühren bei RT wurden 100 ml Eiswasser zugesetzt. Die wässrige Phase wurde 5mal mit je 75 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 10:1) wurden 12.86 g (42 mmol, 68 %) (3'S)-2-(6'-Benzyloxy-3'-methylhexyloxy)-tetrahydropyran (**219**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D = -2.2^\circ$ ($c = 1.89$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.91 (d, 3H, $J = 6.62$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C-3}$), 1.16-1.22 (m, 1H, H-4a), 1.37-1.45 (m, 2H, H-2a/ H-4b), 1.49-1.84 (m, 10H, H-2b/ H-3/ H-5/ H-3' bis H-5'), 3.46 (t, 2H, $J = 6.62$ Hz, H-6), 3.38-3.52 (m, 2H, H-1a/ H-6a'), 3.74-3.82 (m, 1H, H-1b), 3.84-3.89 (m, 1H, H-6b'), 4.50 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.55-4.59 (m, 1H, H-2'), 7.25-7.37 (m, 5H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 19.71 (q, $\text{CH}_3\text{-C-3}$), 19.68/ 27.20/ 29.92/ 30.82/ 33.38/ 36.66 (t, C-2/ C-4/ C-5/ C-3' bis C-5'), 29.87 (d, C-3), 62.37 (t, C-6'), 65.96 (t, C-1), 70.80 (t, C-6), 72.88 (t, OCH_2Ph), 98.99 (d, C-2'), 127.51/ 127.62/ 127.69/ 128.30/ 130.09 (d, C_{arom}), 138.70 (s, C_{arom}).

MS (70eV): m/z [%] = 306 (0.09, M^+), 221 (17), 107 (12), 101 (6), 97 (5), 95 (5), 92 (11), 91 (100), 85 (54), 67 (5), 65 (5), 57 (5), 56 (5), 55 (10), 41 (12).

(3S)-6-Benzyloxy-3-methylhexan-1-ol (221)

Es wurden 12.86 g (42 mmol) (3'S)-2-(6'-Benzyloxy-3'-methylhexyloxy)-tetrahydropyran (**219**) in 50 ml abs. Methanol gelöst und 6 g Amberlite IR 120 zugefügt. Die Reaktionslösung rührte 12 h bei RT. Anschließend wurde vom Ionenaustauscher abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether nachgewaschen. Nachdem das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt wurde, erfolgte die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 4:1) und ergab 6.63 g (29.8 mmol, 71 %) (3S)-6-Benzyloxy-3-methylhexan-1-ol (**221**).

Drehwert: $[\alpha]_D = -3.02^\circ$ ($c = 0.95$ in CHCl_3)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (t, 3H, J = 6.61 Hz, CH₃-C-3), 1.23-1.29 (m, 1H, H-4a), 1.42-1.76 (m, 6H, H-2 bis H-5), 3.50 (t, 2H, J = 6.62 Hz, H-6), 3.67-3.76 (m, 2H, H-1), 4.55 (s, 2H, OCH₂Ph), 7.31-7.35 (m, 1H, H_{arom}), 7.38-7.42 (m, 4H, H_{arom}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.00 (q, CH₃-C-3), 27.59 (t, C-5), 29.76 (d, C-3), 33.83 (t, C-4), 40.27 (t, C-2), 61.54 (t, C-1), 71.10 (t, C-6), 73.32 (t, OCH₂Ph), 127.40/ 127.93/ 128.06/ 128.78/ 128.99 (d, C_{arom}), 139.04 (s, C_{arom}).

MS (70eV): m/z [%] = 222 (3.3, M⁺), 108 (9), 107 (43), 95 (17), 92 (20), 91 (100), 79 (8), 77 (8), 69 (6), 65 (13), 55 (12), 43 (9), 41 (15).

(3S)-6-Benzylloxy-3-methylhexansäure (222)

Zu einer Lösung von 6.63 g (29.8 mmol) (3S)-6-Benzylloxy-3-methylhexan-1-ol (**221**) in 150 ml Aceton wurden 30 ml (60 mmol) einer 2 M Lösung Jones Reagenz getropft. Nach Ende der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in je 100 ml Wasser und Diethylether aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Ohne weitere Reinigung des Rohproduktes wurden 6.84 g (29 mmol, 97 %) (3S)-6-Benzylloxy-3-methylhexansäure (**222**) erhalten.

Drehwert: [α]_D = -3.5° (c = 1.03 in CHCl₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 6.61 Hz, CH₃-C-3), 1.28-1.35 (m, 1H, H-4a), 1.40-1.49 (m, 1H, H-4b), 1.56-1.72 (m, 2H, H-5), 1.95-2.04 (m, 1H, H-3), 2.17 (dd, 1H, ²J = 15.0 Hz, ³J = 8.14 Hz, H-2a), 2.37 (dd, 1H, ³J = 6.15 Hz, H-2b), 3.47 (t, 2H, J = 6.61 Hz, H-6), 4.50 (s, 2H, OCH₂Ph), 7.26-7.29 (m, 1H, H_{arom}), 7.32-7.37 (m, 4H, H_{arom}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.04 (q, CH₃-C-3), 27.58 (t, C-5), 30.45 (d, C-3), 33.50 (t, C-4), 41.80 (t, C-2), 70.82 (t, C-6), 73.34 (t, OCH₂Ph), 127.95/ 128.07/ 128.79/ 128.90/ 130.60 (d, C_{arom}), 138.94 (s, C_{arom}), 179.24 (s, C-1).

MS (70eV): m/z [%] = 236 (1.3, M⁺), 127 (5), 107 (27), 92 (15), 91 (100), 89 (6), 87 (7), 85 (5), 81 (6), 79 (11), 77 (13), 73 (8), 69 (6), 65 (20), 60 (25), 55 (10), 51 (6), 45 (16), 43 (10), 42 (11), 41 (25).

(4S)-7-Benzylloxy-4-methylheptan-2-on (223)

Zu einer Lösung von 6.6 g (28.0 mmol) (3S)-6-Benzylloxy-3-methylhexansäure (**222**) in 50 ml abs. Dichlormethan wurden 3.64 ml (42.0 mmol) Oxalylchlorid bei 0°C getropft. Die Reaktionslösung rührte erst 15 min bei 0°C, dann bei RT bis zum Ende der Gasentwicklung.

Nach Entfernung des Lösungsmittels destillativ im Vakuum wurde der Rückstand in 50 ml abs. THF aufgenommen und 105 mg (0.28 mmol) Eisen-(III)-acetylacetonat zugefügt. Bei RT wurden nun langsam 10.5 ml (28.0 mmol) einer 20%igen Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF zugetropft. Es wurden noch 10 min bei RT gerührt, bevor 50 ml verd. Salzsäure zugegeben wurden. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes über Kieselgel (Petrolether 60/70:Ethylacetat 20:1) ergab 2.23 g (9.52 mmol, 34 %) (4*S*)-7-Benzyloxy-4-methylheptan-2-on (**223**).

Drehwert: $[\alpha]_{546} = -5.88^\circ$ ($c = 0.85$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.91 (d, 3H, $J = 6.87$ Hz, CH_3 -C-4), 1.21-1.28 (m, 1H, H-5a), 1.32-1.42 (m, 1H, H-5b), 1.54-1.70 (m, 2H, H-6), 1.97-2.04 (m, 1H, H-4), 2.12 (s, 3H, H-1), 2.24 (dd, 1H, $^2J = 16.02$ Hz, $^3J = 8.14$ Hz, H-3a), 2.42 (dd, 1H, $^3J = 5.6$ Hz, H-3b), 3.46 (t, 2H, $J = 6.87$ Hz, H-7), 4.50 (s, 2H, OCH_2Ph), 7.28-7.35 (m, 5H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 19.76 (q, CH_3 -C-4), 27.24 (t, C-6), 29.11 (d, C-4), 30.44 (q, C-1), 33.32 (t, C-5), 51.15 (t, C-3), 70.50 (t, C-7), 72.94 (OCH_2Ph), 127.53/ 127.65/ 128.37 (d, C_{arom}), 138.58 (s, C_{arom}), 209.33 (s, C-2).

MS (70eV): m/z [%] = 234 (0.34, M^+), 143 (6), 128 (26), 127 (9), 125 (17), 113 (6), 110 (8), 108 (7), 107 (35), 105 (5), 92 (23), 91 (100), 89 (5), 85 (58), 79 (8), 77 (7), 69 (6), 65 (13), 55 (6), 43 (62), 41 (12).

(3*S*)-*N'*-(6-Benzyloxy-1,3-dimethylhexyliden)-*N,N*-dimethylhydrazin (**217**)

2.15 g (9.2 mmol) (4*S*)-7-Benzyloxy-4-methylheptan-2-on (**223**), 2.1 ml (27.6 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin und 0.25 ml (4.3 mmol) Essigsäure wurden in 6 ml abs. Ethanol gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Diethylether zugegeben und die Lösung zweimal mit je 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte über basischem Aluminiumoxid (Petrolether 60/70: Ethylacetat 4:1). Es wurden 2.17 g (7.9 mmol, 86 %) (3*S*)-*N'*-(6-Benzyloxy-1,3-dimethylhexyliden)-*N,N*-dimethylhydrazin (**217**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_{546} = 7.12^\circ$ ($c = 1.18$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.88 (d, 3H, $J = 6.62$ Hz, CH_3 -C-3), 1.18-1.25 (m, 1H, H-4a), 1.36-1.45 (m, 1H, H-4b), 1.55-1.82 (m, 3H, H-3/ H-5), 1.94 (s, CH_3 -C-1), 2.00

(dd, 1H, $^2J = 12.97$ Hz, $^3J = 4.32$ Hz, H-2a), 2.22 (dd, 1H, $^3J = 6.36$ Hz, H-2b), 2.45 (br, 6H, N-CH₃), 3.46 (t, 2H, $J = 6.61$ Hz, H-6), 4.49 (s, 2H, OCH₂Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.94 (q, CH₃-C-3), 21.46 (q, CH₃-C-1), 27.63 (t, C-5), 31.13 (d, C-3), 33.69 (t, C-4), 46.73 (t, C-2), 47.43/ 47.69 (q, NCH₃), 71.00 (t, C-6), 73.32 (t, OCH₂Ph), 127.92/ 128.03/ 128.76 (d, C_{arom}), 139.84 (s, C_{arom}).

MS (70eV): m/z [%] = 276 (10, M⁺), 185 (28), 127 (9), 100 (49), 99 (7), 92 (9), 91 (100), 85 (6), 84 (6), 79 (15), 77 (13), 65 (18), 60 (23), 59 (10), 58 (48), 56 (19), 55 (9), 45 (17), 44 (51), 43 (19), 42 (32), 41 (22).

(3S)-N'-[6-Benzyloxy-(3S)-methyl-1-(2-methyl-4-trimethylsilanyloxybutyl)-hexyliden]-N,N-dimethylhydrazin (224)

Es wurden 615 mg (5.5 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat und 0.77 ml (5.5 mmol) Diisopropylamin in 8 ml abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu wurden langsam 3.5 ml (5.5 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Die Reaktionslösung rührte 30 min bei dieser Temperatur bevor 840 mg (3.0 mmol) (3S)-N'-(6-Benzyloxy-1,3-dimethylhexyliden)-N,N-dimethylhydrazin (**217**) zugegeben wurden. Nach 1,5 h Rühren bei -78°C wurden 550 mg (2.05 mmol) (3S)-(3-Iodbutoxy)-trimethylsilan (**203**) zugegeben und die Reaktionsmischung erwärmte sich langsam über Nacht auf RT. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem 1:1 Gemisch aus Petrolether 30/50 und Diethylether aufgenommen und die unlöslichen Salze durch Filtration über basischem Aluminiumoxid entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Destillation und anschließende Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid (Petrolether 60/70:Ethylacetat 15:1). Es wurden 120 mg (0.29 mol, 14 %) (3S)-N'-[6-Benzyloxy-(3S)-methyl-1-(2-methyl-4-trimethylsilanyloxybutyl)-hexyliden]-N,N-dimethylhydrazin (**224**) erhalten.

MS (70eV): m/z [%] = 420 (0.4, M⁺), 186 (13), 185 (100), 170 (12), 169 (90), 146 (5), 145 (37), 143 (5), 129 (5), 128 (5), 127 (14), 126 (22), 124 (9), 118 (18), 117 (18), 115 (10), 110 (7), 107 (18), 105 (18), 103 (26), 101 (11), 100 (97), 99 (16), 98 (5), 97 (11), 96 (8), 91 (35), 89 (7), 85 (15), 84 (13), 83 (12), 82 (11), 81 (7), 79 (32), 77 (14), 75 (31), 74 (9), 73 (84), 72 (5), 71 (6), 70 (7), 69 (20), 68 (5), 67 (10), 61 (8), 60 (61), 59 (33), 58 (73), 57 (15), 56 (40), 55 (40), 46 (9), 45 (37), 44 (95), 43 (38), 42 (44), 41 (38).

(11*S*)-4,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.6]dodecan (185)

Es wurden 98 mg (0.23 mmol) (3*S*)-*N'*-[6-Benzoyloxy-(3*S*)-methyl-1-(2-methyl-4-trimethylsilyloxybutyl)-hexyliden]-*N,N*-dimethylhydrazin (**224**) und 140 mg Amerberlite IR 120 in 2 ml abs. Methanol gegeben und über Nacht bei RT gerührt.. Anschließend wurde vom Ionenaustauscher abfiltriert und mit Methanol nachgespült. Nach Zugabe katalytischer Mengen Pd/C wurde die Reaktionslösung mit Wasserstoff bei 1 bar und RT 12 h hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Petrolether 30/50:Diethylether 30:1) ergab 5 mg (0.025 mmol, 11 %) (11*S*)-(**185**)a und 5 mg (0.025 mmol, 11 %) (11*S*)-(**185**)b.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit (**185**)a und (**185**)b.

(11*S*)-(**185**)a: Drehwert: $[\alpha]_{546} = 2.5^\circ$ (c = 0.2 in C₆H₆)

(11*S*)-(**185**)b: Drehwert: $[\alpha]_{546} = -5.3^\circ$ (c = 0.15 in C₆H₆)

9 Sicherheitshinweise

Im Folgenden sind die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Chemikalien aufgeführt. Die Gefahrstoffe sind, soweit vorhanden, mit den jeweiligen Gefahrensymbolen sowie R- und S-Sätzen versehen worden. Eine Erklärung der R- und S-Sätze findet sich im Anschluss an die Tabelle.

Neue oder nicht klassifizierte Stoffe sind generell als gefährlich anzusehen und entsprechend zu behandeln. Es ist unbedingt eine Kontaminierung von Personen mit solchen Stoffen sowie eine Einbringung dieser Verbindungen in die Umwelt zu vermeiden.

Verbindung	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	Xi, F	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	16-36/37
Acetoxypropionsäurechlorid	C	34	26-36/37/39-45
Acetylchlorid	F, C	11-14-34	9-16-26-45
Aluminiumoxid aktiv basisch	A	-	22
Amberlite IR 120	A	-	-
2-Amino-6-Methylbenzoesäure	Xi	36/37/38	26-36
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Anisaldehyd	Xi	22-43	23-24/25
Benzol-d6	F, T	45-11-46-48/23/24/25	53-45
Benzylbromid	Xi	36/37/38	39
(Bis(trimethylsilyl)-)acetamid	Xn, C	10-14-22-34	26-36/37/39-45
Brom	T+, C, N	26-35-50	7/9-26-45-61
1-Bromdodecan	Xi	36/37/38	26-36
10-Bromdecan-1-ol	A	36/37/38	26-36
1-Bromoctan	A	-	-
8-Bromoctan-1-ol	A	-	23-24/25
3-Brompropanol	Xn	36/37/38	26-36
Butan-1,3-diol	Xi	36/37/38	26-36
2-(But-3-inyloxy)-tetrahydropyran	A	20/21/22-36/37/38	23-26-28-37/39
<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid	C	34	26-36/37/39-45
<i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in Hexan)	Xn, F, C	11-34-14/15-48/20-62-51/53	16-26-45-36/37/39-61-62
Butyrylessigsäureethylester	A	-	23-24/25
Chinolin	Xn	38-40-41-21/22	26-36/37/39
Chloroform-d1	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chromtrioxid	O, T, C, N	43-20/21/22-36/37/38	26-37/39
(<i>S</i>)-Citronellol	A	-	-
Diazomethan	T	45	53-45
Decanol	Xn	38-41-52/53	26-39-61
Decansäurechlorid	Xn, C	34-37	26-45-36/37/39
1-Decin	A	R10	-
1,6-Dibromhexan	Xi	36/37/38	26-36
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	C, Xn, N	22-34-52/53	26-36/37/39-45-61
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33

Dihydropyran	Xi, F	11-36/37/38	16-26-36
Diisopropylamin	F, C	11-20/22-34	16-26-36/37/39-45
3,4-Dimethoxybenzylalkohol	A	-	23-24/25
4-Dimethylaminopyridin	T	25-27-34-41	22-26-27-45- 36/37/39
Dimethyldisulfid	T, F, N	11-22-23-36/37/38- 51/53	16-24-26-61
Dimethylformamid	T	61-20/21-36	53-45
<i>N,N</i> -Dimethylhydrazin	F, T, N	45-11-23/25-34-51/53	53-45-61
Dimethylsulfoxid	Xi	36/37/38	23-26-36
1,12-Dodecandiol	A	-	22-24/25
Dodecanol	Xi	36/37/38	26-36
1-Dodecin	Xi	36/37/38	26-36/37/39
1-Eicosanol	A	-	22-24/25
Eicosansäure	A	-	22-24/25
Eisen(III)acetylacetonat	Xn	40-41-20/21/22	7-22-26-36/37/39
Eisessig	C	10-35	23.2-26-45
Essigsäureanhydrid	C	10-20/22-34	26-36/37/39-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethylacetat	Xi, F	11-36-66-67	16-26-33
Heptadecanol	A	-	22-24/25
Heptadecansäure	Xi	36/37/38	26-36
Hexadecanal	A	-	-
Hexadecanol	Xi	36/37/38	22-24/25
Hexadecansäure	Xi	36/37/38	26-36
Hexadecansäurechlorid	C	14-22-34	26-36
Hexadecansäuremethylester	A	-	-
Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53- 62-65-67	9-16-29-33-36/37- 61-62
1,6-Hexandiol	Xi	36/37/38	23-24/25
Hexanol	Xn	22	24/25
2-Hexanon	T	10-48/23-62-67	36/37-45
(2 <i>E</i>)-Hexensäure	C	34	26-45-36/37/39
Imidazol	Xn, C	22-34	26-45-36/37/39
Jod	Xn, N	20/21-50	23-25-61
Kalium- <i>tert</i> -butylat	F, C	11-14-22-35	8-16-26-36/37/39- 43.3-45
Kieselgel	Xi, F	40-37	-
Lindlar-Katalysator	A	36/37/38	16-26-36-7/9
Linolensäure	A	36/37/38	26-36
Linolensäuremethylester	A	-	22-24/25
Magnesiumsulfat	-	-	-
Methanol	F, T	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
Methansulfonsäurechlorid	T+	21/22-26-34-37-52/53	26-28.1-36/37/39-45- 61
2-Methylbutanal	Xi, F	11-36	26-36
Methyliodid	T	21-23/25-37/38-40	36/37-38-45
5% Methylithium in Diethylether	F+, C	12-14/15-17-22-34-67	6.1-16-26-33- 36/37/39-45

3 M Methylmagnesiumchlorid in THF	F+, C	11-15-19-34	7/8-26-36/37/39-45
1 M Natriumbis(trimethylsilyl)-amid in THF	F, C	11-14-19-34	16-26-33-45-36/37/39
Natriumborhydrid	F, T	15-25-34	14.2-26-36/37/39-43-45
Natriumchlorid	-	-	-
Natriumethanolat	F, C	11-14-34	8-16-26-43-45
Natriumhydrid	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriumiodid	Xi	43-36/38-61	22-26-37/39
Natriumnitrit	O, T, N	8-25-50	45-61
Natriumsulfat	-	-	-
Natriumthiosulfat	-	-	-
2-Nonanol	Xi	36/38	26-36
1-Nonin	A	10-36/37/38	16-26-36/37/39
Octadecansäure	Xi	36/37/38	26-36
Octadecansäurechlorid	C	34-37	26-45-36/37/39
Octadecansäuremethylester	A	-	-
Octadecanol	A	36/37/38	26-36
(9Z)-Octadecen-1-ol	Xi	36/37/38	26-36
(2E)-Octensäure	C	34	26-27-28-45-36/37/39
1-Octin	Xi, F	11-65	16-62
Oxalylchlorid	T, F, C	15-23/24/25-34-37	26-36/37/39-45
Palladium auf Aktivkohle	A	-	-
Pentadecanol	A	-	-
Pentan	F+, Xn, N	12-51/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62
Pentan-1,4-diol	A	-	-
Petrolether 30/50	F+, Xn, N	12-51/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62
Petrolether 60/70	F, N, Xn	11-38-51/53-65-67	9-16-29-33-61-62
Propan-2-ol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28
Pyridiniumdichromat	T, N	49-43-50/53	53-45-60-61
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelkohlenstoff	F, T	11-36/38-48/23-62-63	16-33-36/37-45
Schwefelsäure	C	34-35	26-30-36-45
Silbernitrat	C, N	34-50/53	26-45-60-61
Tetracosanol	A	-	-
Tetradecanol	A	-	-
Tetradecansäure	Xi	36/37/38	26-36
1-Tetradecin	A	-	-
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-26-29-33
Tetramethylsilan	F+	12	9-16-29-43.3
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
p-Toluolsulfonsäure Monohydrat	Xi	34	22-26-45-36/37/39
Tridecanol	A	36/37/38	26-36
Tridec-1-in	A	-	-

Triethylamin	F, C	11-35-20/21/22	3-16-26-29-36/37/39-45
Trimethylsilylchlorid	F, C	11-14-35-37	7/9-16-26-36/37/39-45
Triphenylphosphin	Xn, N	22-43-48/20/22-50/53	26-36/37/39-61
Wasserstoff	F+	12	9-16-33

R-Sätze

Hinweise auf besondere Gefahren

- R1: In trockenem Zustand explosionsfähig.
- R2: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsfähig.
- R3: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsfähig.
- R4: Bildet hochempfindliche explosionsfähige Metallverbindungen.
- R5: Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R6: Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R7: Kann Brand verursachen.
- R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R9: Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R10: Entzündlich
- R11: Leichtentzündlich
- R12: Hochentzündlich
- R14: Reagiert heftig mit Wasser.
- R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R16: Explosionsfähig in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R17: Selbstentzündlich an der Luft.
- R18: Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampfluftgemische möglich.
- R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R23: Giftig beim Einatmen.
- R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R25: Giftig beim Verschlucken.
- R26: Sehr giftig beim Einatmen.
- R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R28: Sehr giftig beim Verschlucken.
- R29: Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- R30: Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.

- R32: Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R33: Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R34: Verursacht Verätzungen.
- R35: Verursacht schwere Verätzungen.
- R36: Reizt die Augen.
- R37: Reizt die Atmungsorgane.
- R38: Reizt die Haut.
- R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R40: Irreversibler Schaden möglich.
- R41: Gefahr ernster Augenschäden.
- R42: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R44: Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
- R45: Kann Krebs erzeugen.
- R46: Kann vererbare Schäden verursachen.
- R48: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R51: Giftig für Wasserorganismen.
- R52: Schädlich für Wasserorganismen.
- R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R54: Giftig für Pflanzen.
- R55: Giftig für Tiere.
- R56: Giftig für Bodenorganismen.
- R57: Giftig für Bienen.
- R58: Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R59: Gefahr für die Ozonschicht.
- R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R63: Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R66: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- R67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Kombinationen der R-Sätze

- R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.

- R20/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R36/38: Reizt die Augen und die Haut.
- R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R39/23: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/24: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/23/24: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/23/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/24/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/23/24/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R39/27: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/28: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
- R39/26/27: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/26/28: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/27/28: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26/27/28: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R40/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

- R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

S-Sätze

Sicherheitsratschläge

- S1: Unter Verschuß aufbewahren.
- S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3: Kühl aufbewahren.
- S4: Von Wohnplätzen fernhalten.
- S5: Unter ... aufbewahren (geeignete Schutzflüssigkeit ist anzugeben).
- S5.1 Unter Wasser aufbewahren.
- S5.2 Unter Petroleum aufbewahren.
- S5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren
- S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas ist anzugeben).
- S6.1 Unter Stickstoff aufbewahren.
- S6.2 Unter Argon aufbewahren.
- S7: Behälter dicht geschlossen halten.
- S8: Behälter trocken halten.
- S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S14: Von ... fernhalten. (Inkompatible Substanzen sind anzugeben.)
- S14.1 Von Reduktionsmittel, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.
- S14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S14.3 Von Eisen fernhalten.
- S14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S14.5 Von Säuren fernhalten.
- S14.6 Von Laugen fernhalten.
- S14.7 Von Metallen fernhalten.
- S14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.
- S14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
- S14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten. (Entspricht S17!)
- S15: Vor Hitze schützen.
- S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S22: Staub nicht einatmen.
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Geeignete Bezeichnung(en) sind anzugeben).
- S23.1 Gas nicht einatmen.

- MS23.2 Dampf nicht einatmen.
- S23.3 Aerosol nicht einatmen.
- S23.4 Rauch nicht einatmen.
- S23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (Mittel sind anzugeben).
- S28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S28.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
- S28.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S28.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S28.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S28.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzufügen.
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen. (Material ist Hersteller anzugeben).
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen. (Geeignete Bezeichnung(en) sind anzugeben.)
- S43: Zum Löschen ... (Löschmittel ist anzugeben) verwenden. (Wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden".)
- S43.1 Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel verwenden. Kein Wasser verwenden.
- S43.4 Zum Löschen Kohlendioxid verwenden. Kein Wasser verwenden.
- S43.6 Zum Löschen Sand verwenden. Kein Wasser verwenden.
- S43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver verwenden. Kein Wasser verwenden.
- S43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel verwenden. Kein

- Wasser verwenden.
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen. (Wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen.)
- S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47: Nicht bei Temperaturen über .. °C aufbewahren (Temperatur ist anzugeben).
- S48: Feucht halten mit ... (Geeignetes Mittel ist anzugeben.)
- S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50: Nicht mischen mit ... (Inkompatible Substanz ist anzugeben.)
- S50.1 Nicht mischen mit Säuren.
- S50.2 Nicht mischen mit Laugen.
- S50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
- S51: Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
- S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53: Exposition vermeiden! Vor Gebrauch besondere Anweisung einholen.
- S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S59: Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller / Lieferanten erfragen.
- S60: Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisung einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
- S63: Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
- S64: Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen. (Nur wenn Verunfallter bei Bewußtsein ist.)

Kombinationen der S-Sätze

- S1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Die Stoffe, deren Kontakt vermieden werden muß, sind anzugeben.)
- S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Die Stoffe, deren Kontakt vermieden werden muß, sind anzugeben.)
- S3/9/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/14: An einem kühlen Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Stoff mit dem der Kontakt vermieden werden muß, ist anzugeben.)
- S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.

- S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47: Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren.
- S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
- S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen, diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.
- S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.
- S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren. (Temperatur ist anzugeben.)

10 Literaturverzeichnis

- ¹ Nordlund, D. A., in: *Semiochemicals: Their Role in Pest Control*, Nordlund, D. A., Jones, R. L., Lewis, W. J., (eds.), Wiley, New York, **1981**, 13-28
- ² Butler, C. G., *Trans. R. Entomol. Soc. London*, **1954**, *105*, 11-29
- ³ Greany, P. D., Tumlinson, J. H., Chambers, D. L. und Boush, G. M., *J. Chem. Ecol.*, **1977**, *3*, 189-195
- ⁴ Dettner, K. und Peters, W., (Hrsg.), *Lehrbuch der Entomologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, **2003**
- ⁵ Jacobs, W., Renner, M, Honermichl, K, *Biologie und Ökologie der Insekten*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, **1998**
- ⁶ Harborne, J. B., *Ökologische Biochemie: Eine Einführung*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**
- ⁷ Kohl, E., Hölldobler, B. und Bestmann, H.-J., *Chemoecology*, **2003**, *13*, 113-122
- ⁸ Haak, U., Hölldobler, B., Bestmann, H.-J. und Kern, F., *Chemoecology*, **1996**, *7*, 85-93
- ⁹ Übler, K., Kern, F., Bestmann, H.-J., Hölldobler, B. und Attygalle, A. B., *Naturwissenschaften*, **1995**, *82*, 523-525
- ¹⁰ Kern, F., Klein, R. W., Janssen, E., Bestmann, H.-J., Attygalle, A. B., Schäfer, D. und Maschwitz, U., *J. Chem. Ecol.*, **1997**, *23*, 779-792
- ¹¹ Kohl, E., Hölldobler, B. und Bestmann, H.-J., *Naturwissenschaften*, **2000**, *87*, 320-322
- ¹² Tentschert, J., Bestmann, H.-J., Hölldobler, B. und Heinze, J., *Naturwissenschaften*, **2000**, *87*, 377-380
- ¹³ Cross, J. H., Byler, R. C., Ravid, U., Silverstein, R., M., Robinson, S. W., Baker, P. M., De Oliveira, J. S., Jutsum, A. R. und Cherrett, J. M., *J. Chem. Ecol.*, **1979**, *5*, 187-203
- ¹⁴ Attygalle, A. B., Cammaerts, M.-C., Cammaerts, R., Morgan, E. D. und Ollett, D. G., *Physiol. Entomol.*, **1986**, *11*, 125-132
- ¹⁵ Tumlinson, J. H., Silverstein, R. M., Moser, J. C., Brownlee, R. G. und Ruth J. M., *Nature*, **1971**, *234*, 348-349
- ¹⁶ Ritter, F. J., Brüggemann-Rotgans, I. E., Verwiel, P. E. J., Persoons und C. J., Talman, E., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *30*, 2617-2618
- ¹⁷ van der Meer, R. K., Williams, F. D. und Lofgren, C. S., *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 1651-1654
- ¹⁸ Ono, M., Terabe, H., Hori, H. und Sasaki, M., *Nature*, **2003**, *424*, 637-638

-
- ¹⁹ Ono, M., Igarashi, T., Ohno, F. und Sasaki, M., *Nature*, **1995**, 377, 334-336
- ²⁰ Johnson, L. K., Haynes, L. W., Carlson, M. A., Fortnum, H. A. und Gorgas, D. L., *J. Chem. Ecol.*, **1985**, 11, 409-416
- ²¹ Brand, J. M., *J. Chem. Ecol.*, **1985**, 11, 177-180
- ²² Wittmann, D., Radtke, R., Zeil, J., Lübke, G. und Francke, W., *J. Chem. Ecol.*, **1990**, 16, 631-641
- ²³ Tengö, J., Agren, L., Baur, B., Isaksson, R., Liljefors, T., Mori, K., König, W. A. und Francke, W., *J. Chem. Ecol.*, **1990**, 16, 429-441
- ²⁴ Eller, F. J., Bartelt, R. J., Jones, R. L. und Kulman, H. M., *J. Chem. Ecol.*, **1984**, 10, 291-300
- ²⁵ Swedenborg, P. D. und Jones, R. L., *J. Chem. Ecol.*, **1992**, 18, 1913-1931
- ²⁶ Moorhouse, J. E., Yeadon, R., Beevor, P. S. und Nesbitt, B. F., *Nature*, **1969**, 223, 1174-1175
- ²⁷ Arn, H., Städler, E. und Rauscher, S., *Z. f. Naturforsch.*, **1975**, 30c, 722-725
- ²⁸ Bjostad, L. B., in *Methods in Chemical Ecology Vol. 1*, Millar, J. G., Haynes, K. F., (eds.), Kluwer Academic Publishers, London, **2000**,
- ²⁹ Campbell, N. A., *Biologie*, **1997**, Ed. J. Marke, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- ³⁰ Schremmer, F., *Z. vergl. Physiol.*, **1941**, 28, 457-466
- ³¹ Werth, E., *Bau und Leben der Blumen. Die Blütenbiologischen Bautypen in der Entwicklung und Anpassung*, **1956**, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- ³² Schardl, C. L., Leuchtman, A. und Spiering, M. J., *Annu. Rev. Plant Biol.*, **2004**, 55, 315-340
- ³³ Buttler, K. P., *Orchideen*, **1986**, Ed. Steinbach, G., Mosaik Verlag, München
- ³⁴ Paulus, H. F. und Gack, C., *Israel J. Bot.*, **1990**, 39, 43-79
- ³⁵ Kullenberg, B., *Zool. Bidr. Upps.*, **1961**, 34, 1-340
- ³⁶ Kullenberg, B., *Zoon (Supp. 1)*, **1973**, 9-13
- ³⁷ Borg-Karlson, A. K., *Phytochemistry*, **1990**, 29, 1359-1387
- ³⁸ Pouyanne, A., *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, **1917**, 8, 6-7
- ³⁹ Borg-Karlson, A. K., Bergström, G. und Groth, I., *Chemica Scripta*, **1985**, 25, 283-311
- ⁴⁰ Borg-Karlson, Bergström, G. und Kullenberg, B., *Chemica Scripta*, **1987**, 27, 303-311
- ⁴¹ Ayasse, M., Schiestl, F. P., Paulus, H. F., Löfstedt, C., Hansson, B. S., Ibarra, F. und Francke, W., *Evolution*, **2000**, 54, 1995-2006

-
- ⁴² Schiestl, F. P., Ayasse, M., Paulus, H. F., Löfstedt, C., Hansson, B. S., Ibarra, F. und Francke, W., *Nature*, **1999**, 399, 421-422
- ⁴³ Erdmann, D. H., Dissertation, Universität Hamburg, **1996**
- ⁴⁴ Ibarra, F., Dissertation, Universität Hamburg, **2002**
- ⁴⁵ Vincenti, M., Guglielmetti, G., Cassani, G. und Tonini, C., *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 694-699
- ⁴⁶ Carlson, D. A., Roan, C.-S., Yost, R. A. und Hector, J., *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1564-1571
- ⁴⁷ Buck, M. und Chong, J. M., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 5825-5827
- ⁴⁸ Wong, Y., Dong, X. und Larock, R. C., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 3090-3098
- ⁴⁹ Delforge, P., *Orchids of Britain and Europe*, Harper Collins Publishers, London, **1995**
- ⁵⁰ Schiestl, F. P. und Ayasse, M., *Plant. Syst. Evol.*, **2002**, 234, 111-119
- ⁵¹ Paulus, H. F. und Gack, C., *Jber. naturwiss. Ver. Wuppertal*, **1990**, 43, 119-141
- ⁵² Paulus, H. F. und Gack, C., *Eurochris*, **1994**, 92, 45-71
- ⁵³ Cane, J. H. und Tengö, J. O., *J. Chem. Ecol.*, **1981**, 7, 427-436
- ⁵⁴ Borg-Karlson, A.-K., Tengö, J., Valterova, I., Unelius, C. R., Taghizadeh, T., Tolasch, T. und Francke, W., *J. Chem. Ecol.*, **2003**, 29, 1-14
- ⁵⁵ Jones, D. L., *Native Orchids of Australia*, REED book Australia, Hong Kong, **1988**
- ⁵⁶ Dafni, A. und Bernhardt, P., *Evolutionary Biology*, Hecht, M. K., Wallace, B., MacIntyre, R. J., Eds. (Plenum, New York, **1990**), Vol. 24, 193-252
- ⁵⁷ Bower, C. C., *Aust. J. Bot.*, **1996**, 44, 15-33
- ⁵⁸ Stoutamire, W. P., *Amer. Orchid Soc. Bull.*, **1974**, 43, 13-18
- ⁵⁹ Stoutamire, W. P., *Amer. Orchid Soc. Bull.*, **1975**, 44, 226-233
- ⁶⁰ Schiestl, F. P., Peakall, R., Mant, J. G., Ibarra, F., Schulz, C., Franke, S. und Francke, W., *Science*, **2003**, 302, 437-438
- ⁶¹ Schiestl, F. P., *J. Evol. Biol.*, **2004**, 17, 67-75
- ⁶² Cingel, N. A. van der, *An Atlas of Orchid Pollination. European Orchids*, **1995**, Balkema, Rotterdam
- ⁶³ Vöth, W., *Mitt. Bl. Arbeitskr. Heim. Orch. Baden-Württ.*, **1982**, 14/4, 393-437
- ⁶⁴ Wiefelspütz, W., *Die Orchidee, Sonderheft: Probleme der Orchideengattung Epipactis*, **1970**, 53-69
- ⁶⁵ Gerald Hölzler, Diplomarbeit, Universität Wien, **2003**
- ⁶⁶ Fiandanese, V., Marchese, G., Martina, V. und Ronzini, L., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 4805-4808
- ⁶⁷ Malyshev, S. I., *Revue Russe Ent.*, **1925**, 19, 21-23

-
- ⁶⁸ Grozdanic, S. und Mucalica, Z., *Bull. Mus. Hist. Nat. Belgrade*, **1966**, 21 B, 133-136
- ⁶⁹ Taghizadeh, T., *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**
- ⁷⁰ Schardl, C. L., Leuchtman, A., Chung, K.-R., Penny, D. und Siegel, M. R., *Mol. Biol. Evol.*, **1997**, 14 (2), 133-143
- ⁷¹ Schardl, C. L., *Annu. Rev. Phytopathol.*, **1996**, 34, 109-130
- ⁷² Bultmann, T. L. und Leuchtman, A., *Oikos*, **2003**, 103, 681-687
- ⁷³ Yoshihara, T., Togiya, S., Koshino, H. und Sakamura, S., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 5551-5554
- ⁷⁴ Sakamura, S., Ichihara, A. und Yoshihara, T. in : *Biologically Active Natural Products*, **1988**, Cutler, H. G., Ed., American Chemical Society, Washington, DC, 57-64
- ⁷⁵ Tanimori, S., Ueda, T. und Nakayama, M., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **1994**, 58, 1174-1176
- ⁷⁶ Vargo, E., *Naturwissenschaften*, **1997**, 84, 507-510
- ⁷⁷ Vargo, E. L. und Hulseley, C. D., *J. Insect Physiol.*, **2000**, 46, 1151-1159
- ⁷⁸ Plettner, E., Otis, G. W., Wimalaratne, P. D. C., Winston, M. L., Slessor, K. N., Pankiw, T. und PUNCHIHEWA, P. W. K., *J. Chem. Ecol.*, **1997**, 23, 363-377
- ⁷⁹ Brockmann, A. und Brückner, D., *Naturwissenschaften*, **1998**, 85, 283-285
- ⁸⁰ Pankiw, T., Winston, M. L., Fondrk, M. K. und Slessor, K. N., *Naturwissenschaften*, **2000**, 87, 487-490
- ⁸¹ Katzav-Gozansky, T., Soroker, V., Ibarra, F., Francke, W. und Hefetz, A., *Behav. Ecol. Sociobiol.*, **2001**, 51, 76-86
- ⁸² Martin, S. J., Jones, G. R., Chaline, N., Middleton, H. und Ratnieks, F. L. W., *Naturwissenschaften*, **2002**, 89, 528-532
- ⁸³ Katzav-Gozansky, T., Soroker, V., Hefetz, A., Cojocar, M., Erdmann, D. H. und Francke, W., *Naturwissenschaften*, **1997**, 84, 238-241
- ⁸⁴ Katzav-Gozansky, T., Soroker, V., Kamer, J., Schulz, C. M., Francke, W. und Hefetz, A., *Chemoecology*, **2003**, 13, 129-134
- ⁸⁵ Tengö, J., Hefetz, A., Bertsch, A., Schmitt, U., Lübke, G. und Francke, W., *Comp. Biochem. Physiol.*, **1991**, 99b, 641-646
- ⁸⁶ Lübke, G., *Dissertation*, **1990**, Universität Hamburg
- ⁸⁷ Ayasse, M., Birnbaum, J., Tengö, J., van Doorn, A., Taghizadeh, T. und Francke, W., *Chemoecology*, **1999**, 9, 119-126
- ⁸⁸ Dornhaus, A., Brockmann, A. und Chittka, L., *J. Comp. Physiol. A*, **2003**, 189, 47-51

-
- ⁸⁹ Goulson, D., Stout, J. C., Langley, J. und Hughes, W. O. H., *J. Chem. Ecol.*, **2000**, *26*, 2897-2911
- ⁹⁰ Schmitt, U., *Experientia*, **1990**, *46*, 1080-1082
- ⁹¹ Schmitt, U., Lübke, G. und Francke, W., *Chemoecology*, **1991**, *2*, 35-40
- ⁹² Calam, D. H., *Nature*, **1969**, *221*, 856-857
- ⁹³ Bergström, G. und Svensson, B. G., *Chem. Scripta*, **1973**, *4*, 231-238
- ⁹⁴ Röseler, P. F., Röseler, I. und van Honk, C. G. J., *Experientia*, **1981**, *37*, 348-351
- ⁹⁵ Fonta, C. und Masson, C., *J. Chem. Ecol.*, **1984**, *10*, 1157-1168
- ⁹⁶ van Honk, C. G. J., Velthuis, H. H. W. und Röseler, P. F., *Experientia*, **1978**, *34*, 838-839
- ⁹⁷ Krieger, G. M. et al., in preparation
- ⁹⁸ Baer, B., Morgan, E. D. und Schmid-Hempel, P., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2001**, *98*, 3926-3928
- ⁹⁹ Röseler, P. F., Röseler, I. und van Honk, C. G. J., in *Social insects, an evolutionary approach to castes and reproduction*, **1981**, Engels, W. (eds.)
- ¹⁰⁰ van Honk, C. G. J., Velthuis, H. H. W., Röseler, P. F. und Malotaux, M. E., *Ent. Exp. Appl.*, **1980**, *28*, 191-198
- ¹⁰¹ Bloch, G. und Hefetz, A., *J. Chem. Ecol.*, **1999**, *25*, 881-896
- ¹⁰² Ayasse, M., persönliche Mitteilung
- ¹⁰³ Hefetz, A., Tengö, J., Lübke, G. und Francke, W., in: *Arthropode sensory systems*, **1993**, Eds. Wiese, K., Kapitsky, S. und Renninger, G.
- ¹⁰⁴ Genin, E., Jullien, R., Prez, F., Fonta, C. und Masson, C., *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1984**, *Série III 8*, 297-302
- ¹⁰⁵ Zimma, B. O., Diplomarbeit, **2002**, Universität Wien
- ¹⁰⁶ Zimma, B. O., Ayasse, M. Tengö, J., Ibarra, F., Schulz, C. und Francke, W., *J. Comp. Physiol. A*, **2003**, *189*, 769-775
- ¹⁰⁷ Tentschert, J., Kolmer, K., Hölldobler, B., Bestmann, H.-J., Delabie, J. H. C., und Heinze, J., *Naturwissenschaften*, **2001**, *88*, 175-178
- ¹⁰⁸ Heinze, J. Stengl, B. und Sledge, M. F., *Behav. Ecol. Sociobiol.*, **2002**, *52*, 59-65
- ¹⁰⁹ Carlson, D. A., Nelson, D. R., Langley, P. A., Coates, T. W., Davis, T. L. und Leegwater-van der Linden, M. E., *J. Chem. Ecol.*, **1984**, *10*, 429-450
- ¹¹⁰ Bestmann, H.-J., Zeibig, T. und Vostrowsky, O., *Synthesis*, **1990**, *11*, 1039-1047
- ¹¹¹ Zarbin, P. H. G., Princival, J. L., de Lima, E. R., dos Santos, A. A., Ambrogio, B. G. und de Oliveira, A. R. M., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 239-241

-
- ¹¹² Pohnert, G., Boland, W., *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2000, 1821-1826
- ¹¹³ D'Ettorre, P., Heinze, J., Schulz, C., Francke, W. und Ayasse, M., *J. Exp. Biology*, **2004**, *207*, 1085-1091
- ¹¹⁴ Goulson, D., Chapman, J. W. und Hughes, W. O. H., *J. Insect Behavior*, **2001**, *14*, 669-678
- ¹¹⁵ Núñez, J. A., *Naturwissenschaften*, **1967**, *54*, 322-323
- ¹¹⁶ Schmidt, V. M., Zucchi, R. und Barth, F. G., *Apidologie*, **2003**, *34*, 237-248
- ¹¹⁷ Lindauer, M. und Kerr, W. E., *Bee World*, **1960**, *41*, 29-41
- ¹¹⁸ Lindauer, M. und Kerr, W. E., *Bee World*, **1960**, *41*, 65-71
- ¹¹⁹ Kerr, W. E., Blum, M. und Fales, H. M., *Rev. Brasil. Biol.*, **1981**, *41*, 613-619
- ¹²⁰ Hrnčir, M., Jarau, S., Zucchi, R. und Barth, F. G., *J. Comp. Physiol. A*, **2004**, *190*, 549-560
- ¹²¹ Hrnčir, M., Jarau, S., Zucchi, R. und Barth, F. G., *J. Comp. Physiol. A*, **2003**, *189*, 761-768
- ¹²² Jarau, S., Hrnčir, M., Ayasse, M., Schulz, C., Francke, W., Zucchi, R. und Barth, F. G., *J. Chem. Ecol.*, **2004**, *30*, 793-804
- ¹²³ Jarau, S., Hrnčir, M., Zucchi, R. und Barth, F. G., *J. Comp. Physiol. A*, **2004**, *190*, 233-239
- ¹²⁴ Kullenberg, B., Bergström, G., Bringer, B., Carlberg, B. und Cederberg, B., *Zoon [Suppl.]*, **1973**, *1*, 23-30
- ¹²⁵ Bergman, P. und Bergström, G., *J. Chem. Ecol.*, **1997**, *23*, 1235-1251
- ¹²⁶ Gobin, B., Peeters, C., Billen, J. und Morgan, E. D., *J. Insect. Beh.*, **1998**, *11*, 361-369
- ¹²⁷ Morgan, E. D., Jungnickel, H., Keegans, S. J., Do Nascimento, R. R., Billen, J., Gobin, B. und Ito, F., *J. Chem. Ecol.*, **2003**, *29*, 95-114
- ¹²⁸ Blatrix, R., Schulz, C., Jaisson, P., Francke, W. und Hefetz, A., *J. Chem. Ecol.*, **2002**, *28*, 2557-2567
- ¹²⁹ Duffield, R. M. und Blum, M. S., *Experientia*, **1975**, *31*, 466
- ¹³⁰ Bergmann, J., Dissertation, Universität Hamburg, **2002**
- ¹³¹ Mal, D., *Synth. Commun.*, **1986**, *16*, 331-335
- ¹³² Waterman, P. G., Zhong, S.-M., Jeffrey, J. A. D. und Zakaria, M. B., *J. Chem. Res. (M)*, **1985**, 0101-0109
- ¹³³ Rochat, D., Mahammadpoor, K., Malosse, C., Avand-Faghieh, A., Lettere, M., Beauhaire, J., Morin, J.-P., Pezier, A., Renou, M. und Abbas Abdollahi, G., *J. Chem. Ecol.*, **2004**, *30*, 387-407
- ¹³⁴ Hallett, R. H., Perez, A. L., Gries, G., Gries, R., Pierce, H. D., Junming, Y., Oehlschlager, A. C., Gonzalez, L. M. und Borden, J. H., *J. Chem. Ecol.*, **1995**, *21*, 1549-1570

-
- ¹³⁵ Gries, G., Gries, R., Perez, A. L., Oehlschlager, A. C., Gonzales, L. M., Pierce, H. D. Jr., Zebeyou, M. und Kouame, B., *Z. f. Naturforsch.*, **1994**, *49*, 363-366
- ¹³⁶ Brophy, J. J., Cavill, G. W. K. und Duke, R. K., *Insect Biochem.*, **1983**, *13*, 503-505
- ¹³⁷ Blum, M. S., Jones, T. H., Snelling, R. R., Overall, W. L., Fales, H. M. und Highet, R. J., *Biochem. Systematics and Ecol.*, **1982**, *10*, 91-94
- ¹³⁸ Morgan, E. D. und Ollett, D. G., *Naturwissenschaften*, **1987**, *74*, 596-597
- ¹³⁹ Larsson, F. und Tengö, J., *J. Kansas Entomol. Soc.*, **1989**, *62*, 490-495
- ¹⁴⁰ Larsen, O. A., Gleffe, G. und Tengö, J., *Physiol. Entomol.*, **1986**, *11*, 287-296
- ¹⁴¹ Schöne, H. und Tengö, J., *Behaviour*, **1981**, *77*, 44-66
- ¹⁴² Kim, M.-O. und Baltes, W., *J. Agric. Food Chem.*, **1996**, *44*, 282-289
- ¹⁴³ Cutzach, I., Chatonnet, P. und Dubourdiou, D., *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, *47*, 2837-2846
- ¹⁴⁴ Kern, F., Klein, R. W., Janssen, E., Bestmann, H.-J., Attygalle, A. B., Schäfer, D. und Maschwitz, U., *J. Chem. Ecol.*, **1997**, *23*, 779-792
- ¹⁴⁵ Kohl, E., Hölldobler, B. und Bestmann, H.-J., *Chemoecology*, **2001**, *11*, 67-73
- ¹⁴⁶ Francke, W., Krohn, S. und Tengö, J., *J. Chem. Ecol.*, **1991**, *17*, 557-566
- ¹⁴⁷ Duffield, R. M., Simon-Jordan, C., Riddick, E. W. und Wheeler, J. W., *J. Chem. Ecol.*, **1990**, *16*, 1069-1076
- ¹⁴⁸ Tengö, J. und Bergström, G., *Science*, **1977**, *196*, 1117-1119
- ¹⁴⁹ Francke, W., Bartels, J., Krohn, S., Schulz, S., Baader, E., Tengö, J. und Schneider, D., *Pure and Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 539-542
- ¹⁵⁰ Fleck, O., Dissertation, **1995**, Universität Hamburg
- ¹⁵¹ Francke, W. und Kitching, W., *Current Org. Chem.*, **2001**, *5*, 233-251
- ¹⁵² Huth, A. und Dettner, K., *J. Chem. Ecol.*, **1990**, *16*, 2691-2711
- ¹⁵³ Moore, C., Hübener, A., Tu, Y. Q., Kitching, W., Aldrich, J. R., Waite, G. K., Schulz, S. und Francke, W., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6136-6138
- ¹⁵⁴ Tu, Y. Q., Hübener, A., Zhang, H., Moore, C. J., Fletcher, M. T., Hayes, P., Dettner, K., Francke, W., McErlean, C. S. P. und Kitching, W., *Synthesis*, **2000**, *13*, 1956-1978
- ¹⁵⁵ Mori, K., in: *The Total Synthesis of Natural Products*, ApSimon, J., ed., J. Wiley & Sons, New York, **1981**, Vol. 4, 1-183
- ¹⁵⁶ Mori, K., in: *The Total Synthesis of Natural Products*, ApSimon, J., ed., J. Wiley & Sons, New York, **1992**, Vol. 9
- ¹⁵⁷ Hungerbühler, E., Naef, R., Wasmuth, D., und Seebach, D., *Helv. Chim. Acta*, **1980**, *63*, 1960-1970

-
- ¹⁵⁸ Enders, D., Gatzweiler, W. und Dederichs, E., *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 4757-4792
- ¹⁵⁹ Noe, C., Knollmüller, M., Dangler, K. und Gaertner, P., *Monatsh. Chem.*, **1991**, *122*, 185-194
- ¹⁶⁰ Perkins, M. V., Jacobs, M. F., Kitching, W., Cassidy, P. J., Lewis, J. A. und Drew, R. A. I., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3365-3380
- ¹⁶¹ Mori, K. und Tanida, K., *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 3221-3225
- ¹⁶² Keinan, E. und Perez, D., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4846-4851
- ¹⁶³ Besse, P., Ciblat, S., Canet, J.-L., Troin, Y. und Veschambre, H., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 2213-2224
- ¹⁶⁴ Martin, G. J., Sun, X. Y., Guillou, C. und Martin, M. L., *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 3285-3296
- ¹⁶⁵ Enders, D., Dahmen, W., Dederichs, E., Gatzweiler, W. und Weuster, P., *Synthesis*, **1990**, *11*, 1013-1019
- ¹⁶⁶ Pemp, A. und Seifert, K., *J. Prakt. Chem.*, **1999**, *341*, 65-68

Danksagung

Ich möchte meinen biologischen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. Abraham Hefetz (Universität Tel Aviv, Israel), Herrn Prof. Dr. Manfred Ayasse (Universität Ulm, Deutschland), Herrn Dr. Florian Schiestl (ETH Zürich, Schweiz), Herrn Dr. Jan Tengö (Universität Uppsala, Schweden) und Herrn Dr. Stefan Jarau (Universität Ulm, Deutschland) für die gute Zusammenarbeit, die Bereitstellung der Proben und die Durchführung von GC-EAD Messungen und Biotests danken, die wesentlich zum Erfolg bei der Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Stephan Franke danke ich für die Durchführung von massenspektrometrischen Experimenten und für seine stete Bereitschaft zur Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Dr. Volker Sinnwell danke ich für die zuverlässige Durchführung von zahlreichen NMR-spektroskopischen Messungen.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Francke danke ich für die angenehme Atmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft und anregenden Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Susanne Sölter, auf deren Unterstützung (nicht nur in chemischer Hinsicht) ich mich immer verlassen konnte, Herrn Dr. Matthias Rietdorf und Herrn Dr. Till Tolasch für die erheiternden Geschichten, Herrn Karsten Fehler für die Hilfe bei Computerfragen, Frau Melanie Mosler für die Organisation des Laborbetriebes, für die geleistete Synthesearbeit und für – ebenso wie Frau Mirjam Rose – die lustigen Teestunden. Letzterer möchte ich auch ganz herzlich für die moralische Unterstützung danken. Frau Dr. Susanne Sölter und Herrn Dr. Matthias Rietdorf möchte ich zudem für die Durchsicht dieser Arbeit danken.

Ferner möchte ich mich bei allen Praktikanten und Praktikantinnen für die im Rahmen der Organischen Praktika geleisteten Arbeiten herzlich bedanken. Besonders erwähnen möchte ich Frau Sophie Schmitt (Paris, Frankreich) für die Arbeit während ihres ERASMUS-Austausches.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Freunden für die schöne Zeit außerhalb des Labors bedanken. Meiner Familie danke ich für die liebevolle Unterstützung während der Arbeit. Schließlich gilt mein Dank Rainer Yasserli, der mir nicht nur schöne Stunden fern der Arbeit geschenkt hat, sondern auch viel Kraft für die Durchführung dieser.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation „Chemische Kommunikation bei Insekten: Identifizierung und Synthese flüchtiger Inhaltsstoffe“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwandt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsversuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Hamburg, Februar 2005