

ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976

Heft 8

Seite 235–272

Chemische Ökologie – Ein Kapitel moderner Naturstoffchemie^[**]

Von Hermann Schildknecht^[*]

Die chemische Reaktion der Arthropoden auf ihre Umwelt, d. h. ihre Chemische Ökologie, kann besonders gut bei den Wasserkäfern studiert werden. Der nur 2.5 mg schwere Spreitungs-schwimmer *Stenus comma* rettet sich vor dem Ertrinken mit einem Alkaloid, und der Schlamm-schwimmer *Ilybius fenestratus* wehrt mit einer Verbindung der gleichen Stoffklasse feindliche Kleinsäuger ab. Der Schwimmkäfer *Platambus maculatus* hält für diesen Zweck ein Diterpen-bereit und der Taumelkäfer ein Norsesquiterpen, womit zugleich lästige Mikroorganismen abgewehrt werden. Nicht zu überbieten in ihren chemischen Künsten sind die Ameisen. Besonders die Knotenameisen sichern ihren Lebensunterhalt mit Pflanzenwuchsstoffen. Da diese – konzen-trationsbedingt – auch Hemmstoffe sein können, ist hier ein hervorragendes Beispiel für die Einstellung des ökologischen Gleichgewichts mit organisch-chemischen Verbindungen gegeben. Selbst der schmarotzende kleine Bombardierkäfer *Paussus favieri* wird aufgrund seiner Abwehr-chemie von der Knotenameise *Pheidole* im Nest toleriert. Anorganische Verbindungen dagegen sind maßgeblich an der Stabilität der Spinnennetze beteiligt.

1. Einleitung

Die Fähigkeit der Lebewesen, sich in dieser Welt zurechtzufinden, ihren Lebensraum zu gestalten, zu erhalten und sich darin auszubreiten, verdanken sie einem „äonenlangen Werdegang, in dessen Verlauf sich alle Organismen mit den Gegebenheiten der Wirklichkeit auseinandergesetzt haben“^[1].

Das Resultat ist eine optimale Anpassung der Pilze, Pflanzen und Tiere an ihre Umwelt – auf der Ebene der Zellentwicklung genausogut wie auf der Ebene der Morphogenese – die durch eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem Individuum und seiner Umwelt charakterisiert ist. „Die gesamte Wissen-schaft von den Beziehungen des Organismus zur umgebenden

Außenwelt, zu den organischen und anorganischen Existenzbe-dingungen“, bezeichnete *E. Haeckel* schon vor etwas mehr als 100 Jahren als Ökologie^[2]. Sicher spielen hier, wie in allen Bereichen des Lebens, chemisch definierte Substanzen eine Rolle – werden sie dabei aber mehr oder minder augenscheinlich, dann dürfen wir sogar von einer „Chemischen Ökologie“ sprechen. In der Chemischen Ökologie deutet man von den chemischen Verbindungen her biologische Phänome-ne und versucht, auf die Frage „wozu?“ eine Antwort zu geben. Dies war aber erst möglich, als Methoden für das Isolieren, Reinigen und Analysieren kleinstter Mengen von Naturstoffen gefunden waren, Methoden also, die eine umfas-sende Analyse ermöglichen.

Eine der interessantesten und für unser Thema aufschluß-reichsten Lebensgemeinschaften ist die Biozönose im Wasser und in der Nähe des Wassers, also dort, wo unser Leben sehr wahrscheinlich entstanden ist und sich entwickelt hat. Über viele Millionen Jahre hinweg kam es, wie überall in der Biosphäre, zu einem Gleichgewichtszustand mit Regula-tionsvorgängen, die die Lebensweise z. B. von Insekten gegen

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg

[**] Richard-Kuhn-Gedächtnisvorlesung. 63. Mitteilung über Arthropodenabwehrstoffe. – 62. Mitteilung: *H. Schildknecht*, Chemie Exp. Didaktik 2.43 (1975)

Störungen der verschiedensten Art absichern. So ist das Wasser mittel- und unmittelbar ein lebensnotwendiger Bestandteil des Biotops der am Ufer eines stehenden oder fließenden Gewässers lebenden Tiere; es wird aber zu einer Lebensgefahr, wenn diese nicht schwimmen können.

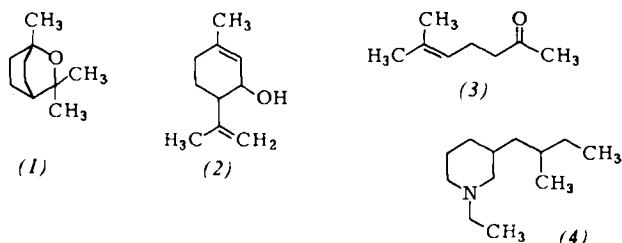
2. Die Chemische Ökologie des Spreitungsschwimmers *Stenus comma*

So kann es geschehen, daß der eigentlich blau-graue, etwa 5 mm große Kurzflügler *Stenus comma* (Abb. 1) auf der Jagd nach Springschwänzen an der Uferböschung bereits durch einen sachten Windstoß – er ist ja nur 2.5 mg schwer – den Halt verliert und ins Wasser fällt. Mühsam kann er sich durch Kraulen über Wasser halten und würde das Ufer nur schwerlich erreichen – schon gar nicht, wenn eine Strömung ihn erfaßte und abtriebe – wäre er nicht fähig, sich auf der Wasseroberfläche fortzubewegen, ohne seine Beine zu gebrauchen^[3]. Nachdem er seine Hinterleibsspitze kurz ins Wasser getaucht hat, kann er mit einer Geschwindigkeit von 40–75 cm/s über die Wasseroberfläche flitzen, wobei sein bewegliches Abdomen als Steuerruder dient; bei diesem Tempo geht er natürlich, wie ein Wasserskiläufer, nicht mehr unter.

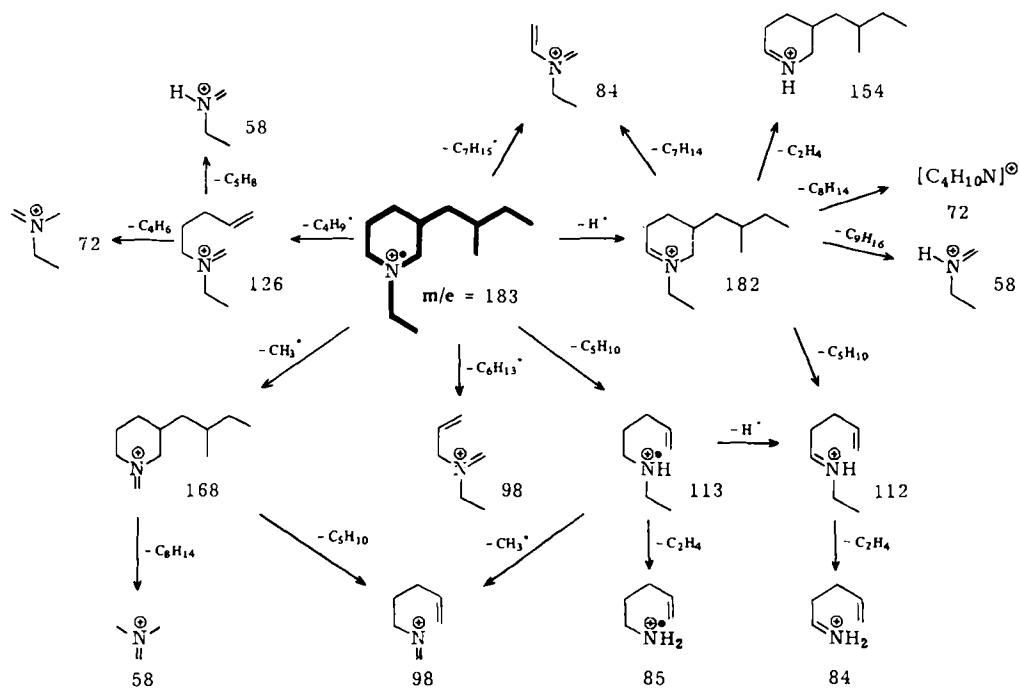


Abb. 1. Der Spreitungsschwimmer *Stenus comma*.

Schon vor 70 Jahren erkannten Billard und Bruyant^[4], daß die Käfer der Gattung *Stenus* durch eine aus dem After an die Wasseroberfläche abgegebene Substanz vorwärts getrieben werden, und sie verglichen deren Wirkung mit der von Campher oder Thymol. Tatsächlich riecht das aus dem Wasser durch Ausetheren gewonnene Käfersekret nach Eucalyptusöl, daneben aber auch aminartig. Für eine genauere Analyse destillierten wir die Hinterleiber von 1000 Tieren, extrahierten das Destillat mit Benzol, reicherten die Lösung durch Eiszonenschmelzen an und trennten sie gaschromatographisch in fünf Fraktionen auf^[5]. Die Substanz der zweitwichtigsten Fraktion (0.8 mg) mit der massenspektrometrisch ermittelten Summenformel $C_{10}H_{18}O$ erwies sich vor allem aufgrund der 1H -NMR-spektroskopischen Daten als das 1,8-Cineol (1) (Eucalyptol); die Substanzen von zwei weiteren, unbedeutenden Fraktionen wurden durch Vergleich der IR-Spektren als Isomer des Isopiperitenols (2) und als 6-Methyl-5-hepten-2-on (3) identifiziert.



Von der Substanz her gesehen wäre der Antriebseffekt des Käfersekretes bereits erklärlich, da das Eucalyptol gut auf Wasser spreitet. Nun besitzt aber *Stenus comma* neben der kleinen Pygidialwehrblase, in der die Verbindungen (1)–(3) im Abdomen gespeichert werden, noch eine größere, aus der bei der eben beschriebenen Aufarbeitung zwei unangenehm aminartig riechende Fraktionen erhalten werden. Die Substanz der Hauptfraktion, 6 mg aus 1000 Tieren, nannten wir Stenusin; es ist eine ölige Verbindung mit der Summenformel $C_{12}H_{25}N$. Alle Strukturen, die wir vor allem aufgrund der protonenresonanzspektroskopischen Daten formulierten, er-



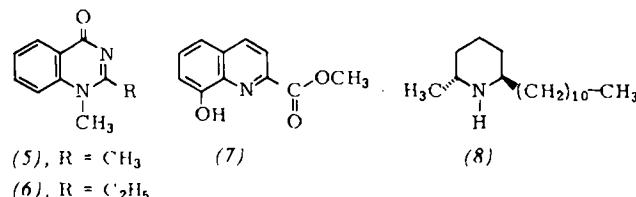
wiesen sich nach einem umfassenden spektroskopischen Vergleich der synthetisierten Piperidin- und auch Perhydroazepin-Derivate mit dem Naturstoff als falsch^[6]. Hier zeigte sich besonders eindrucksvoll, daß man bei der Strukturaufklärung eines unbekannten Naturstoffes auch kleinste Abweichungen in den Absorptionsspektren der Vergleichssubstanzen sehr ernst nehmen muß. Schließlich kamen wir – entgegen den Aussagen aufgrund der ¹H-NMR-Spektren – durch eine eingehende massenspektrometrische Analyse zu der Annahme, daß das zweifach substituierte Piperidin-Derivat (4) vorliegen mußte. Das strukturbeweisende Fragmentierungsschema wurde u. a. durch Messungen von metastabilen Übergängen aufgestellt^[7]. Unter den Fragmenten ist jeweils die relative Masse angegeben.

Stenusin (4) bildet 80 % des Pygidialdrüsensekrets von *Stenus comma* und ist schon deswegen die eigentliche Antriebssubstanz. Dafür sprechen aber vor allem die physikalischen Daten^[*]. Stenusin (4) ist, wie man von einer auf Wasser spreitenden Substanz erwarten kann, mit einer Sättigungskonzentration von 0.03 Gew.-% nur sehr gering wasserlöslich und erniedrigt deswegen auch die Oberflächenspannung des Wassers nur schwach von 72.8 auf 49 dyn/cm^[*]. Schon aus diesem Grund darf man nicht, wie man immer wieder liest^[8], von einem „Entspannungsschwimmen“ sprechen, da Stenusin (4) nicht wie gewöhnliche Tenside die Oberflächenspannung des Wassers auf 25–30 dyn/cm herabsetzt. Vielmehr ist für die Fortbewegung des Käfers der hohe Spreitungsdruck $p=28.46$ dyn/cm verantwortlich zu machen.

Wie schon kurz angedeutet, besitzt der Spreitungsschwimmer zwei Paar^[9] mit Chemikalien gefüllte Hinterleibsblasen, die sehr wahrscheinlich als Abwehrorgane angelegt wurden. Auch die Chemie spricht dafür, denn ursprünglich werden die Inhaltsstoffe solcher Pygidialwehrdrüsen wie bei den Laufkäfern den Befall mit Mikroorganismen verhindert haben^[10]; dafür eignet sich das 1,8-Cineol (1) aus den kleinen Stenusblasen, das als Antiseptikum bekannt ist. Wir dürfen annehmen, daß sich im Laufe der Evolution aber herausstellte, daß die Überlebenschancen besser sind, wenn der Käfer nicht nur gegen Mikroorganismen resistent ist, sondern sich auch auf dem Wasser schnell bewegen kann. Voraussetzung für das sich dabei entwickelnde Spreitungsschwimmen war das Eucalyptol (1) mit einer Oberflächenspannung von $\sigma=28.5$ dyn/cm; es hat aber wegen seiner relativ hohen Wasserlöslichkeit von 0.3 % nur den Spreitungsdruck $p=2.16$ dyn/cm. Durch Zufall wurde vielleicht bei der Biogenese der Terpenoide der kleinen Pygidialwehrblasen der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt: es entstand das diterpenoide Stenusin (4) mit einer geringeren Wasserlöslichkeit und damit extrem hohen Spreitungsgeschwindigkeit von 32.5 cm/s, aber noch so gut wasserlöslich, daß es nicht für immer die Wasseroberfläche „verschmutzt“. Stenusin macht außerdem den Käferkörper stark hydrophil, so daß dessen Gleitvermögen bis zu 30 % erhöht wird. Der kleine Staphylinide *Stenus comma* wird also beim Antrieb auf dem Wasser mehr „rutschen“ als schwimmen.

Stenusin ist das dritte Alkaloid, das wir bei Arthropoden als Abwehrstoff gefunden haben. Glomerin, aus den Segmentaldrüsen der Diplopoden *Glomeris marginata*, wurde u. a. durch Elektronenbrenzen^[11] als das 1,2-Dimethyl-4-chinazolon (5) identifiziert; daneben findet man in dem klebrigen,

farb- und geruchlosen Giftsekret das homologe 2-Ethyl-1-methyl-4-chinazolon (6). 8-Hydroxychinolin carbonsäure-methylester (7) ist das dominierende Gift im Prothorakalwehrdrüsensekret des Schlammschwimmers *Ilybius fenestratus*^[12], der amphatisch lebt und deswegen sowohl Gifte gegen wechselarme Räuber im und am Wasser als auch gegen Kleinsäuger auf dem Lande entwickelt hat. Das Gift gegen Säugetiere ist das Alkaloid (7); Steroide^[10] sind die Gifte, mit denen er sich gegen räuberische Fische wehrt. Das Alkaloid färbt das Sekret gelb; der schwarz-braune Schwimmkäfer zeigt also



erst im Fall der akuten Gefahr die tierischen Warnfarben gelb/schwarz, z. B. wenn er, zwischen Daumen und Zeigefinger genommen, aus zwei Spalten am vorderen Rande des Prothorax ein Paar große Giftpfoten ausdrückt.

Alle drei Alkaloide (4), (5) und (7) zeigen beim Test an der Maus die gleiche Wirkung: sie rufen klonische Krämpfe hervor. Noch fehlen vergleichende Experimente, um eine Aussage darüber machen zu können, ob das Stenusin (4) vom Spreitungsschwimmer auch als Abwehrstoff gegen Insekttöter verwendet wird, was wir bisher nur vom Glomerin (5) und vom Alkaloid (7) des *I. fenestratus* wissen. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß das Abwehralkaloid der Feuerameise *Solenopsis saevissima*, das Solenopsin A (8), wie das Stenusin ein Piperidin-Derivat ist^[13].

3. Die Abwehrchemie des Schnellschwimmers *Platambus maculatus*

So wie nun die Spreitungsschwimmer im Laufe der Evolution ein Terpenoid und ein Alkaloid als Abwehrstoffe entwickelt haben, scheinen auch die Schwimmkäfer der Unterfamilie *Colymbetinae* vorgegangen zu sein, nur daß diesmal die beiden Substanzklassen in zwei verschiedenen Arten auftreten. Wie in Abschnitt 2 erwähnt, ist der neben den Steroiden vorliegende Abwehrstoff der Schlammschwimmer ein Alkaloid. Bei einer anderen Art der *Colymbetinae*, bei *Platambus maculatus*, fanden wir in den Prothorakalwehrdrüsen wie erwartet wieder ein Steroid, daneben aber kein Alkaloid, sondern ein kristallisierendes Sesquiterpen^[14].

Pl. maculatus, ein 7–8 mm großer Schwimmkäfer mit einer charakteristischen gelben Zeichnung auf den schwarzen Flügeldecken, ist in den schwach fließenden Seitenarmen der Isar zwischen Wasserpflanzen oder unter Kieselsteinen anzutreffen. Sein Prothorax ist zum Teil durchsichtig, so daß man wie in einem mit milchigem Wehrsekret gefüllten Prothorakalwehrblasen (Abb. 2) erkennen kann. Der Käfer entleert diese sichtlich, wenn man ihn am Kopf reizt, und man kann dann mit feinen Glaskapillaren das Sekret aufsaugen und im Methanol sammeln.

[*] Wir danken Herrn Dr. Pohlmann, BASF AG, für die Ermittlung der physikalischen Daten des Stenusins.

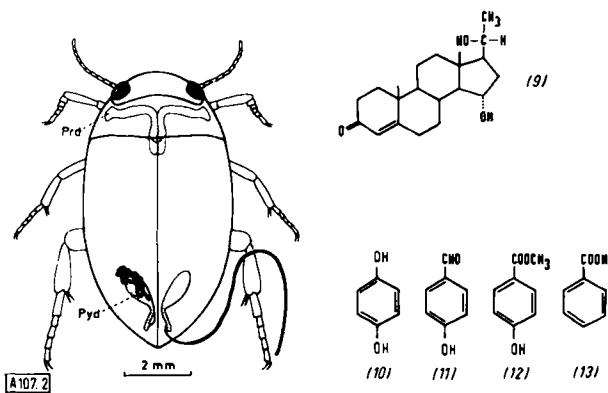
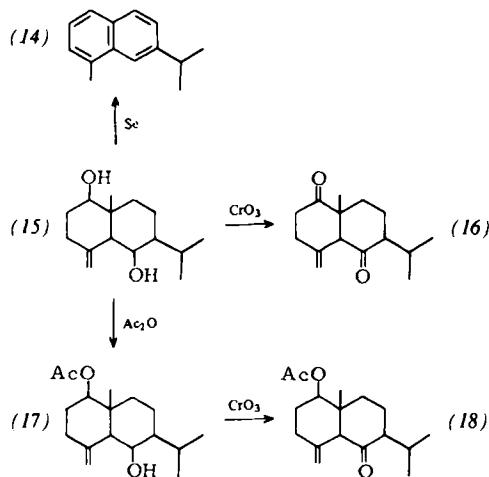


Abb. 2. Der Schnellschwimmer *Pl. maculatus* mit seinen Abwehrsubstanzen (9)–(13); Prd = Prothorakalwehrdrüsen, Pyd = Pygidialwehrdrüsen.

Wir erhielten aus 1000 Käfern zuerst 1 mg des bei 232–234 °C schmelzenden Steroids (9). Daneben isolierten wir dünn-schichtchromatographisch pro Käfer 10 µg eines bei 63 °C schmelzenden Abwehrstoffes (15), den wir Platambin nannten und dessen Strukturaufklärung sowohl mit den modernen physikalischen Methoden als auch mikropräparativ erfolgte. Massenspektrometrisch bestimmten wir die Summenformel $C_{15}H_{26}O_2$. Unter Berücksichtigung der Doppelbindungsregel schlossen wir auf ein bicyclisches System, was durch Dehydrierung mit Selen zu Eudalin (14) bewiesen wurde.

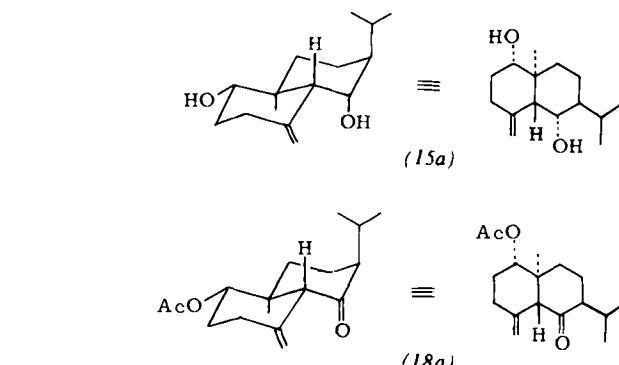
Dieser Hinweis auf ein Sesquiterpengerüst wurde durch 1H -NMR-spektroskopische Messungen ergänzt. Danach



mußten im Platambinmolekül [(15)] zwei sekundäre Hydroxylgruppen, eine anguläre Methylgruppe, eine Isopropylgruppe und eine exocyclische Doppelbindung vorhanden sein. Auch die relative Stellung der Doppelbindung konnte aufgrund der Verschiebung der Signale für die Methylprotonen nach partieller Acetylierung zu (17) und Oxidation der Hydroxylgruppe zu (18) angegeben werden; schließlich ergab sich die vollständige Konstitution des Platambins durch ein Massenspektrum von (16) mit einer Basis-Massenlinie bei 123. Danach weist jede Molekülhälfte nach der Fragmentierung nur eine Carbonylgruppe auf.

Die Stereochemie des Platambins wurde durch Messungen des Circulardichroismus ermittelt, nach denen natürliches Platambin das Enantiomer $7\alpha H, 5\beta, 10\alpha$ -Eudesm-4(14)-en-1 $\alpha, 6\alpha$ -diol (15a) ist (Abb. 3).

Über die physiologischen Eigenschaften des Platambins (15) wissen wir noch nichts, da wir erst nach der Synthese die für einen Screening-Test erforderlichen Substanzmengen besitzen. Wir dürfen aber jetzt schon erwarten, daß auch Platambin ein Abwehrstoff gegen Kleinsäuger – wie beispiels-



weise Spitzmäuse – sein wird, da *Pl. maculatus* sich gegen den Angriff von poikilothermen Vertebraten mit der Steroidfraktion seines Prothorakalwehrdrüsensekretes schützt. Gegen den Befall mit Bakterien, Pilzen und Glockentierchen ist *Pl.*

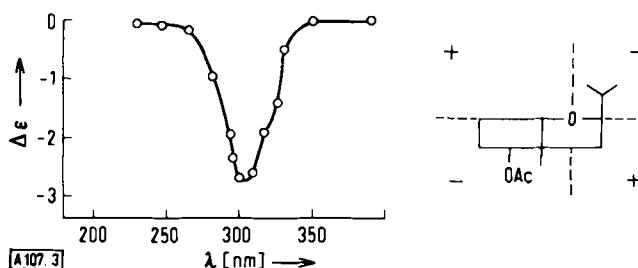


Abb. 3. Circulardichrogramm des aus natürlichem Platambin gewonnenen 1-Acetoxy-6-ketons (18a) (mit Oktantenprojektion).

maculatus – wie alle Käfer der Familie *Dytiscinae* – mit phenolischen Verbindungen bewaffnet, die er in seinen Pygidialwehrblasen in hoher Konzentration speichert. Dieses Antiseptikadrüsensystem produziert in der Hauptsache *p*-Hydroxybenzaldehyd (11), Benzoesäure (13) und *p*-Hydroxybenzoësäuremethylester (12), der bisher bei keinem der von uns untersuchten Schwimmkäfer fehlte, und schließlich noch Hydrochinon (10).

Anschließend soll nun die Chemie eines Wasserkäfers erläutert werden, der nur Pygidialdrüsen besitzt.

4. Die Chemische Ökologie der Taumelkäfer

Auf Tümpeln und Teichen, aber auch dort, wo der Bach oder Fluß langsam fließt, und dann meist unter einer Brücke, zieht der metallisch glänzende Taumelkäfer *Gyrinus natator* (Abb. 4) ruhig seine Kreise, Schleifen und Spiralen; man sieht oft bis zu hundert dieser geselligen Käferchen auf einem Fleck. *Gyriniden* können aber auch sehr schreckhaft sein. Bei der geringsten Beunruhigung jagen sie mit einer Geschwindigkeit von bis zu 1 m/s über das Wasser hinweg, und fühlen sie sich auf der Flucht immer noch bedroht, tauchen sie plötzlich unter. Von den vielen Wasserkäfern, die wir bis jetzt beobachtet haben, gehören die Taumelkäfer zu denjenigen, die hervorra-

geng an ihre Umwelt angepaßt sind. Der Rumpf ist bootsförmig gebaut, die Ruderbeine sind für eine ausgeklügelte Schwimmtechnik konstruiert, und nach *Nachtigall* besitzt *Gyrinus* den besten nach dem Widerstandsprinzip arbeitenden Vortriebsapparat, der bisher im Tierreich gefunden worden ist^[15]. Bei der Flucht kann der Käfer auf dem Wasser wie ein Hase auf dem Feld Haken schlagen, wobei er die Schlagfrequenz seiner Ruderbeine auf 50 bis 60 Schwingungen pro Sekunde (!) erhöht. Trotz der hohen Bewegungsgeschwindigkeiten stößt der Käfer auf kein festes Hindernis, da er dieses mit den ihm beim Schwimmen V-förmig vorauselenden Kapillarwellen nach dem Prinzip eines Echolots ortet^[16, 17]. Man könnte deswegen den Taumelkäfer als die Fledermaus des Wassers bezeichnen.

Es ist kaum etwas anderes zu erwarten, als daß diese phantastisch ausgebaute „Physikalische Ökologie“ durch eine eben so hoch entwickelte „Chemische Ökologie“ ergänzt, wenn nicht überhaupt erst ermöglicht wird. Dies bedeutet jedoch, daß auch beim Taumelkäfer Organe vorhanden sein müssen, die die dafür erforderlichen Substanzen produzieren und sezernieren. Solche Organe sind die chemisch bis vor wenigen Jahren unerforscht gebliebenen Pygidialwehrblasen. Man könnte ihnen die gleiche antiseptische Funktion zuschreiben, wie wir sie für die Pygidialwehrblasen der *Dytisciden* erkannt haben. Allein hierfür spricht das Putzverhalten der *Gyriniden*. Wie viele Arten der Schwimmkäfer klettern die Taumelkäfer, in ein Aquarium gesetzt, recht bald auf die im Wasser schwimmenden Korkstückchen. Zunächst warten die Käfer, bis sie trocken sind, dann aber bewegen sie das Abdomen kräftig auf und ab und streichen schließlich mit dem hinteren Beinpaar über den abgebeugten Abdomenrand, den Unterleib und zuweilen auch unter die Flügeldecken; dabei verteilen sie sehr wahrscheinlich das Pygidialdrüsensekret. Dieses Sekret ist für die an der Wasseroberfläche lebenden Mikroorganismen wie Bakterien, Geißeltierchen, Algen, Amöben und Wimpertierchen toxisch^[18]. Haben solche Kleinlebewesen die Flügeldecken der Taumelkäfer befallen, so werden sie schon wenige Sekunden nach Einwirkung des Sekretes abgetötet. Für uns

die ersten Vorversuche mit Gyrinal zeigten, daß keine phenolische Substanz (vgl. Abb. 2), sondern ein α, β -ungesättigter Ketonaldehyd vorliegt. Mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer wurde eine relative Molekülmasse von 234 (Summenformel $C_{14}H_{18}O_3$) ermittelt; ein 220-MHz- 1H -NMR-Spektrum bestätigte die Konstitution eines Norsesquiterpens mit einer Acetylgruppe am Ende der Kette. Die Lage der beiden weiteren Doppelbindungen und schließlich auch die der dritten Carbonylgruppe ergab sich durch 1H -NMR-spektroskopische Doppelresonanz-Analyse^[20]. Daß alle drei Doppelbindungen *trans*-substituiert sind, konnte endgültig erst durch die Synthese des Gyrinals (19) aus Geranylacetat, die unabhängig voneinander in drei Laboratorien durchgeführt wurde^[21-23], bewiesen werden.

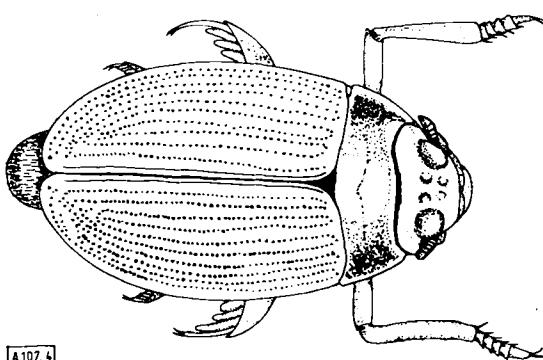
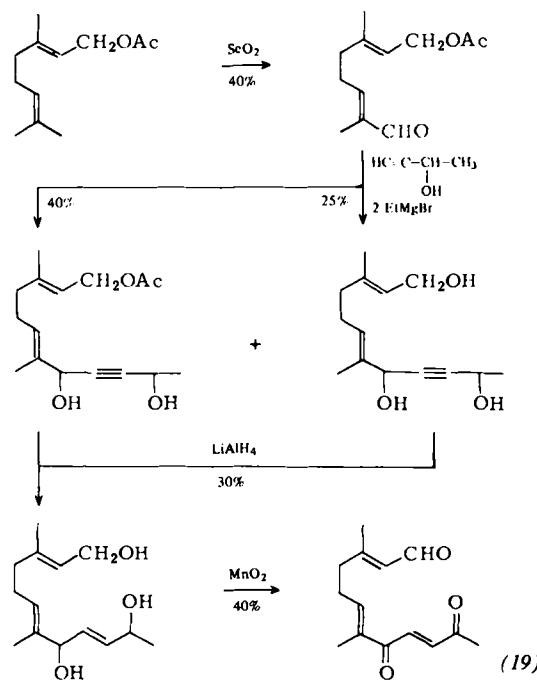


Abb. 4. *Gyrinus natator*.

war es in diesem Zusammenhang besonders interessant zu wissen, ob die *Gyriniden* für ihre „Körperhygiene“ die gleichen Verbindungen gebrauchen wie die *Dytisciden*, vor allem weil die *Gyriniden* in der Käfersystematik nicht mehr zu den Schwimmkäfern gehören, sondern eine eigene Familie bilden.

Die zersetzbare Sekrethauptkomponente Gyrinal läßt sich schonend durch schnelle Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie gewinnen^[19] und erstarrt bei 0°C kristallin. Bereits

Das synthetische Gyrinal (19) erlaubte uns, nun doch die restlichen Fragen des „wozu“ dieses Sesquiterpenaldehyds zu klären. Die Testversuche^[1] mit Mäusen ergaben, daß Gyrinal relativ toxisch ist (DL_{50} ca. 45 mg/kg Maus); das würde bedeuten, daß jede zweite Maus sterben muß, nachdem sie zehn Käfer gefressen hat, da die etwa 200 µg schweren Pygidialwehrblasen 80 µg Gyrinal enthalten. Für ein typisches Wassertier – wie es der Taumelkäfer ist – darf man bei einer kritischen Betrachtung des Abwehrverhaltens natürlich die räuberischen Fische nicht außer Acht lassen. Wohl kann der Käfer seine Feinde im Wasser so schnell ausmachen wie darüber, da er geteilte Augenpaare besitzt, mit denen er gleichzeitig nach unten und nach oben sehen kann – aber unter Wasser kann er nur zehnmal langsamer schwimmen als auf dem Wasser.

Tatsächlich ist Gyrinal auch ein Fischgift^[18]. Man kann dies gut an einer kleinen Karausche (*Carassius carassius L.*) demonstrieren, die man zusammen mit dem Inhalt von 20 Drüsenaaren in ein Becherglas mit 140 ml Wasser gibt; das entspricht einer Gyrinal-Konzentration von 10 mg/l. Zunächst beobachtet man Gleichgewichtsstörungen, dann ein Excita-

[*] Wir danken Herrn Prof. Lenke, BASF AG, für die pharmakologischen Screening-Versuche.

tionsstadium, und schließlich stirbt der Fisch in tiefer Narkose nach Ablauf einer Stunde.

Gyrinal kann demnach als Abwehrstoff sowohl gegen Mikroorganismen als auch gegen höhere Tiere wirksam werden. Dafür spricht auch, daß die im Frühjahr nach einer langen Winterruhe gefangenen Taumelkäfer fast nur leere Pygidialwehrblasen besitzen – vielleicht weil die Käfer sich nur chemisch und kaum mechanisch durch Putzen die Mikroorganismen vom Leibe halten können – und daß *Gyrinus*, wie alle mit Wehrdrüsen ausgestatteten Käfer, für seine Feinde ein Erkennungsmerkmal besitzt; der Käfer stinkt nämlich^[24]. Die Geruchsstoffe sitzen ebenfalls in den Pygidialblasen und konnten durch GC-MS-Kopplung als Isovaleraldehyd und Isopentanol erkannt werden^[25].

Ob *G. natator* mit Hilfe des stark oberflächenwirksamen Gyrinals sich leichter über Wasser hält – die auf dem Wasser ruhenden Käfer verdrängen nur die Hälfte ihres Gesamtgewichtes an Wasser^[16] – muß noch eingehender geprüft werden. Das Gyrinal und das gesamte Pygidialwehrdrüsensekret hätte dann mehrere Funktionen, und die Taumelkäfer wären mit ihrer Chemischen Ökologie prächtig eingebettet in die älteste Biozönose unseres Lebens, in die des Wassers. Wir haben damit eine Evolutionsspitze vor uns, ähnlich der des Bombardeirkäfers, die nur noch von Lebewesen erreicht wird, welche

entwicklungsgeschichtlich älter sind als die Laufkäfer, nämlich von den Ameisen.

5. Die Chemische Ökologie der Knotenameisen (*Myrmicinae*)

Neben den Menschen bilden nur noch die Ameisen, Termiten und Bienen hochentwickelte Staaten. Bei den Knotenameisen kann man sogar von einem kulturellen Werdegang spre-

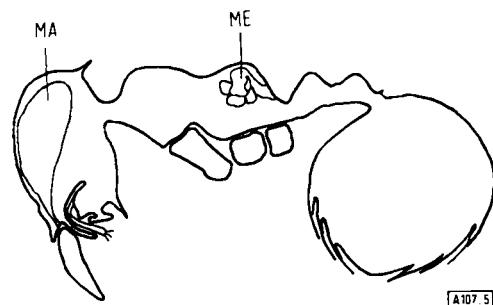


Abb. 5. Schematischer median-vertikaler Längsschnitt einer kleinen *Atta*-Arbeiterin; MA = Mandibulardrüse, ME = Metathorakaldrüse (nach [28]).

Tabelle 1. Inhaltsstoffe der Mandibulardrüse der Blattschneiderameise *Atta sexdens rubropilosa* Forel.

Verb.		Methode [a]	Gehalt [g/Kopf]
	β -Pinen	GC-MS	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ (20)		MS	0.4
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ (3)		MS	0.09
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{CHO}$		MS	0.08
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}-\text{COOH}$		IR, MS	
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}-\text{CHO}$		IR, MS	0.8
	Geranial (21) Neral (22) Chiral	(21): IR, MS (22): IR, MS	20 21
	Geraniol	IR, MS	0.2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$		GC-MS	
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$		IR, MS	0.4
$n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}-\text{CHO}$		IR, MS	0.5
		IR, MS	0.3
	Neryläure	IR, MS	
	Geraniunsäure	IR, MS	
$n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$		GC-MS	
$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$		GC-MS	
	Farnesol	IR, MS	

[a] Identifizierungsmethoden: GC-MS: kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie; MS: Massenspektrometrie; IR: Infrarotspektroskopie.

chen. Es gibt in dieser Familie Stämme, die nicht säen und doch ernten. Man nennt diese Körnersammler Ernteameisen. Entwicklungsgeschichtlich stehen die Blattschneiderameisen über ihnen, die sich von einem mehr oder minder unsicheren Nahrungsangebot unabhängig gemacht haben. Sie pflanzen auf einer Maische aus Blättern und Blüten und manchmal sogar auch auf Abfällen einen Speisepilz, von dem sie als Futter für sich und ihre Brut aber nur die Pilzhypfen verwenden. Diese Jahrtausende zurückliegende „Erfahrung“ wurde noch zweimal gemacht, und zwar von den macrotermitinen Termiten und einem holzbohrenden Käfer. Die Pilz-Ameisen-Symbiose beruht nach *Martin*^[26] auf einem sich ergänzenden Kohlenstoff-Stickstoff-Metabolismus der beteiligten Organismen, doch hat *Weber*^[27] schon 1947 eine spezielle Substanz in den Ameisensekreten vermutet – eine sehr einleuchtende Überlegung, da in der Chemischen Ökologie besonders der staatenbildenden Insekten die unterschiedlichsten Drüsensekrete eine Rolle spielen. Die Blattschneiderameisen besitzen auf zwei Körperteile verteilt Mandibulardrüsen und Metathorakaldrüsen (Abb. 5).

1959 fanden *Butenandt* et al.^[28] in den Mandibulardrüsen Geranal (21) und Neral (22). Da wir in unserem Laboratorium eine eigene *Atta*-Kolonie unterhalten^[*], konnten wir mit 20000 frisch präparierten *Atta*-Köpfen das Analysenergebnis von *Butenandt* stark erweitern. Wir fanden bis jetzt noch weitere 16 Inhaltsstoffe (Tabelle 1)^[30], die gaschromatographisch isoliert und vor allem massenspektrometrisch identifiziert wurden. Davon ist Citral [(21) + (22)] bei *A. sexdens* als Alarmpheromon erkannt worden. Den gleichen Effekt beobachteten wir beim 4-Methyl-3-heptanon (20) und etwas schwächer auch beim 6-Methyl-5-hepten-2-on (3) in Übereinstimmung mit den Befunden von *Riley* et al.^[31]. Es wird wohl noch einige Zeit vergehen, bis man über den Sinn des Stoffbudgets der Mandibulardrüsen Bescheid weiß. Ohne eingehende Verhaltensstudien wird man allerdings bei der Deutung nicht viel weiterkommen.

Die Metathorakaldrüsen sind paarige, an den Metapleuren liegende Organe, deren Sekret von den Tieren an die Umgebung verteilt wird. Richtungsweisend für unsere Untersuchungen über die Zusammensetzung des Drüsensekretes und seine Funktion war die Idee, daß die Metathorakaldrüsen die Kontrollorgane für den Pilzgarten sein könnten. Für diese Vermutungen sprach auch unsere Beobachtung, daß gerade die kleinen Tiere der Arbeiterkaste – die den Pilzgarten pflegen – im Gegensatz zu den großen Soldaten die am besten ausgebildeten Drüsen besitzen, die stets reichlich mit Sekret gefüllt sind.

Die erste Sekretkomponente, die wir dünnsschicht-gaschromatographisch isolierten, identifizierten wir durch UV-, IR- und Massenspektren als Phenylessigsäure (23). Daneben konnten wir dünnsschicht-chromatographisch eine leichter zersetzbare Carbonsäure nachweisen, die wir aus dem Metathoraxextrakt von 40 Ameisen durch Säulenchromatographie an Sephadex LH 20 als Methylester isolierten. Von mehreren Vergleichssubstanzen zeigte nur die 3-Indolyllessigsäure (24) die gleichen R_f -Werte, die gleiche Farbreaktion mit dem van-Urk-Reagens und die gleiche UV-Absorption wie der gelchromatographisch isolierte Sekretbestandteil. Auch im veresterten Sekret konnten wir die über die Sephadexsäule gewonnene entsprechende Fraktion massenspektrometrisch als Methylester von (24) identifizieren^[32].

[*] Wir danken der BASF AG für die Überlassung eines *Atta*-Stammes.

Das Heteroauxin (24) ist einer der verbreitetsten Pflanzenwuchsstoffe, und wir hatten somit den ersten wichtigen Hinweis auf die Richtigkeit unserer Annahme erhalten, daß das Metathorakaldrüsensekret für die Pilzkultur gedacht ist. Auch die Phenylessigsäure (23) paßt in dieses Konzept, da sie für sich allein und noch mehr in Kombination mit der Säure (24) als Wachstumsregulator fungieren kann^[33]. Es ist schon länger bekannt, daß in der Chemischen Ökologie von Insekten pflanzliche Wuchsstoffe eine Rolle spielen. 1965 berichtete *Kaldevey*^[34], daß die Larve der Gallwespe *Cynips quercusfolii* L. eine Wuchsstoffvorstufe – wahrscheinlich Tryptophan – in einen Wuchsstoff umwandelt, der nach papierchromatographischen Untersuchungen wahrscheinlich (24) ist. Einwandfrei identifiziert hat *Calam*^[35] die Säure (24) in den Speicheldrüsen der Gallmücken *Dasyneura urticae* und *D. affinis*.

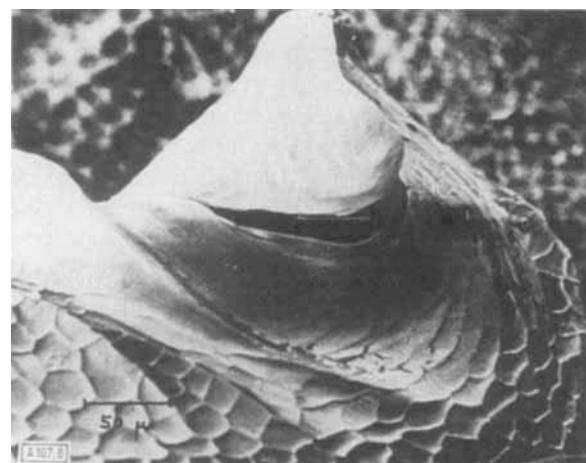


Abb. 6. Metathorakaldrüse von *Atta sexdens rubropilosa* Forel, mit dem Raster-Elektronenmikroskop JSM-S1 der Firma Kontron GmbH aufgenommen.

Nun hatten wir zwar die beiden wachstumsaktiven Carbonsäuren (23) und (24), aber immer noch nicht die Hauptkomponente gefaßt. Diese ließ sich in dem mit feinen Kapillaren aus den Metapleuraltaschen (Abb. 6) gesaugten Sekret auf der Dünnschicht nur mit konzentrierter Schwefelsäure sichtbar machen, ergab aber – wieder als Methylester isoliert – ein übersichtliches Massenspektrum. Danach mußte es sich bei der Summenformel $C_{10}H_{20}O_3$ und der für 3-Hydroxycarbonsäure-methylester typischen Basis-Massenlinie $m/e = 103$ um die 3-Hydroxydecansäure (25) handeln^[36]. Der Naturstoff, das Myrmicacin, ist die linksdrehende D-Säure mit $[\alpha]_D^{20} = -3^\circ$ (in $CHCl_3$) (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Konzentrationsbereiche für die Säuren aus der Metathorakaldrüse der Blattschneiderameise *Atta sexdens rubropilosa* Forel.

Säure	Gehalt [$\mu\text{g/Drüse}$]
(23) $C_6H_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1-2
(24)	0.04-0.1
(25) $n-C_{11}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1-10
(26) $n-C_3H_7-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	0.5-5.0
(27) $n-C_3H_7-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<0.1

Myrmicacin (25) wird von den niederen Homologen (26) und (27) begleitet, die chemisch und physiologisch ebenfalls recht „langweilige“ Verbindungen sind. Erst nach einer verglei-

Tabelle 3. Pflanzenwuchsstoffe aus den Metathorakaldrüsen von Knotenameisen.

Art	Myrmicacin (25)	Phenyl- essigsäure (23)	3-Indolyl- essigsäure (24)
<i>Atta sexdens</i>	+	+	+
<i>Messor barbarus</i>	+	+	-
<i>Myrmica laevinodis</i>	+	+	+
<i>Acromyrmex</i> <i>subterraneus Forel</i>	+	-	+

chenden biochemischen Betrachtung der entsprechenden Sekrete auch anderer *Myrmicacinen* kamen wir auf den Gedanken, daß das Myrmicacin (25) ein Hemmstoff sein könnte, da die getreidespeichernde Art *Messor barbarus*, die Erntameise, nicht über den Wuchsstoff 3-Indolylessigsäure (24), aber über Myrmicacin verfügt (Tabelle 3). Tatsächlich ergab ein einfacher Versuch, daß Pflaumenmus mit (25) konserviert werden kann. Auch quantitative Messungen der Sporulationshemmung^[1] (Tabelle 4) sprachen dafür, daß die Erntameisen mit Myrmicacin das Auskeimen der in die Vorratskammern eingebrachten Grassamen und die Blattschneiderameisen das Auskeimen von eingeschleppten Pilzsporen beim Anlegen ihrer Pilzkultur verhindern. Die Konzentration der drei Carbonsäuren (23), (24) und (25) im Sekret ist groß genug, um eine solche Wirkung zu gewährleisten.

Tabelle 4. Keimhemmungstest [a]; geprüfte Verbindungen: Phenyllessigsäure (23), 3-Indolylessigsäure (24) und 3-Hydroxydecansäure (Myrmicacin) (25).

Keim	Konz. des Hemmstoffs [%]	Hemmung [%]		
		(23)	(24)	(25)
<i>Botrytis</i> <i>cinerea</i>	0.25	100	90	100
	0.12	100	50	100
	0.06	90	25	100
	0.03	0	0	90
<i>Alternaria</i> <i>tennis</i>	0.25	100	100	100
	0.12	100	100	100
	0.06	95	75	100
	0.03	0	0	90

[a] Wir danken der Farbwerke Hoechst AG für den Test.

Im Bau aber liegt die Konzentration durchschnittlich bei etwa $10^{-4}\%$. Bekannt ist, daß Ameisen ihr Nestklima hervorragend einstellen können – und warum sollten sie nicht mit der gleichen oder einer ähnlichen Technik die Konzentration der Inhaltsstoffe ihres Metathorakaldrüsensekretes soweit verringern, daß alle die in Tabelle 2 aufgeführten Carbonsäuren wie echte Wachstumsregulatoren nicht mehr als Hemmstoffe, sondern als Wuchsstoffe wirken? Jedenfalls regen die drei Wuchsstoffe (23), (24) und (25) in Konzentrationen von $10^{-4}\%$ das Wachstum an – wie Versuche mit dem auf Agar gezüchteten Ameisenpilz ergeben haben^[37] (vgl. Tabelle 5).

Damit möchten wir nicht behaupten, daß die Metathorakaldrüsen auch anderer Ameisen wachstumsfördernde Stoffe enthalten müssen; *Maschwitz*^[38] interpretiert unsere Arbeiten in diesem Sinne, schließt aber aus dem Vorkommen einer Nebenkomponente, der baktericiden Phenyllessigsäure (23), die noch dazu bei der Blattschneiderameise *Acromyrmex subterraneus Forel* fehlt (Tabelle 3), auf eine allgemein baktericide Funktion aller Metathorakaldrüsen. Diese Verallgemeinerung

[*] Wir danken der Farbwerke Hoechst AG für den Test.

ist nicht zulässig, wenn auch meiner Meinung nach an der Basis jeder Evolutionsreihe von Abwehrstoffen Substanzen standen, die sich gegen den ureigensten Feind jedes höheren Lebewesens richten – eben gegen Mikroorganismen^[12].

Tabelle 5. Relatives Wachstum des *Atta*-Pilzes in 21 Tagen; geprüfte Verbindungen: 3-Indolylessigsäure (24), Phenyllessigsäure (23) und 3-Hydroxydecansäure (Myrmicacin) (25) [37].

	Konzentration der Säuren in den Gemischen [%]		
(24)	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-4}	7.5×10^{-4}
(25)	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-2}	6.0×10^{-4}
(23)	4.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
geprüfte Säuren	Relatives Wachstum		
(24)	0	110	96
(25)	290	0	170
(23)	119	125	160
(24) + (25)	0	0	96
(24) + (23)	0	100	80
(23) + (25)	153	0	200
(23) + (24) + (25)	0	0	130
Kontrolle	100	100	100

Das Myrmicacin (25) erwies sich also, genau wie das schon lange bekannte Heteroauxin (24), als Pflanzenwuchsstoff – nach dem man jetzt bei höheren oder auch niederen Pflanzen suchen sollte. Vielleicht haben die Ameisen das Myrmicacin als Wuchsstoff aber zu einer Zeit entdeckt, als er noch eine Rolle im pflanzlichen Haushalt spielte, die inzwischen aber wieder verloren gegangen ist – oder aber die pilzzüchtende Ameise ist unserer Zeit um Jahrtausenden voraus. Bei diesen Überlegungen kam mir noch ein anderer Gedanke: sollte nicht die Phenyllessigsäure (23) vom *Atta*-Pilz unter Bildung eines Antibioticums aufgenommen werden, so wie man es bei *Penicillium* in der Industrie praktiziert? Tatsächlich fanden wir einen Einbau von ^{14}C -markierter Phenyllessigsäure in ein vom Pilz produziertes Antibioticum^[39, 40], das das Wachstum von *Staphylococcus aureus* ebenso gut hemmt wie die Penicilline. Es muß noch geprüft werden, wie weit auch das Myrmicacin in eine baktericide und fungicide Verbindung eingebaut wird.

Es gibt wohl wenige Gebiete der Chemischen Ökologie, wo die Chemie so einflußreich ist wie bei dieser eben skizzierten Ameisen-Pilz-Symbiose; wir fanden aber in der Ökologie der Knotenameisen noch eine andere Art des Zusammenlebens – diesmal eines Schmarotzers mit seinen Wirten – wo die Chemie einem *Paussiden* soviel Respekt verschafft, daß er sich vom Wichtigsten eines Ameisenstaates ernähren darf, nämlich von den Nachkommen. Der von der hellbraunen Ameise *Pheidole pallidula* nyl. tolerierte, 4 mm große und wie seine Wirte bräunliche *Paussus favieri*, der kleinste Bombardierkäfer, den wir untersucht haben^[41], gibt wie alle seine Verwandten Chinone von sich, wenn man ihn reizt; dies läßt sich beispielsweise in einer Glasvase durchführen, wobei die flüchtigen Substanzen wie bei unseren ersten Versuchen mit den Totenkäfern als Lösung isoliert und durch Eiszonenschmelzen konzentriert werden.

Wie bei den *Brachyniden*, so fanden wir auch hier die Abwehrstoffe *p*-Benzo- und *p*-Toluchinon, nur daß die *Paussiden* mehr Toluchinon als Benzochinon abschießen. Sie speichern die entsprechenden Hydrochinone zusammen mit 15proz. Hydroperoxid in nur 0.3 bis 0.4 mm großen Pygidialwehrblasen. Der myrmecophile *P. favieri* braucht sich nach außen hin nicht gegen seine Feinde zu wehren; dafür sorgt die Soldatenkäste seiner Wirte. Im Nest aber verschafft er sich Respekt

mit kleinen Chinonbomben und für einige Zeit auch eine gewisse Immunität durch den ihm hartnäckig anhaftenden Chinongeruch.

Für unsere Betrachtungen der Chemischen Ökologie von Insekten ist es von Interesse, daß *P. favieri* aufgrund seiner Chemie taxonomisch gesehen den Bombardierkäfern der Unterfamilie *Brachyninae* näher steht als dem von *Moore* und *Wallbank* angeführten *Arthropterus*, der von den Autoren zu den *Paussinae* gerechnet wird. Es bleibt damit weiteren Untersuchungen vorbehalten zu klären, ob die *Paussinae* nicht doch eher zu den *Brachyniden* gehören als zu den *Ozaeninae*, oder ob sie gar eine eigene Unterfamilie bilden, die eine Mittelstellung zwischen beiden einnehmen könnte. Man ersparte sich dann auch die gewagte und unwahrscheinliche Annahme, daß der komplizierte, hochentwickelte Bombardiermechanismus unabhängig voneinander – sowohl bei den „*Isochaeta*“ als auch bei den „*Anisocheta*“ (nach *Janell*) – entwickelt wurde.

6. Zur Chemischen Ökologie der Radnetzspinnen

Ein noch unbekanntes Antibioticum vermuteten wir im Leim der Klebfäden des Fangnetzes der Kreuzspinne (siehe Abb. 7), denn trotz seiner bekannten Proteinnatur wird er tage- und oft wochenlang selbst bei feuchtwarmer Witterung weder von Schimmelpilzen noch von Bakterien befallen.



Abb. 7. Fangnetz der Radnetzspinne; die Radialfäden sind die Klebfäden.

Zuerst fanden wir^[42], daß der Leim deutlich sauer (pH ca. 4) reagiert; dann beobachteten wir in dem auf einem zentralen Doppelfaden sitzenden Leimtropfen beim Ausfließen auf einem Objektträger zuweilen rhombische Kristalle. Zur chemischen Analyse des Spinnenleims entfernten wir in einer Schäumungskolonne^[43] die oberflächenaktiven Leimproteine und konnten dann aus dem Schäumungsrückstand zwei kristalline Substanzen isolieren. Beide zeigten ein für anorganische Verbindungen typisches, bandenarmes IR-Spektrum. Eine genaue Zuordnung gelang mit Vergleichsspektren, nach denen die erste Kristallfraktion reines Kaliumnitrat sein mußte. Das Debye-Scherrer-Diagramm war damit im Einklang. Der Gehalt des Spinnenleims an KNO_3 wurde gravimetrisch zu 6–8 % bestimmt und der an KH_2PO_4 colorimetrisch zu 3 %. Schließlich konnte eine dritte Verbindung durch GC-MS-Kopplung als Pyrrolidon identifiziert werden.

Der Fangleim auf den spiraligen Klebfäden hält die ins Netz geflogene Beute fest und die Fäden selbst elastisch. Sehr

wahrscheinlich verhindert Pyrrolidon als hygroskopische Substanz das Eintrocknen, und KH_2PO_4 bildet durch Dissoziation Protonen – das eigentlich gesuchte Antibioticum – denn viele Fäulnisbakterien meiden saures Milieu. Die Spinnen können aber mit diesem einfachsten Antibioticum ihren Proteineim vor bakterieller Zersetzung nur deswegen schützen, weil sie es verstanden haben, durch Einsalzen mit KNO_3 das sonst ausfallende Protein in Lösung zu halten.

Die hier dargelegten Forschungen über die Chemische Ökologie wurden durch Beihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie wesentlich gefördert, wofür ich herzlich danke. Mein besonderer Dank gilt allen meinen zahlreichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern.

Eingegangen am 20. Oktober 1975 [A 107]

- [1] K. Lorenz: Die Rückseite des Spiegels. R. Piper u. Co., München 1973, S. 15.
- [2] E. Haeckel: Natürliche Schöpfungsgeschichte. 3. Aufl. Georg Reimer, Berlin 1872, S. 645.
- [3] A. Piffard, Entomol. Mon. Mag. 37, 99 (1901).
- [4] G. Billard u. C. Bryant, C. R. Soc. Biol. 59, 102 (1905).
- [5] D. Berger, Dissertation, Universität Heidelberg 1968.
- [6] H. Schildknecht, D. Berger, D. Krauß, J. Connert, J. Gehlhaus u. H. Essenbreis, J. Chem. Ecology, im Druck.
- [7] H. Schildknecht, D. Krauß, J. Connert, H. Essenbreis u. N. Orfanides, Angew. Chem. 87, 421 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 427 (1975).
- [8] K. E. Linsenmair u. R. Jander, Naturwissenschaften 50, 231 (1963).
- [9] H. Schildknecht u. U. Maschwitz, unveröffentlicht.
- [10] H. Schildknecht, Angew. Chem. 82, 17 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 1 (1970).
- [11] H. Schildknecht in F. Korte: Methodicum Chimicum. Bd. 1, Tl. 1. Thieme, Stuttgart 1974, S. 524.
- [12] H. Schildknecht, Endeavour 30, 136 (1971).
- [13] J. G. McConnel u. M. S. Blum, Science 168, 840 (1970).
- [14] H. Schildknecht, H. Holtkotte, D. Krauß u. H. Tachezi, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1850.
- [15] W. Nachtigall, Umschau 1964, 467.
- [16] V. A. Tucker, Science 166, 897 (1969).
- [17] P. Rudolph, Z. Vgl. Physiol. 56, 341 (1967).
- [18] H. Schildknecht u. B. Tauscher, unveröffentlicht.
- [19] H. Schildknecht u. B. Tauscher, Chem.-Ztg. 97, 621 (1973).
- [20] H. Schildknecht, H. Neumäger u. B. Tauscher, Justus Liebigs Ann. Chem. 756, 155 (1972).
- [21] J. Meinwald, K. Opheim u. T. Eisner, Tetrahedron Lett. 1973, 281.
- [22] C. H. Miller, J. A. Katzenellenbogen u. S. S. Bowles, Tetrahedron Lett. 1973, 285.
- [23] H. Fieger, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1974.
- [24] G. Ochs, Entomol. Bl. Biol. Syst. Käfer 62, 14 (1966).
- [25] H. Schildknecht u. B. Tauscher, Chem.-Ztg. 96, 33 (1972).
- [26] M. M. Martin, Acc. Chem. Res. 7, 1 (1974).
- [27] N. A. Weber, Bol. Entomol. Venez. 6, 143 (1947).
- [28] J. Lehmann, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1974.
- [29] A. Butenandt, A. B. Linzen u. M. Lindauer, Arch. Anat. Microsc. Morphol. Exp. 48, 13 (1959).
- [30] D. Fischbach, Dissertation, Universität Heidelberg 1974.
- [31] R. G. Riley, R. M. Silverstein u. J. C. Moser, J. Insect Physiol. 20, 1629 (1974).
- [32] H. Schildknecht u. K. Koob, Angew. Chem. 82, 181 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 173 (1970).
- [33] W. Sexton: Chemische Konstitution und biologische Wirkung. Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 379.
- [34] H. Kaldewey, Ber. Dtsch. Bot. Ges. 78, 73 (1965).
- [35] D. H. Calam, persönliche Mitteilung, Varenna 1972.
- [36] H. Schildknecht u. K. Koob, Angew. Chem. 83, 110 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 124 (1971).
- [37] H. Schildknecht, P. B. Reed, F. D. Reed u. K. Koob, Insect Biochem. 3, 439 (1973).
- [38] U. Maschwitz, Oecologia (Berlin) 16, 303 (1974).
- [39] H. Schildknecht, P. B. Reed u. F. D. Reed, unveröffentlicht.
- [40] E. Quintel, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1974.
- [41] H. Schildknecht u. K. Koob, Naturwissenschaften 56, 328 (1969).
- [42] H. Schildknecht, P. Kunzelmann, D. Krauß u. C. Kuhn, Naturwissenschaften 59, 98 (1972).
- [43] K. Maas, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1969.