Entomologie heute 25 (2013): 1-30

Signalstoffe bei Insekten Strukturprinzipien und Evolution

Semiochemicals in Insects Structural Principles and Evolution

Wittko Francke

Zusammenfassung: Bei der Übertragung von Informationen zwischen Lebewesen spielen chemische Signale eine zentrale Rolle, und die in diesem Zusammenhang relevanten Zeichen sind chemische Substanzen. In dieser vergleichenden Betrachtung geht es weniger um ein phänomenologisch orientiertes Sinngefüge des chemischen Kommunikationskanals als um die chemischen Strukturen der einzelnen Komponenten, die auf der Basis ihrer Kohlenstoffskelette geordnet werden. In übergreifendem Kontext werden die Vielschichtigkeit der Wirkungsspektren und die Verbreitung weitestgehend identischer Substanzen sowie die durch kongruente Biogenesewege bedingten strukturellen Verwandtschaften von Signalstoffen auch unter evolutionären Gesichtspunkten diskutiert. Im Mittelpunkt stehen dabei die aus dem Acetatpool stammenden unverzweigten Acetogenine und entsprechende ausschließlich aus Propionateinheiten aufgebauten charakteristisch verzweigten Substanzen sowie solche, die sowohl Acetat- als auch Propionatbausteine enthalten.

Schlüsselwörter: Signalstoffe, Acetogenin, Propiogenin, chemische Kommunikation, Biogenese, Evolution

Summary: Semiochemicals play a pivotal role in the transport of information between any organisms, and decisive signs are chemical compounds. With respect to chemical communication, this comparative review does not primarily deal with a phenomenologically oriented framework of sense, but is focused on chemical structures of relevant components, which are classified according to their carbon skeletons. The multitude of biological activities of largely identical chemical compounds, their versatility and their wide distribution in nature are discussed in an overarching context including evolutionary aspects. Close structural relations among semiochemicals indicate archaic principles and reveal common biogenetic roots. Focal points in this synopsis are acetogenins, which are unbranched compounds originating from the acetate pool and propiogenins, which are produced from propionate sub-units as well as compounds showing mixed structures.

Keywords: Semiochemicals, acetogenins, propiogenins, chemical communication, biogenesis, evolution

1. Einleitung

Neben optischen, akustischen und taktilen Reizen spielen chemische Signale bei der Kommunikation zwischen Lebewesen eine zentrale Rolle. Der „chemische Kanal“ ist zweifellos der älteste Weg zur Übermittlung von Informationen. Molekulare Erkennung, d.h. Wechselwirkungen chemischer Substanzen mit anderen Molekülen aus der Umgebung sowie damit verbundene reproduzierbare Konsequenzen, stand am Anfang des Lebens. Prinzipien der chemischen Kommunikation mögen sich im Verlauf evolutionärer Vorgänge mehrfach und aus unterschiedlichen Gründen entwickelt haben. Die im Zusammenhang mit Fortpflanzungsstrategien, Regelung von Sozialverhal-

ten und Räuber-Beute-Interaktionen sowie Tier-Pflanzen-Beziehungen relevanten chemischen Signale entstammen archaischen Stoffwechselströmen und umfassen ein breites Spektrum von (meist flüchtigen)Komponenten aus dem Bereich der sogenannten Sekundärmetabolite. Sie werden hier als „niedermolekulare chemische Substanzen, die nicht der unmittelbaren Aufrechterhaltung von Lebensfunktionen dienen", definiert. Sekundärmetabolite können als Einzelkomponenten mit einzigartiger, unverwechselbarer chemischer Struktur aktiv sein oder komplexe Gemische aus ubiquitär vorkommenden Komponenten bilden, die aber wegen ihrer besonderen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung hoch spezifische Mischungen (Bouquets) mit definiertem Informationsgehalt sind.

Signalstoffe werden entsprechend ihrer biologischen Wirkungsspektren wie folgt unterteilt (NORDLUND 1981):

1. **Pheromone** sind Signale, die von einem Individuum abgegeben werden und bei einem Individuum der gleichen Art eine Reaktion hervorrufen.
   a) Releaser lösen eine (unmittelbare) Verhaltensänderung beim Empfänger aus.
   b) Primer bewirken eine physiologische Veränderung beim Empfänger.
2. **Allelochemikalien** sind Signalstoffe, die von einem Individuum abgegeben werden und bei einem Individuum einer anderen Art wirken.
   a) Allomone nützen dem Sender: z.B. Chemie der Verteidigung und Täuschung.
   b) Kairomone nützen dem Empfänger: z. B. Ortung von Beute oder Wirt.
   c) Synomone haben Vorteile für Sender und Empfänger.

Bei entsprechenden Wirkungsspektren können Pheromone gleichzeitig auch Allomone sein. Der Begriff „Apneumone" für Signale (Duftstoffe), die von toten Organismen bzw. abiotischen Systemen freigesetzt werden, hat sich bisher nicht durchgesetzt.

Allerdings lassen sich Signalstoffe nicht nur nach phänomenologischen Kriterien ordnen, sondern auch nach chemischen Gesichtspunkten in verschiedene Substanzklassen einteilen. Dieser Ansatz steht im vorliegenden Aufsatz im Mittelpunkt.

Chemische Kommunikation ist für Insekten besonders wichtig. Sie haben als kleine Tiere, die sich in einer weiträumigen Umgebung – häufig auch in der Dunkelheit – orientieren müssen, Signale mit außerordentlich hohem Informationsgehalt zur intra- und interspezifischen Verständigung entwickelt, die insbesondere bei sozialen Insekten der akustischen Kommunikation bei Säugetieren entspricht. Gespeicherte Nahrungsinhaltsstoffe, die Tiere ohne (wesentliche) metabolische Veränderung als Signalstoffe verwenden, geben Hinweise auf die Qualität der Umwelt (Futterquelle, Habitat) des Senders, wie dies bei der Nutzung von „Primärlockstoffen" durch Borkenkäfer im Zusammenhang mit der Wirtsfindung gegeben ist. Je mehr diese Pflanzeninhaltsstoffe vom Tier ab- und umgebaut werden, bis schließlich de novo Synthese neuer Signalstoffe aus kleinen Bausteinen des Stoffwechsels (z. B. Acetateinheiten, s.u.) erfolgt, desto mehr Informationen enthalten diese Verbindungen über den physiologischen Zustand des Senders (z. B. sexuelle Reife), wie dies bei der Produktion von Sexuallockstoffen sinnvoll ist. Interspezifische Täuschungsmanöver sind dabei nicht ausgeschlossen: Bolaspinnen locken mit typischen Sexuallockstoffen weiblicher Nachtfalter die Männchen der entsprechenden Spezies als Beute an und können sogar die Zusammensetzung des abgegebenen Bouquets tageszeitlich den Flugzeiten ihrer Beutetiere anpassen (HAYNES et al. 2002). Verschiedene Orchideenarten, sogenannte Täuschblumen, produzieren die weiblichen Sexuallockstoffe ihrer Bestäuberarten, um deren Männchen anzulocken (SCHIESTL et al. 2000; AYASSE et al. 2003; PEAKALL et al. 2010). So werden Releaser zu Allomonen umfunktioniert und „missbraucht".

2. Vielfalt der Strukturen und Wirkungsspektren von Signalstoffen

Vor dem Hintergrund verwandter Biogenesewege, die auf der Basis des Acetatstoffwechsels unverzweigte Kohlenstoffskelette (Acetogenine) liefern oder durch Einbindung von Propionateinheiten charakteristische methylverzweigte Strukturen (Polydeoxypropionate, Propanogenine, Propiogenine) hervorbringen, werden erstaunliche Strukturverwandtschaften zwischen verschiedensten Signalstoffen deutlich. Ein solches Szenario, auf das sich die vorliegende Abhandlung konzentriert, weist hin auf übergreifende Konzepte in der Evolution chemischer Kommunikationssysteme, die sowohl in terrestrischem als auch aquatischem Milieu realisiert sind und an denen Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen teilhaben. Die Bemerkungen Levinsons zur Evolution von Pheromonen aus Pflanzenstoffen mögen nicht nur für die von ihm angesprochenen Terpenoide gelten, sondern auch für andere Substanzklassen (Levinson 1972; Jaramillo et al. 2013). Die Bedeutung von (Endo)symbionten in der Evolution und Produktion solcher Signalstoffe ist allerdings noch weitestgehend unbekannt. Der folgende kurze Überblick erläutert anhand von Beispielen die chemischen Verwandtschaften und Querbeziehungen von Signalstoffen mit Strukturen von Acetogeninen und Propiogeninen und deren unterschiedlichen biologischen Funktionen in diversen Bereichen der Systematik der Insekten. Die an anderer Stelle (Francke & Schulz 1999; Francke & Schulz 2010) ausführlich diskutierten Terpene und aromatischen Verbindungen werden hier nur gestreift.

Aus den genannten Gründen können Sekundärmetabolite von Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen identische chemische Strukturen aufweisen, aber durchaus unterschiedliche Funktionen in den jeweiligen Systemen haben. Dies soll hier an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Das Lacton Micromolide (Abb. 1, **1**), ein Abkömmling der Ölsäure, (*Z*)-9-Octadecensäure, wurde als der von Weibchen produzierte Sexuallockstoff der Halmwespe *Janus integer* identifiziert (James et al. 2003). Die Substanz wurde ebenfalls aus der Rinde der Rutacee *Micromelum hirsutum* isoliert und wirkt hervorragend gegen Tuberkulose (Ma et al. 2005). Genau die gleiche Verbindung setzen Larven der parasitischen Wespe *Ampulex compressa* als Antibiotikum ein, um sich vor den mit ihren Wirtstieren, *Periplaneta americana*, vergesellschafteten Mikroorganismen zu schützen (Herzner et al. 2013). Funktion und Informationsgehalt von Signalstoffen mit gleichen chemischen Strukturen, aber gänzlich anderem biologischem Hintergrund können stark vom biologischen Kontext abhängen. Asiatische Elefanten nutzen mit (*Z*)-7-Dodecenylacetat (Abb. 1, **2**) (Rasmussen et al. 1996) die gleiche chemische Substanz als Sexuallockstoff wie zahlreiche Schmetterlingsarten (El Sayed 2011), ohne dass es zu „Komplikationen" kommt. Verbindung **2** enthält alle typischen Strukturmerkmale von Schmetterlingspheromonen, doch zeigt das Beispiel, dass solche „Charakteristika" keineswegs auf Lepidopteren beschränkt sind. Das als Aggregationspheromon von Borkenkäfern bekannte Brevicomin (Abb. 1, **3**) wurde in Drüsensekreten von Afrikanischen Elefanten gefunden (Goodwin et al. 2006), aber auch als Blütenduftstoff von Orchideen identifiziert (W. Francke unveröffentlicht). Das strukturell sehr nahe verwandte„Dehydrobrevicomin" (Abb. 1, **4**) ist eine wichtige Komponente im Komplex des Dominanzpheromons von Männchen der Hausmaus (Novotny et al. 1999). Das Terpenoid Frontalin (Abb. 1, **5**), ein weiteres Aggregationspheromon von Borkenkäfern (Kinzer et al.1969; Francke & Schroeder 1999), wird auch von Bullen des Asiatischen Elefanten produziert (Greenwood et al. 2005). Auch die Spiroacetale Chalcogran (Abb. 1, **6**) und Conophtorin (Abb. 1, **7**) sind als Borkenkäferpheromone und als

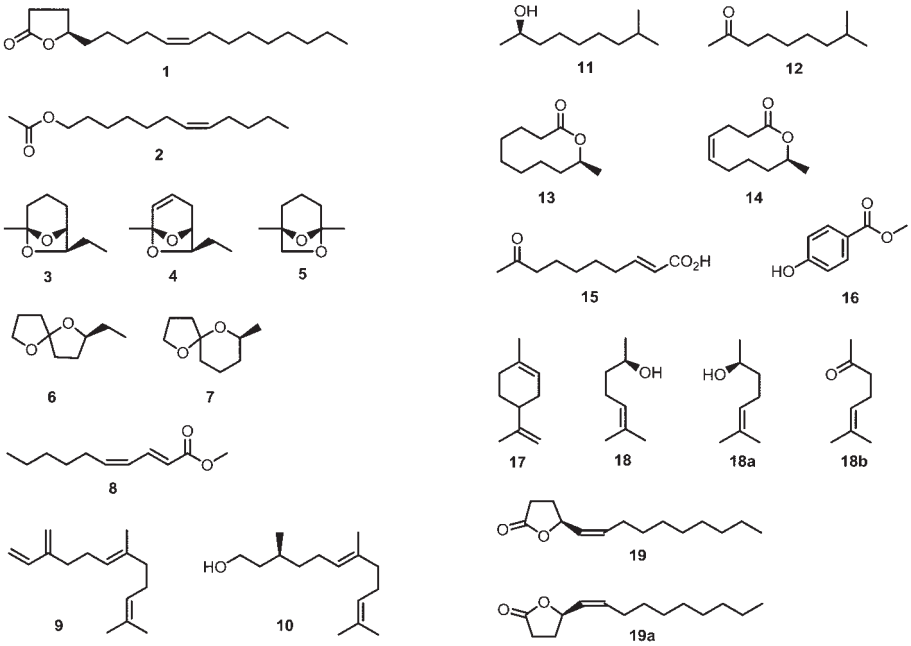

Abb. 1: Formelschema I – strukturelle Vielfalt und Eigenart von Signalstoffen. In chemischen Strukturformeln liegen einfach gezeichnete Bindungen in der Papierebene, keilförmige zeigen nach vorne und gestrichelte (s. Abb. 5, **38** und Abb. 7, **56**) nach hinten.

Fig. 1: Formula scheme I – structural complexity and idiosyncrasy of semiochemicals. In drawn chemical structures, wedge forms indicate that the bon points to the viewer whereas dottel lines (Fig. 5, **38** and Fig. 7, **56**) point to the back.

Duftstoffe von Pflanzen bekannt (FRANCKE & KITCHING 2001), aber kürzlich auch in Mikroorganismen nachgewiesen worden (CITRON et al. 2012). Ein neben **6** bei der Aggregation des Kupferstechers *Pityogenes chalcographus* (Scolytidae) essenzieller Synergist ist der Methylester der (2*E*, 4*Z*)-2,4-Decadiensäure (Abb. 1, **8**) (BYERS et al. 1988). Die gleiche Verbindung ist eine Komponente des Sexualpheromons des Mexikanischen Bohnenenkäfers *Acanthoscelides obtectus* (Bruchidae) (FRANCKE & DETTNER 2005) sowie des Pheromonbouquets der Männchen verschiedener Wanzenarten (*Euschistus* spp.) (ALDRICH et al. 1991) und kommt darüber hinaus im Duft von Orchideen vor (KAISER 1993). Der entsprechende Ethylester ist eine Hauptkomponente im Duft von Williams-Christ-Birnen („Birnenester"). Das als Alarmpheromon von Blattläusen lange bekannte (BOWERS et al. 1972) und im Pflanzenreich weit verbreitete (*E*)-β-Farnesen (Abb. 1, **9**) wurde in Drüsensekreten von Elefanten (GOODWIN et al. 2006) und im Urin von Mäusen nachgewiesen sowie auch in den Tarsaldrüsen von Antilopen (BURGER et al. 1980), ohne dass jedoch bei den Säugetieren eine eindeutige biologische Funktion zugeordnet werden konnte. Das mit Farnesen strukturverwandte 2,3-Dihydrofarnesol (Abb. 1, **10**) ist das lange bekannte Markierungs- und Balzpheromon, das Männchen vieler Hummelarten aus der Labialdrüse abgeben (AHLQUIST & STÄLLBERG-STENHAGEN 1971, BERGSTRÖM et al. 1996, COPPÉE 2011). Das Spiegelbild dieser Substanz wurde kürzlich in dem Hautpilz *Candida albicans* gefunden. Beide

Verbindungen wirken stark inhibitorisch auf das Wachstum anderer Dermatophyten (Brasch et al. 2013). Erstaunliche strukturelle Übereinstimmungen von Pheromonen bei Wirbeltieren und Arthropoden wurden auch bei Froschlurchen Madagaskars entdeckt (Poth et al. 2012). Männchen verschiedener Arten der Gattung *Mantidactylus* geben die innerartlich verhaltensmodifizierenden Verbindungen **11**, **13** und **14** in Abbildung 1 aus geschlechtsspezifischen Drüsen ab, die sich an den Hinterbeinen befinden. Das aus dem Alkohol **11** durch Oxidation hervorgehende Keton (Abb. 1, **12**) ist das von Weibchen der Wüstenspinne *Agelenopsis aperta* produzierte Sexualpheromon (Papke et al. 2001), das auch als Duftstoff von Bakterien der Gattung *Xanthomonas* nachgewiesen wurde (Weise et al. 2012). Die Spiegelbilder der macrocyclischen Lactone **13** und **14** wurden als Komponenten der Wehrsekrete von *Phoracanta*-Arten (Cerambycidae) identifiziert (Moore & Brown 1976; Kitahara et al. 1983). Angesichts der Vielzahl an strukturellen Übereinstimmungen von Signalstoffen aus ganz unterschiedlichen Lebensbereichen, die bereits im Zusammenhang mit der vorliegenden groben Übersicht deutlich wird, bietet sich ein Vergleich mit dem etymologischen Phänomen der Existenz nahezu identischer Wörter mit gleicher oder ähnlicher Bedeutung bzw. gleicher Wörter, aber mit unterschiedlicher Bedeutung in gänzlich verschiedenen Sprachkreisen an.

Eine einzelne Substanz kann im selben Organismus gleichzeitig mehrere Funktionen als Signalstoff haben: 9-Oxo-(*E*)-2-decensäure (Abb. 1, **15**), die „Königinnensubstanz" der Honigbiene, ist ein Bestandteil des Mandibulardrüsensekrets, mit dem die Königin nach dem Schwärmen die sie begleitenden Arbeiterinnen als Traube zusammenhält (Butler et al. 1962). Ferner unterdrückt **15** die Entwicklung der Ovarien bei Arbeiterinnen. In Abwesenheit oder bei Abnahme des Pheromons **15** legen die Arbeiterinnen Weiselzellen an, um eine neue Königin heranzuziehen. Die Substanz ist also Releaser und Primer zugleich. Die strukturell von **15** nur durch die Abwesenheit der Doppelbindung unterschiedene 9-Oxodecansäure ist übrigens das von Weibchen der Dolchwespe *Dasycolia (Campsoscolia) ciliata* produzierte Sexualpheromon, das auch von der Spiegelragwurz *Ophrys speculum* zur Täuschung der *D. ciliata*-Männchen produziert wird, um diese zur Bestäubung anzulocken (Ayasse et al. 2003).

Signalsubstanzen können aber auch auf ganz unterschiedlichen biologischen Ebenen aktiv sein: Eine weitere Substanz des Mandibulardrüsensekrets der Honigbienenkönigin, die ebenfalls zur Sedierung des Schwarms beiträgt, ist der Methylester der *p*-Hydroxybenzoesäure (Abb. 1, **16**) (Slessor et al. 1988). Dieser Ester, der unter dem Namen Methylparaben als Industrieprodukt schon lange bekannt ist, wird unter der Code-Nr. E 218 als synthetischer Konservierungsstoff von Lebensmitteln und Kosmetika etc. eingesetzt. Es mag sein, dass sich im Verlauf der Evolution die Anwesenheit des Naturstoffs Methylparaben im Königinnensekret als vorteilhaft erwiesen hat, weil dadurch die von Mikroorganismen sehr leicht abbaubare 9-Oxo-(*E*)-2-decensäure (**15**) vor Metabolisierung geschützt werden kann. Der Verlust von **15** als „hoheitliches Duftabzeichen" wäre aus den oben geschilderten Gründen für die Königin eine Katastrophe. Im Übrigen wurde der Ester **16** auch in Vaginalsekreten läufiger Hündinnen gefunden und als Sexualpheromon beschrieben (Goodwin et al. 1979).

Multiple Eigenschaften von Signalstoffen wie die des Methylparabens sind durchaus keine Einzelfälle. Das (*R*)-Isomer des im Pflanzenreich weit verbreiteten Monoterpens Limonen (Abb. 1, **17**) ist eine wesentliche Komponente des Giftdrüsensekrets der Ameise *Myrmicaria eumenoides* (Kaib & Dittebrand 1990) und hat eine Reihe von Eigenschaften, die auf mehreren Ebenen zum Tragen kommen. Die Substanz fungiert

einerseits als Lösungsmittel für die im Sekret enthaltenen Giftstoffe, die beim Angriff auf die Cuticula der Beutetiere, z.B. Termiten, appliziert werden. Ferner wirkt das oberflächenaktive Limonen wegen seiner Eigenschaft, die unpolare Insektencuticula schnell zu benetzen und zu durchdringen, als Carrier, der die Giftstoffe rasch durch den Schutzpanzer des Opfers transportiert. Und schließlich signalisiert (verdampfendes) Limonen den Artgenossen, dass eine ihrer Arbeiterinnen in eine ernste Auseinandersetzung verwickelt ist, sodass diese zu Hilfe eilen bzw. weitere Beute machen können. Limonen (**17**) wirkt hier also gleichzeitig als Alarmpheromon und Signal zur Nahrungsbeschaffung (Fouragierpheromon).

Enthält ein Molekül ein von vier unterschiedlichen Resten umgebenes Kohlenstoffatom, verhalten sich die Strukturen dieser Moleküle wie Bild und Spiegelbild, die nicht zur Deckung gebracht werden können (wie linke und rechte Hand). Das fragliche Kohlenstoffatom ist das sogenannte stereogene Zentrum (Chiralitätszentrum). Die beiden Spiegelbilder sind „chiral" und werden als Enantiomere bezeichnet. Durch die Anwesenheit eines Chiralitätszentrums wird neben der Kettenlänge und der funktionellen Gruppe (Doppelbindung, Alkohol, Aldehyd, Ester etc.) eine weitere Variable in die Vielfalt der chemischen Strukturen von Signalstoffen eingebracht. Die Biogenese von Enantiomeren kann über mehrere Stufen parallel verlaufen und sich nur zum Schluss, etwa bei der Reduktion von Ketonen zu sekundären Alkoholen (s. u.), trennen. Da die Rezeptoren der Signalstoffe aus Aminosäuren aufgebaut und damit chiral sind, überrascht es nicht, dass Enantiomere ganz unterschiedliche biologische Eigenschaften haben können (die rechte Hand „passt" bequem nur in den rechten Handschuh). Das katastrophale Beispiel des (chiralen) Schlafmittels Contergan ist noch immer präsent: Während das eine Enantiomer als Sedativum wirkt, ist dessen Spiegelbild fruchtschädigend bei schwangeren Frauen. Im Handel war aber das Racemat.

Beide Enantiomere chiraler Signalstoffe können die gleiche, ergänzende oder entgegengesetzte Wirkung entfalten (MORI 2007) und sogar in unterschiedlichen Bereichen des Insektengehirns wahrgenommen werden (REISENMANN et al. 2004). Das (*R*)-Enantiomer des Alkohols Sulcatol (Abb. 1, **18**) ist das von Männchen produzierte Aggregationspheromon des Borkenkäfers *Gnathotrichus retusus*, während der Verwandte, *G. sulcatus*, ein wirksames Gemisch aus **18** und seinem (*S*)-Enantiomer (dem Spiegelbild **18a**) im Verhältnis **18**:**18a** = 65:35 produziert (BORDEN et al. 1980). Das den Verbindungen **18** und **18a** entsprechende Keton **18b** ist im Tier- und Pflanzenreich besonders weit verbreitet. Von der Königin der Ameise *Bothriomyrmex syrius* wird es als chemische Waffe bei der Eroberung von Nestern der Gattung *Tapinoma* eingesetzt (LLOYD et al. 1986). Die gleiche Verbindung spielt eine besondere Rolle als Alarmsubstanz bei der Erkennung des Cleptoparasiten *Lestrimelitta limao* (Meliponini) durch den Wirt, *Trigona* (*Tetragonsica*) *angustula* (WITTMANN et al. 1990). Das oben erwähnte, im Elefantenbullen vorkommende chirale Frontalin (Abb. 1, **5**) ändert sein Enantiomerenverhältnis während der Brunft, was von den Weibchen als Signal wahrgenommen wird (GREENWOOD et al. 2005).Wird bei der oben erwähnten Königinnensubstanz **15** die Carbonylgruppe in Position 9 zur Alkoholfunktion umgewandelt, wird dabei ein stereogenes Zentrum gebildet, und für maximale Aktivität des Königinnenpheromons beim Zusammenhalten des Schwarms sind beide Enantiomere in einem bestimmten Verhältnis erforderlich (SLESSOR et al.1990). Auch hier ergänzen sich also die Enantiomere. Die beiden entsprechenden 9-Hydroxydecansäuren gehören wiederum zu dem oben angesprochenen Pheromonbouquet von *D.* (*C.*) *ciliata* bzw. *O. speculum*. Beim intramolekularen Ringschluss zum Lacton würde übrigens das (*S*)-Enantiomer das Froschpheromon **13**

bilden und das (*R*)-Enantiomer (das Spiegelbild) die Phoracanthasubstanz. Im Gegensatz zu diesen Beispielen wirken die Enantiomere von (*Z*)-5-Tetradecen-4-olid bei Blatthornkäfern antagonistisch. Das (4*S*)-Enantiomer (Abb. 1, **19**) ist das Pheromon des weiblichen Japankäfers *Papillia japonica* (Tumlinson et al. 1977), und nur 1 % seines Spiegelbildes (Abb. 1, **19a**) unterbindet die Anlockung der Männchen. Dieses lange Zeit rätselhafte Phänomen klärte sich auf, als fast 20 Jahre später das (4*R*)-Enantiomer **19a** als Pheromon des sympatrisch verbreiteten *Anomala osakana* identifiziert wurde (Leal 1996). Auch hier werden die Männchen bereits durch sehr geringe Mengen des „falschen" Enantiomers abgeschreckt. Die beiden Arten gehen sich also auf der Basis der stereochemischen Verhältnisse ihrer Pheromone aus dem Weg.

3. Acetogenine als Signalstoffe

Acetogenine gehen aus der chemischen Klasse der Carbonsäuren (Fettsäuren) hervor und bilden unter den bisher bekannten flüchtigen Signalstoffen die weitaus größte Gruppe (Francke & Schulz 2010). Von den in Abb. 1 gezeigten Verbindungen gehören die Verbindungen **5**, **9-12** und **16-18b** nicht zu den Acetogeninen. Obwohl die Biogenese der Fettsäuren gut bekannt ist, wird sie hier zur Veranschaulichung der im Folgenden besprochenen strukturellen Zusammenhänge in einer groben schematischen Übersicht dargestellt (Abb. 2). Durch Coenzym A aktiviertes Acetat (**A**) wird zunächst in ein Derivat der Malonsäure (**B**) umgewandelt, das dann mit einer Startsubstanz (**C**), einem bereits im Fettsäurepool vorhandenen aktivierten Säurerest unter Bildung des Zwischenprodukts **D** reagiert. Die nachfolgende Abspaltung von Kohlendioxid liefert ein mit dem Acylcarrierprotein verbundenes Säurederivat **E**, das in Position 3 (β-Position) den Sauerstoff einer Carbonylgrupe trägt. Dieser Sauerstoff wird nun in einer mehrstufigen Sequenz über die Zwischenstufen **F** und **G** entfernt, sodass schließlich ein gegenüber der Startsubstanz um zwei Kohlenstoffeinheiten (Methylen-

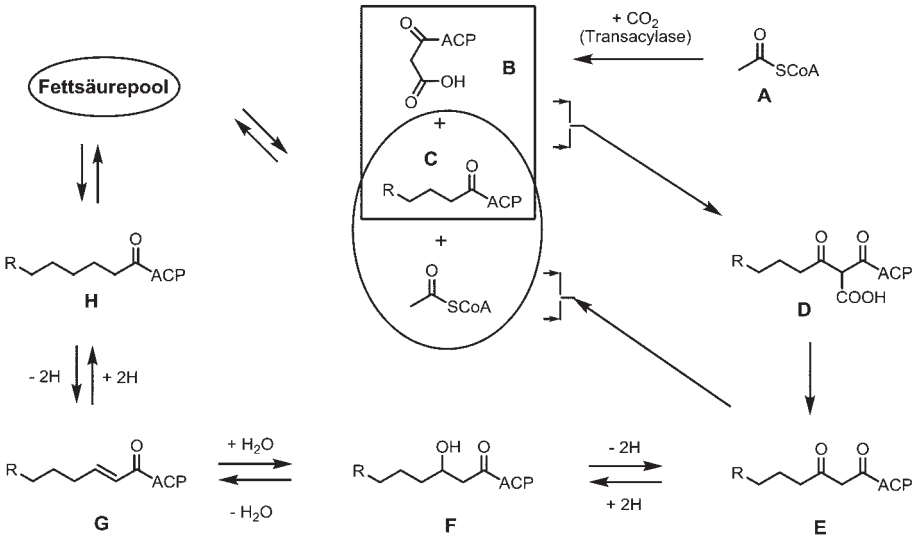

Abb. 2: Schematische Biogenese von Fettsäuren aus Acetatbausteinen.
Fig. 2: Schematic biogenesis of fatty acids from acetate units.

gruppen) verlängertes Produkt **H** erhalten wird. Bei Wiederholung des Zyklus wächst die Kette um zwei weitere Kohlenstoffeinheiten. Als charakteristische Konsequenzen ihrer Biogenese weisen solche Fettsäureabkömmlinge ein unverzweigtes Kohlenstoffskelett mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffen auf und tragen an einem Ende der Kette eine sauerstoffhaltige sogenannte funktionelle Gruppe, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz wesentlich bestimmt. Die einzelnen Schritte dieser Biogenesesequenz sind prinzipiell umkehrbar, sodass die Verkürzung längerer Ketten auf ähnlichen Wegen verlaufen kann (β-Oxidation). Die primär gebildeten Carbonsäuren können in Aldehyde oder Alkohole umgewandelt oder mit Alkoholen verestert werden. Entlang der Kette können Doppelbindungen eingefügt werden oder Oxidationsvorgänge unter Einführung von Sauerstoffatomen stattfinden.

Vor diesem Hintergrund wird die Strukturverwandtschaft von **1** und **19** unmittelbar deutlich: Micromolide und das Pheromon von *P. japonica* sind an den gleichen relativen Positionen funktionalisiert, doch ist die Kette von **19** um vier Kohlenstoffeinheiten kürzer. Ob beide Verbindungen aus Ölsäure (die Lactone **19** und **19a** nach zweimaliger β-Oxidation) hervorgehen (s. Abb. 2), müsste noch geklärt werden. Ölsäure bzw. Linolsäure, (9*Z*,12*Z*)-9,12-Octadecadiensäure, dürften die Ausgangsverbindungen der Biosynthese von (Z)-3-Dodecenol (Abb. 4, **20**) bzw. (3Z,6Z)-3,6-Dodecadienol (Abb. 4, **21**) sein, die als Spurenpheromone der Termiten *Macrotermes annandalei* (PEPPUY et al. 2001) bzw. *Ancistrotermes pakistanicus* (ROBERT et al. 2004) identifiziert wurden.

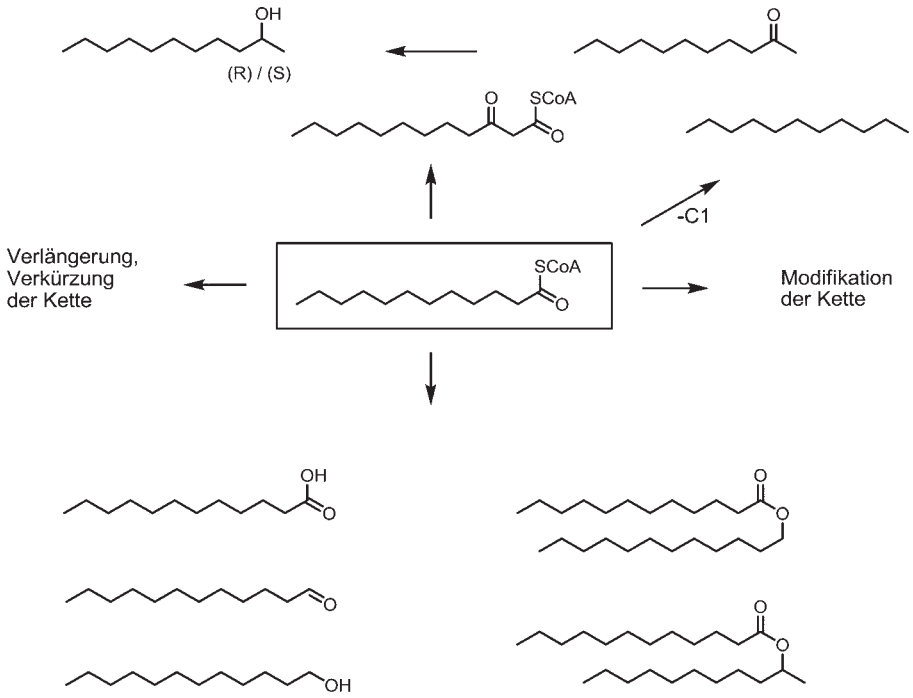

Abb. 3: Schematische Bildung einfacher Grundstrukturen und Bouquets von Sekundärmetaboliten aus Verbindungen des Fettsäurepools.

Fig. 3: Schematic formation of basic structures and bouquets of secondary metabolites from components of the fatty acid pool.

Dreimalige β-Oxidation würde Acylverbindungen mit jeweils zwölf Kohlenstoffen und der „richtigen" Anordnung der Doppelbindungen liefern, aus denen die beiden Alkohole durch Reduktion gebildet werden könnten.

In Abbildung 3 sind die soeben kurz angesprochenen Wege zur Umwandlung einer (aktivierten) Carbonsäure nochmals graphisch dargestellt: Eine einzige Ausgangssubstanz liefert eine Carbonsäure, einen Aldehyd und einen primären Alkohol sowie den Ester mit eben diesem primären Alkohol. Kettenabbau produziert einen Kohlenwasserstoff bzw. ein Methylketon. Durch dessen Reduktion zum sekundären Alkohol werden die beiden Enantiomere des entsprechenden Methylcarbinols erhalten, die wiederum mit der Carbonsäure verestert werden können. Bei nur dreimaligem Durchlaufen der in Abbildung 3 dargestellten Kettenverlängerung bzw. Kettenverkürzung können daher 48 Verbindungen gebildet werden: drei Carbonsäuren, drei Aldehyde, drei primäre Alkohole, drei Methylketone, sechs sekundäre Alkohole (3 x zwei Enantiomere), drei Kohlenwasserstoffe und 27 Ester. Dabei sind noch keinerlei Modifizierungen der Ketten einbezogen. Da bei Gemischen von Signalstoffen neben der qualitativen Zusammensetzung auch die quantitativen Verhältnisse von Bedeutung sind, birgt bereits dieses einfache System ungeheure Variabilität und unerschöpfliches Potenzial für evolutionäre Vorgänge. Natürlich werden nicht alle möglichen Biogenesewege realisiert und ebenso natürlich sind nicht alle gebildeten Verbindungen als Signalstoffe aktiv, doch bleibt eine außerordentliche Vielfalt – insbesondere da Spezifität bei Signalstoffen häufig gerade durch die Position und die Geometrie von einer oder mehreren Doppelbindungen sowie den Einbau von Sauerstoff entlang der Kette erreicht wird. Einen Eindruck von der Fülle der sauerstoffhaltigen Substanzen, die insbesondere bei sozialen Hymenopteren auftreten können (dort speziell auch die Klasse der Ester), vermitteln analytische Untersuchungen der Duftbouquets der Honigbiene (Hefetz et al. 1996; Engels et al. 1997a) und einiger stachelloser Bienen Südamerikas (Francke et al. 2000). Über die biologische Funktion vieler dieser Verbindungen ist allerdings bisher noch wenig bekannt.

Sexualpheromone aus sauerstoffhaltigen Acetogeninen sind häufig Gemische aus nur wenigen Komponenten. Die bekannteste Verbindung ist (10*E*,12*Z*)-10,12-Hexadecadienol (Abb. 4, **22**), Bombykol, der Sexuallockstoff des Seidenspinners (Butenandt et al. 1961). Hier sind alle wichtigen Variablen der typischen von Weibchen produzierten Sexualpheromone der Lepidopteren vorhanden: unverzweigte Kette mit gerader Anzahl von Kohlenstoffen (12-18) – funktionelle Gruppe an einem Ende – Doppelbindungen mit definierter Position und Geometrie. Die Biogenese von Pheromonen bei Lepidopteren wird intensiv untersucht (Blomquist & Vogt 2003). Ergebnisse sind nicht nur aus biochemisch-mechanistischer Sicht interessant (Svatos et al. 1999; Moto et al. 2004; Jurenka 2004), sondern auch zur Untersuchung evolutionärer Abläufe auf der Ebene des Genoms (Roelofs & Rooney 2003; Albre et al. 2012).

Substanzen mit verzweigter Kette (s. Abschnitt 4) wie der Ester Abb. 4, **23** (Gries et al. 2006) oder das Keton Abb. 4, **24** (Adachi et al. 2010) sind bei Lepidopterenpheromonen dieses Typs sehr selten. Ester liegen bei den Pheromonen der Lepidopteren meist als Acetate vor. Ausnahmen findet man bei Sackträgermotten (Psychidae) und Widderchen (Zygaenidae), die Ester von Carbonsäuren mittlerer Kettenlängen mit kurzen sekundären Alkoholen sind (Rhainds et al. 1994; Subchev et al. 2000; Subchev et al. 2009). Ester mit „Wachs-Typ"-Struktur, also Verbindungen, die die Estergruppe weiter im Inneren der Kette tragen, kommen bei Lepidopteren ebenfalls sehr selten vor. Der Ester Abbildung 4, **25** wurde bei Schneckenspinnerarten (Limacodidae) gefunden (Sasaerila et al. 2000). Die beiden Ester

des (*E*)-2-Hexenols mit (*E*)-2- bzw. (*Z*)-3-Hexensäure sind intraspezifische Signale der Wanze *Riptortus clavatus*, die der Aggregation von Adulten und der Orientierung von Larven zur Futterquelle dienen, aber auch von Räubern als Kairomon genutzt werden (LEAL et al. 1995). Bemerkenswert an beiden Estern ist, dass die Alkoholkomponente wie auch die Säuren zum Komplex der aus Ölsäure gebildeten „green leaf volatiles" (GLV) gehören. Auch als Sexualpheromone von Schnellkäferweibchen sind Ester wie Abb. 4, **26** bekannt (IWANAGA & KAWAMURA 2000). Man beachte, dass die Verbindungen **25** und **26** nahezu komplementär im Hinblick auf die jeweilige Lage der Estergruppe sind. Wachsester sind bei Hymenopteren besonders weit verbreitet. Decansäurehexylester (Abb. 4, **27**), der dem Ester **25** entspricht, aber keine Doppelbindungenenthält, war das erste Spurenpheromon, das in einer eusozialen stachellosen Biene, *Trigona recursa* (Meliponini), identifiziert wurde (JARAU et al. 2006). Mit diesem Signal werden Wege zu Futterquellen markiert. Octansäureoctylester, der die gleiche Anzahl von Kohlenstoffen wie **25** enthält, ist das Spurenpheromon von *Trigona spinipes*, das diese aus den Speicheldrüsen abgeben (SCHORKOPF et al. 2007). Ein Gemisch solcher Wachsester, dessen Zusammensetzung mit den Populationen einer Art variieren kann, wurde als Spurenpheromon bei *T. corvina* gefunden (JARAU et al. 2010). An den olfaktorischen Beziehungen zwischen Täuschblumen und ihren Bestäubern (s. o.) können Wachsester (STÖKL et al. 2007) ebenso beteiligt sein wie als Komponenten von Fertilitätssignalen bei Hummeln (SRAMKOVA et al. 2008; AMSALEM et al. 2009). Königinnen der Sklavenhalterameise *Polyergus rufescens* verzichten bei der Eroberung von Nestern ihres Wirts, *Formica cunicularia*, auf eine von vielen anderen Eroberern angewandte chemische Mimikry, sondern setzen stattdessen Buttersäuredecylester als Repellens ein. Diese „chemische Waffe" kommt in großen Mengen im Sekret der Dufourdrüse vor; Arbeiterinnen enthalten den weniger repellenten Buttersäureoctylester (D'ETTORRE et al. 2000). Buttersäuredecylester und der um zwei

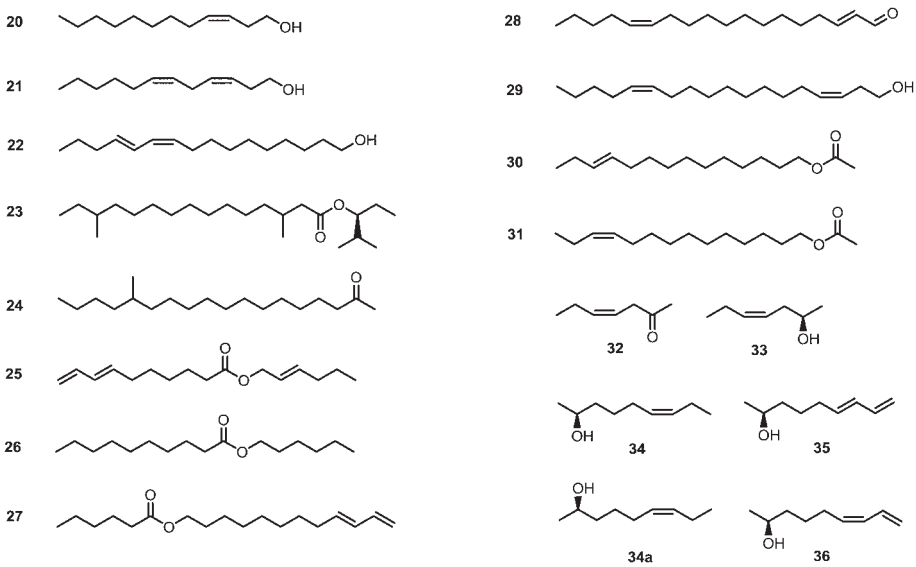

Abb. 4: Formelschema II – strukturelle Vielfalt und Eigenart von Signalstoffen.
Fig. 4: Formula scheme II – structural versatility and idiosyncrasy of semiochemicals.

Kohlenstoffeinheiten längere Buttersäuredodecylester, der die gleiche Kohlenstoffzahl aufweist wie **27** und Octansäureoctylester, wurden in den Sekreten der Kopfdrüsen der Sandbiene *Andrena carantonica* gefunden (Tengö & Bergström 1977). Ob es sich dabei um Markierungssubstanzen handelt, ist nicht sicher. Bouquets aus Estern dieses Typs, deren quantitative Zusammensetzung starke ontogenetische Unterschiede aufweisen können, findet man auch bei Königinnen stachelloser Bienen (Engels et al. 1993; Engels et al. 1997b). Am Nesteingang der Erdhummel *Bombus terrestris* enthalten die von den Tieren zur Orientierung der Nestgenossen gelegten Pfade ein komplexes Bouquet aus Kohlenwasserstoffen (s. u.) und Estern vom Wachstyp mit 22-44 Kohlenstoffen, nach denen sich aber auch parasitische Hummeln bei der Wirtssuche richten (Kreuter et al. 2010). Der Spezialist *B. vestalis* sucht dabei in erster Linie nach der Signatur der Ester, während der Generalist *B. bohemicus* sich bereits an den weniger spezifischen Kohlenwasserstoffen (s. u.) orientieren kann. Gesättigte Wachsester wie das oben erwähnte Octyloctanoat und verwandte Ester findet man auch in Säugetieren, ohne dass deren biologische Funktion geklärt werden konnte (Apps et al. 1989; Waterhouse et al. 1996).

Bei Mehrkomponentensystemen müssen durchaus nicht alle vorhandenen flüchtigen Verbindungen von intraspezifischer Relevanz sein. Die Weibchen des Hornissenschwärmers *Sesia apiformis* (Sesiidae) geben drei Verbindungen an ihre Umgebung ab: (2*E*,13*Z*)-2,13-Octadecadienal (Abb. 4, **28**) als Hauptkomponente, (3*Z*,13*Z*)-3,13-Octadecadienol (Abb. 4, **29**) als Nebenkomponente und (2*E*,13*Z*)-Octadecadienol als Spur (Francke et al. 2004). Die Anwesenheit der Hauptkomponente reicht zur Anlockung von Männchen bereits vollständig aus, doch dürften die beiden anderen biogenetisch eng verwandten Verbindungen keineswegs redundant sein, sondern zur Abgrenzung des Bouquets gegenüber nahe verwandten Arten dienen (Linn et al. 1984). Alle drei Verbindungen sind auch in anderen Glasflüglern (Naka et al. 2007) und in Kleidermotten (Takacs et al. 2001) gefunden worden. Die Verwendung identischer chemischer Signalstoffe in Mehrkomponentenmischungen ist weit verbreitet. Spezifität und Artentrennung wird dabei häufig durch die quantitative Zusammensetzung des Gemisches erzeugt und darüber hinaus durch unterschiedliche Flugzeiten, Verbreitungsgebiete oder anatomische Gegebenheiten.

Vom Maiszünsler *Ostrinia nubilalis* (Lepidoptera: Crambidae) sind zwei morphologisch nicht unterscheidbare, sympatrisch vorkommende Rassen bekannt, die sich durch die Strukturen der von den Weibchen produzierten Sexualpheromone gegeneinander abgrenzen (Glover et al. 1987). Beide nutzen Gemische aus (*E*)- und (*Z*)-11-Tetradecenylacetat (Abb. 4, **30** und **31**) in unterschiedlichen quantitativen Verhältnissen. Die *Z*-Rasse produziert und nutzt ein 98:2-Gemisch und die *E*-Rasse ein 1:99-Gemisch. Die geringen Anteile des jeweiligen geometrischen Isomers sind essenziell für die biologische Wirkung. Die damit verbundenen Besonderheiten der Biosynthese (Lassance et al. 2013) werden gegenwärtig ebenso untersucht wie die hohen Anforderungen an die Spezifität der entsprechenden Rezeptoren (Wanner et al. 2010). Bei Untersuchungen des Kommunikationssystems von *O. nubilalis* wurde gezeigt, dass auch die Männchen Duftstoffe abgeben und mit den Weibchen in einen „Dialog“ treten können, der naturgemäß zu „female choice“ führt (Lassance & Löfstedt 2009; Lassance et al. 2010). Möglicherweise ist dieses Phänomen viel weiter verbreitet als derzeit bekannt.

Substanzen mit Strukturen wie die des Zwischenprodukts **E** in Abbildung 2 sind relativ instabil und können nach Hydrolyse leicht den die Säurefunktion tragenden Kohlenstoff durch sogenannte Decarboxylierung verlieren. Dabei entsteht, wie bereits erwähnt, ein Methylketon mit unverzweigtem

Kohlenstoffskelett und einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffeinheiten (wie bei den typischen Kohlenwasserstoffen). Reduktion der Carbonylgruppe liefert sekundäre Alkohole, sogenannte Methylcarbinole mit einem Chiralitätszentrum, sodass diese Substanzen als Enantiomere auftreten können.

Pheromonsysteme, die aus Duftstoffen des hier angesprochenen strukturell einfachen Typs bestehen, findet man bei stachellosen sozialen Bienen (ENGELS et al. 1997b), Miniermotten und Köcherfliegen. Während bei den meisten Lepidopteren die Pheromondrüsen in der Intersegmentalregion zwischen dem VIII.-XI. Segment liegen, produzieren die Weibchen der Miniermotte *Eriocrania cicatricella* (Eriocraniidae) ihre Sexuallockstoffe in einer paarigen Drüse im V. Segment. Das Bouquet besteht aus den drei Komponenten (*Z*)-4-Hepten-2-on **32**, (2*R*,4*Z*)-4-Hepten-2-ol **33** und(*R*)-Heptan-2-ol (ZHU et al. 1995). Ein sehr ähnliches Gemisch nutzen *E. sangii* und *E. semipurpurella*, nämlich Nonan-2-on, (*Z*)-6-Nonen-2-on und das chirale (*Z*)-6-Nonen-2-ol (KOZLOV 1996). Die Artentrennung erfolgt hier auf der Basis der Stereochemie. *E. sangii* nutzt ausschließlich (2*S*,6*Z*)-6-Nonen-2-ol 34, während *E. semipurpurella* mit geographisch variierenden Mischungen von **34** und dessen Spiegelbild **34a** die Männchen anlockt. Das Pheromonsystem einer weiteren Miniermotte, *Stigmella* (*Nepticula*) *malella*, folgt dem gleichen strukturellen Prinzip und besteht aus einer 10:3-Mischung von (2*S*,6*E*)-6,8-Nonadien-2-ol **35** und (2*S*,6*Z*)-6,8-Nonadien-2-ol **36**. Von den beiden Spiegelbildern des (*Z*)-6,8,-Nonadien-2-ols wurden bei Screeningtests weitere Microlepidopteren angelockt (TÓTH et al. 1995). Sowohl der Ort der Produktion als auch die chemischen Strukturen der Pheromone weisen auf die archaische Stellung der Miniermotten als unmittelbare Verwandte von Köcherfliegen (Trichoptera) hin.

Weibchen der Köcherfliege *Molanna angustata* produzieren in einer Drüse, die sich am 5. Sternit öffnet, ein Gemisch aus Heptan-2-on, (*S*)-Heptan-2-ol, Nonan-2-on und (*S*)-Nonan-2-ol etwa im Verhältnis 1:1:4:10 als Komponenten des Sexualpheromons (LÖFSTEDT et al. 2008) und nutzen damit ein System, das dem von *Eriocrania* gleicht. Verhaltensexperimente weisen darauf hin, dass dieses Bouquet zwar attraktiv, aber offenbar noch unvollständig ist. Von anderen Köcherfliegen sind ähnliche Mischungen bekannt (BERGMANN et al. 2002). Verschiedene Komponenten erwiesen sich als elektrophysiologisch aktiv, doch konnten verhaltensmodifizierende Wirkungen nicht sicher nachgewiesen werden. Nahezu sämtliche der oben aufgeführten Substanzen der Miniermotten wurden auch in Köcherfliegen gefunden. Statt der 6,8-Nonadien-2-ole wurden sowohl das *Z*- als auch das *E*-Isomer des entsprechenden Ketons, 6,8-Nonadien-2-on, gefunden. Bemerkenswert ist, dass (*Z*)-6-Nonen-2-on auch im Eschenbastkäfer, *Leperisinus varius* (Scolytideae), nachgewiesen wurde. Das Aggregationspheromon dieses Käfers ist Brevicomin 4 (FRANCKE et al. 1979), wie bei einer ganzen Reihe von anderen Borkenkäfern. Im Hinblick auf dessen Biogenese wird (*Z*)-6-Nonen-2-on als unmittelbare Vorstufe angesehen (VANDERWEL & OEHLSCHLAGER 1992). Hier ergibt sich eine weitere interessante Querbeziehung in der Chemie der Signalstoffe.

Den Strukturen von (2*S*,8*Z*)-2-Butyroxyheptadec-8-en (Abb. 5, **37**), dem Sexualpheromon der Gallmücke *Rhopalomyia longicauda* (LIU et al. 2009), und (2*R*,8*Z*)-2-Acetoxyheptadec-8-en (Abb. 5, **37a**), dem Lockstoff der Gallmücke *Dasineura gleditchiae* (MOLNÁR et al. 2009), liegen zwei enantiomere Methylcarbinole zugrunde, die biogenetisch leicht auf dem beschriebenen Weg aus Ölsäure gebildet werden könnten (s. Abb. 2).

Mitunter sind Pheromonkomponenten, die zwar nur in sehr geringem prozentualem Anteil im Bouquet vorkommen, für die Wirkung des Signals aber von entscheidender Bedeutung. Das von den Weibchen der Erbsengallmücke *Contarinia pisi* produzierte

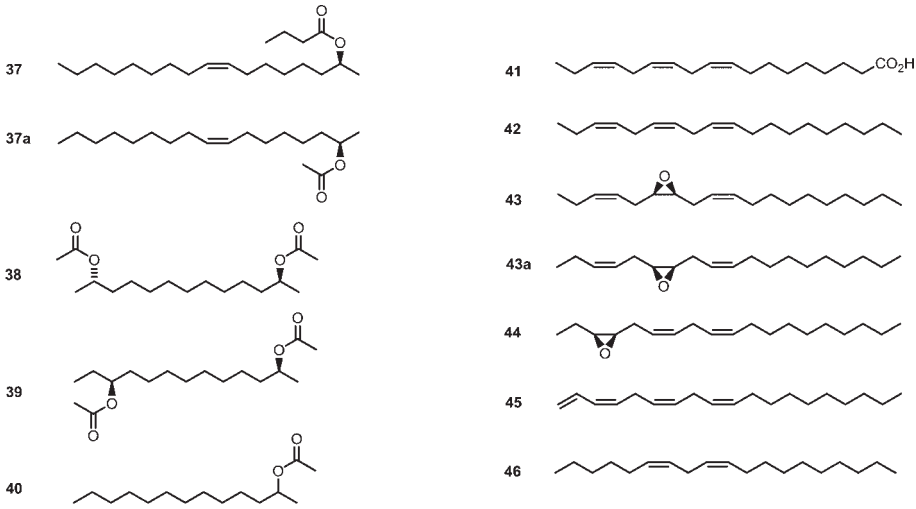

Abb. 5: Formelschema III – Pheromonstrukturen von Gallmücken (**37-40**) und Geometriden (**42-46**).
Fig. 5: Formula scheme III – pheromone structures of gall midges (**37-40**) and geometrid moths (**42-46**).

Sexualpheromon besteht aus den drei Essigsäureestern (2*S*,12*S*)-2,12-Diacetoxytridecan (Abb. 5, **38**), (2*S*,11*S*)-Diacetoxytridecan (Abb. 5, **39**) und 2-Acetoxytridecan (Abb. 5, **40**) im Verhältnis von etwa 100:70:1 (Hillbur et al. 2001). Bei den beiden Hauptkomponenten ist die „richtige" Stereochemie an den beiden stereogenen Zentren besonders wichtig. Schon geringe Beimengungen von nicht natürlichen Isomeren (z. B. (2*R*,12*R*)-Diacetoxytridecan) führen zu drastischer Senkung der biologischen Aktivität. Dagegen spielt die Konfiguration von **40** keine Rolle. Aber gerade diese Verbindung, die ja weniger als 1 % des Pheromonbouquets ausmacht, ist absolut essenziell, denn ein Gemisch von **38** und **39** ist nicht attraktiv, auch wenn stereochemisch sehr reine Verbindungen getestet werden. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Pheromon der Steckrübengallmücke *C. nasturtii* vor, bei dem die Strukturen der Einzelkomponenten jeweils um zwei Kohlenstoffe kürzer sind als bei *C. pisi* (Hillbur et al. 2005). Die bisher bekannten Pheromone von Gallmücken, deren eng verwandte Strukturen prinzipiell in zwei Kategorien (mit einer oder zwei sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie bei **37** oder **38**) eingeteilt werden können, wurden kürzlich zusammenfassend diskutiert (Hall et al. 2012).

Bei Fettsäuren kann das erste, die Säurefunktion tragende C-Atom enzymatisch abgespalten werden (Decarboxylierung, Abb. 2), sodass unverzweigte, ungeradzahlige Kohlenwasserstoffe entstehen, die als Einzelsubstanzen, Mehrkomponentensysteme oder komplexe Vielstoffgemische mit unterschiedlichen biologischen Funktionen auftreten können. Ein besonders einfaches Beispiel ist das Sexualpheromon der Gebirgswaldameise *Formica lugubris*, das aus der Dufourdrüse abgegeben wird und aus einem Gemisch von n-Undecan (92 %), n-Tridecan und (*Z*)-4-Tridecen (je 4 %) besteht (Walter et al. 1993). Undecan ist in der Gattung *Formica* und verwandten Taxa weit verbreitet und wurde vielfach als Alarmpheromon beschrieben (Löfqvist 1976; Blum 1981), aber auch als Spreitungssubstanz zur Verteilung von Ameisensäure auf der Oberfläche von Kontrahenten (Regnier & Wilson 1969) – also mit einer ähnlichen Funktion wie Limonen bei *Myrmicaria* (s. o.).

Ein besonders bekannter Kohlenwasserstoff ist (*Z*)-9-Tricosen, eine wesentliche Komponente des Sexualpheromons der Stubenfliege *Musca domestica*. Die Verbindung wird aus Ölsäure durch dreimalige Kettenverlängerung mit anschließender Decarboxylierung der entsprechenden C24-Säure produziert (REED et al. 1994; BLOMQUIST et al. 1995) und ist in verschiedensten Insektenarten als Komponente der Cuticularlipide gefunden worden. Bei der Rossameise *Camponotus floridanus* löst die Verbindung Aggression aus, obwohl sie in den Tieren gar nicht vorkommt (BRANDSTAETTER et al. 2008). Ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Pheromonkomponenten von *Drosophila* werden in einem Review diskutiert (FERVEUR 2005).

Einer Gruppe höher ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Polyene) liegen Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure, (9*Z*,12*Z*,15*Z*)-9,12,15-Octadectriensäure, (Abb. 5, **41**) zugrunde. Die Abspaltung des ersten Kohlenstoffs bzw. zunächst Kettenverlängerung(en) um C2-Einheiten und anschließende Decarboxylierung liefert Polyene mit 17, 19, 21 und 23 Kohlenstoffen und den für die entsprechenden Fettsäuren typischen *Z*-konfigurierten Doppelbindungen, die jeweils von einer Methylengruppe unterbrochen werden (MILLAR 2000; ANDO 2004). Zusätzlich kann (mindestens) eine der Doppelbindungen oxidiert und in ein chirales Epoxid umgewandelt werden, sodass Enantiomere gebildet werden können. Damit ergeben sich für diesen Strukturtyp folgende Variablen: Länge der Kette, Zahl der Doppelbindungen und Position bzw. Geometrie der Epoxidfunktion. Dies sei anhand der Pheromonsysteme der Weibchen von fünf sympatrisch verbreiteten Geometriden-Arten näher erläutert (SZÖCS et al. 1993). Der Kohlenwasserstoff (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-3,6,9-Nonadecatrien (Abb. 5, **42**) kommt in allen fünf Arten vor. Der Federfühler-Herbstspanner, *Colotois pennaria*, produziert als zusätzlichen Lockstoff das oxidierte Produkt (3*Z*,9*Z*)-(6*R*,7*S*)-Epoxynonadecadien (Abb. 5, **43**), durch das der gleichzeitig im Spätherbst und im selben Gebiet fliegende Große Frostspanner, *Erannis defoliaria*, abgeschreckt wird. Diese Art produziert aber das wiederum *C. pennaria* abschreckende Enantiomer (3*Z*,9*Z*)-(6*S*,7*R*)-Epoxynonadecadien (Abb. 5, **43a**). Hier liegt also der gleiche Mechanismus der gegenseitigen Abgrenzung vor wie bei den beiden oben erwähnten Blattkäfern *P. japonica* und *A. osakana*, nämlich chirale Diskriminierung. *Agriopis marginaria* fliegt im Vorfrühling und wird von dem *E. defoliaria*-Pheromon stark angelockt, aber von dessen Enantiomer nicht gestört. Geometriden mit der *C. pennaria*-Substanz fliegen allerdings nicht zu dieser Zeit im Verbreitungsgebiet und die Flugzeit von *E. defoliaria* ist bereits vorbei, sodass Evolutionsdruck ausbleibt. Der wie *C. pennaria* und *E. defoliaria* im Spätherbst fliegende *Agriopis* (*Erannis*) *aurantiaria* löst das Problem der Abgrenzung dadurch, dass das Pheromon der Weibchen den Epoxidring an anderer Position trägt: Die entscheidende Verbindung ist (3*Z*,9*Z*)-(3*S*,4*R*)-Epoxynonadecadien (Abb. 5, **44**). Der nahe Verwandte, *A. leucophaearia*, nutzt zwar das gleiche Pheromon, vermeidet aber Verwechselungen durch die Flugzeit im Vorfrühling. Ähnliche Mechanismen greifen bei weiteren Geometriden im gleichen Verbreitungsgebiet, doch nutzen diese Arten Verbindungen mit 17 statt 19 Kohlenstoffen (TÓTH et al. 1994).

Nebenkomponenten eines Bouquets können intraspezifisch attraktiv wirken und gleichzeitig interspezifische Repellentien sein. Das Sexualpheromon der Weibchen des Buchen-Frostspanners, *Operophtera fagata,* ist ein Gemisch von (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-1,3,6,9-Nonadecatetraen (Abb. 5, **45**), (6*Z*,9*Z*)-6,9-Nonadecadien (Abb. 5, **46**) und (*Z*)-9-Nonadecen (SZÖCS et al. 2004). Zur Anlockung von Männchen sind die Verbindungen **45** und **46** essenziell. Das Polyen **45** wird auch vom Kleinen Frostspanner *O. brumata* (BESTMANN et al. 1982;ROELOFS

et al. 1982) als Sexuallockstoff produziert, doch wird dieser von dem Dien **46** abgeschreckt. Auf diese einfache Art werden „Missverständnisse“ bei der Partnersuche dieser beiden Geometridenarten ausgeschlossen.

Verschiedenste Drüsen (Dufourdrüse, Postpharynxdrüse, Tarsaldrüsen, Hautdrüsen im subcuticulären Bereich etc.) fast aller Insekten enthalten komplexe Gemische aus gesättigten und ungesättigten ungeradzahligen Kohlenwasserstoffen, die von „Lipophorinen“ transportiert werden und auf der Insektenoberfläche dünne Schichten bilden können. Kettenlänge sowie Position und Geometrie der Doppelbindungen (und mitunter deren Anzahl) sind dabei die Strukturvariablen. Häufig werden die Kohlenstoffzahlen dieser Substanzen als zwischen C19 und C37 liegend gefunden, doch haben Untersuchungen mit modernen analytischen Methoden gezeigt, dass die tatsächlichen Kettenlängen sehr viel größer sind und in Bereichen liegen können, die mit konventionellen Geräten nicht zugänglich sind (Cvačka et al. 2006). Cuticularlipiden werden hauptsächlich zwei Funktionen zugeschrieben (Montooth & Gibbs 2003): Wegen ihrer unpolaren, wasserabweisenden Eigenschaften und ihrer ausgeprägten Neigung zur Filmbildung sind sie in terrestrischem Umfeld der ideale Schutz vor Austrocknung. Andererseits werden diesen teils überaus komplexen, speziesspezifischen und sogar geschlechtsspezifischen Gemischen (Pattern, Signaturen) häufig Signalfunktionen auf unterschiedlichen Ebenen zugeordnet. Insbesondere bei Hymenopteren – und dort speziell bei sozialen Spezies –, aber auch bei Termiten spielen die Profile von Kohlenwasserstoffen, die vom Empfänger möglicherweise wie ein Strichcode gescannt und erkannt werden, eine wichtige Rolle. Wegen des oft relativ großen Anteils an hochsiedenden Komponenten wirken die Gemische häufig bei Kontakt, doch sollte die Empfindlichkeit von Rezeptoren, die auch Substanzen mit 30 Kohlenstoffen über den Luftpfad wahrnehmen können, nicht unterschätzt werden. Auch im Hinblick auf die olfaktorische Diskriminierung (fine tuning) sich stark ähnelnder Gemische gibt es außerordentliche Rezeptorleistungen (Ozaki et al. 2005). Das Wirkungsspektrum von Cuticularkohlenwasserstoffen umfasst einen weiten Bereich: Blütenmarkierung (Schmitt et al. 1991; Witjes & Eltz 2009), sexuelle Attraktion, die wiederum von Täuschblumen kopiert werden kann (Schiestl et al. 2000; Mant et al. 2005; Stökl et al. 2005, 2007), Nesteroberung (Sick et al. 1994), Erkennung von Artgenossen, die der eigenen oder einer fremden Kolonie angehören (Kaib et al. 2002, 2004), Brutpflege (Steiger et al. 2007) oder Partnerwahl (Peterson et al. 2007).

Cuticularlipide bestehen jedoch keineswegs nur aus Kohlenwasserstoffen, sondern enthalten vielfach auch Ester, Aldehyde und Alkohole, die mitunter nur in Spuren vorhanden sind. Eine bei vergleichenden Untersuchungen eventuell festgestellte biologische Aktivität roher Oberflächenextrakte mag daher nicht nur auf den „sichtbaren“ Kohlenwasserstoffen beruhen. Ferner sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei weitem nicht alle Komponenten eines Extrakts verhaltensmodifizierende Eigenschaften haben – was ggf. bei statistischen Ansätzen (etwa beim Vergleich von Signaturen flüchtiger Komponenten unterschiedlicher Organismen) zu berücksichtigen wäre. Detaillierte Ausführungen zu Kohlenwasserstoffen bei Insekten wurden in einer kürzlich erschienenen Monographie zusammengefasst (Blomquist & Bagnères 2010).

4. Propiogenine als Signalstoffe

Typische Propiogenine weisen entlang der Kohlenstoffkette regelmäßige Verzweigungen auf, die durch den Einbau von Propionateinheiten hervorgerufen werden. Die bei der Biogenese der Verbindungen von Propiogeninen aktiven Enzyme (Po-

lyketidsynthasen) sind noch weitgehend unbekannt, sodass zwar keine detaillierten Bildungswege angegeben werden können, doch weisen auffällige Strukturverwandtschaften der Substanzen auf gemeinsame Bauprinzipien hin, bei denen Methylmalonat eine zentrale Rolle spielt. Entsprechend der Biogenese von Acetogeninen (Abb. 2) mag dieser Baustein durch Carboxylierung von (durch Coenzym A?) aktivierter Propionsäure hervorgegangen sein und mit einer (durch ein Acylcarrierprotein zum Ort der Biogenese transportierten?) Vorstufe gekoppelt werden. Wenn (formal) eine Aneinanderreihung solcher Untereinheiten entsprechend den Bildungsmechanismen der Acetogenine (Abb. 2) stattfindet, trägt jeder zweite Kohlenstoff des Produkts entlang der fertigen Kette eine Methylgruppe. Dadurch werden zusätzliche Strukturelemente in die Signalmoleküle eingebracht, die eine erhöhte Variationsbreite bedingen (FRANCKE & SCHULZ 1999, PANKEWITZ & HILKER 2008). Die hier sichtbar werdenden strukturellen Bauprinzipen sind keineswegs auf die Biogenese flüchtiger Insekteninhaltsstoffe beschränkt, sondern folgen archaischen Wegen, die insbesondere bei Mikroorganismen weit verbreitet sind (s. u.). Eine schematische Übersicht über entsprechende Bildungswege zeigt Abbildung 6: Die Vorstufe **A** bildet mit Methylmalonat das instabile Zwischenprodukt **B**, das auf den Wegen **a** oder **b** die Endprodukte **C** oder **D** bilden kann. Der Weg **a** liefert nach Decarboxylierung eine 3-Ketosäure, aus der der Carbonylsauerstoff in Position 3 über mehrere Stufen entfernt werden kann (Deoxygenierung, analog dem in Abb. 2 skizzierten Weg), sodass eine verzweigte Carbonsäure entsteht, die frei erhalten bleiben oder verestert werden kann. Der erste Schritt der Deoxygenierung entlang der Kette wäre die Reduktion zur 3-Hydroxycarbonsäure, wie dies im Pheromon des Kornkäfers, *Sitophilus granarius*, (Abb. 6, **47**) nach Verknüpfung von zwei Propionat-Einheiten realisiert ist (PHILLIPS et al. 1989). Auch 3-Pentanol, die Alkoholkomponente im Ester **47**, könnte aus zwei Propionateinheiten unter Decarboxylierung und Reduktion gebildet werden. Der nächste Schritt der Deoxygenierungssequenz wäre die Abspaltung von Wasser zur ungesättigten Säure, die tatsächlich einer der beiden Pheromonkomponenten des Getreidekapuziners, *Rhizopertha dominica* (Abb. 6, **48**),

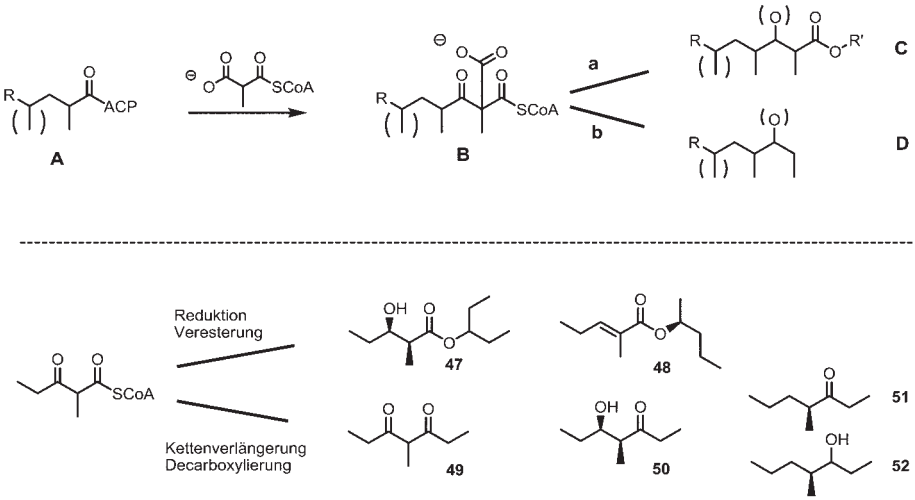

Abb. 6: Schematische Bildung einfacher Propiogenine aus Methylmalonat.
Fig. 6: Schematic formation of simple propiogenins from methyl malonate.

zugrunde liegt (Williams et al. 1981). Der Isopropylester der gleichen Säure wie in **48** ist die Hauptkomponente im Pheromon des Bostrichiden *Prostephanus truncatus* (Cork et al. 1991). Auf dem Weg **b** schließt sich wie bei den Acetogeninen (s. Abb. 2) an die erste Decarboxylierung ein weiterer Kettenabbau durch Abspaltung des ersten Kohlenstoffs der als Zwischenprodukt gebildeten 3-Ketosäure an. Ergebnis ist ein verzweigtes Ethylketon, während Acetogenine auf dieser Stufe unverzweigte Methylketone liefern.

Die Vorstufe des Aggregationspheromons des Gestreiften Blattrandkäfers, *Sitona lineatus* (Blight et al. 1984), geht aus drei Propionateinheiten hervor (Abb. 6, **49**). Bei diesem Diketon bleiben die Carbonylgruppen entlang der Kette erhalten, doch geht der Säurekohlenstoff durch Decarboxylierung verloren. Reduktionsvorgänge an entsprechenden Vorstufen führen zu sogenannten β-Hydroxyketonen, wie dies beim Aggregationspheromon von Mais- und Reiskäfer *S. zeamais* und *S. oryzae* (Abb. 6, **50**) der Fall ist (Walgenbach et al. 1987). Das formale Entfernen eines der Sauerstoffe aus **49** (ein Vorgang, der jedoch bereits auf einer früheren Stufe als etwa auf der 3-Keto-2-methylpentansäure stattfinden dürfte – Abb. 6 links) führt zu 4-Methylheptan-3-on (Abb. 6, **51**), dem Alarmpheromon der Blattschneiderameise *Atta texana* (Riley et al. 1974). Das Naturprodukt wird in der Tat aus drei Propionateinheiten gebildet (Jarvis et al. 2004) und hat (*S*)-Konfiguration. Diese Verbindung war das erste Beispiel dafür, dass die Stereochemie chiraler Signalstoffe für deren biologische Aktivität von entscheidender Bedeutung sein kann. Dies wird heute zwar allgemein akzeptiert (bei eigenen Untersuchungen), aber leider noch häufig ignoriert. Das Keton **51** wurde auch bei anderen Ameisen und in weniger verwandten Taxa wie Köcherfliegen und Weberknechten gefunden, ohne dass in diesen Fällen die biologische Funktion der Substanz zweifelsfrei entschlüsselt worden wäre. Der entsprechende Alkohol 4-Methyl-3-heptanol (Abb. 6, **52**) wurde ebenfalls in Ameisen gefunden: Bei *Leptogenys diminuta* fungiert das (3*R*,4*S*)-Produkt als Spurenpheromon (Steghaus-Kovac et al. 1992). Dagegen gehört das (3*S*,4*S*)-Stereoisomer zum Aggregationspheromon von *Scolytus*-Arten (Pearce et al. 1985; Zada et al. 2004). Die Konfiguration am stereogenen Zentrum in **52**, das die Methylgruppe trägt, ist also konservativ, und Variabilität entsteht durch die Einwirkung der Keto-Reduktase, die das stereogene Zentrum der Alkoholfunktion erzeugt. Das Beispiel zeigt erneut die weite Verbreitung bestimmter Grundstrukturen von Signalstoffen. Verknüpfung von drei Propionateinheiten unter Entfernung des Sauerstoffs entlang der Kette, aber unter Erhalt der Säurefunktion führt zu dem Isopropylester Abb. 7, **53**, einer Nebenkomponente im Aggregationspheromon von *Prostephanus truncatus* (Cork et al. 1991), die also eine Propionateinheit mehr enthält als die Säure in der Hauptkomponente **48**.

Vier Propionateinheiten ergeben das Lacton Abb. 7, **54**, das zum Duftbouquet der Königin der Feuerameise *Solenopsis invicta* gehört und Invictolid genannt wurde (Rocca et al. 1983a). Die Biogenese dieser Substanz, die auch in *Camponotus*-Arten vorkommt, wurde eingehend untersucht (Bestmann et al. 1997). Diesem typischen Propiogenin ist zur Veranschaulichung struktureller Koinzidenzen und Differenzen der in dieser Arbeit behandelten Signalstoffe ein aus fünf Acetateinheiten aufgebautes Acetogenin (ein Pentaketid) gegenübergestellt (Abb. 7, **55**), das ebenfalls in der *Solenopsis*-Königin vorkommt, aber entsprechend dem in Abbildung 2 skizzierten Biogeneseweg entstammt (Rocca 1983b). Diese Verbindung wurde auch als Duftstoff des Pilzes *Trichoderma viride* beschrieben (Moss et al. 1975) und dürfte wie viele Substanzen mit α-Pyron-Struktur relativ toxisch sein. Ebenfalls vier Propionateinheiten führen entsprechend Weg **b** in Abbildung 6 unter Verlust eines Kohlenstoffs zu Serricornin (Abb. 7, **56**), einer wichtigen

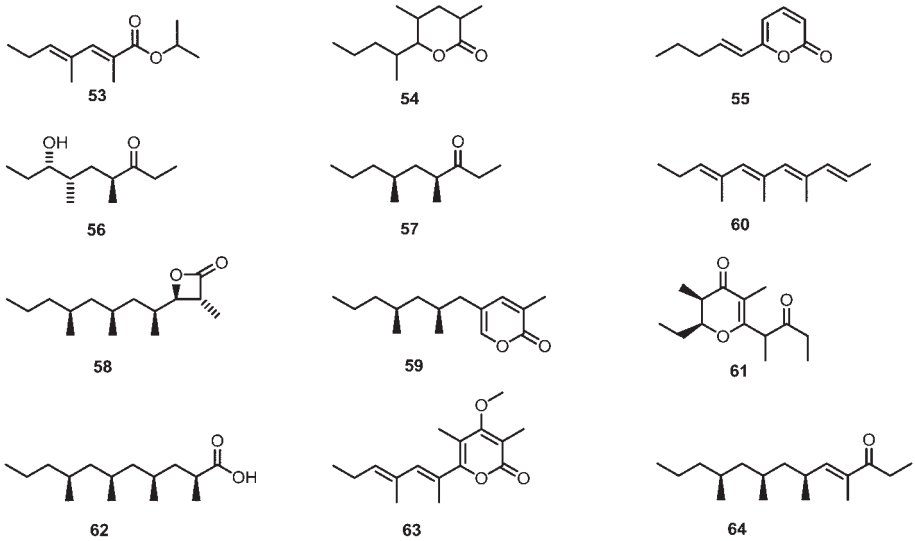

Abb. 7: Formelschema IV – Strukturen typischer Pheromone aus Propionatbausteinen.
Fig. 7: Formula scheme IV – structures of typical pheromones based on propionate building blocks.

Komponente des Sexualpheromons des Tabakkäfers *Lasioderma serricorne* (Anobiidae), bei dem eine Sauerstofffunktion entlang der Kette erhalten geblieben ist (CHUMAN et al. 1985). Auch bei dieser Verbindung ist die natürliche Konfiguration besonders wichtig, da schon sehr geringe Beimengungen von nicht-natürlichen Isomeren die Aktivität synthetischer Proben erheblich herabsetzen können. Wie bereits angedeutet, scheinen Propiogenine für Köcherfliegen aus der Familie der Limnephiliden (*Potamophylax*, *Glyphotaelius*, *Limnophilus*) charakteristisch zu sein. Ein typischer Vertreter ist (2*S*,4*S*)-2,4-Dimethylnonan-3-on (Abb. 7, **57**), das zwar elektrophysiologisch aktiv ist, also von den Tieren wahrgenommen wird, dessen biologische Funktion als Signalstoff jedoch bisher nicht geklärt wurde. Die Substanz, deren Strukturverwandtschaft mit Serricornin evident ist, wird von geringen Mengen ähnlich strukturierter Ketone begleitet (BERGMANN et al. 2001).

Fünf Propionatbausteine und vollständiger Erhalt des Kohlenstoffskeletts liegen im Nor-Vittatalacton (Abb. 7, **58**) vor. Die Substanz ist eine Nebenkomponente des Hauptpheromons Vittatalacton (MORRIS et al. 2005, SCHMIDT et al. 2010), das am Kettenende noch eine weitere Methylverzweigung aufweist (auf solche Strukturen wird weiter unten kurz eingegangen). Supellapyron (Abb. 7, **59**) ist das Sexualpheromon der Schabe *Supella longipalpa* (CHARLTON etal. 1993; LEAL et al. 1995), das ebenfalls aus fünf Propionateinheiten aufgebaut ist und wie **55** toxisch sein dürfte. Das Polyen **60** (Abb. 7) ist eine der zahlreichen von der Gruppe um R.J. BARTELT bei Glanzkäfern (Nitidulidae) identifizierten flüchtigen Substanzen (COSSÉ & BARTELT 2000) und bildet mit strukturell ähnlichen Verbindungen das von Männchen produzierte Sexualpheromon von *Colopterus truncatus*. Die Substanz geht auf dem in Abbildung 6 skizzierten Weg **b** aus fünf Propionateinheiten hervor und enthält daher drei Kohlenstoffeinheiten mehr als das Keton **57**. Allerdings wurde, wie bei allen anderen ähnlich strukturierten Nitidulidenpheromonen, der Sauerstoff im Verlauf der Biosynthese vollständig entfernt (FRANCKE & DETTNER 2005). Im Gegensatz dazu bleiben beim Serricoron

(Abb. 7, **61**), das wie **56** zum Pheromonkomplex des Tabakkäfers gehört, sämtliche Sauerstoffe im Molekül erhalten.

Aus den gezeigten Formelbildern geht hervor, dass mit wachsender Anzahl von Propionateinheiten die strukturelle Vielfalt der gebildeten Naturstoffe naturgemäß rapide zunimmt. Substanzen aus mehr als fünf Propionateinheiten wurden unter den Signalstoffen von Insekten bisher allerdings nicht gefunden. Der hier behandelte Strukturtyp kommt jedoch keinesfalls nur in Insekten vor, sondern ist in der Natur weit verbreitet. Hochverzweigte Carbonsäuren wie **62** (Morr et al. 1992) liegen frei oder als Ester längerkettiger (unverzweigter) Alkohole in den Bürzeldrüsen vieler Vögel vor, deren Inhalt diese beim Putzen verwenden. Den Verbindungen werden wasserabweisende (imprägnierende) Eigenschaften auf die Federn zugeschrieben, aber auch antibiotische Wirkungen gegenüber verschiedenen Mikroorganismen (Reneerkens et al. 2008) und sogar acarizide Potenz gegenüber Milben. Auch in marinen Mollusken sind Polypropionate weit verbreitet. Das Pyron Cyercen A (Abb. 7, **63**), das mit **61** eng strukturverwandt ist, kommt in Schlundsackschnecken (Marín & Ros 2004) vor, während Siphonariaenon (Abb. 7, **64**) in Lungenschnecken der Gattung *Siphonaria* gefunden wurde (Paul et al. 1997). Beide Substanzen werden in der Natur von zahlreichen weiteren Verbindungen begleitet, die z.T. aus 6-8 Propionateinheiten aufgebaut sind. Ihnen werden antimikrobielle Eigenschaften sowie fraßhemmende Wirkung gegenüber Feinden zugeschrieben, doch ist ihre biologische Funktion weitgehend unbekannt. Der biogenetische Ursprung von **62**-**64** ist unklar, doch dürften Mikroorganismen beteiligt sein. In diesem Zusammenhang mag die Frage nach der Quelle der entsprechenden Signalstoffe bei Insekten erlaubt sein: Sind oder waren (Endo)symbionten in die Biosynthese dieser Verbindungen involviert – welche Rolle spielt(e) Plasmidtransfer?

5. Signalstoffe aus Acetat- und Propionateinheiten

Die oben skizzierte Strukturvielfalt von Signalstoffen, die aus sehr einfachen Bausteinen hervorgehen, wird dadurch dramatisch erweitert, dass bei der Biogenese nicht nur reine Acetogenine oder Propiogenine gebildet werden, sondern dass bei entsprechenden Sequenzen häufig beide Bausteine in die Naturprodukte eingebaut werden (Francke & Schulz 1999). Da eine detailliertere Behandlung der fraglichen Strukturen den Rahmen dieser Synopse sprengen würde, sollen hier nur wenige charakteristische Struktureigenschaften anhand einiger Beispiele diskutiert werden.

Wenn der Starter nicht (aktiviertes) Propionat, sondern Acetat (Malonat) ist, trägt der entsprechende Naturstoff eine Methylverzweigung am drittletzten Kohlenstoff (und nicht am viertletzten, vgl. Abb. 7) und die Kette ist um eine Einheit kürzer.

Wenn die in der letzten Stufe angeknüpfte Einheit nicht Propionat, sondern Acetat ist, wird bei Verlust der Carboxylgruppe (Decarboxylierung) kein Ethylketon, sondern ein Methylketon gebildet und die Kette ist ebenfalls um eine Einheit kürzer.

Die hier erwähnten strukturellen Eigenheiten seien am Beispiel von drei eng verwandten Ketonen illustriert. Die Substanzen wurden im Mandibeldrüsensekret von Arbeiterinnen der Ameise *Manica rubida* identifiziert (Bestmann et al. 1988) und gehören möglicherweise zum Arsenal von deren Alarm- und Verteidigungschemie. Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge bei der Biogenese der Verbindungen sind die jeweiligen Untereinheiten in den Strukturen (Abb. 8) fett gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 8 bei einigen Substanzen auf die Darstellung der (bekannten) absoluten Konfiguration verzichtet. Homomanicon (Abb. 8, **65**) ist das ungesättigte Analgon zu dem Köcherfliegenketon **57** und wird aus vier Propionateinhei-

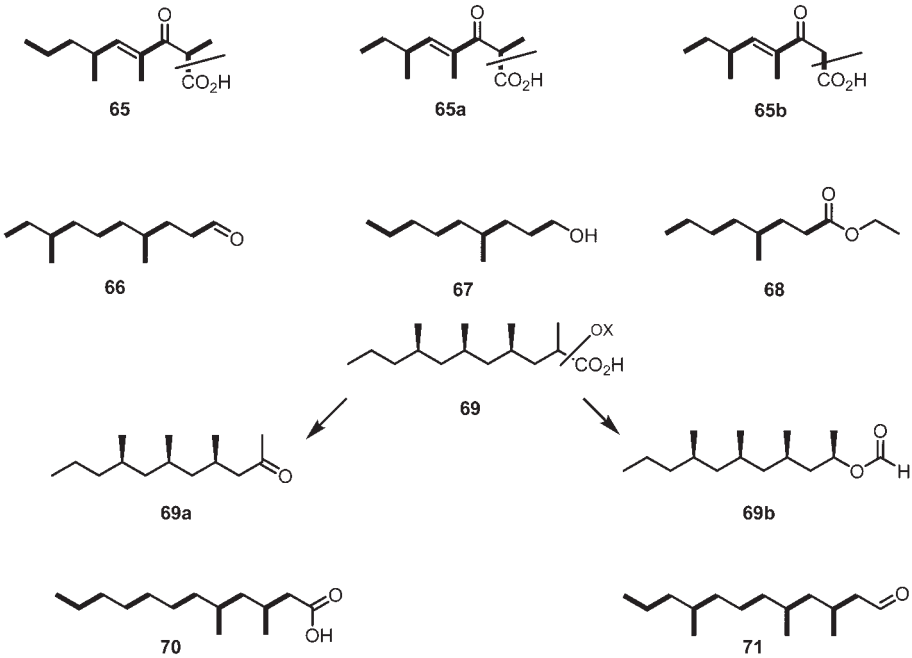

Abb. 8: Formelschema V – Strukturen von Propiogeninen und verwandten Verbindungen mit gemischter Biogenese.
Fig. 8: Formula scheme V – structures of propiongenins and related compounds showing mixed biogeneses.

ten gebildet. Die Biogenese von Manicon (Abb. 8, **65a**) beginnt dagegen mit Acetat und wird von Propionat mit anschließender Decarboxylierung abgeschlossen. Das noch kürzere Normanicon (Abb. 8, **65b**) dürfte aus zwei Acetateinheiten (Anfang und Ende) und zwei Propionateinheiten (in der Mitte) gebildet werden. Die Ketten geradzahliger unverzweigter 3-Alkanone oder 3-Alkanole, wie sie z.B. im Mandibeldrüsensekret von *Manica*-Arten gefunden wurden (MORGAN et al. 1978), könnten aus Acetateinheiten aufgebaut sein und einen Abschluss mit Propionat und anschließender Decarboxylierung durchlaufen haben. Die Biogenese entsprechender ungeradzahliger Verbindungen dürfte mit Propionat beginnen.

Wenn bei Verlängerung der Kette Acetateinheiten statt Propionateinheiten eingebaut werden, weisen die Produkte eine ungerade Anzahl von Methylengruppen zwischen den Verzweigungsstellen auf.

Tribolure, das Aggregationspheromon des Reismehlkäfers *Tribolium castaneum* (Abb. 8, **66**), wird im Verlauf einer Sequenz aus Acetat-Propionat-Acetat-Propionat-Acetat gebildet (KIM et al 2005). An der Biogenese von 4-Methylnonanol (Abb. 8, **67**), dem Pheromon des Mehlkäfers *Tenebrio molitor*, sind zwei Propionateinheiten in der Sequenz Propionat-Acetat-Propionat-Acetat beteiligt (ISLAM et al. 1999). Eine wichtige Komponente im Aggregationspheromon des Nashornkäfers *Oryctes rhinoceros* (HALLETT et al. 1995) ist der Ethylester der 4-Methyloctansäure (Abb. 8, **68**), dessen Biosynthese nicht mit Propionat wie bei dem *Tenebrio*-Pheromon **67**, sondern mit Acetat beginnen dürfte.

Varianten der Biogenese betreffen das aus der Aminosäure Valin hervorgehende Isobutyrat als Starter, was *iso*-Verzweigungen an einem Ende der Kette zur Folge hat. Der Einbau von Isovalerat (aus der Ami-

nosäure Leucin) führt ebenfalls zu *iso*-Verzweigungen, jedoch enthält die Kette eine Kohlenstoffeinheit mehr und der Abstand zwischen ggf. der vorletzten und der letzten Methylverzweigung umfasst dann eine gerade Anzahl von Methylengruppen. Bei der Biogenese der Verbindungen **11** und **12** dürfte Isovalerat mit drei Acetateinheiten unter Deoxygenierung verlängert werden und die intermediär gebildete 3-Ketosäure nach Decarboxylierung das Keton **12** sowie nach Reduktion den Alkohol **11** liefern. Bei *anteiso*-verzweigten Substanzen wie bei dem *Tribolium*-Pheromon **66** ist eine sichere Unterscheidung zwischen 2-Methylbutyrat (aus Isoleucin) als Starter der Biogenese oder einer Acetat-Propionat-Sequenz nur nach detaillierten Untersuchungen möglich.

Zum Schluss sei noch eine weitere Besonderheit bei der Biogenese von Signalstoffen in dieser Gruppe von Substanzen erwähnt, die erneut für strukturelle Variabilität sorgt: Carbonsäure-Vorstufen können oxidativ decarboxyliert werden (Schulz et al. 2004). Dabei tritt nicht wie beim Abbau von 3-Ketosäuren Wasserstoff an die Stelle der Carboxylgruppe (Abb. 2, Abb. 6), sondern die Carboxylgruppe einer bereits deoxygenierten Säure wird unter Einbau von Sauerstoff entfernt. Im Folgenden wird dies schematisch verdeutlicht: Die aus fünf Propionateinheiten bestehende Vorstufe (Abb. 8, **69**), die letztlich der „Bürzeldrüsensäure" **62** entspricht, wird einerseits in das Keton Chortolure (Abb. 8, **69a**), das Aggregationspheromon der Milbe *Chortoglyphus arcuatus*, umgewandelt (Schulz et al. 2004) und andererseits in den Ameisensäureester Lardolure (Abb. 8, **69b**), das Aggregationspheromon der Milbe *Lardoglyphus konoi* (Kuwahara et al. 1982; Mori & Kuwahara 1986). Auch bei der Biogenese der Carbonsäure Abb. 8, **70**, dem Sexualpheromon der Weibchen des Bockkäfers *Prionus californicus* (Rodstein et al. 2009), könnte eine oxidative Decarboxylierung stattfinden. Die Vorstufe mag im Verlauf einer Sequenz von Propionat-Acetat-Acetat-Propionat-Propionat-Acetat gebildet werden. Die um eine Kohlenstoffeinheit verkürzte Carbonsäure **70** würde nach Abspaltung des Carboxylkohlenstoffs der Vorstufe durch erneute Oxidation der gebildeten Sauerstofffunktion entstehen. Die Biogenese des Aldehyds Abb. 8, **71**, des kürzlich in zwei *Stylops*-Arten identifizierten ersten Sexualpheromons in der Ordnung Strepsiptera (Cvačka et al. 2012; Tolasch et al. 2012), dürfte ähnlich verlaufen, jedoch mit der Verknüpfung von zwei Propionateinheiten beginnen. Auch an der Biogenese des ungewöhnlichen Lepidopterenpheromons **23** dürften zwei Propionateinheiten und eine oxidative Decarboxylierung beteiligt sein.

Literatur

Adachi, Y., Do, N.D., Kinjo, M., Makisako, S., Yamakawa, K., Mori, K., & Ando, T. (2010): Positions and stereochemistry of methyl branches in the novel pheromone components produced by a lichen moth *Lyclene dharma dharma*. Journal of Chemical Ecology 36: 814-823.

Ahlquist, L., & Ställberg-Stenhagen, S. (1971): Studies on natural odoriferous compounds III. Synthesis of (+)- and (-)-3,7,11-trimethyl-6-*trans*-10-dodecadien-1-ol. Acta Chemica Scandinavica 25: 1684-1694.

Albre, J., Liénard, M.A., Sirey, T.M., Tooman, L.K., Carraher, C., Greenwood, D.R., Löfstedt, C., & Newcomb, R.D. (2012): Sex pheromone evolution is associated with differential regulation of the same desaturase gene in two genera of leafroller moths. PLoS Genetics – PLoS GENET 8: No. 1.

Aldrich, J.R., Hoffmann, M.P., Kochansky, H.P., Lusby, W.R., Eger, J.E., & Payne, J.A. (1991): Identification and attractiveness of a major pheromone component for nearctic *Euschistus* spp. stink bugs (Heteroptera, Pentatomidae). Environmental Entomology 20: 477-481.

Amsalem, E., Twele, R., Francke, W., & Hefetz, A. (2009): Reproductive competition in the bumble-bee *Bombus terrestris*: do workers advertise sterility? Proceedings of the Royal Society of London, Series B: Biological Sciences 276: 1295-1304.

Ando, T., Inomata, S., & Yamamoto, M. (2004): Lepidopteran sex pheromones. Topics in Current Chemistry 239: 51-96.

Apps, P.J., Viljoen, H.W., Richardson, P.R.K., & Pretorius, V. (1989): Volatile components of anal gland secretions of aardwolf (*Proteles cristatus*). Journal of Chemical Ecology 15: 1681-1688.

Ayasse, M., Schiestl, F.P., Paulus, H.F., Ibarra, F., & Francke, W. (2003): Pollinator attraction in a sexually deceptive orchid by means of unconventional chemicals. Proceedings of the Royal Society of London, Series B: Biological Sciences 270: 517-522.

Bergmann, J., Löfstedt, C., Ivanov, V.D., & Francke, W. (2001): Identification and assignment of the absolute configuration of biologically active methyl-branched ketones from limnephilid caddis flies. European Journal of Organic Chemistry: 3175-3179.

Bergmann, J., Löfstedt, C., Ivanov, V.D., & Francke, W. (2002): Electrophysiologically active compounds identified from six species of caddisflies (Trichoptera). Nova Suppl. Ent. Keltern (Proceedings of the10th International Symposium on Trichoptera) 15: 37-46.

Bergström, G., Bergmann, P., Appelgren, M., & Schmidt, J.O. (1996): Labial gland chemistry of three species of bumblebees (Hymenoptera: Apidae) from North America. Bioorganic & Medicinal Chemistry 4: 515-519.

Bestmann, H.J., Brosche, T., Koschansky, K., Michaelis, K., Platz, H., Ross, K., Süss, J., & Vostrowsky, O. (1982): Pheromones XLII. 1,3,6,9-Nonadecatetraene, das Sexualpheromon des Frostspanners *Operophtera brumata* (Geometridae). Tetrahedron Letters 23: 4007-4010.

Bestmann, H.J., Attygalle, A.B., Glasbrenner, J., Riemer, R., Vostrowsky, O., Constantino, M.G., Melikian, G., & Morgan, E.D. (1988): Pheromones 65. Identification of the volatile components of the mandibular gland secretion of the ant *Manica rubida*, structure elucidation, synthesis, and absolute configuration of manicone. Liebigs Annalen der Chemie: 55-60.

Bestmann, H.J., Übler, E., & Hölldobler, B. (1997): First biosynthetic studies on trail pheromones in ants. Angewandte Chemie 109: 391-394.

Blight, M.M., Pickett, J.A., Smith, M.C., & Wadhams, L.J. (1984): An aggregation pheromone of *Sitona lineatus*. Identification and initial field studies. Naturwissenschaften 71: 480-481.

Blomquist, G.J., Tillman, J.A., Reed, J.R., Gu, P., Vanderwel, D., Choi, S., & Reitz, R.C. (1995): Regulation of enzymatic activity involved in sex pheromone production in the house fly *Musca domestica*. Insect Biochemistry and Molecular Biology 25: 751-757.

Blomquist, G.J., & Vogt, R.G. (eds) (2003): Insect pheromone biochemistry and molecular biology: The biosynthesis and detection of pheromones and plant volatiles. Academic Press; New York.

Blomquist, G.J.B. & Bagnères, A.-G. (eds.) (2010): Insect hydrocarbons, biology, biochemistry, and chemical ecology. Cambridge University Press; Cambridge.

Blum, M.S. (1981): Chemical defenses of Arthropods. Academic Press; New York.

Borden, J.H., Handley, H.R., McLean, J.A, Silverstein, R.M., Chong, L.J., Slessor, K.N., Johnston, B.J., & Schuler, H.R. (1980): Enantiomer-based specificity in pheromone communication by two sympatric *Gnathotrichus* species (Coleoptera: Scolytidae). Journal of Chemical Ecology 6: 445-456.

Bowers, W.S., Nault, L.R., Webb, R.E., & Dutky, S.R. (1972): Aphid alarm pheromones: Isolation, identification, synthesis. Science 177: 1121-1122.

Brandstaetter, A.S., Endler, A., & Kleineidam, C.J. (2008): Nestmate recognition in ants is possible without tactile interaction. Naturwissenschaften 95: 601-608.

Brasch, J., Horter, F., Fritsch, D., Beck-Jendroschek, V., Tröger, A., & Francke, W. (2013): Acyclic sesquiterpenes released by *Candida albicans* inhibit growth of dermatophytes. Medical Mycology: doi: 10.3109/13693786.2013814174.

Burger, B.V., LeRoux, M., Spies, H.S.C., Truter, V., & Bigalke, R.C. (1980): Mammalian pheromone studies IV. Terpenoid compounds and hydroxyesters from the dorsal gland of the springbok. Zeitschrift für Naturforschung C 36: 340-343.

Butenandt, A., Beckmann, R., & Stamm, D. (1961): Über den Sexuallockstoff des Seidenspinners, II. Konstitution und Konfiguration des Bombykols. Hoppe Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie 324: 84-87.

Butler, C.G., Callow, R.K., & Johnston, N.C. (1962): The isolation and synthesis of queen substance, 9-oxo-*trans*-2-enoic acid, a honeybee pheromone. Proceedings of the Royal Society London of London, Series B: Biological Sciences 155: 417-432.

Byers, J.A., Birgersson, G., Löfqvist, J., Bergström, G. (1988): Synergistic pheromones and monoterpenes enable aggregation and host recognition by a bark beetle. Naturwissenschaften 75: 153-155.

Charlton, R.E., Webster, F.X., Zhang, A., Schaal, C., Liang, D., Streng, I., & Roelofs, W.L.(1993): Sex pheromone for the brown-banded cockroach is an unusual dialkyl-substituted α-pyrone. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA 90: 10202-10205.

Chuman, T., Mochizuki, K., Mori, M., Kohno, M., Kato, K., & Mori, K. (1985): *Lasioderma* chemistry, sex pheromone of cigarette beetle (*Lasioderma serricorne* F.). Journal of Chemical Ecology 11: 417-434.

Citron, C.A., Rabe, P., & Dickschat, J.S. (2012): The scent of bacteria: Headspace analysis for the discovery of natural products. Journal of Natural Products 75: 1765-1776.

Coppée, A., Mathy, T., Cammaerts, M.-C., Verheggen, F.J., Terzo, M., Iserbyt, S., Valterova, I., & Rasmont, P. (2011): Age-dependent attractivity of males' sexual pheromones in *Bombus terristris* (L.) (Hymenoptera, Apidae). Chemoecology 21: 75-82.

Cork, A., Hall, D.R., Hodges, R.J., & Pickett, J.A. (1991): Identification of the major component of male produced pheromone of larger grain borer *Prostephanus truncates* (Horn) (Coleoptera: Bostrichidae). Journal of Chemical Ecology 17: 789-803.

Cossé, A.A., & Bartelt, R.J. (2000): Male-produced aggregation pheromone of *Colopterus truncatus:* Structure, electrophysiological and behavioral activity. Journal of Chemical Ecology 26: 1735-1748.

Cvačka, J., Jiroš, J., Šobotník, J., Hanus, R., & Svatoš, A. (2006): Analysis of insect cuticular hydrocarbons using matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. Journal of Chemical Ecology 32: 409-434.

Cvačka, J., Jiroš, J., Kalinová, B., Sraka, J., Černá, K., Šebasta, P., Tomčala, A., Vašíčková, S., Jahn, U., & Šobotnik, J. (2012): Stylopsal: the first identified female-produced sex pheromone of Strepsiptera. Journal of Chemical Ecology 38: 1483-1491.

d'Ettorre, P., Errard, C., Ibarra, F., Francke, W., & Hefetz, A. (2000): Sneak in or repel your enemy: Dufour's gland repellent as a strategy for successful usurpation in the slave-maker *Polyergus rufescens*. Chemoecology 10: 135-142.

El Sayed, A.M. (2011): The Pherobase, database of insect pheromones and semiochemicals. Available at http://www.pherobase.com.

Engels, E., Engels, W., Lübke, G., Schröder, W., & Francke, W. (1993): Age-related patterns of volatile cephalic constituents in queens of the neotropical stingless bee *Scaptotrigona postica* Latr. (Hymenoptera, Apidae). Apidologie 24: 539-548.

Engels, W., Rosenkranz, P., Adler, A., Taghizadeh, T., Lübke, G., & Francke, W. (1997a): Mandibular gland volatiles and their ontogenetic patterns in queen honey bees, *Apis mellifera carnica*. Journal of Insect Physiology 43: 307-313.

Engels, W., Engels, E., & Francke, W. (1997b): Ontogeny of cephalic volatile patterns in queens and mating biology of the neotropical stingless bee, *Scaptotrigona postica*. Invertebrate Reproduction & Development 31 (Diversity in Invertebrate Reproduction): 251-256.

Ferveur, J.F. (2005): Cuticular hydrocarbons: Their evolution and roles in *Drosophila* pheromonal communication. Behavior Genetics 35: 279-295.

Francke, W., Hindorf, G., & Reith, W. (1979): Alkyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decanes – a new class of pheromones. Naturwissenschaften 66: 618-619.

Francke, W., & Schulz, S. (1999): Pheromones. Pp. 197-261 in: Barton, D., Meth-Cohn, O., & Mori, K. (eds): Comprehensive Natural Products Chemistry 8, Elsevier Oxford.

Francke, W., & Schröder, W.(1999): Bicyclic acetals in systems of chemical communication. Current Organic Chemistry 3: 407-443.

Francke, W., Lübke, G., Schröder, W., Reckziegel, A., Imperatriz-Fonseca, V., Kleinert, A., Engels, E., Hartfelder, K., Radtke, R., & Engels, W. (2000): Identification of oxygen containing volatiles in cephalic secretions of workers of Brazilian stingless bees. Journal of the Brazilian Chemical Society 11: 562-571.

Francke, W., & Kitching, W. (2001): Spiroacetals in insects. Current Organic Chemistry 5: 233-251.

FRANCKE, W., KARALIUS, V., PLASS, E., LEHMANN, L., DOS SANTOS, A.A., BUDA, V., BORG-KARLSON, A.-K., & MOZURAITIS, R. (2004): New type of Sesiidae sex pheromone identified from the hornet moth *Sesia apiformis*. Journal of Chemical Ecology 30: 805-817.

FRANCKE, W., & DETTNER, K. (2005): Chemical signalling in beetles. Topics in Current Chemistry 240: 85-166.

FRANCKE, W., & SCHULZ, S. (2010): Pheromones of Terrestrial Invertebrates. Pp 153-224 in: MANDER, L., & LIU, H.-W.B. (eds): Comprehensive Natural Products Chemistry II 4, Elsevier, Oxford.

GLOVER, T.J., TANG, X.-H., & ROELOFS, W.L. (1987): Sex pheromone blend discrimination by male moths from *E*- and *Z*-strains of European corn borer. Journal of Chemical Ecology 13: 143-151.

GOODWIN, M., GOODING, K.M., & REGNIER, F. (1979): Sex pheromone in the dog. Science 203: 559-561.

GOODWIN, T.E., EGGERT, M.S., HOUSE, S.J., WEDELL, B.A., SCHULTE, B.A., & RASMUSSEN, L.E.L. (2006): Insect pheromones and precursors in female African elephant urine. Journal of Chemical Ecology 32: 1849-1853.

GREENWOOD, D.R., COMESKY, D., HUNT, M.B., & RASMUSSEN, L.E.L. (2005): Chemical communication: chirality in elephant pheromones. Nature 438: 1097-1098.

GRIES, R., KHASKIN, G., TAN, Z.-X., ZHA, B.G., SKIP KING G.G., MIROSHNYCHENKO, A., LIN, G.-Q., RHAINDS, M., & GRIES, G. (2006): (1*S*)-1-Ethyl-2-methylpropyl 3,13-dimethylpentadecanoate: Major sex pheromone component of paulownia bag worm *Clania variegate*. Journal of Chemical Ecology 32: 1673-1683.

HALL, D.R., AMARAWARDANA, L., CROSS, J.V., FRANCKE, W., BODDUM, T., & HILLBUR, Y. (2012): The chemical ecology of cecidomyiid midges (Diptera: Cecidomyiidae). Journal of Chemical Ecology 38: 2-22.

HALLETT, R.H., PEREZ, A.L., GRIES, G., GRIES, R., PIERCE JR, H.D., YUE, Y., OEHLSCHLAGER, A.C., GONZALES, L.A., & BORDEN, J.H. (1995): Aggregation pheromone of coconut rhinoceros beetle, *Oryctes rhinozeros* (L.) (Coleoptera, scolytidae). Journal of Chemical Ecology 21: 1549-1570.

HAYNES, K.F., GEMENO, C., YEORGAN, K.V., MILLAR, J.G., & JOHNSON, K.M. (2002): Aggressive chemical mimicry of moth pheromones by a bolas spider: How does this specialist predator attract more than one species of prey? Chemoecology 12: 99-105.

HEFETZ, A., TAGHIZADEH, T., & FRANCKE, W. (1996): The exocrinology of the queen bumble bee *Bombus terrestris* (Hymenoptera: Apidae, Bombini). Zeitschrift für Naturforschung C 51: 409-422.

HERZNER, G., SCHLECHT, A., DOLLHOFER, V., PARZEFALL, C., HARRAR, K., KREUZER, A., PISI, L., & RUTHER J. (2013): Larvae of the parasitoid wasp *Ampulex compressa* sanitize their host, the American cockroach, with a blend of antimicrobials. Proceedings of the National Academy of Sciences 110: 1369-1374.

HILLBUR, Y., BENGTSSON, M., LÖFQVIST, J., BIDDLE, A.J., PILLON, O., PLASS, E., FRANCKE, W., & HALLBERG, E. (2001): A chiral sex pheromone system in the pea midge, *Contarinia pisi*. Journal of Chemical Ecology 27: 1391-1407.

HILLBUR, Y., CELANDER, M., BAUR, R., RAUSCHER, S., HAFTMANN, J., FRANKE, S., & FRANCKE, W. (2005): Identification of the sex pheromone of the swede midge, *Contarinia nasturtii*. Journal of Chemical Ecology 31: 1807-1828.

ISLAM, N., BACALA, R., A, MOORE, & VANDERWEL, D. (1999): Biosynthesis of 4-methyl-1-nonanol: female-produced sex pheromone of the yellow mealworm beetle, *Tenebrio molitor* (Coleoptera: Tenebrionidae). Insect Biochemistry and Molecular Biology 29: 201-208.

IWANAGA, S., & KAWAMURA, F. (2000): Trapping efficacy of funnel-vane and water pan traps baited with synthetic sex pheromone of the sugarcane wireworms *Melanotus sakishimensis* Ohira and *M. okinawensis* Ohira (Coleoptera: Elateridae). Applied Entomology and Zoology 35: 283-285.

JAMES, D.G., PETROWSKI, R.J., COSSÉ, A.A., ZILKOWSKI, B.W., & BARTELT, T.J. (2003): Bioactivity, synthesis, and chirality of the sex pheromone of current stem girdler, *Janus integer*. Journal of Chemical Ecology 29: 2189-2199.

JARAMILLO, J., TORTO, B., MWENDA, D., TRÖGER, A., BORGEMEISTER, C., POEHLING, H., & FRANCKE, W. (2013): Coffee berry borer joins bark beetles in coffee klatch. PLoS ONE8(9): e74277.doi:10.1371/journal.pone.0074277.

JARAU, S., SCHULZ, C.M., HRNCIR, M., FRANCKE, W., ZUCCHI, R., BARTH, F.G., & AYASSE, M. (2006): Hexyl decanoate, the first trail phero-

mone compound identified in a stingless bee, *Trigona recursa*. Journal of Chemical Ecology 32: 1555-1564.

Jarau, S., Dambacher, J., Twele, R., Aguilar, I., Francke, W., & Ayasse, M. (2010): The trail pheromone of a stingless bee, *Trigona corvina* (Hymenoptera, Apidae, Meliponini), varies between populations. Chemical Senses 35: 593-601.

Jarvis, A.P., Liebig, J., Hölldobler, B., & Oldham, N.M. (2004): Biosynthesis of the insect pheromone (*S*)-4-methyl-3-heptanone. Chemical Communications: 196-1197

Jurenka, R. (2004): Insect pheromone biosynthesis. Topics in Current Chemistry 239l: 97-132.

Kaib, M., & Dittebrand, H. (1990): The poison gland of the ant *Myrmicaria eumenoides* and its role in recruitment communication. Chemoecology 1: 3-11.

Kaib, M., Franke, S., Francke, W., & Brandl, R. (2002): Cuticular hydrocarbons in a termite: phenotypes and a neighbor-stranger effect. Physiological Entomology 27: 189-198.

Kaib, M., Jmhasly, P., Wilfert, L., Durka, W., Franke, S., Francke, W., Leuthold, R.H., & Brandl, R. (2004): Cuticular hydrocarbons and aggression in the termite *Macrotermes subhyalinus*. Journal of Chemical Ecology 30: 365-385.

Kaiser, R. (1993): The scents of orchids. Elsevier; Amsterdam.

Kim, J., Matsuyama, S., & Suzuki, T. (2005): 4,8-Dimethyldecanal, the aggregation pheromone of *Tribolium castaneum* is biosynthesized through the fatty acid pathway. Journal of Chemical Ecology 31: 1381-1400.

Kinzer, G.W., Fentiman jr., A.F., Page jr., F.F., Foltz, R.L., Vité, J.P., & Pitman, G.B. (1969): Bark beetle attractants: Identification, synthesis and field bioassay of a new compound isolated from *Dendroctonus*. Nature 221: 477-4787.

Kitahara, T., Koseki, K., & Mori, K. (1983): The synthesis and absolute configuration of phoracantholide I and X: The defensive secretion of the eucalypt longicorn *Phoracantha synonyma*. Agricultural and Biological Chemistry 47: 389-393.

Kozlov, M.V., Zhu, J., Philipp, P., Francke, W., Zvereva, E.L., Hansson, B.S., & Löfstedt, C. (1996): Pheromone specificity in *Eriocrania semipurpurella* (Stephens) and *E. sangii* (Wood) (Lepidoptera: Eriocraniidae) based on chirality of semiochemicals. Journal of Chemical Ecology 22: 431-454.

Kreuter, K., Twele, R., Francke, W., & Ayasse, M. (2010): Specialist *Bombus vestalis* and generalist *Bombus bohemicus* use different odour cues to find their host *Bombus terrestris*. Animal Behaviour 80: 297-302.

Kuwahara, Y., Yen, L.T.M., Tominaga, Y., Matsumoto, K., & Wada, Y. (1982): 1,3,5,7-Tetramethyldecyl formate, lardolure: Aggregation pheromone of the acarid mite *Lardoglyphus konoi* (Sasa et Asanuma) (Acarina: Acaridae). Agricultural and Biological Chemistry 46: 2283-2291.

Lassance, J.M., & Löfstedt, C. (2009): Concerted evolution of male and female display traits in the European corn borer, *Ostrinia nubilalis*. BMC Biology 7: 10.

Lassance, J.M., Groot, A.T., Liénard, M.A., Borgwardt, C., Andersson, F., Hedenström, E., Heckel, D.G., & Löfstedt, C. (2010): Allelic variation a fatty acid-acyl reductase gene causes divergence in moth sex pheromones. Nature 466: 486-489.

Lassance, J.-M., Liénard, M., Binu, A., Quian, S., Takashi, F., Tabata, J., Ishikawa, Y., & Löfstedt, C. (2013): Functional sequences of sequence variation in the pheromone biosynthetic gene pg FAR for *Ostrinia* moths. Proceedings of the National Academy of Sciences 110: 3967-3972.

Leal, W.S., Higuchi, H., Mizutami, N., Nakamori, H., Kadosawa, T., & Ono, M. (1995): Multifunctional communication in *Riptortus clavatus* (Heteroptera: Alydidae): Conspecific nymphs and egg parasitoid *Ooencyrtus nezarae* use the same adult attractant pheromone as chemical cues. Journal of Chemical Ecology 21: 973-985.

Leal, W.S., Shi, X., Liang, D., Schaal, C., & Meinwald, J. (1995): Application of chiral gas chromatography with electroannographic detecton tothe determination of the stereochemistry of a cockroach sex pheromone. Proceedings of the National Academy of Sciences USA 92: 1033-1037.

Leal, W.S. (1996): Chemical communication in scarab beetles: Reciprocal behavioral agonist-antagonist activities of chiral pheromones. Proceedings of the National Academy of Sciences 93: 12112-12115.

LEVINSON, H.Z. (1972): Zur Evolution und Biosynthese der terpenoiden Pheromome und Hormone. Naturwissenschaften 59: 477-484.

LINN, C.E., BJOSTAD, L.B., DUK, J.W., & ROELOFS, W.L. (1984): Redundancy in a chemical signal: Behavioral responses of male *Trichoplusia ni* to a 6-component sex pheromone blend. Journal of Chemical Ecology 10: 1635-1658.

LIU, Y., HE, X.-K., HALL, D., FARMAN, D., AMARAWARDANA, L., CROSS, J., & LIU, Q.-R. (2009): (2*S*,8*Z*)-2-Butyroxy-8-heptadecene: major component of the sex pheromone of the chrysanthemum gall midge *Rhopalomyia longicauda*. Journal of Chemical Ecology 35: 715-723.

LLOYD, H., SCHMUFF, N., & HEFETZ, A. (1986): Chemistry of the anal glands of *Bothriomyrmex syrices* Forel. Olfactory mimetism and temporal social parasitism. Comparative Biochemistry and Physiology 83B: 71-73.

LÖFQVIST, J. (1976): Formic acid and saturated hydrocarbons as alarm pheromones for the ant *Formica rufa*. Journal of Insect Physiology 22: 1331-1346.

LÖFSTEDT, C., BERGMANN, J., FRANCKE, W., JIRLE, E.V., HANSSON, B.S., & IVANOV, V.S. (2008): Identification of a sex pheromone produced by sternal glands in females of the caddisfly *Molanna angustata* Curtis. Journal of Chemical Ecology 34: 220-228.

MA, C., CASE, R.J., WONG, Y., ZHANG, H.J., TAN, G.T., VAN HUNG, N., CUONG, N.M., FRANZBLAU, S.G., SOEJARTO, D.D., FONG, H.H.S., & PAULI, G.F. (2005): Anti-tuberculosis constituents from the stem bark of *Micromelum hirsutum*. Planta Medica 71: 261-267.

MANT, J., BRÄNDLI, C., VEREECKEN, N.J., SCHULZ, C.M., FRANCKE, W., & SCHIESTL, F.P. (2005): Cuticular hydrocarbons as sex pheromone of the bee *Colletes cunicularius* and the key to its mimicry by the sexually deceptive orchid, *Ophrys exaltata*. Journal of Chemical Ecology 31: 1765-1787.

MARÍN, A., & ROS, J. (2004): Chemical defence in sacoglossan ophistobranches: taxonomy, trends and evolutive implications. Scientia Marina 68 (Suppl. 1): 227-241.

MILLAR, J.G. (2000): Polyene hydrocarbons and epoxides: A second major class of lepidopteran sex attractant pheromones. Annual Review of Entomology 45: 575-604.

MOLNÁR, B., KÁRPÁTI, Z., SZÖCS, G., & HALL, D.R. (2009): Identification of female produced sex pheromone of the honey locust gall midge *Dasineura gleditchiae*, a new urban pest in Europe. Journal of Chemical Ecology 35: 706-714.

MONTOOTH, K.L., & GIBBS, A.G. (2003): Cuticular pheromones and water balance in the house fly, *Musca domestica*. Comparative Biochemistry and Physiology A, Molecular & Integrative Physiology 135: 457-465.

MOORE, B.P., & BROWN, W.V. (1976): The chemistry of the metasternal gland secretion of the eucalypt longicorn *Phorancantha synonyma* (Coleoptera: Cerambycidae). Australien Journal of Chemistry 29: 1365-1374.

MORGAN, E.D., INWOOD, M.-R., & CAMAERTS, M.-C. (1978): The mandibular gland secretion of the ant *Myrmica scabrinodis*. Physiological Entomology 3: 107-114.

MORI, K., & KUWAHARA, S. (1986): Stereochemistry of lardolure, the aggregation pheromone of the acarid mite *Lardoglyphus konoi*. Tetrahedron 42: 5545-5550.

MORI, K. (2007): Significance of chirality in pheromone science. Bioorganic & Medicinal Chemistry 15: 7505-7523.

MORR, M., WRAY, V., FORTKAMP, J., & SCHMIDT, R.D. (1992): (2*R*,4*R*,6*R*,8*R*)-2,4,6,8-Tetramethyldecan und -undecansäure aus dem Burzeldrüsenwachs der Hausgans, *Anser* a.f. *domesticus*: Isolierung, Synthese einiger Derivate sowie der *rac*-2,4,6,8-Tetramethyldecansäure. Liebigs Annalen der Chemie: 433-439.

MORRIS, B.D., SMYTH, R.R., FOSTER, S.P., HOFFMANN, M.P., ROELOFS, W.L., FRANKE, S., & FRANCKE, W. (2005): Vittatalactone, a β-lactone from the striped cucumber beetle, *Acalymma vittatum*. Journal of Natural Products 68: 26-30.

MOSS, M.O., JACKSON, R.M., & ROGERS, D. (1975): The characterization of 6-(pent-1-enyl)-α-pyrone from *Trichoderma viride*. Phytochemistry 14: 2706-2708.

MOTO, K., SUZUKI, M.G., HULL, J.J., KURATA, R., TAKAHASHI, S., YAMAMOTO, M., OKANO, K., IMAI, K., ANDO, T., & MATSUMOTO, S. (2004): Involvement of a bifunctional fatty-acyl desaturase in the biosynthesis of the silkmoth, *Bombyx mori*, sex pheromone. Proceedings of the National Academy of Sciences 101: 8631-8636.

NAKA, H., INOMATA, S.-I., MATSUOKA, K., YAMAMOTO, M., SUGIE, H., TSUCHIDA, K., ARITA, Y., & ANDO, T. (2007): Sex pheromones of

two Melittini species, *Macroselesia japonica* and *M. longipes*: Identification and field attraction. Journal of Chemical Ecology 33: 591-601.

Nordlund, D.A. (1981): Semichemicals: A review of the terminology. Pp. 13-28 in: Nordlund, D.A., Jones, R.L., & Lewis W.J. (eds): Semiochemicals: Their role in pest control. Wiley; New York.

Novotny, M.V., Ma, W., Wiesler, D., & Zidek, L. (1999): Positive identification of the puberty accelerating pheromone of the house mouse: the volatile ligands associating with the major urinary protein. Proceedings of the Royal Society London B 266: 2017-2022.

Ozaki, M., Wada-Katsomuta, A., Fujikawa, K., Iwasaki, M., Yokohari, F., Satoji, Y., Nisimura, T., & Yamaoka, R. (2005): Ant nestmate and non-nestmate discrimination by a chemosensory sensillum. Science 309: 311-314.

Pankewitz, F., & Hilker, M. (2008): Polyketides in insects: Ecological role of the widespread chemicals and evolutionary aspects of their biogenesis. Biological Reviews 83: 209-226.

Papke, M.D., Riechert, S.E., & Schulz, S. (2001): An airborne female pheromone associated with male attraction and courtship in a desert spider. Animal Behaviour 62: 877-886.

Paul, M.C., Zubía, E., Ortega, M.J., & Salva, J. (1997): New polypropionates from *Siphonaria pectinata*. Tetrahedron 53: 2303-2308.

Peakall, R., Ebert, D., Poldy, J., Barrow, R.A., Francke, W., Bower, C.C., & Schiestl, F.P. (2010): Pollinator specificity, floral colour, chemistry and the phylogeny of Australian sexually deceptive *Chiloglottis* orchids: implications for pollinator-driven speciation. New Phytologist 188: 437-450.

Pearce, G.T., Gore, W.E., Silverstein, R.M., Peacock, J.W., Cuthbert, R.A., Lanier, G.N., & Simeone, J.B. (1985): Chemical attraction for the smaller European elm bark beetle *Scolytus multistriatus* (Coleoptera: Scolytidae). Journal of Chemical Ecology 1: 115-124.

Peppuy, A., Robert, A., Sémon, E., Ginies, C., Lettere, M., Bonnard, O., & Bordereau, C. (2001): (*Z*)-Dodec-3-en, a novel termite trail pheromone identified after solid phase microextraction from *Macrotermes annandalei*. Journal of Insect Physiology 47: 445-453.

Peterson, M.A., Dobler, S., Larson, E.L., Juárez, D., Schlarbaum, T., Monsen, K.J., & Francke, W. (2007): Profiles of cuticular hydrocarbons mediate male mate choice and sexual isolation between hybridizing *Chrysochus* (Coleoptera:Chrysomelidae). Chemoecology 17: 87-96.

Poth, D., Wollenberg, K.C., Vences, M., & Schulz, S. (2012): Flüchtige Pheromone aus Amphibien: Makrolide von Fröschen der Familie Mantellidae aus Madagaskar. Angewandte Chemie 124: 2229-2232.

Phillips, J.K., Chong, J.M., Andersen, J.F., & Burkholder, W.E. (1989): Determination of the enantiomeric composition of (*R**,*S**)-1-ethylpropyl 2-methyl-3-hydroxypentanoate, the male produced aggregation pheromone of *Sitophilus granarius*. Entomologia Experimentalis et Applicata 51: 149-153.

Rasmussen, L.E.L., Lee, T., Roelofs, W.L., Zhang, A., & Daves, G.D. (1996): Insect pheromones in elephants. Nature 379:684.

Reed, J.R., Vanderwel, D., Choi, S., Pomonis, J.G., Reitz, R.C., & Blomquist, G.J. (1994): Unusual mechanism of hydrocarbon formation in the housefly: cytochrome P450 converts aldehyde to the sex pheromone component (*Z*)-9-tricosene and CO_2. Proceedings of the National Academy of Sciences 91: 1000-1004.

Regnier, F.E., & Wilson, E.O. (1969): The alarm-defense system of the ant *Lasius alienus*. Journal of Insect Physiology 15: 893-898.

Reisenman, C.E., Christensen, T.A., Francke, W., & Hildebrand, J.G. (2004): Enantioselectivity of projection neurons innervating identified olfactory glomeruli. Journal of Neuroscience 24: 2602-2611.

Reneerkens, J., Versteegh, M.A., Schneider, A.M., Piersma, T., & Burtt jr., E.D. (2008): Seasonally changing preen-wax composition: red knot's (*Calidris canutus*) flexible defense against feather-degrading bacteria? The Auk 125: 285-290.

Rhainds, M., Gries, G., Li, J., & Gries, R. (1994): Chiral esters: sex pheromone ofthe bagworm, *Oiketicus kirbyi* (Lepidoptera: Psychidae). Journal of Chemical Ecology 20: 3083-3096.

Riley, R.G., Silverstein, R.M., & Moser, J.C. (1974): Biological Responses of *Atta texana* to its alarm pheromone and the enantiomers of the pheromone. Science 183: 762-763.

Robert, A., Peppuy, A., Sémon, E., Boyer, F.D., Lacey, M.J., & Bordereau, C. (2004): A new C12 alcohol identified as a sex pheromone

and a trail pheromone in termites: the diene (*Z*,*Z*)-dodeca-3,6-dien-1-ol. Naturwissenschaften 91: 34-39.

ROCCA, J.R., TUMLINSON, J.H., GLANCEY, B.M., & LOFGREN, C.S. (1983a): Synthesis and stereochemistry of tetrahydro-3,5-dimethyl-6-(1-methylbutyl)-2*H*-pyran-2-one. Tetrahedron Letters 24: 1893-1896.

ROCCA, J.R., TUMLINSON, J.H., GLANCEY, B.M., & LOFGREN, C.S. (1983b): The queen recognition pheromone of *Solenopsis invicta*, preparation of (*E*)-6-(1-pentenyl)-2*H*-pyran-2-one. Tetrahedron Letters 24: 1889-1892.

RODSTEIN, J., MCELFRESH, J.S., BARBOUR, J.D., RAY, A.M., HANKS, L.M., & MILLAR, J.G. (2009): Identification and synthesis of a female-produced sex pheromone for the cerambycid beetle *Prionus californicus*. Journal of Chemical Ecology 35: 590-600.

ROELOFS, W.L., HILL, A.S., LINN C.E., MEINWALD, J., JAIN, S.C., HERBERT,H.J., & SMITH R.F. (1982): Sex pheromone of the winter moth, a geometrid with unusually low temperature precopulatory responses. Science 217: 657-659.

ROELOFS, W.L., & ROONEY, A.P. (2003): Molecular genetics and evolution of pheromone biosynthesis in Lepidoptera. Proceedings of the National Academy of Sciences 100: 9179-9184.

SASAERILA, Y., GRIES, R., GRIES, G., KHASKIN, G., KING, S., & BOO, T.C. (2000): Decadienoates: Sex pheromone components of nettle caterpillars *Darna trina* and *D. bradleyi*. Journal of Chemical Eoclogy 26: 1969-1981.

SCHIESTL, F.P., AYASSE, M., PAULUS, H.F., LÖFSTEDT, C., HANSSON, B.S., IBARRA, F., & FRANCKE. W. (2000): Sex pheromone mimicry in the early spider orchid (*Ophrys sphegodes*): patterns of hydrocarbons as the key mechanism for pollination by sexual deception. Journal of Comparative Physiology, A: Sensory, Neural, and Behavioral Physiology 186: 567-574.

SCHMIDT, Y., LEHR, K., BREUNIGNER, K., BRAND, G., RUSS, T., & BREIT, B. (2010): Enantioselective total synthesis ofthe unnatural and the natural stereoisomers of vittatalactone. Journal of Organic Chemistry 75: 4424-4433.

SCHMITT, U., LÜBKE, G., & FRANCKE, W. (1991); Tarsal secretion marks food sources in bumblebees (Hymenoptera: Apidae). Chemoecology 2: 35-40.

SCHORKOPF, D.L.P., JARAU, S., FRANCKE, W., TWELE, R., ZUCCHI, R., HRNCIR, M., SCHMIDT, V.M., AYASSE, M., & BARTH, F.G. (2007): Spitting out information: *Trigona* bees deposit saliva to signal resource locations. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 274: 895-898.

SCHULZ, S., FUHLENDORF, J., STEIDLE, J.L., COLLATZ, J., & FRANZ, D.T. (2004): Identification and biosynthesis of an aggregation pheromone of the storage mite *Chortoglyphus arcuatus*. ChemBioChem 5: 1500-1507.

SICK, M., AYASSE, M., TENGÖ, J., ENGELS, W., LÜBKE, G., & FRANCKE, W. (1994): Host-parasite relationships in 6 species of *Sphecodes* bees and their halictid hosts – nest intrusion, intranidal behavior, and dufours gland volatiles (Hymenoptera, Halictidae). Journal of Insect Behavior 7: 101-117.

SLESSOR, N.N., KAMINSKY, L.-A., KING, G.G.S., BORDEN, J.H., & WINSTON, M.L. (1988): Semiochemical basis of the retinue response to queen honey bees. Nature 332: 354-356.

SLESSOR, K.N., KAMINSKI, L.-A., KING, G.G.S., & WINSTON, M.L. (1990): Semiochemicals of the honey bee mandibular glands. Journal of Chemical Ecology 16: 851-860.

SRAMKOVA, A., SCHULZ, C.M., TWELE, R., FRANCKE, W., & AYASSE, M. (2008): Fertility signals in the bumblebee *Bombus terrestris* (Hymenoptera: Apidae). Naturwissenschaften 95: 515-522.

STEGHAUS-KOVAC, S., MASCHWITZ, U., ATTYGALLE, A.B., FRIGHETTO, R.T.S., FRIGHETTO, N., VOSTROWSKI, O., & BESTMANN, H.J. (1992): Trail-following responses of *Leptogenys diminuta* to stereoisomers of 4-methyl-3-heptanol. Experientia 48: 690-694.

STEIGER, S., PESCHKE, K., FRANCKE, W., & MÜLLER, J.K. (2007): The smell of parents: breeding status influences cuticular hydrocarbon pattern in the burying beetle *Nicrophorus vespilloides*. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 274: 2211-2220.

STÖKL, J., PAULUS, H.F., DAFNI, A., SCHULZ, D.M., FRANCKE, W., & AYASSE, M. (2005): Pollinator attracting odour signals in sexually deceptive orchids of the *Ophrys fusca* group. Plant Systematics and Evolution 254: 105-120.

STÖKL, J., TWELE, R., ERDMANN, D.H., FRANCKE, W., & AYASSE, M. (2007): Comparison of the flower scent of the sexually deceptive orchid *Ophrys iricolor* and the female sex pheromone

of its pollinator *Andrena morio*. Chemoecology 17: 231-233.

Subchev, M., Toshova, T., Stanimirova, L., Stan, G.H., Embacher, G., Francke, W., Reckziegel, A., Ferreira, J.T., & Priesner, E. (2000): 1-Methylethyl octanoate, a new lepidopteran sex pheromone from the bagworm, *Megalophanes viciella*. Journal of Chemical Ecology 26: 487-495.

Subchev, M., Toshova, T., Koshio, C., Franke, S., Tröger, A.G., Twele, R., Francke, W., Pickett, J.A., Wadhams, L. J., & Woodcock, C.M. (2009): Identification and biological activity of sex pheromone components from females of the plum moth *Illiberis rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae). Chemoecology 19: 47-54.

Svatós, A., Kalinova, B., & Boland W. (1999): Stereochemistry of lepidopteran sex pheromone biosynthesis: a comparison of fatty acid-CoA A11-(Z)-desaturase in *Bombyx mori* and in *Manduca sexta* female moth. Insect Biochemistry and Molecular Biology 29: 225-232.

Szöcs, G., Tóth, M., Francke, W., Schmidt, R., Philipp, P., König, W.A., Mori, K., Hansson, B.S., & Löfstedt, C. (1993): Species discrimination in five species of winter-flying geometrids (Lepidoptera) based on chirality of semiochemicals and flight season. Journal of Chemical Ecology 19: 2721-2735.

Szöcs, G., Tóth, M., Kárpáti, Z., Zhu, J., Löfstedt, C., Plass, E., & Francke, W. (2004): Identification of polyenic hydrocarbons from the northern winter moth, *Operophtera fagata*, and development of a species specific lure for pheromone traps. Chemoecology 14: 53-58.

Takacs, S., Gries, G., & Gries, R. (2001): Communication ecology of webbing clothes moth: Identification of male- and female-produced pheromones. Chemoecology 11: 153-159.

Tengö, J., & Bergström, G. (1977): Studies on natural odoriferous compounds XX. Comparative analyses of complex secretions from heads of *Andrena* bees (Hym., Apoidea). Comparative Biochemistry and Physiology 57B: 197-202.

Tolasch, T., Kehl, S., & Dötterl, S. (2012): First sex pheromone ofthe order Strepsiptera: (3*R*,5*R*,9*R*)-3,5,9-Trimethyldodecanal in *Stylops melittae* Kirby, 1802. Journal of Chemical Ecology 38: 1493-1503.

Tóth, M., Szöcs, G., Francke, W., Schmidt, F., Philipp, P., Löfstedt, C., Hansson, S.S., & Farag, A.I. (1994): Pheromonal production of and response to optically active epoxydienes in some geometrid moths (Lepidoptera:Geometridae). Zeitschrift für Naturforschung C 49: 516-521.

Tóth, M., Szöcs, G., van Nieukerken, E.J., Philipp, P., Schmidt, F., & Francke, W. (1995): Novel type of sex pheromone structure identified from *Stigmella malella* (Stainton) (Lepidoptera: Nepticulidae). Journal of Chemical Ecology 21: 13-27.

Tumlinson, J.H., Klein, M.G., Doolittle, R.E., & Proveaux, A.T. (1977): Identification of the female Japanese beetle sex pheromone: Inhibition of male response by an enantiomer. Science 197: 789-792.

Vanderwel, D., & Oehlschlager, A.C. (1992): Mechanism of brevicomin biosynthesis from (Z)-6-nonen-2-one in a bark beetle. Journal of the American Chemical Society 114: 6081-5086.

Walgenbach, C.A., Phillips, J.K., Burkholder, W.E., King, G.G.S., Slessor, K.N., & Mori, K. (1987): Determination of chirality in 5-hydroxy-4-methyl-3-heptanone, the aggregation pheromone of *Sitophilus oryzae* (L.) and *S. zeamais* Matschulsky. Journal of Chemical Ecology 13: 2159-2169.

Walter, F., Fletcher, D.J.C., Chautems, D., Cherix, D., Keller, L., Francke, W., Fortelius, W., Rosengren, R., & Vargo, E.L. (1993): Identification of the sex pheromone of an ant, *Formica lugubris* (Hymenoptera, Formicidae). Naturwissenschaften 80: 30-34.

Wanner, K.W., Nichols, A.S., Allen, J.E., Bunger, P.L., Garzynski, S.F., Linn jr., C.E., Robertson, H.M., & Luetje, C.W. (2010): Sex pheromone receptor specificity in the European corn borer moth, *Ostrinia nubilalis*. PLoS ONE 5(1): e8685.

Waterhouse, J.S., Ke, J., Pickett, J.A., & Weldon, P.J. (1996): Volatile components in dorsal gland secretions of the collared peccary *Tayassu tajacu* (Tayassuidae, Mammalia). Journal of Chemical Ecology 22: 1307-1314.

Weise, T., Kai, M., Gummesson, A., Tröger, A.G., von Reuss, S.H., Piepenborn, S., Kosterka, F., Sklorz, M., Zimmermann, R., Francke, W., & Piechulla, B. (2012): Volatile organic compounds produced by the phytopathogenic bacterium *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* 85-10. Beilstein Journal of Organic Chemistry 8, 579-596.

WILLIAMS, H.J., SILVERSTEIN, R.M., BURKHOLDER, W.E., & KHORRAMSHAHI, A. (1981): Dominicalure 1 and 2: Components of aggregation pheromone from male lesser grain borer *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) Journal of Chemical Ecology 7: l759-780.

WITJES, S. & ELTZ T. (2009): Hydrocarbon footprints as a record of bumblebee flower visitation. Journal of Chemical Ecology 35: 1320-1325.

WITTMANN, D., RADTKE, R., ZEIL, J., LÜBKE, G., & FRANCKE W. (1990): Robber bees (*Lestrimelitta limao*) and their host chemical and visual cues in nest defense by *Trigona* (*Tetragonisca*) *angustula* (Apidae: Meliponinae). Journal of Chemical Ecology 16: 631-641.

ZADA, A., BEN-YEHUDA, W., DUNKELBLUM, E., HAREL, M., ASSAEL, F., & MENDEL, Z. (2004): Synthesis and biological activity of the four stereoisomers of 4-methyl-3-heptanol: main component of the aggregation pheromone of *Scolytus amygdali*. Journal of Chemical Ecology 30: 631-641.

ZHU, J., KOZLOV, M.V., PHILIPP, P., FRANCKE, W., & LÖFSTEDT, C. (1995): Identification of a novel moth sex pheromone in *Eriocrania cicatricella* (Zett.) (Lepidoptera: Eriocraniidae) and its phylogenetic implications. Journal of Chemical Ecology 21: 29-43.

Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Wittko Francke
Organische Chemie
Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6
20146 Hamburg
E-Mail: francke@chemie.uni-hamburg.de

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Entomologie heute

Jahr/Year: 2013

Band/Volume: 25

Autor(en)/Author(s): Francke Wittko

Artikel/Article: Signalstoffe bei Insekten Strukturprinzipien und Evolution. Semiochemicals in Insects Structural Principles and Evolution 1-30