

[126] H. G. Viehe, Z. Janousek u. M.-A. Defrenne, *Angew. Chem.* 83, 616 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 575 (1971).
 [127] Siehe [36], S. 101.
 [128] Siehe [92], S. 808.
 [129] W. Weiß, DBP 1 224 720 (1964), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 65, 12112 (1966).
 [130] B. Freedman, DAS 1203742 (1963), California Res. Co.; *Chem. Abstr.* 62, 1363 (1965).
 [131] G. Zumach u. E. Kühle, *Angew. Chem.* 82, 63 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 54 (1970).

[132] Siehe [36], S. 115.
 [133] U. Hasserodt, *Chem. Ber.* 101, 113 (1968).
 [134] Siehe [92], S. 807.
 [135] P. Klason, *Chem. Ber.* 20, 2376 (1887).
 [136] Siehe [92], S. 829.
 [137] W. Walter u. R. F. Becker, *Liebigs Ann. Chem.* 755, 145 (1972).
 [138] D. C. Smathers, US-Pat. 3084 192 (1959), DuPont; *Chem. Abstr.* 9978 g (1962).
 [139] S. Ozaki, *Chem. Rev.* 72, 457 (1972).
 [140] H. Babad u. A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* 73, 75 (1973).

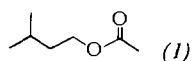
Neue Ergebnisse der Chemie von Insektenpheromonen

Von John G. MacConnell und Robert M. Silverstein^[*]

Pheromone sind Wirkstoffe, die ein Tier, speziell ein Insekt, nach außen abgibt und die auf andere Individuen der gleichen Art einwirken. Der Name ist vom griechischen „pherein“ (übertragen) und „horman“ (erregen, anregen) abgeleitet. Zu den Pheromonen zählen Sexuallockstoffe, Alarmstoffe, „Versammlungspheromone“ u. a. Viele dieser Stoffe wirken bereits in überaus niedriger Konzentration. Unter den Insektenpheromonen befinden sich auffallend viele Derivate langkettiger, wenig verzweigter Kohlenwasserstoffe.

1. Einleitung

Der erste schriftliche Bericht über die Wirkung eines Insektenpheromons ist vermutlich derjenige von Charles Butler^[1]. Er beschrieb bereits 1609, wie Honigbienen durch eine Substanz angelockt und zu einem Massenangriff bewegt werden, die beim vorhergehenden Stich einer einzigen Biene abgesondert wird. Huber fand 1792, daß dieses Angriffsverhalten dem Geruch des zurückbleibenden Stachels zuzuschreiben ist^[2]. Rund 350 Jahre nach Butlers Beschreibung wurde 1962 schließlich eine Verbindung – das „Stachelpheromon“ –, die zumindest teilweise für dieses Angriffsverhalten verantwortlich ist, als Isopentylacetat (1) identifiziert^[3].



Heute sind buchstäblich hunderte von Pheromonwirkungen nachgewiesen oder werden diskutiert, und zwar bei so verschiedenartigen Lebewesen wie Nagern^[4], Coelenteraten^[5], Krebsen^[6], Kaulquappen^[7], Rhesusaffen^[8], Pilzen^[9], Algen^[10] und Regenwürmern^[11]; wie zu erwarten war, gab es auch manche Vermutung über menschliche Pheromone^[12].

Es ist unser Ziel, in dieser Zusammenfassung ausgewählte neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Insektenpheromone zu besprechen; dabei sollen Pheromone mit bekannter chemischer Konstitution besonders berücksichtigt werden. Um die Probleme der Einteilung von Pheromonen mit unbekannter biologischer Funktion und Bedeutung oder von Pheromonen, deren Wirkung von der Umgebung abhängt, zu vermeiden, haben wir unsere Übersicht mehr auf taxonomischer Grundlage als auf chemischer Klassifizierung oder mutmaßlicher Pheromonwirkung aufgebaut.

Wir befassen uns zwar vor allem mit Insektenpheromonen, haben aber auch Pheromone einiger anderer Arthropoden aufgenommen. Nicht berücksichtigt wurden hingegen die Insektenhormone mit Ausnahme der Substanzen, von denen bekannt ist, daß sie eine gewisse Rolle bei der arteigenen Verständigung spielen. Wir schließen auch die reinen Wehrsekrete aus.

2. Definitionen

Karlson und Butenandt^[13] sowie Karlson und Lüscher^[14, 15] haben 1959 die Bezeichnung „Pheromone“ für Stoffe vorgeschlagen, die von einem Individuum nach außen sezerniert werden, von einem zweiten der gleichen Art aufgenommen werden und dort eine spezifische Reaktion, z. B. ein bestimmtes Verhalten oder eine entwicklungsphysiologische Determination auslösen^[15]. Zwei Hauptklassen von Pheromonen sind zu unterscheiden^[13]: die olfaktorisch und die oral wirksamen. Diese beiden Gruppen entsprechen genau der „Releaser-Primer“-Terminolo-

[*] Dr. J. G. MacConnell
 Department of Entomology, The University of Georgia
 Athens, Georgia 30601 (USA)
 Prof. Dr. R. M. Silverstein
 Department of Chemistry, State University of New York
 College of Environmental Science and Forestry
 Syracuse, New York 13210 (USA)

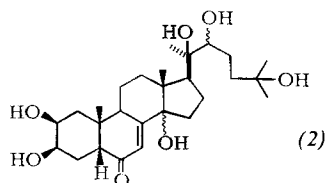
gie von *Wilson* und *Bossert*^[16]. Der „Releaser“ bewirkt eine mehr oder minder unmittelbare Verhaltensantwort, die gewöhnlich nur einige Sekunden oder Minuten anhält, nachdem das chemische Signal unterbrochen worden ist; der „Primer“ bewirkt langanhaltende physiologische Effekte^[16].

3. Arthropoden außer Insekten

Die große Ordnung Arthropoden wird in mehrere Klassen unterteilt und reicht von den ausgestorbenen Trilobiten und den niedrigen Tardigrada und Pentastomida zu den Crustaceen (Hummer, Entenmuschel, Asseln etc.), Arachniden (Spinnen, Skorpione, Zecken und deren Verwandte), Diplopoden (Tausendfüßler), Chilopoden (Hundertfüßler) und natürlich Insekten. In den beiden nächsten Abschnitten besprechen wir einige Pheromonwirkungen, die von anderen Arthropoden als Insekten bekannt geworden sind.

3.1. Crustaceen

Bei den Crustaceen der Ordnung Decapoda, welche die Langusten, Flußkrebse, Garnelen etc. umfaßt, ist schon seit einiger Zeit eine Sexuallockwirkung bekannt^[17]. *Ryan*^[6] konnte zeigen, daß Wasser, in welches gehäutete Weibchen des Krebses *Portunus sanguinolentus* eingetaucht worden waren, bei den Männchen dieser Spezies das gleiche charakteristische Verhalten bewirkte als wären die Weibchen selbst im Wasser. Nachdem bei vielen Decapoden die Paarung unmittelbar nach der Häutung der Weibchen erfolgt, nahmen *Kittredge*, *Terry* und *Takahashi*^[18] an, daß das Häutungshormon der Crustaceen, Crustecdyson (2)^[19], zugleich das vom Weibchen sezernierte Sexualpheromon sein könnte. Sie fanden, daß die Männchen des Krebses *Pachygrapsus crassipes* Paarungsverhalten zeigten, wenn sie mit sehr verdünnten (10^{-13} M) Crustecdyson-Lösungen in Berührung kamen. Zwei Krebsarten der Gattung *Cancer* reagierten auf etwas höhere Konzentrationen von Crustecdyson. Nicht streng bewiesen, aber wahrscheinlich ist, daß das Sexualpheromon dieser Krebse entweder ihr Häutungshormon Crustecdyson oder eine diesem Steroid sehr ähnliche Verbindung ist. Aufgrund dieser Befunde machten *Kittredge* und *Takahashi* neuerdings einen Vorschlag über die Evolution der Sexualpheromonwirkung bei Arthropoden^[20].



Das Weibchen des Krebses *Callinectes sapidus* besitzt während der frühen Häutungsphase ein anderes Häutungshormon, Callinecdyson A, als einziges Hormon. Später, bei beginnender Paarung, begleiten geringe Mengen von Crustecdyson das Callinecdyson A^[21]. Es ist denkbar, daß bei dieser Art, anders als bei *Cancer* und *Pachygrapsus*,

zwei verschiedene Verbindungen für zwei Aktivitäten verantwortlich sind, daß also Callinecdyson A hauptsächlich als Häutungshormon und Crustecdyson als Sexualpheromon wirkt.

Kürzlich konnten Sexualpheromonwirkungen auch bei *Gammarus duebeni*^[22] nachgewiesen werden.

3.2. Arachnida

Bei vier Arten der Lycosidae^[23], die zu den Spinnen (Araneae) gehören, wurden ebenfalls Sexualpheromone bekannt.

Von den Milben und Zecken (Acari) kennen wir mindestens vier Arten, bei denen Sexualpheromone vorkommen^[24–26]. Bei *Tetranychus urticae*^[25] und *Amblyomma americanum*^[26] werden die Männchen von den Weibchen angelockt, bei *A. maculatum* dagegen ziehen die Männchen die Weibchen an^[24]. *Berger*^[27] identifizierte erst kürzlich bei *A. americanum* ein weibliches Sexualpheromon als 2,6-Dichlorphenol. Ein ausgereiftes Weibchen enthält ungefähr 5 Nanogramm. Nach mehreren sorgfältig durchgeführten Experimenten konnte die Hypothese nicht mehr aufrechterhalten werden, daß das Phenol ein Kunstprodukt sei. *Berger* fand 2,6-Dichlorphenol in ähnlichen Mengen bei der Zecke *A. maculatum*^[28]. Derzeit wird mit markierten Verbindungen geprüft, aus welchen Vorstufen die Weibchen das Phenol synthetisieren können^[28].

4. Insekten

Nach *Borror* und *DeLong*^[29] umfaßt die Klasse der Insekten 27 Ordnungen. Wir berücksichtigen nur jene, in denen die Pheromonwirkungen von primärer Bedeutung sind. Reihenfolge und Abgrenzung der besprochenen Ordnungen sind die gleichen wie bei der Einteilung von *Borror* und *DeLong*.

4.1. Orthoptera

Bei Orthopteren (Schaben, Heuschrecken etc.) wurden sowohl Releaser- als auch Primer-Effekte gefunden, doch konnten bisher keine Orthopterenpheromone chemisch aufgeklärt werden.

Das wohl bekannteste Problem der Orthopterenpheromone betrifft die Struktur des von der weiblichen Küchenschabe, *Periplaneta americana* (Blattidae), erzeugten Sexuallockstoffes. Dieses Pheromon zieht die Männchen nicht nur an, sondern ermöglicht ihnen die Geschlechtererkennung und löst ihr werbendes Verhalten aus^[30]. *Jacobson*, *Beroza* und *Yamamoto*^[31] schlugen die Struktur 2,2-Dimethyl-3-isopropyliden-cyclopropyl-propionat für dieses Pheromon vor, aber diese erwies sich als falsch^[32].

Neuerdings haben *Bowers* und *Bodenstein*^[33] einige pflanzliche Verbindungen gefunden, die Sexualpheromone nachzuahmen scheinen. Außerdem schlossen sie aufgrund chemischer Versuche an rohen Pheromonpräparaten, daß das natürliche Pheromon möglicherweise ein ungesättigtes Keton mit einer weiteren funktionellen Gruppe ist, die von

Basen zerstört wird. Die Struktur blieb unbekannt. Über das Paarungsverhalten der Küchenschabe berichteten Roth und Willis^[34] sowie Barth^[35].

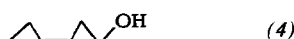
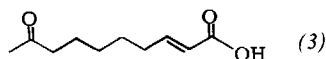
Einige Orthopteren-Arten neigen zu gewissen Zeiten ihres Lebens zu größeren Ansammlungen. Solche Ansammlungen, die durch Pheromone verursacht werden, sind bei der Küchenschabe *Blattella germanica*^[36], bei *Acheta domestica*^[37], dem Heimchen, und bei der Heuschrecke *Schistocerca gregaria*^[38] beobachtet worden. Zusätzlich zum „Versammlungspheromon“ erzeugt *B. germanica* ein Primer-Pheromon: Wachstum und Entwicklung isoliert gehaltener junger Puppen sind gestört^[39]. Weibchen von *S. gregaria* neigen stark zur Eiablage in Gruppen^[38]; hinzu kommt, daß beide Geschlechter Primer-Pheromone produzieren, welche gleichzeitig die Entstehung von Jugendformen in einer abgegrenzten Population bewirken^[40]. Blight et al.^[41] haben in Laborzuchten dieser Heuschrecke einige flüchtige Verbindungen identifiziert, aber ihre Bedeutung ist unbekannt.

4.2. Isoptera

Termiten bilden die Ordnung Isoptera. Pheromonale Beziehungen sind innerhalb dieser relativ primitiven Insekten gut entwickelt^[42].

Die einfachste Termitenfamilie, die Mastotermitidae, umfaßt nur eine Art, *Mastotermes darwiniensis*. Moore (zitiert in^[42b], dort S. 428) stellte fest, daß Extrakte der Sternaldrüse von *M. darwiniensis* bei dieser Art Spurenfolge bewirken.

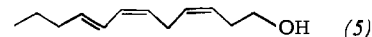
Lüscher fand^[43], daß Arbeiterinnen von *Kaloterme flavicollis* (Kalotermitidae) die Anwesenheit des Königspaares (König und Königin) über nichtflüchtige Substanzen wahrnehmen, die sich an den Antennen des Königspaares befinden. Wird der Kontakt über die Antennen verhindert, verhalten sich die Arbeiterinnen so, als ob sie ihr Königspaar verloren hätten und ein neues Paar aufziehen wollten. Hrdý et al.^[44] fanden, daß Extrakte der „Königinnensubstanz“ der Honigbiene bei Verfütterung an königinnenlose Arbeiterinnen von *K. flavicollis* die Entwicklung eines neuen Königspaares verhindern; Extrakte der Königinnen von *Odontotermes* (Termitidae) verhindern das Aufziehen einer Königin durch Arbeiterinnen der Honigbiene^[45]. Daraus läßt sich schließen, daß Termitenarbeiterinnen die Anwesenheit ihrer Königin über ein Pheromon wahrnehmen können, das sich von dem der Honigbiene, (E)-9-Oxo-2-decensäure (3), nicht unterscheidet. Eine Verbindung, die möglicherweise die „Königinnensubstanz“ ist, wurde kürzlich aus Extrakten der Köpfe von Königinnen von *Odontotermes assmuthi*^[46] isoliert.



Ein Lockstoff, (Z)-3-Hexen-1-ol (4), scheint bei der Anziehung von *K. flavicollis* auf Artgenossen bedeutsam zu sein, besonders auf Larven und Nymphen^[47].

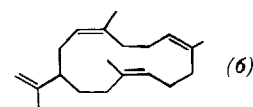
Hummel und Karlson^[48, 49] haben aus *Zootermopsis nevadensis* (Hodotermitidae) mehrere Fraktionen isoliert, die im biologischen Versuch als Spurenfolgepheromon wirksam waren. Ein aktiver Kohlenwasserstoff C₁₁H₂₀ von unbekannter Struktur wurde ebenso wie Hexansäure aus einem Termitenextrakt isoliert. Von Hexansäure wird berichtet^[50], daß sie die gleiche biologische Aktivität habe wie der natürliche Lockstoff. Farnesol (das im Spurenfolgepheromonsekret nicht vorkommt) ist ebenso aktiv^[50], und Dodecansäure-äthylester ist ungefähr 200-mal so wirksam wie Hexansäure bei der Auslösung der Spurfolge-reaktion (10⁷ Spureneinheiten pro mg)^[51]. Pasteels^[52] zeigte, daß die Sternaldrüsen ausgewachsener Tiere beider Geschlechter von *Z. nevadensis* Lockstoffe für das andere Geschlecht erzeugen. Diese Drüsen produzieren während des Nymphenstadiums das Spurenfolgepheromon^[53] und später, beim erwachsenen Tier, einen geschlechtsspezifischen Lockstoff.

Esenther et al.^[54] berichten, daß Kulturen des Pilzes *Lenzites trabea*, der Holzfäule hervorruft, Stoffe absondern, die *Reticulitermes flavipes* und *R. virginicus* (Rhinotermitidae) anziehen. Smythe et al.^[55] fanden, daß einer dieser Lockstoffe für Termiten wie ein Spurenfolgepheromon wirkt, und brachte das natürliche Spurenfolgepheromon mit dieser Substanz aus dem pilzbefallenen Holz in Verbindung. Termitenextrakte enthalten die gleiche Komponente^[55]; sie wurde isoliert^[56] und als (Z,Z,E)-3,6,8-Dodecatrien-1-ol (5) identifiziert^[57].



Stuart^[42a], dort besonders S. 96f. und 100f.) bezweifelte die Konstitution des Spurenfolgepheromons von *Reticulitermes*; im folgenden werden mehr oder weniger Stuarts Argumente zusammengefaßt. Ungeachtet der hohen Aktivität der synthetischen Verbindung (5) im biologischen Versuch^[57b] wurde bis jetzt nicht eindeutig gezeigt, daß sie tatsächlich von den Termiten abgesondert und als Spurenfolgepheromon deponiert wird. Da nur die ganzen Tiere extrahiert wurden, ist nicht erwiesen, daß das Trienol in den Sternaldrüsen erzeugt oder gespeichert wird, dem Organ, das vermutlich das Spurenfolgepheromon speichert und sezerniert^[42c]. Hinzu kommt, daß es angesichts der relativ großen Trienolmenge im umgebenden Holz^[55] ganz gut möglich ist, daß das aus dem Termitenextrakt isolierte Trienol nicht aus den Sternaldrüsen, sondern aus den Eingeweiden stammt (oder anderen Körperteilen, die mit Spurenmarkierung nichts zu tun haben). Daß die Termiten imstande sind, einer künstlichen Spur einer äußerst attraktiven Substanz zu folgen, ist nicht verwunderlich.

Moore^[58] hat einige Monoterpene in den Abwehrstoffen von vier Termitenarten (*Nasutitermes*, *Tumulitermes*, *Ami-*



termes und *Drepanotermes*) identifiziert, die der größten Termitenfamilie, den Termitiden, angehören. Er meinte,

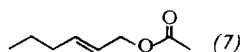
daß sie möglicherweise als Alarmstoffe dienen. Diese Annahme wurde von Maschwitz^[59] und Stuart^(142d), dort S. 91–93) angezweifelt.

Stuart^[53, 60] zeigte, daß Termiten der Art *Nasutitermes* eine Spur mit einer aus der Sternaldrüse abgesonderten Substanz markieren. Moore isolierte in der Folge aus Extrakten von ganzen *N.-exitiosus*-Termiten eine spurenaktive Fraktion^[61]. Das Molekül wurde als Diterpen $C_{20}H_{32}$ mit vier Doppelbindungen und einem Ring erkannt^[61]. Aufgrund der UV- und NMR-Spektren sowie des Abbaus durch Mikroozonolyse wurde für diese Substanz (Nasutin) Struktur (6) vorgeschlagen^[62]. Das Cembranskelett ließ sich durch Vergleich von Perhydrocembren mit Perhydronasutin bestätigen; diese Verbindungen sind identisch. Lage und Stereochemie der Doppelbindungen sind nicht gesichert. Diese Substanz bewirkt Spurenfolge auch bei *N.walkei* und *N.graveolus*^[61]. Es bleibt zu klären, ob sie aus der Sternaldrüse stammt.

4.3. Hemiptera

Die Hemiptera (echte Wanzen) werden in ca. 50 Familien eingeteilt; Pheromonwirkungen wurden in den Familien Cimicidae^[63], Lygaeidae^[64], Miridae^[65], Pyrrhocoridae^[66] und Reduviidae^[67] beobachtet.

Die Flüssigkeit aus den Hinterleibsdrüsen der Männchen der großen Wasserwanze, *Lethocerus indicus* (Belostomatidae), wird in Thailand als Speisewürze verwendet. Bute-nandt und Tām^[68] identifizierten den flüchtigen Hauptbestandteil als (E)-2-Hexenylacetat (7). Sie vermuten, daß er als Lockstoff oder Aphrodisiacum diene. Pattenden und Staddon^[69] dagegen haben gezeigt, daß der Ester weder geschlechts- noch artspezifisch ist.

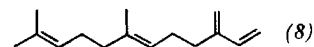


Bewiesen wurde, daß die bronze-orangefarbene Wanze, *Musgraveia* (= *Rhoecocoris*) *sulciventris*, und die grünliche Stinkwanze, *Nezara viridula* (Pentatomidae), Pheromone erzeugen. Park und Sutherland^[70] haben (E)-2-Octenylacetat, das sie aus einem Wasserdampfdestillat beider Geschlechter von *M.sulciventris* isolierten, als Lockstoff oder Aphrodisiacum vorgeschlagen. Die gleiche Funktion könnte (E)-2-Decenylacetat aus der verwandten Wanze *Biprorulus bibax* erfüllen^[70]. Gilby und Waterhouse^[71] identifizierten achtzehn Verbindungen im Duftsekret von *Nezara viridula*. Wenn auch die meisten dieser Verbindungen zu Abwehrzwecken dienen, ist möglicherweise ein Sexuallockstoff darunter, denn Mitchell und Mau^[72] haben gezeigt, daß Männchen von *N.viridula* eine Substanz sezernieren, die auf die Weibchen höchst anziehend wirkt.

4.4. Homoptera

Die Ordnung Homoptera schließt die Zikaden, Blattläuse, Schildläuse und Verwandte ein; es gibt über 30000 bekannte Arten. Pheromonwirkungen wurden bei den Aphididae^[73], Coccidae^[74], Diaspididae^[75] und Pseudococcidae^[76] nachgewiesen.

Kislow und Edwards^[77] fanden, daß die grüne Pfirsichblattlaus, *Myzus persicae* (Aphididae), von ihren eigenen Abwehrsäften und zerquetschten Artgenossen abgestoßen wird. Verantwortlich für dieses Verhalten ist ein Alarmpheromon, das Bowers et al.^[78] als (E)- β -Farnesen (8) identifizierten.

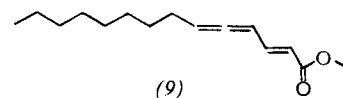


Es wurde ebenso bei den Blattläusen *Macrosiphum rosae*, *Acyrtosiphon pisum*, *Schizaphis graminum* und *Aphis gossypii* festgestellt, bei denen es vermutlich ebenfalls als Alarmpheromon wirkt^[78].

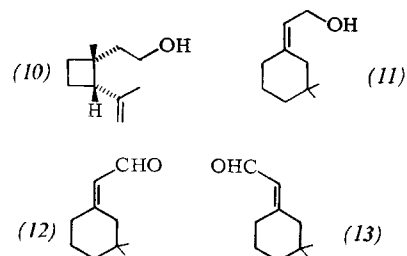
4.5. Coleoptera

Die Coleoptera (Käfer) sind die größte Ordnung der Insekten. Entsprechend umfangreich ist die Literatur über Pheromonwirkungen. Außer bei den anschließend besprochenen Familien wurden Pheromone in folgenden Familien angenommen oder bewiesen: Anobiidae^[79], Buprestidae^[80], Carabidae^[81], Chrysomelidae^[82], Coccinellidae^[80], Lampyridae^[84], Lycidae^[85], Malachiidae^[86], Meloidae^[87], Platypodidae^[88], Staphylinidae^[89] und Tenebrionidae^[90].

Hope et al.^[91] beobachteten, daß Männchen von Speisebohnenkäfern, *Acanthoscelides obtectus* (Bruchidae), einen süßen, fruchtigen Duft verbreiten und nahmen an, dies sei ein Pheromon. 1970 identifizierte Horler^[92] diesen Stoff als (–)-(E)-2,4,5-Tetradecatriensäure-methylester (9), das erste bekannte Sexualpheromon mit Allenstruktur. Der racemische Ester wurde kürzlich synthetisiert^[93].



Männchen des Baumwollkapselkäfers, *Anthonomus grandis* (Curculionidae), produzieren einen Lockstoff, der die Weibchen anzieht^[94]. Es wurde ein biologischer Test entwickelt^[95], und Tumlinson et al.^[96] identifizierten die vier synergistischen Komponenten des Pheromons als (+)-2-(cis-2-Isopropenyl-1-methyl-cyclobutyl)äthanol (10), (Z)-2-

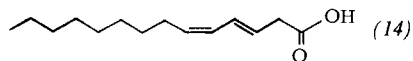


(3,3-Dimethyl-cyclohexyliden)äthanol (11), (Z)-2-(3,3-Dimethyl-cyclohexyliden)acetaldehyd (12) und (E)-2-(3,3-Dimethyl-cyclohexyliden)acetaldehyd (13). Die Cyclohexan-^[97] und die Cyclobutanverbindungen^[98] wurden kürz-

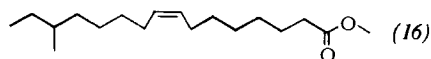
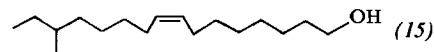
lich synthetisiert. Das Gemisch der vier synthetischen Verbindungen wirkt im Freilandversuch auf die Weibchen^[99].

Der Sexuallockstoff des schwarzen Teppichkäfers, *Attagenus megatoma* (Dermestidae), wurde als (*E,Z*)-3,5-Tetradecadiensäure (14) identifiziert^[100].

Eine Synthese dieser Säure und ihrer geometrischen Isomeren wurde bereits veröffentlicht^[101].



Arten der Dermestidengattung *Trogoderma* sind bedeutende Schädlinge des Lagergetreides. Entsprechend intensiv sind die Bemühungen um Eindämmung und Ausrottung. Weibchen mehrerer Arten^[102] weisen Sexuallockstoffe auf. *Yinon* und *Shulov*^[103] berichteten über ein „Versammlungspheromon“ bei *T. granarium*, dessen Komponenten als gewöhnliche freie Fettsäuren (Ölsäure, Palmitin- und Linolsäure) und deren Äthylester identifiziert werden konnten^[104]. Zwei der vier Komponenten des Lockstoffs der Weibchen von *Tinclusum* wurden von *Rodin* et al.^[105] als (*Z*)-(–)-14-Methyl-8-hexadecenol (15) und (–)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecensäure-methylester (16) erkannt. *DeGraw* und *Rodin*^[106] publizierten Synthesen dieser beiden Verbindungen, mit denen die gegenseitige Anlockung von *T. inclusum*, *T. simplex*, *T. variabile*, *T. glabrum* und *T. sternale* geprüft wurde^[107a].



Der Sexuallockstoff von *T. glabrum* besteht aus sechs Komponenten, von denen auch jede für sich allein aktiv ist. Drei der Komponenten wurden als Hexansäure (Capronsäure), γ -Caprolacton und das (*E*)-Isomere der Verbindung (15) identifiziert; die anderen sind die nächst höheren und nächst niederen Homologen der Verbindung (16) sowie ein langkettiger ungesättigter Alkohol^[107b].

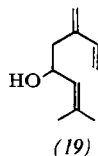
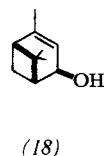
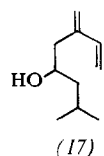
Lilly zeigte^[108], daß Weibchen des Zuckerrüßendrahtwurms, *Limonius californicus* (Elateridae), einen Sexuallockstoff produzieren. Er wurde 1968 von *Jacobson*, *Lilly* und *Harding*^[109] als Pentansäure (Valeriansäure) identifiziert. Eine Carbonsäure wurde auch als Lockstoff des Pacific-Coast-Drahtwurms, *L. canus*, diskutiert^[110]. Lockstoffe wurden ebenfalls bei den Gattungen *Agriotes*^[111], *Ctenicera*^[111] und *Hemicrepidius*^[112] gefunden.

Costelytra zealandica (Scarabaeidae) wird von einigen synthetischen Harzen^[113] angezogen, besonders von einem Phenol-Formaldehyd-Harz. Der natürliche Lockstoff wurde später isoliert und als Phenol identifiziert^[114]. Anscheinend produzieren die Weibchen von *C. zealandica* das Phenol nicht selbst, sondern Bakterien, die in ihren Collateraldrüsen leben^[115]. Es wäre interessant zu erforschen, ob jungfräuliche Weibchen, die unter sterilen Bedingungen aufgezogen (oder mit Antibiotika behandelt) wurden, auf Männchen anziehend wirken.

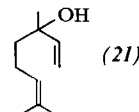
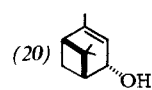
Der Borkenkäfer (Scolytidae) war wegen seiner wirtschaftlichen Bedeutung Gegenstand ausgedehnter Pheromonstudien; ihm wird ein jährlicher Verlust von ca. 10⁷ Festmeter Nutzholz in den USA zugeschrieben.

Üblicherweise wählen Individuen eines Geschlechtes sich ihren Wirtsbaum, in dem Paarung und Eiablage erfolgen. Beim Aushöhlen des „Hochzeitszimmers“ wird ein Gemisch von Holzteilchen und Kotkügelchen, das „Bohrmehl“, ausgeschieden, worauf ein Massenangriff beider Geschlechter stattfindet, ausgelöst durch die im Bohrmehl enthaltenen Pheromone.

Die Isolierung und Identifizierung des Lockstoffes aus dem Bohrmehl von männlichen *Ips paraconfusus* Lanier (= *Ips confusus* LeConte) war die erste Identifizierung eines Lockstoffes in der Ordnung Coleoptera^[116]. Der Lockstoff besteht aus drei Monoterpenalkoholen: (–)-2-Methyl-6-methylen-7-octen-4-ol (17), (+)-*cis*-Verbenol (18) und (+)-2-Methyl-6-methylen-2,7-octadien-4-ol (19). Diese drei Verbindungen wurden synthetisiert^[117].

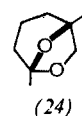
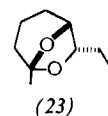
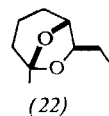


Die erste und dritte Verbindung erhielten später die Trivialnamen Ipsenol bzw. Ipsdienol, weil sie in der Gattung *Ips* weit verbreitet sind. Keine dieser Verbindungen allein ist aktiv, aber die Kombination aller drei zieht die Käfer im Freilandversuch an. Von Ipsenol wurde kürzlich berichtet, es sei das „Versammlungspheromon“ für *Ips grandicollis*^[118], und Ipsdienol in Verbindung mit *cis*-Verbenol sei dasjenige für *Ips calligraphus*^[119]. *trans*-Verbenol (20) wurde im Darm der Männchen und Weibchen von *Ips calligraphus*^[119] aufgefunden. Linalool (21) konnte im Bohrmehl der Weibchen von *Ips paraconfusus* und der Männchen von *Ips pini* identifiziert werden^[120a]. Keiner der beiden Verbindungen kann biologische Signifikanz zu-



geschrieben werden, jedoch interessiert Linalool, da es mit Ipsenol isomer ist und aufgrund seines gaschromatographischen Verhaltens regelrecht mit ihm verwechselt werden kann. Studien über die interspezifische Lockwirkung wurden an mehreren *Ips*-Arten^[120b] durchgeführt.

Der Lockstoff des Weibchens von *Dendroctonus brevicomis* besteht aus *exo*- (22) und *endo*-7-Äthyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan (23), die man *exo*-Brevicomin bzw. *endo*-Brevicomin genannt hat^[121].



Die Reaktion beider Geschlechter wird stark synergistisch gefördert durch Myrcen (aus dem Baumharz) und durch 1,5-Dimethyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan (24) (Frontalin^[122]) aus dem Männchen^[123]. Die drei bicyclischen Ketale wurden synthetisiert^[122, 124].

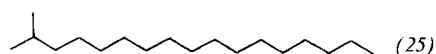
Drei großangelegte Freilandversuche wurden in zwei Gebieten mit chronischem *D. brevicomis*-Befall durchgeführt. Ein Gemisch von *exo*-Brevicomin (22), Frontalin (24) und Myrcen wurde als Köder in großen, mit Klebstoff bestrichenen Fallen benutzt. Abschließende Aussagen sind nicht möglich, ehe mehr Erfahrungen vorliegen, doch scheinen die Ergebnisse sehr verheißungsvoll zu sein.

Über Pheromon-Chemie und -Biologie drei anderer Borkenkäfer, *D. frontalis*, *D. ponderosae* und *D. pseudotsugae*, erschienen ebenfalls viele Mitteilungen. Es ist jedoch unmöglich, ihren Inhalt hier zusammenzufassen^[1]. Einige Autoren bemühen sich, die Methodik und Auswertung der Pheromonuntersuchungen bei Borkenkäfern zusammenzufassen^[123a, 125].

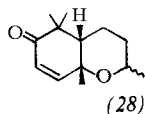
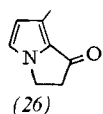
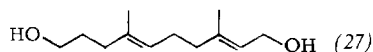
4.6. Lepidoptera

1965 verzeichnete Jacobson^[126] 140 Arten von Lepidopteren, von denen angenommen wurde, daß sie Pheromone produzieren; 1970 fügte er weitere 31 Arten hinzu^[127]. Die meisten der identifizierten weiblichen Sexuallockstoffe sind ungesättigte normale aliphatische Alkohole oder ihre Acetate (Überblicke siehe^[127-136]). Wir werden uns jetzt einigen ungewöhnlich strukturierten Lepidopterenpheromonen zuwenden, die von den Männchen hervorgebracht werden, sowie einigen neuen Strukturvorschlägen.

Einige Arten von Bärenspinnern (Arctiidae) aus den Gattungen *Holomelina* und *Pyrharctia* besitzen als weiblichen Sexuallockstoff 2-Methylheptadecan (25)^[137].



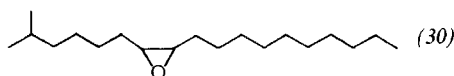
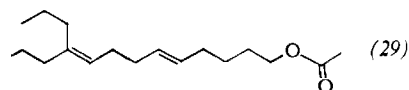
Männchen einiger Schmetterlinge der Danaidae verführen ihre Weibchen durch Aphrodisiaca, die sie über büstenartige Gebilde, „Haarpinsel“, am Unterleib absondern^[138]. Bei den untersuchten Gattungen *Danaus*^[139], *Lycoreia*^[140] und *Euploea*^[139c] wurden mehrere ungewöhnliche Verbindungen identifiziert: 2,3-Dihydro-7-methyl-pyrrolizin-1-on (26)^[139a, 139c, 139d, 140a], (*E,E*)-3,7-Dimethyl-2,6-decadien-1,10-diol (27)^[139a] und die Disäure, die Verbindung (27) entspricht^[139b].



[*] Wir verweisen die Leser auf folgende Arbeiten: J. A. A. Renwick u. J. P. Vité, Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 24, 283 (1970); J. A. Rudinsky, ibid. 24, 311 (1970); J. P. Vité u. J. A. A. Renwick, ibid. 24, 323 (1970); J. A. A. Renwick, ibid. 24, 337 (1970); J. P. Vité, ibid. 24, 343 (1970).

Aus dem Haarpinsel-Sekret des „Monarchen“, *Danaus plexippus*, wurde eine Komponente isoliert, die vorläufig als *cis*-1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxabicyclo[4.4.0]dec-9-en-8-on (28) angesehen wird^[140b].

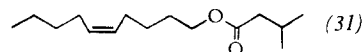
Die Baumwollkapselmotte, *Pectinophora gossypiella* (Gelechiidae), enthält als weiblichen Sexuallockstoff^[141] (*E*)-10-Propyl-5,9-tridecadienylacetat (29); die Propylseitenkette macht dieses Naturprodukt ungewöhnlich. Diese Verbindung wurde auch synthetisiert^[142].



Nach vielen Jahren der Forschung wurde der Sexuallockstoff des weiblichen Schwammspinners, *Porthetria dispar* (Lymantriidae), aufgeklärt. Bierl, Beroza und Collier^[143] identifizierten das Pheromon („Disparlure“) als (*Z*)-7,8-Epoxy-2-methyloctadecan (30). Aufgrund mikrochemischer Versuche^[144] wurde angenommen, daß es sich bei diesem Pheromon um ein epoxidiertes Olefin handelt. Eine Behandlung des ursprünglichen Extraktes mit *m*-Chlorperbenzoesäure steigerte die Aktivität um das Zehnfache. Dieser Befund stützte die Epoxid-Hypothese und legte eine Suche nach dem Olefinvorläufer nahe^[145]. Schließlich wurde ein Olefin isoliert, das im biologischen Versuch nach Epoxidierung hochaktiv war; es konnte als (*Z*)-2-Methyl-7-octadecen identifiziert werden. Der synthetische Lockstoff zieht, rein dargestellt, die Männchen in gleicher Weise wie ein lebendes Weibchen an^[146]; er verspricht bei der Eindämmung des Schwammspinners^[147] von Nutzen zu sein. Eiter^[148] veröffentlichte kürzlich eine Synthese.

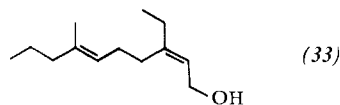
Männliche Motten der Familie Noctuidae besitzen die gleichen Haarpinsel wie die oben beschriebenen Danaidae; es ist anzunehmen, daß ihr Sekret dem gleichen Zweck dient^[149]. Benzaldehyd wurde in mehreren Arten^[149a, 150] identifiziert, wie auch einige andere einfache Verbindungen^[150a]. Bei *Pseudaletia separata* wurde angenommen^[150b], daß Benzaldehyd dazu dient, die anfängliche Fluchtreaktion der Weibchen vor den Männchen zu verhindern, wenngleich bei *P. unipuncta* Benzaldehyd als Pheromon vermutlich keine Bedeutung hat^[150c].

Röller et al.^[151] erkannten, daß *n*-Undecanal als Sexuallockstoff der großen Wachsmotte, *Galleria mellonella* (Pyralidae), fungiert. Dieser Aldehyd und (*Z*)-11-Octadecenal, beide von Männchen von *Achroia grisella* produziert, wurden von Dahm et al.^[152] als Komponenten des Sexuallockstoffes dieser Pyralidenspezies erkannt.



Henderson et al.^[153] identifizierten den Sexuallockstoff der Weibchen von *Nudaurelia cytherea* (Saturniidae) als (*Z*)-3-Methylbuttersäure-5-decylester (31).

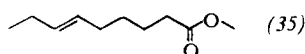
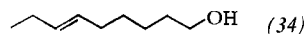
Sexualpheromone wurden bei vielen Tortricidae-Arten^[154] aufgezeigt; wir besprechen hier nur vier Arten. *Weatherston* et al.^[155] identifizierten den Sexuallockstoff der Weibchen von *Choristoneura fumiferana* als (E)-11-Tetradecenal. Dabei wurde die Isolierung des Pheromons u.a. durch Elektroantennogramme (EAG) überwacht. Diese Technik, die auf einer Pioniertat von *D. Schneider* und seinen Kollegen in Seewiesen beruht, fußt auf der Tatsache, daß elektrische Signale, die von der Insektenantenne als Folge der Aktivität des Rezeptors erzeugt werden, durch einen Oszillographen oder ein vergleichbares Gerät gemessen und sichtbar gemacht werden können. *Roelofs* et al. haben die EAG-Methode erfolgreich beim Studium einiger Lepidopteren-Lockstoffe benutzt^[136]. Die Pheromone der Tortriciden *Paralobesia viteana*^[156] und *Zeiraphera diniana*^[157] konnten durch die EAG-Technik in Verbindung mit der klassischen Strukturanalyse aufgeklärt werden. Nach *Birch*^[158] ist die EAG-Methode als Mittel zur Aufklärung der Pheromonreaktionen männlicher Noctuiden nicht zuverlässig.



Roelofs et al.^[159] bestimmten einen Sexuallockstoff der Weibchen des Apfelwicklers, *Laspeyresia* (= *Carpocapsa pomonella*), als (*E,E*)-8,10-Dodecadien-1-ol (32). Die Identifizierung stützte sich vor allem auf EAG-Befunde und gaschromatographische Vergleiche mit Standardsubstanzen. Die synthetische Verbindung zeigt Lockwirkung auf Männchen sowohl im Labor- als auch im Freilandversuch^[159]. McDonough et al.^[160] schlugen jedoch Struktur (33), 7-Methyl-3-propyl-2Z,6E-decadien-1-ol, für einen der Lockstoffe vor. Sie konnten beim Apfelwickler kein (*E,E*)-8,10-Dodecadien-1-ol (32) auffinden. Diese Diskrepanz bedarf noch der Klärung^[209]. George und McDonough^[161] erhielten aus *L.-pomonella*-Weibchen sieben biologisch aktive Fraktionen, darunter (33).

4.7. Diptera

Bei zahlreichen Dipterenarten wurden Pheromonwirkungen beobachtet, jedoch konnten nur zwei Pheromone identifiziert werden. Carlson et al.^[162] bestimmten den Sexuallockstoff der Stubenfliege, *Musca domestica* (Muscidae), als (Z)-9-Tricosen. Erst kürzlich klärten Jacobson et al.^[163]

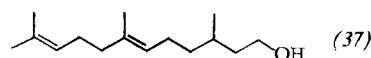
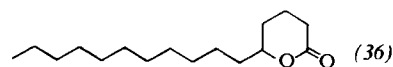


zwei Komponenten des Sexuallockstoffes des Männchens von *Ceratitis capitata* (Tephritidae) als (E)-6-Nonen-1-ol (34) und (E)-6-Nonensäure-methylester (35) auf.

4.8. Hymenoptera

Obwohl die Ordnung Hymenoptera der Artenzahl nach erst an dritter Stelle bei den Insekten steht, ist der Umfang der Literatur über Pheromonwirkungen größer als bei jeder anderen Gruppe wirbelloser Tiere. Hier sind pheromonale Beziehungen am weitesten entwickelt; Wilson (^[42a], dort S. 218) legt z. B. dar, daß ein Großteil des sozialen Verhaltens der Feuerameise *Solenopsis invicta* (= *Solenopsis saevissima richteri*, rote Form) von mindestens zehn Pheromonen ausgelöst wird. Unsere Besprechung beschränkt sich auf neue Arbeiten an einigen Hymenopterenpheromonen von bekannter chemischer Konstitution (detaillierte Zusammenfassungen siehe ^[42a, 59, 130, 164 - 171]).

Beide Citralisomere wurden in den Mandibulardrüsensekreten der Biene *Hylaeus cressoni* (Colletidae) gefunden^[172]. Dihydroambrettolid bewirkt den moschusartige Geruch der Bienen *Halictus albipes* und *H. calceatus* (Halictidae)^[173]. Diese Verbindungen wirken vermutlich als Pheromone; ihre speziellen Funktionen sind jedoch unsicher. Die „Königinnensubstanz“ der Hornisse, *Vespa orientalis* (Vespidae), wurde als δ -Hexadecalacton (36) identifiziert^[174]. Einige Markierungspheromone der männlichen Hummeln (*Bombus* spec., Bombidae) wurden als recht komplizierte Gemische von Terpenen, Äthylestern, Acetaten und anderen Verbindungen^[175] erkannt. Die Hauptkomponente des Markierungsdufts von *B. terrestris* ist 2,3-Dihydrofarnesol ((E)-3,7,11-Trimethyl-6,10-dodecadien-1-ol) (37)^[176].



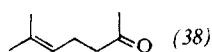
Die Königinnensubstanz der Honigbiene, *Apis mellifera* (Apidae), (*E*)-9-Oxo-2-decensäure (3), wurde kürzlich auch aus den drei anderen Arten dieser Gattung, *A. cerana*, *A. indica* und *A. florea*^[177], bei denen sie möglicherweise die gleiche Funktion hat wie bei *A. mellifera*, isoliert. Das Stachelpheromon Isopentylacetat (1) ist ebenfalls bei allen vier *Apis*-Arten das gleiche^[178]. 2-Heptanon, ein anderes Alarmpheromon der Bienen^[179], findet sich nur in den Mandibulardrüsen von *A. mellifera*^[178]. Die Nassanoff-Drüse, eine Besonderheit der Gattung *Apis*, bringt ein Sekret hervor, das mehrere Monoterpene enthält, deren wirksamste als die beiden Citralisomeren erkannt wurden^[180]. Einige Funktionen dieses Sekretes wurden bereits festgestellt (Auffinden der Königin^[181], Markierung von Nahrungsquellen^[182]), doch bleibt die gesamte biologische Bedeutung wohl noch zu ergründen^[167].

19 Analoga von (*E*)-9-Oxo-2-decensäure (3) wurden als Sexuallockstoffe für *A.mellifera*^[183] eingesetzt. Die Rezeptoren der Drohnen sind derart spezifisch, daß *jegliche* Veränderung des Moleküls einen völligen Verlust der Aktivität zur Folge hat. Ähnliche Versuche wurden mit Analoga der Alarmpheromone – Isopentylacetat und 2-Heptanon durchgeführt^[184].

Citral wurde im Sekret der Mandibulardrüsen der Arbeiterinnen der stachellosen Biene *Trigona subterranea* (Apidae) gefunden^[185]. Die Arbeiterinnen reagieren auf synthetisches Citral verschieden, je nach Konzentration und Umgebung.

Die Literatur über Ameisen-(Formicidae-)Pheromone ist groß und mannigfaltig. Wir beschränken uns auf Pheromone, deren Struktur in den letzten vier bis fünf Jahren aufgeklärt wurde.

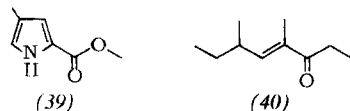
Seit kurzem wurden Pheromone in Zusammenhang mit dem Angriffsverhalten der australischen Ameise *Myrmecia gulosa* gebracht, die zur primitivsten rezenten Subfamilie der Ameisen, den Myrmeciinae, gehört^[186]. *Cavill* und *Williams*^[187] haben in den Dufour-Drüsen dieser Art einige Kohlenwasserstoffe identifiziert, die jedoch nicht das Alarm- oder Angriffsverhalten zu verursachen scheinen^[186].



6-Methyl-5-hepten-2-on (38) ist seit einiger Zeit als Alarmpheromon mehrerer australischer *Iridomyrmex*-Arten (Unterfamilie Dolichoderinae)^[188] bekannt. Es wurde kürzlich als Komponente des Alarmpheromons einer *Iridomyrmex*-Art in Florida gefunden. Dies wirft interessante chemotaxonomische Fragen auf, da das Sekret dieser Ameisengruppe aus der neuen Welt als 2-Heptanon^[189] identifiziert wurde.

Die einzigen aufgeklärten Pheromone in der Unterfamilie Ponerinae sind Dimethylsulfid und Dimethyltrisulfid, die 1967^[190] im Sekret der Mandibulardrüse von *Paltothyreus tarsatus* gefunden wurden. Diese Sulfide scheinen als Abwehr- und Alarmpheromone Bedeutung zu besitzen.

Die Spurenfolge ist eine der auffallendsten Tätigkeiten der Ameise; trotz angestrebter Forschung wurde bei Ameisen nur ein Spurenfolgepheromon identifiziert. Der Hauptbestandteil des Spurenfolgepheromons der texanischen Blattschneiderameise, *Atta texana* (Myrmicinae), ist kürzlich als 4-Methylpyrrol-2-carbonsäure-methylester (39)^[191] charakterisiert worden. Einige Analoga von (39) wurden synthetisiert; sie bewirken beachtliche Spurenfolgeaktivität^[192]. Hinzu kommt, daß das Pyrrol (39) möglicherweise eine Komponente des Spurenfolgepheromons anderer Ameisen dieses Tribus ist (Attini)^[193].



Viele Alarmpheromone sind bei den Myrmicinae bekannt, so 3-Octanon bei den Gattungen *Crematogaster*^[194], *Myrmica*^[195], *Acromyrmex*^[196] und *Trachymyrmex*^[196]; 6-Methyl-3-octanon bei *Crematogaster*^[194] und *Myrmica*^[197]; (E)-2-Hexenal bei *Crematogaster*^[194] sowie 4,6-Dimethyl-4-octen-3-on (40) bei *Manica*^[198]. Sexuallockstoffe ließen sich kürzlich bei einigen Myrmicinae nachweisen^[199]. Obwohl das Vorkommen von Ameisensäure in Ameisen seit 300 Jahren bekannt ist, wurde ihre Funktion als Alarmphe-

romon bei den Gattungen *Formica*^[169] und *Camponotus*^[200] (Unterfamilie Formicinae) erst kürzlich bekannt.

Als Alarmpheromon bei *Lasius spathopus* (Formicinae) dient Citronellal^[201]. Dieser Monoterpenaldehyd ist auch in *L.flavus*^[202], *L.carniolicus*^[202] und *L.alienus*^[203] enthalten, doch scheint n-Undecan bei *L.alienus*^[203] das bedeutendste Alarmpheromon zu sein. Bei diesen Arten wurde noch über viele andere Kohlenwasserstoffe sowie Mono- und Sesquiterpene berichtet^[202-204]. Das Sekret der Dufour-Drüse von *Anoplolepis custodiens* besteht fast ganz aus gesättigten oder ungesättigten normalen Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₂₁^[205]; sie scheinen jedoch keine Alarmpheromone zu sein. *Regnier* und *Wilson*^[206] berichten, daß n-Undecan als Auslöser für das Versprühen von Ameisensäure bei *Acanthomyops claviger* wirkt. Bei *Formica sanguinea*^[207] und *Polyergus rufescens*^[207b] dienen Gemische einfacher aliphatischer Acetate als Alarmpheromone. Schließlich fanden *Bergström* und *Löfqvist*^[208] 40 flüchtige Verbindungen im Sekret der Dufour-Drüse von *Camponotus ligniperda*. Darunter sind n-Alkane, Alkene, Alkadiene, Alkanole, Alkenole, einige Acetate, 2-Pentadecanon, Farnesen und Farnesylacetat. Ameisensäure und die n-Alkane vom Nonan bis Dodecan lösen Alarm aus; die Hauptkomponente n-Tridecan bewirkt jedoch, wenn überhaupt, nur schwachen Alarm, könnte aber das Versprühen von Ameisensäure auslösen.

5. Die Zukunft der Pheromone

Pheromone und Lockstoffe werden voraussichtlich wachsende Bedeutung bei der integrierten Bekämpfung von Schadinsekten gewinnen. Manchen enttäuschenden Ergebnissen stehen beachtliche Erfolge gegenüber. Sowohl vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit als auch des Umweltschutzes sind weitere Untersuchungen der Insektenpheromone sicherlich gerechtfertigt.

Chemisch aufgeklärte Pheromone sind nur bei sieben der 27 Insektenordnungen bekannt; es ist jedoch anzunehmen, daß sich eine chemische Verständigung zwischen Individuen der gleichen Art in allen Ordnungen nachweisen lassen dürfte. Das Studium der Insektenpheromone wird noch viele Jahre einen interessanten und wichtigen Teil der chemischen Literatur bilden.

Wir danken Dr. Murray S. Blum und Dr. John M. Brand von der University of Georgia für wertvolle Kommentare und Kritik; ebenso danken wir Dr. R. S. Berger, Dr. G. Bergström, Dr. M. Beroza, Dr. W. S. Bowers, Dr. D. H. Calam, Dr. R. C. Gueldner, M. Jacobson, Dr. P. Karlson, Dr. L. M. McDonough, Dr. J. Meinwald, Dr. J. A. A. Renwick, Dr. W. L. Roelofs, Dr. J. P. Vité und Dr. J. Weatherston für die Erlaubnis, unveröffentlichte Arbeiten zu zitieren sowie für nützliche Hinweise.

Eingegangen am 30. Oktober 1972 [A 946]
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Karl Eiter, Köln

[1] C. Butler: The feminine monarchy. On a treatise concerning bees, and the due ordering of them. J. Barnes, Oxford 1609. Zitiert in E. O. Wilson: The Insect Societies. Belknap (Harvard Univ.) Press, Cambridge, Mass. 1971, S. 235f.

[2] F. Huber: Nouvelles observations sur les abeilles. Barde, Manget & Co., Genf 1792.

- [3] R. Boch, D. A. Shearer u. B. C. Stone, *Nature* 195, 1018 (1962).
- [4] F. H. Bronson, *Biol. Reprod.* 4, 344 (1971).
- [5] R. L. Miller, *Amer. Zool.* 6, 509 (1966).
- [6] E. P. Ryan, *Science* 151, 340 (1966).
- [7] I. Eibl-Eibesfeldt, *Experientia* 5, 236 (1949); J. Hrbáček, *ibid.* 6, 100 (1950).
- [8] R. P. Michael, E. B. Keverne u. R. W. Bonsall, *Science* 172, 964 (1971); R. F. Curtis, J. A. Ballantine, E. B. Keverne, R. W. Bonsall u. R. P. Michael, *Nature* 232, 396 (1971).
- [9] A. W. Barksdale, *Science* 166, 831 (1969).
- [10] D. G. Müller, L. Jaenicke, M. Donike u. T. Akintobi, *Science* 171, 815 (1971).
- [11] R. H. Ressler, R. B. Cialdini, M. L. Ghoca u. S. M. Kleist, *Science* 161, 597 (1968).
- [12] A. Comfort, *Nature* 230, 432 (1971).
- [13] P. Karlson u. A. Butenandt, *Annu. Rev. Entomol.* 4, 39 (1959).
- [14] P. Karlson u. M. Lüscher, *Nature* 183, 55 (1959).
- [15] P. Karlson u. M. Lüscher, *Naturwissenschaften* 46, 63 (1959).
- [16] E. O. Wilson u. W. H. Bossert, *Recent Progr. Horm. Res.* 19, 673 (1963).
- [17] W. P. Hay, *Rep. U. S. Bur. Fish.* 1905, 395.
- [18] J. S. Kittredge, M. Terry u. F. T. Takahashi, *Fish. Bull.* 69, 337 (1971).
- [19] F. Hampshire u. D. H. S. Horn, *Chem. Commun.* 1966, 37; D. H. S. Horn, S. Fabbri, F. Hampshire u. M. E. Lowe, *Biochem. J.* 109, 399 (1968).
- [20] J. S. Kittredge u. F. T. Takahashi, *J. Theor. Biol.* 35, 467 (1972).
- [21] A. Faux, D. H. S. Horn, E. J. Middleton, H. M. Fales u. M. E. Lowe, *Chem. Commun.* 1969, 175.
- [22] E. Dahl, H. Emanuelsson u. C. von Mecklenburg, *Oikos* 21, 42 (1970); *Science* 170, 739 (1970).
- [23] B. M. Hegdekar u. C. D. Dondale, *Can. J. Zool.* 47, 1 (1969).
- [24] W. J. Gladney, *Nature* 232, 401 (1971).
- [25] W. W. Cone, L. M. McDonough, J. C. Maitlen u. S. Burdajewicz, *J. Econ. Entomol.* 64, 355 (1971).
- [26] R. S. Berger, J. C. Dukes u. Y. S. Chow, *J. Med. Entomol.* 8, 84 (1971).
- [27] R. S. Berger, *Science* 177, 704 (1972).
- [28] R. S. Berger, persönliche Mitteilung.
- [29] D. J. Borror u. D. W. DeLong: *An Introduction to the Study of Insects*. Holt, Rinehart and Winston, New York 1971, 3. Aufl.
- [30] R. H. Barth, *Z. Tierpsychol.* 27, 722 (1970).
- [31] M. Jacobson, M. Beroza u. R. T. Yamamoto, *Science* 139, 48 (1963).
- [32] M. Jacobson u. M. Beroza, *Science* 147, 748 (1965); A. C. Day u. M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1964, 368. In der letztgenannten Arbeit wird eine Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan-Struktur für das Pheromon vorgeschlagen.
- [33] W. S. Bowers u. W. G. Bodenstein, *Nature* 232, 259 (1971).
- [34] L. M. Roth u. E. R. Willis, *Amer. Midl. Natur.* 47, 66 (1952).
- [35] R. H. Barth, Jr., *Advan. Reprod. Physiol.* 3, 167 (1968).
- [36] S. Ishii u. Y. Kuwahara, *Experientia* 24, 88 (1968).
- [37] O. J. Sexton u. E. H. Hess, *Biol. Bull.* 134, 490 (1968).
- [38] M. J. Norris, *Entomol. Exp. Appl.* 6, 279 (1963).
- [39] S. Ishii in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: *Control of Insect Behavior by Natural Products*. Academic Press, New York 1970, S. 93ff.
- [40] M. J. Norris, *Anti-Locust Bulletin* Nr. 18 (1954).
- [41] M. M. Blight, J. F. Grove u. A. McCormick, *J. Insect Physiol.* 15, 11 (1969); M. M. Blight, *ibid.* 15, 259 (1969).
- [42] Übersichten: a) E. O. Wilson: *The Insect Societies*. Belknap (Harvard Univ.) Press, Cambridge, Mass. 1971; b) B. P. Moore in K. Krishna u. F. M. Weesner: *Biology of Termites*. Academic Press, New York 1969, Bd. 1, S. 407ff; c) A. M. Stuart in [42b], dort S. 193ff; d) A. M. Stuart in J. W. Johnston, D. G. Moulton u. A. Turk: *Advances in Chemoreception*. Appleton-Century-Crofts, New York 1970, Bd. 1, S. 79ff.
- [43] M. Lüscher, *Symp. Roy. Entomol. Soc. London* 1, 57 (1961).
- [44] I. Hrdý, V. J. A. Novák u. D. Škrobál: *The Ontogeny of Insects* (Acta Symposie de Evolutione Insectorum). Prag 1959, S. 172ff.
- [45] C. G. Butler, *Z. Bienenforsch.* 8, 143 (1965).
- [46] A. Sannasi u. C. J. George, *Nature* 237, 457 (1972).
- [47] H. Verron u. M. Barbier, *C. R. Acad. Sci. Paris* 254, 4089 (1962); H. Verron, *Insectes Soc.* 10, 167 (1963).
- [48] H. Hummel u. P. Karlson, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 349, 725 (1968).
- [49] H. Hummel, *Insectes Soc.* 15, 213 (1968).
- [50] P. Karlson, M. Lüscher u. H. Hummel, *J. Insect Physiol.* 14, 1763 (1968).
- [51] P. Karlson u. H. Ronning, persönliche Mitteilung.
- [52] J. M. Pasteels, *Experientia* 28, 105 (1972).
- [53] A. M. Stuart, *Physiol. Zool.* 36, 69 (1963).
- [54] G. R. Esenther, T. C. Allen, J. E. Casida u. R. D. Shenefelt, *Science* 134, 50 (1961).
- [55] R. V. Smythe, H. C. Coppel, S. H. Lipton u. F. M. Strong, *J. Econ. Entomol.* 60, 228 (1967).
- [56] F. Matsumura, A. Tai u. H. C. Coppel, *J. Econ. Entomol.* 62, 599 (1969).
- [57] a) F. Matsumura, H. C. Coppel u. A. Tai, *Nature* 219, 963 (1968); b) A. Tai, F. Matsumura u. H. C. Coppel, *J. Org. Chem.* 34, 2180 (1969).
- [58] B. P. Moore, *J. Insect Physiol.* 10, 371 (1964); 14, 33 (1968).
- [59] U. Maschwitz, *Vitam. Horm. (New York)* 24, 267 (1966).
- [60] A. M. Stuart, *Nature* 189, 419 (1961).
- [61] B. P. Moore, *Nature* 211, 746 (1966).
- [62] B. P. Moore, A. J. Birch u. J. E. T. Corrie, *Abstracts 23rd IUPAC Congress, Boston, Mass. 1971, Abstr. 325 (S. 137)*.
- [63] H. Z. Levinson u. A. R. Barlian, *Experientia* 27, 102 (1971).
- [64] W. Lener, *Amer. Zool.* 7, 805 (1967); 9, 1143 (1969).
- [65] A. L. Scales, *J. Econ. Entomol.* 61, 1466 (1968).
- [66] D. H. Calam u. A. Youdeowei, *J. Insect Physiol.* 14, 1147 (1968); A. Youdeowei u. D. H. Calam, *Proc. Roy. Entomol. Soc. London A* 44, 38 (1969).
- [67] J. S. Edwards, *Proc. Roy. Entomol. Soc. London A* 41, 21 (1966); W. F. Baldwin, A. G. Knight u. K. R. Lynn, *Can. Entomol.* 103, 18 (1971).
- [68] A. Butenandt u. N.-D. Tàm, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 308, 277 (1957).
- [69] G. Pattenden u. B. W. Staddon, *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 63, 900 (1970).
- [70] R. F. Park u. M. D. Sutherland, *Aust. J. Chem.* 15, 172 (1962).
- [71] A. R. Gilby u. D. F. Waterhouse, *Proc. Roy. Soc. (London) B* 162, 105 (1965); *Nature* 216, 90 (1967).
- [72] W. C. Mitchell u. R. F. L. Mau, *J. Econ. Entomol.* 64, 856 (1971).
- [73] F. E. Strong, *Entomol. Exp. Appl.* 10, 463 (1967); J. Pettersson, *Entomol. Scand.* 1, 63 (1970); 2, 81 (1971); D. Marsh, *Nature New Biol.* 238, 31 (1972).
- [74] C. C. Doane, *J. Econ. Entomol.* 59, 1539 (1966).
- [75] H. Tashiro u. D. L. Chambers, *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 60, 1166 (1967); D. S. Moreno, G. E. Carman, R. E. Rice, J. G. Shaw u. N. S. Bain, *ibid.* 65, 443 (1972); D. S. Moreno, R. E. Rice u. G. E. Carman, *J. Econ. Entomol.* 65, 698 (1972).
- [76] N. Gravitz u. C. Willson, *J. Econ. Entomol.* 61, 1458 (1968).
- [77] C. J. Kislow u. L. J. Edwards, *Nature* 235, 108 (1972).
- [78] W. S. Bowers, L. R. Nault, R. E. Webb u. S. R. Dutky, *Science* 177, 1121 (1972).
- [79] E. N. Tobin u. L. W. Smith, Jr., *Entomol. News* 82, 23 (1971); J. A. Coffelt u. W. E. Burkholder, *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 65, 447 (1972).
- [80] S. G. Wellso, *J. Kansas Entomol. Soc.* 39, 242 (1966).
- [81] V. Wautier, *Insectes Soc.* 18, Nr. 3 Suppl., S. 1 (1971).
- [82] F. P. Cuthbert, Jr. u. W. J. Reid, Jr., *J. Econ. Entomol.* 57, 247 (1964); M. Schwarz, M. Jacobson u. F. P. Cuthbert, Jr., *ibid.* 64, 769 (1971).
- [83] V. V. Yakhontov, *Rev. Appl. Entomol.* 26, 238 (1938); J. Hodek, *Čas. Českoslov. Spol. Entomol.* 57, 1 (1960).
- [84] J. E. Lloyd, *Environ. Entomol.* 1, 265 (1972).
- [85] T. Eisner u. F. C. Kafatos, *Psyche* 69, 53 (1962).
- [86] D. Matthes, *Z. Morphol. Ökol. Tiere* 51, 375 (1962).
- [87] A. Morgan, *Can. J. Zool.* 46, 915 (1968).
- [88] F. Madrid, J. P. Vité u. J. A. A. Renwick, *Z. Angew. Entomol.* 72, 73 (1972).
- [89] D. Fuldner u. H. Wolf, *Naturwissenschaften* 58, 418 (1971).
- [90] L. E. Haverfield, *J. Kansas Entomol. Soc.* 38, 389 (1965); T. Kaufmann, *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 59, 660 (1966); W. Tschinkel, C. Willson u. H. A. Bern, *J. Exp. Zool.* 164, 81 (1967); G. M. Happ, *Nature* 222, 180 (1969); W. R. Tschinkel, *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 63, 626 (1970); G. M. Happ, M. E. Schroeder u. J. C. H. Wang, *J. Insect Physiol.* 16, 1543 (1970); C. J. August, *ibid.* 17, 739 (1971).

- [91] J. A. Hope, D. F. Horler u. D. G. Rowlands, J. Stored Prod. Res. 3, 387 (1967).
- [92] D. F. Horler, J. Chem. Soc. C 1970, 859.
- [93] P. D. Landor, S. R. Landor u. S. Mukasa, Chem. Commun. 1971, 1638.
- [94] J. C. Keller, E. B. Mitchell, G. McKibben u. T. B. Davich, J. Econ. Entomol. 57, 609 (1964).
- [95] D. D. Hardee, E. B. Mitchell u. P. M. Huddleston, J. Econ. Entomol. 60, 169 (1967).
- [96] J. H. Tumlinson, D. D. Hardee, R. C. Gueldner, A. C. Thompson, P. A. Hedin u. J. P. Minyard, Science 166, 1010 (1969); J. H. Tumlinson, R. C. Gueldner, D. D. Hardee, A. C. Thompson, P. A. Hedin u. J. P. Minyard, J. Org. Chem. 36, 2616 (1971).
- [97] J. H. Babler u. T. R. Mortell, Tetrahedron Lett. 1972, 669.
- [98] R. C. Gueldner, A. C. Thompson u. P. A. Hedin, J. Org. Chem. 37, 1854 (1972).
- [99] D. D. Hardee, G. H. McKibben, R. C. Gueldner, E. B. Mitchell, J. H. Tumlinson u. W. H. Cross, J. Econ. Entomol. 65, 97 (1972).
- [100] R. M. Silverstein, J. O. Rodin, W. E. Burkholder u. J. E. Gorman, Science 157, 85 (1967).
- [101] J. O. Rodin, M. A. Leaffer u. R. M. Silverstein, J. Org. Chem. 35, 3152 (1970).
- [102] W. E. Burkholder u. R. J. Dicke, J. Econ. Entomol. 59, 540 (1966).
- [103] U. Yinon u. A. Shulov, Entomol. Exp. Appl. 10, 453 (1967).
- [104] R. Ikan, E. D. Bergmann, U. Yinon u. A. Shulov, Nature 223, 317 (1969); U. Yinon, A. Shulov u. R. Ikan, J. Insect Physiol. 17, 1037 (1971).
- [105] J. O. Rodin, R. M. Silverstein, W. E. Burkholder u. J. E. Gorman, Science 165, 904 (1969).
- [106] J. I. DeGraw u. J. O. Rodin, J. Org. Chem. 36, 2902 (1971).
- [107] a) K. W. Vick, W. E. Burkholder u. J. E. Gorman, Ann. Entomol. Soc. Amer. 63, 379 (1970); b) R. G. Yarger et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [108] C. E. Lilly, Can. Entomol. 91, 145 (1959).
- [109] M. Jacobson, C. E. Lilly u. C. Harding, Science 159, 208 (1968).
- [110] J. A. Onsager, L. M. McDonough u. D. A. George, J. Econ. Entomol. 61, 691 (1968).
- [111] C. E. Lilly u. A. J. McGinnis, Can. Entomol. 97, 317 (1965).
- [112] J. A. Chapman, Can. Entomol. 96, 909 (1964); J. T. Hayes u. A. G. Wheeler, Jr., ibid. 100, 207 (1968).
- [113] G. O. Osborne u. C. P. Hoyt, Bull. Entomol. Res. 59, 81 (1969); Ann. Entomol. Soc. Amer. 63, 1145 (1970).
- [114] R. F. Henzell u. M. D. Lowe, Science 168, 1005 (1970).
- [115] C. P. Hoyt, G. O. Osborne u. A. P. Mulcock, Nature 230, 472 (1971).
- [116] R. M. Silverstein, J. O. Rodin u. D. L. Wood, Science 154, 509 (1966).
- [117] C. A. Reece, J. O. Rodin, R. G. Brownlee, W. G. Duncan u. R. M. Silverstein, Tetrahedron 24, 4249 (1968).
- [118] J. P. Vité u. J. A. A. Renwick, J. Insect Physiol. 17, 1699 (1971).
- [119] J. A. A. Renwick u. J. P. Vité, J. Insect Physiol. 18, 1215 (1972).
- [120] a) J. C. Young, R. G. Brownlee, J. O. Rodin, D. N. Hildebrand, D. L. Wood, M. C. Birch, L. E. Browne u. R. M. Silverstein, noch unveröffentlicht; b) D. L. Wood in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: Control of Insect Behavior by Natural Products. Academic Press, New York 1970.
- [121] R. M. Silverstein, R. G. Brownlee, T. E. Bellas, D. L. Wood u. L. E. Browne, Science 159, 889 (1968).
- [122] G. W. Kinzer, A. F. Fentiman, Jr., T. E. Page, Jr., R. L. Foltz, J. P. Vité u. G. B. Pitman, Nature 221, 477 (1969).
- [123] a) D. L. Wood in: Insect/Plant Relationships, Symposia of the Royal Entomological Society of London Nr. 6, 1972; b) W. D. Bedard u. P. E. Tilden, unveröffentlichte Ergebnisse, 1971.
- [124] T. E. Bellas, R. G. Brownlee u. R. M. Silverstein, Tetrahedron 25, 5149 (1969); H. H. Wasserman u. E. H. Barber, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3674 (1969); B. P. Mundy, R. D. Otzenberger u. A. R. DeBernardis, J. Org. Chem. 36, 2390 (1971); T. D. J. D'Silva u. D. W. Peck, ibid. 37, 1828 (1972).
- [125] R. M. Silverstein in M. Beroza: Chemicals Controlling Insect Behavior. Academic Press, New York 1970; J. P. Vité, Science 155, 105 (1967); D. L. Wood, R. M. Silverstein u. J. O. Rodin, ibid. 155, 105 (1967); G. B. Pitman, ibid. 166, 905 (1969); W. D. Bedard, R. M. Silverstein u. D. L. Wood, ibid. 167, 1638 (1970); D. L. Wood u. R. M. Silverstein, Nature 225, 557 (1970).
- [126] M. Jacobson: Insect Sex Attractants. Interscience, New York 1965.
- [127] M. Jacobson, N. Green, D. Warthen, C. Harding u. H. H. Toba in M. Beroza: Chemicals Controlling Insect Behavior. Academic Press, New York 1970, S. 3ff.
- [128] B. Götz, Experientia 7, 406 (1951).
- [129] M. Jacobson, Annu. Rev. Entomol. 11, 403 (1966).
- [130] C. G. Butler, Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc. 42, 42 (1967).
- [131] H. H. Shorey u. L. K. Gaston in W. W. Kilgore u. R. L. Doutt: Pest Control. Academic Press, New York 1967, S. 241ff.
- [132] H. H. Shorey, L. K. Gaston u. R. N. Jefferson, Advan. Pest Contr. Res. 8, 57 (1968).
- [133] Yu. B. Pyatnova, L. L. Ivanov u. A. S. Kyskina, Russ. Chem. Rev. 38, 126 (1969).
- [134] K. Eiter, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 28, 204 (1970).
- [135] H. H. Shorey in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: Control of Insect Behavior by Natural Products. Academic Press, New York 1970, S. 249ff.
- [136] W. L. Roelofs u. A. Comeau in A. S. Tahori: Pesticide Chemistry. Gordon and Breach, New York 1971, Bd. 3, S. 91ff.
- [137] W. L. Roelofs u. R. T. Cardé, Science 171, 684 (1971).
- [138] a) L. P. Brower u. M. A. Jones, Proc. Roy. Entomol. Soc. London A 40, 147 (1965); b) T. E. Pliske u. T. Eisner, Science 164, 1170 (1969); c) J. Myers u. L. P. Brower, J. Insect Physiol. 15, 2117 (1969); d) J. Myers, Amer. Zool. 12, 545 (1972).
- [139] a) J. Meinwald, Y. C. Meinwald u. P. H. Mazzocchi, Science 164, 1174 (1969); b) J. Meinwald, A. M. Chalmers, T. E. Pliske u. T. Eisner, Chem. Commun. 1969, 86; c) J. A. Edgar, C. C. J. Culvenor u. L. W. Smith, Experientia 27, 761 (1971); d) J. Meinwald, W. R. Thompson, T. Eisner u. D. F. Owen, Tetrahedron Lett. 1971, 3485.
- [140] a) J. Meinwald, Y. C. Meinwald, J. W. Wheeler, T. Eisner u. L. P. Brower, Science 151, 583 (1966); b) J. Meinwald u. J. P. Morizur sowie R. M. Silverstein et al., unveröffentlichte Arbeiten.
- [141] W. A. Jones, M. Jacobson u. D. F. Martin, Science 152, 1516 (1966).
- [142] J. C. Stowell, J. Org. Chem. 35, 244 (1970); A. I. Meyers u. E. W. Collington, Tetrahedron 27, 5979 (1971).
- [143] B. A. Bierl, M. Beroza u. C. W. Collier, Science 170, 87 (1970); J. Econ. Entomol. 65, 659 (1972).
- [144] B. A. Bierl, M. Beroza u. M. H. Aldridge, Anal. Chem. 43, 636 (1971).
- [145] B. A. Bierl, M. Beroza, D. A. Cook, J. G. R. Tardif u. E. C. Paszek, J. Econ. Entomol. 64, 297 (1971).
- [146] M. Beroza, B. A. Bierl, E. F. Knipling u. J. G. R. Tardif, J. Econ. Entomol. 64, 1527 (1971).
- [147] M. Beroza u. E. F. Knipling, Science 177, 19 (1972).
- [148] K. Eiter, Angew. Chem. 84, 67 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 60 (1972).
- [149] a) R. T. Aplin u. M. C. Birch, Nature 217, 1167 (1968); b) M. C. Birch, Anim. Behav. 18, 310 (1970); c) Nat. Hist. 79, Nr. 9, S. 34 (1970).
- [150] a) R. T. Aplin u. M. C. Birch, Experientia 26, 1193 (1970); b) J. R. Clearwater, J. Insect Physiol. 18, 781 (1972); c) G. G. Grant, U. E. Brady u. J. M. Brand, Ann. Entomol. Soc. Amer. 65, 1224 (1972).
- [151] H. Röller, K. Biemann, J. S. Bjerke, D. W. Norgard u. W. H. McShan, Acta Entomol. Bohemoslov. 65, 208 (1968).
- [152] K. H. Dahm, D. Meyer, W. E. Finn, V. Reinhold u. H. Röller, Naturwissenschaften 58, 265 (1971).
- [153] H. E. Henderson, F. L. Warren, O. P. H. Augustyn, B. V. Burger, D. F. Schneider, P. R. Boshoff, H. S. C. Spies u. H. Geertsema, Chem. Commun. 1972, 686.
- [154] W. L. Roelofs u. K. C. Feng, Ann. Entomol. Soc. Amer. 61, 312 (1968); A. Comeau u. W. L. Roelofs, Entomol. Exp. Appl., im Druck.
- [155] J. Weatherston, W. Roelofs, A. Comeau u. C. J. Sanders, Can. Entomol. 103, 1741 (1971).
- [156] W. L. Roelofs, J. P. Tette, E. F. Taschenberg u. A. Comeau, J. Insect Physiol. 17, 2235 (1971).
- [157] W. L. Roelofs, R. Cardé, W. Benz u. G. von Salis, Experientia 27, 1438 (1971).
- [158] M. C. Birch, Nature 233, 57 (1971).
- [159] W. Roelofs, A. Comeau, A. Hill u. G. Milicevic, Science 174, 297 (1971).
- [160] L. M. McDonough, D. A. George, B. A. Butt, J. M. Ruth u. K. R. Hill, Science 177, 177 (1972).
- [161] D. A. George u. L. M. McDonough, Nature 239, 109 (1972).
- [162] D. A. Carlson, M. S. Mayer, D. L. Silhacek, J. D. James, M. Beroza u. B. A. Bierl, Science 174, 76 (1971).

- [163] Chem. Eng. News 50, Nr. 37, S. 21 (1972).
- [164] M. S. Blum, Annu. Rev. Entomol. 14, 57 (1969); in M. Beroza: Chemicals Controlling Insect Behavior. Academic Press, New York 1970, S. 61ff; in A. S. Tahori: Pesticide Chemistry. Gordon and Breach, New York 1971, Bd. 3, S. 147ff.
- [165] M. S. Blum u. J. M. Brand, Amer. Zool. 12, 553 (1972).
- [166] A. Gabba u. M. Pavan in J. W. Johnston, Jr., D. G. Moulton u. A. Turk: Advances in Chemoreception. Appleton-Century-Crofts, New York 1970, Bd. 1, S. 161ff.
- [167] N. E. Gary in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: Control of Insect Behavior by Natural Products. Academic Press, New York 1970, S. 29ff.
- [168] B. Hölldobler, Sci. Amer. 224, Nr. 3, S. 86 (1971).
- [169] U. W. Maschwitz, Nature 204, 324 (1964); Z. Vergl. Physiol. 47, 596 (1964).
- [170] J. C. Moser in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: Control of Insect Behavior by Natural Products. Academic Press, New York 1970, S. 161ff.
- [171] E. O. Wilson, Science 149, 1064 (1965).
- [172] M. S. Blum u. G. E. Bohari, Ann. Entomol. Soc. Amer. 65, 274 (1972).
- [173] C.-O. Andersson, G. Bergström, B. Kullenberg u. S. Stållberg-Stenhagen, Ark. Kemi 26, 191 (1966).
- [174] R. Ikan, R. Gottlieb u. E. D. Bergmann, J. Insect Physiol. 15, 1709 (1969).
- [175] D. H. Calam, Nature 221, 856 (1969); B. Kullenberg, G. Bergström u. S. Stållberg-Stenhagen, Acta Chem. Scand. 24, 1481 (1970).
- [176] G. Bergström, B. Kullenberg, S. Stållberg-Stenhagen u. E. Stenhagen, Ark. Kemi 28, 453 (1968); L. Ahlquist u. S. Stållberg-Stenhagen, Acta Chem. Scand. 25, 1685 (1971).
- [177] C. G. Butler, D. H. Calam u. R. K. Callow, Nature 213, 423 (1967); D. A. Shearer, R. Boch, R. A. Morse u. F. M. Laigo, J. Insect Physiol. 16, 1437 (1970); A. Sannasi u. G. S. Rajulu, Life Sci. (Part 2) 10, 195 (1971).
- [178] R. A. Morse, D. A. Shearer, R. Boch u. A. W. Benton, J. Apicult. Res. 6, 113 (1967).
- [179] D. A. Shearer u. R. Boch, Nature 206, 530 (1965).
- [180] C. G. Butler u. D. H. Calam, J. Insect Physiol. 15, 237 (1969).
- [181] D. Mautz, R. Boch u. R. A. Morse, Ann. Entomol. Soc. Amer. 65, 440 (1972).
- [182] J. B. Free, J. Apicult. Res. 7, 139 (1968).
- [183] M. S. Blum, R. Boch, R. E. Doolittle, M. T. Tribble u. J. G. Traynham, J. Insect Physiol. 17, 349 (1971).
- [184] R. Boch u. D. A. Shearer, J. Insect Physiol. 17, 2277 (1971).
- [185] M. S. Blum, R. M. Crewe, W. E. Kerr, L. H. Keith, A. W. Garrison u. M. M. Walker, J. Insect Physiol. 16, 1637 (1970).
- [186] P. L. Robertson, J. Insect Physiol. 17, 691 (1971).
- [187] G. W. K. Cavill u. P. J. Williams, J. Insect Physiol. 13, 1097 (1967).
- [188] G. W. K. Cavill u. D. L. Ford, Chem. Ind. (London) 1953, 351.
- [189] R. M. Crewe u. M. S. Blum, Ann. Entomol. Soc. Amer. 64, 1007 (1971).
- [190] G. Casnati, A. Ricca u. M. Pavan, Chim. Ind. (Milano) 49, 57 (1967).
- [191] J. H. Tumlinson, R. M. Silverstein, J. C. Moser, R. G. Brownlee u. J. M. Ruth, Nature 234, 348 (1971); J. H. Tumlinson, J. C. Moser, R. M. Silverstein, R. G. Brownlee u. J. M. Ruth, J. Insect Physiol. 18, 809 (1972).
- [192] P. E. Sonnet u. J. C. Moser, J. Agric. Food Chem. 20, 1191 (1972).
- [193] J. C. Moser u. M. S. Blum, persönliche Mitteilung.
- [194] a) R. M. Crewe, J. M. Brand u. D. J. C. Fletcher, Ann. Entomol. Soc. Amer. 62, 1212 (1969); b) M. S. Blum, R. M. Crewe, J. H. Sudd u. A. W. Garrison, J. Georgia Entomol. Soc. 4, 145 (1969); c) R. M. Crewe, J. M. Brand, D. J. C. Fletcher u. S. H. Eggers, ibid. 5, 42 (1970); d) R. M. Crewe, M. S. Blum u. C. A. Collingwood, Comp. Biochem. Physiol. 43 B, 703 (1972).
- [195] R. M. Crewe u. M. S. Blum, J. Insect Physiol. 16, 141 (1970).
- [196] R. M. Crewe u. M. S. Blum, J. Insect Physiol. 18, 31 (1972).
- [197] R. M. Crewe u. M. S. Blum, Z. Vergl. Physiol. 70, 363 (1970).
- [198] H. M. Fales, M. S. Blum, R. M. Crewe u. J. M. Brand, J. Insect Physiol. 18, 1077 (1972).
- [199] B. Hölldobler, J. Insect Physiol. 17, 1497 (1971); E. Amante, J. Georgia Entomol. Soc. 7, 82 (1972); A. Buschinger, Naturwissenschaften 59, 313 (1972).
- [200] G. L. Ayre u. M. S. Blum, Physiol. Zool. 44, 77 (1971).
- [201] D. H. Kistner u. M. S. Blum, Ann. Entomol. Soc. Amer. 64, 589 (1971).
- [202] G. Bergström u. J. Löfqvist, J. Insect Physiol. 16, 2353 (1970).
- [203] F. E. Regnier u. E. O. Wilson, J. Insect Physiol. 15, 893 (1969).
- [204] R. Bernardi, C. Cardani, D. Ghiringhelli, A. Selva, A. Baggini u. M. Pavan, Tetrahedron Lett. 1967, 3893.
- [205] G. D. Schreuder u. J. M. Brand, J. Georgia Entomol. Soc. 7, 188 (1972).
- [206] F. E. Regnier u. E. O. Wilson, J. Insect Physiol. 14, 955 (1968).
- [207] a) G. Bergström u. J. Löfqvist, J. Insect Physiol. 14, 995 (1968); b) F. E. Regnier u. E. O. Wilson, Science 172, 267 (1971).
- [208] G. Bergström u. J. Löfqvist in A. S. Tahori: Pesticide Chemistry. Gordon and Breach, New York 1971, Bd. 3, S. 195ff.
- [209] M. P. Cooke, Jr., Tetrahedron Lett. 1973, 1281.

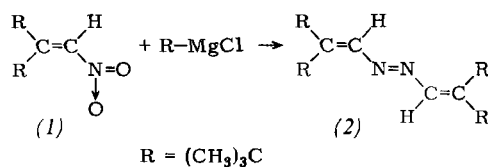
ZUSCHRIFTEN

Die erste Divinylazoverbindung und ihr Radikalanion^[1]

Von Wilhelm Ahrens und Armin Berndt^[*]

Bei der Umsetzung des Nitroalkens (1)^[2] mit tert.-Butylmagnesiumchlorid erhielten wir neben mehreren farblosen Produkten, deren Konstitution bisher nicht ermittelt wurde, orangefarbene Kristalle einer Substanz (2), die sich in unpolaren Lösungsmitteln (Petroläther, Benzol, CCl₄) sehr gut, in polaren (Acetonitril, DMSO, Äthanol) dagegen

nur schwer löst. Die massenspektroskopische Elementaranalyse ergab die Summenformel C₂₀H₃₈N₂^[3]. Da das NMR-Spektrum von (2) (in CCl₄, gegen TMS) nur drei Singulets bei δ=7.0 (2H), 1.3 (18H) und 1.5 ppm (18H) aufweist, müssen zwei C₁₀H₁₉N-Einheiten symmetrisch miteinander verknüpft sein. Hieraus und aus der Ähnlichkeit des Elektronen Anregungsspektrums mit dem des Azo-



[*] Prof. Dr. A. Berndt und cand. chem. W. Ahrens
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge