

Myrmicacin, das erste Insekten-Herbicid^[**]

Von Hermann Schildknecht und Knut Koob^[*]

Wie man einen „Pilzgarten“ erstellt und erhält, zeigen uns die Blattschneiderameisen, z. B. *Atta sexdens* aus Südamerika. Wie sie es aber fertigbringen, daß nur der von ihnen bevorzugte Speisepilz – trotz optimaler Wachstumsbedingungen für viele andere Mikroorganismen – gedeiht, blieb bis heute ein Rätsel. Genauso rätselhaft war es, warum die Ernteameisen das von ihnen eingetragene Getreide in den Vorratskammern lange Zeit am Keimen hindern können.

In den Metathorakaldrüsen der Knotenameisen (*Myrmicinae*) fanden wir β -Indolylessigsäure (IES)^[1] und Phenylelessigsäure (PHE)^[2]. Martin et al.^[3] haben weder Wachstoffsstoffe noch Antibiotika bei den Blattschneiderameisen nachgewiesen, obwohl Weber^[4] solche Substanzen vermutete.

Im Dünnschichtchromatogramm des Metathorakaldrüsensekretes erkannten wir zwischen der IES und PHE nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure hauptsächlich eine bislang noch nicht identifizierte Substanz, die wir Myrmicacin nannten. Die allgemeinen Reaktionen sprachen wieder für eine Carbonsäure. Ihre mikropräparative Isolierung gelang nach der Silylierung der entsprechenden dünn-schichtchromatographischen Fraktionen gaschromatographisch. Aus dem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht des trimethyl-silylierten Myrmicacins (332,219271) ergibt sich die Summenformel C₁₀H₂₀O₃.

Zur Strukturanalyse untersuchten wir mit einer Massenspektrometrie-Gaschromatographie-Kombination den mit Diazomethan hergestellten Methylester, wobei die Fragmentmasse von 103 ein Schlüsselbruchstück darstellte; danach mußte ein β -Hydroxyester vorliegen. Es bleibt nach Abzug des genannten Fragments ein C₇-Rest. Dieser konnte auch einwandfrei im Massenspektrum der silylierten Säure nachgewiesen werden. Als Resultat der massenspektrometrischen Analyse ergibt sich also die β -Hydroxydecansäure (1), die im Sekret – wie die erweiterte Sekretanalyse ergab – von der β -Hydroxyoctan- (2) und der β -Hydroxyhexansäure (3) begleitet wird; vgl. Tabelle 1. Beim Myrmicacin (1) handelt es sich um die linksdrehende D-Säure mit $[\alpha]_D^{20} = -3^\circ$ (in CHCl₃).

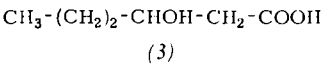
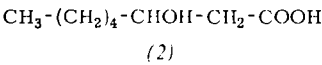
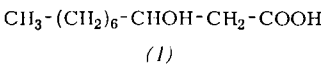


Tabelle 1. Konzentrationsbereiche für Metathorakaldrüsen-Säuren der Blattschneiderameise (*A. sexdens*).

Säure		Konz. (µg/Drüse)
Phenylelessigsäure	PHE	1.3 –3.0
Indolylessigsäure	IES	0.01–0.1
D- β -Hydroxydecansäure (Myrmicacin)	(1)	2.0 –3.5
β -Hydroxyoctansäure	(2)	0.5 –5.0
β -Hydroxyhexansäure	(3)	<0.1

Auch bei anderen Ameisenarten konnten wir gaschromatographisch die in Tabelle 1 aufgeführten Carbonsäuren nachweisen; vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2. Metathorakaldrüsen-Säuren bei Ameisen.

Ameisenart	Myrmicacin (1)	PHE	IES	(2)	(3)
<i>Atta sexdens</i>	+	+	+	+	+
<i>Messor barbarus</i> L.	+	+	–	–	–
<i>Myrmica laevinodis</i> Nyl.	+	+	+	–	–
<i>Acromyrmex</i> sp.	+	–	+	–	–

Das Vorkommen der Hydroxysäuren neben den als Bioregulatoren bekannten Verbindungen IES und PHE ließ uns vermuten, daß es sich hierbei ebenfalls um wachstumsregulierende Wirkstoffe handelt. Da besonders die samenspeichernde Art *Messor* nicht über den Wachstoffs IES, aber über Myrmicacin verfügt, schlossen wir auf eine keimhemmende Wirkung. Tatsächlich ergab die fungizide Prüfung^[5] bei einer Konzentration von 0.015% an Myrmicacin für *Alternaria tennis* und *Botrytis cinerea* einen 25-proz. Wirkungsgrad, bei einer Konzentration von 0.03% schon 90%. Besonders anschaulich kann man die keimhemmende Aktivität des Myrmicacins darstellen, wenn man 20 mg davon zu 100 g Zwetschgenmus gibt: Drei Wochen lang wird das Mus von Pilzen und Fruchtfliegen nicht befallen; in der gleichen Zeit ist die Vergleichsprobe gänzlich verderben.

Wir glauben damit erklären zu können, wie es den Ernteameisen gelingt, das Auskeimen der eingebrachten Grassamen zu unterbinden. Auch die Blattschneiderameisen verwenden das Myrmicacin als Herbizid, indem sie damit bei den in ihren Pilzgarten eindringenden Sporen das Keimen verhindern. Die PHE hält außerdem den Garten frei von Bakterien, und die IES unterstützt das Mycelwachstum, wie vorläufige Versuche ergeben haben^[6]. Danach kann schon bei der Nestgründung nur der Hauspilz gedeihen, da er vom Weibchen beim Hochzeitsflug in Form von Pilzfäden mitgebracht wird^[7]; alle als Sporen eingeschleppten Fremdpilze bleiben unentwickelt. Ob auch die knöllchenartigen Verdickungen, die unter der Betreuung durch die Ameisen an den Enden der Pilzfäden sich bilden und von denen sie sich und ihre Brut hauptsächlich ernähren, ebenfalls mit Hilfe der Substanzen des Metathorakaldrüsensekretes entstehen, wird z. Zt. noch untersucht.

Eingegangen am 14. Dezember 1970 [Z. 320]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. K. Koob Organisch-Chemisches Institut der Universität 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Gößwald (Würzburg) und Herrn Dr. Adolphi (BASF, Limburgerhof) für die Überlassung von Blattschneiderameisen und den Herren Doz. Dr. Tresselt (Karlsruhe) und Dr. Moner (Leverkusen) für die Anfertigung und Diskussion von Massenspektren.
[**] Arthropodenabwehrstoffe, 50. Mitteilung. – 49. Mitteilung: H. Schildknecht u. D. Hotz, Proc. Third Steroid Congress, Excerpta Medica, im Druck.

[1] H. Schildknecht u. K. Koob, Angew. Chem. 82, 181 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 173 (1970).
[2] U. Maschwitz, K. Koob u. H. Schildknecht, Insect. Physiol. 16, 387 (1970).
[3] M. M. Martin, Science 169, 16 (1970).
[4] N. A. Weber, Science 153, 587 (1966).
[5] Wir danken Herrn Dr. Härtel (Frankfurt/M.–Höchst) für die Ausführung der Tests.
[6] H. Schildknecht, K. Koob, P. Reed u. D. Reed, unveröffentlicht.
[7] H. Markl in: Grzimeks Tierleben, Enzyklopädie des Tierreiches. Kindler-Verlag, Zürich 1969, Bd. II, S. 504.