

Naturstoffchemie: Identifizierung und Synthese von Signalstoffen aus Tieren und Pflanzen

Main research topics are structure elucidation and synthesis of semiochemicals from insects and their host plants. Our methodological achievements in analytical chemistry, i.e. studies in mass spectrometric fragmentation and the development of micro-reactions facilitate the identification of target compounds. Synthetic, stereochemically correct copies of natural pheromones (which often represent defined blends of several components) are delivered to biologist partners who carry out lab-bioassays and field-tests.

Research topics: Natural Products Chemistry, Analytical Chemistry/Mass Spectrometry, Chemical Ecology (Life Sciences)

Schwerpunkte unserer Arbeiten liegen bei der Isolierung und Identifizierung von Signalstoffen, die Insekten zur Übermittlung von Informationen nutzen (1). Zur Verständigung hat jede Art eigene Kommunikationskanäle entwickelt. Die Entschlüsselung dieser „Duft-Sprache“ (Pheromone) trägt nicht nur zum Verständnis der physiologischen Hintergründe des Riechvorganges oder übergreifender ökologischer Zusammenhänge bei, sondern eröffnet auch Möglichkeiten zur selektiven Schädlingsbekämpfung durch Imitation oder Störung eben dieser Kommunikationssysteme (Abb. 1).

Zur Entdeckung biologisch aktiver Substanzen als Spurenkomponenten komplexer Naturstoffgemische haben sich elektrophysiologische Untersuchungen bewährt (s. Abb. 2).



Abb. 1: Schädlingsüberwachung mit Lockstoff-Klebefallen in einer Apfelpflanzung

Bei der Strukturaufklärung der Zielverbindungen, die wegen ihrer äußerst geringen Mengen meist nicht isoliert werden können, setzen wir gaschromatographische Techniken in Verbindung mit massenspektrometrischen Methoden ein. Strukturbeweise erfolgen durch Vergleich analytischer Daten der Naturstoffe mit denen synthetischer Vergleichssubstanzen. Dabei hat sich als hilfreich erwiesen, dass wir die massenspektrometrische Fragmentierung bestimmter Substanzklassen, wie etwa

von Spiroacetalen (2) oder von bicyclischen Acetalen (3) sowie von ungesättigten sekundären Alkoholen, Ketonen und Estern systematisch untersucht haben (4).

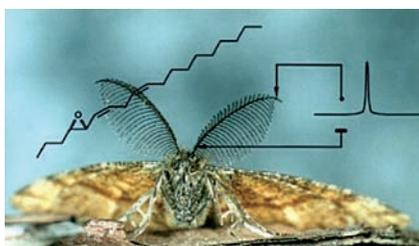


Abb. 2: Männlicher Kiefernspanner, Elektroantennogramm und Struktur des Sexualpheromons der Weibchen (4S,5S,6Z,9Z)-4,5-Epoxyxonadeca-6,9-dien)

Ferner haben wir Derivatisierungstechniken für sehr kleine Mengen flüchtiger organischer Substanzen entwickelt und erhalten durch deren Anwendung wichtige zusätzliche Informationen über Strukturen und funktionelle Gruppen der Zielsubstanzen.

Die verhaltensmodifizierende Wirkung der von uns synthetisierten, auch stereochemisch den Naturstoffen entsprechenden Verbindungen, wird von Biologen im Labor und in umfassenden Feldversuchen überprüft.

Viele der bisher von uns identifizierten Signalstoffe entstammen dem Acetatstoffwechsel und weisen unverzweigte Kohlenstoffketten auf (Abb. 3). Dies gilt für die sterisch sehr reinen Diacetoxyalkane 1 und 2, die Sexualpheromone der Rübengallmücke (5) ebenso wie für die Spiroacetale 3, die vielfältige biologische Aktivitäten zeigen (2) und für die meisten Schmetterlingspheromone wie das in Abb. 2 gezeigte Epoxydien (unveröffentlicht) oder das Dodecatrynylacetat 3, eine Pheromonkomponente des Traubenwicklers (6).

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wittko Francke



Institut für Organische Chemie
Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6
20146 Hamburg

E-Mail: francke@chemie.uni-hamburg.de
Telefon: 040-42838-2866
Telefax: 040-42838-3834

Wissenschaftlicher Werdegang:
Chemiestudium in Hamburg (1960-1968); Promotion in Hamburg (1973); Habilitation in Hamburg (1979); Professor in Hamburg (seit 1985); Rufe an die Universitäten Gießen (1985) und Heidelberg (1990) abgelehnt.

Außeruniversitäre Aktivitäten:
Präsidiumsmitglied und Präsident der International Society of Chemical Ecology (1986-1993); Präsidiumsmitglied und Vorsitzender der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1996-2004); Chairman der YEER-Jury (Young Europeans' Environmental Research, 1990-2000); Mitherausgeber der Zeitschriften J. Chem. Ecol. und Chemoecology.

Auszeichnungen:
Carl-Christiansen-Gedächtnis-Preis (1980); Ehrenmedaille der International Society of Chemical Ecology (1995); Otto-Wallach-Plakette der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1996); Ehrendoktorwürde der Universität Göteborg (1997); Karl-Escherich-Medaille der Deutschen Gesellschaft für allgemeine und angewandte Entomologie (2005); Ehrendoktorwürde der Universität Lund (2005).

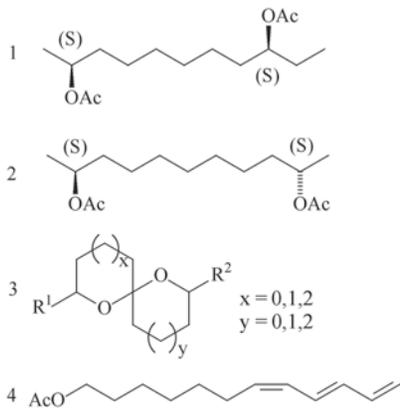


Abb. 3: Signalstoffe mit Acetogenin-Struktur

Weitere Substanzen weisen terpenoide Strukturen auf (Abb. 4) oder sind (formal) aus Propionat-Einheiten aufgebaut und zeigen entsprechende Substitutionsmuster (Abb. 5).

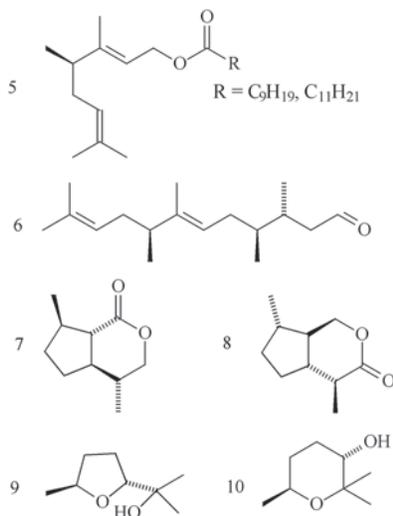


Abb. 4: Signalstoffe mit Terpenoid-Struktur

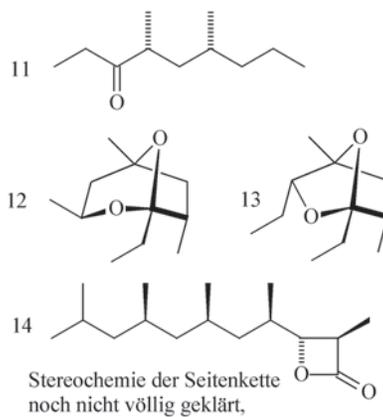


Abb. 5: Signalstoffe mit Polyketid-Struktur

Die in Abb. 4 gezeigten Homoterpenester 5 (7) und das Bishomosesquiterpen 6 (unveröffentlicht) sind Spurenpheromone von Ameisen. Die *trans*-verknüpften Iridoide 7 und 8 sind Komponenten des Kommunikationssystems eines Hyperparasitoiden von Blattläusen (unveröffentlicht), während die Terpene 9 und 10 Borkenkäfer-Pheromone sind. Ob das in Abb. 5 gezeigte verzweigte Keton 11 und entsprechende bicyclische Acetale 12 und 13 (Kommunikations-Substanzen bei Köcherfliegen) (8) oder das β -Lacton 13, der Sexuallockstoff des gestreiften Gurkenkäfers (9), dem unmittelbaren Stoffwechsel der Insekten entstammen oder von Endosymbionten produzierte Polyketide sind, sollte untersucht werden. Wir interessieren uns für die Evolution des chemischen Kommunikationskanals und untersuchen in diesem Zusammenhang auch die chemischen Beziehungen zwischen Insekten und ihren Wirtspflanzen. Täuschblumen, Orchideen, die die Weibchen ihrer Bestäuberart (jede Art dieser Orchideen hat nur eine Bestäuberart) in Form, Farbe und Oberflächenstruktur nach-

ahmen (Abb. 7), locken die Männchen zur Bestäubung an (Abb. 6). Wir fanden, dass die Orchideen die von den Weibchen produzierten Pheromone ebenfalls kopieren (hier erhebt sich allerdings die Frage nach der Henne und dem Ei). Bei einigen Arten sind dies qualitativ und quantitativ wohl definierte Gemische ubiquitärer Verbindungen (10) und bei anderen einzigartigen Naturstoffe wie 2-Ethyl-5-propylcyclohexan-1,3-dion (11).

Literatur

- [1] Francke, W.; Schulz, S. *Comprehensive Natural Products Chemistry*. Vol. 8, 197-261, Elsevier, Amsterdam **1999**.
- [2] Francke, W.; Kitching, W. *Current Organic Chemistry* **2001**, 5, 233-251.
- [3] Francke, W.; Schröder, W.; *Current Organic Chemistry* **1999**, 3, 407-443.
- [4] Francke, W.; Lübke, G.; Schröder, W.; Reckziegel, A.; Imperatriz-Fonseca, V.; Kleinert, A.; Engels, E.; Hartfelder, K.; Radke, R. *Engels, W. J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 562-571.
- [5] Hillbur, Y.; Celander, M.; Baur, R.; Rauscher, S.; Haftmann, J.; Franke, S.; Francke, W. *J. Chem. Ecol.* **2005**, 31, 1807-1828.
- [6] Witzgall, P.; Tasin, M.; Buser, H.-R.; Wegner-KiB, G.; Mancebón, V.S.M.; Ioriatti, C.; Bäckman, A.-C.; Bengtsson, M.; Lehmann, L.; Francke, W. *J. Chem. Ecol.* **2005**, 31, 2923-2932.
- [7] Schulz, C. M.; Lehmann, L.; Blatrix, R.; Jaisson, P.; Hefetz, A.; Francke, W. *J. Chem. Ecol.* **2002**, 28, 2541-2555.
- [8] Bergmann, J.; Löfstedt, C.; Ivanov, V.; Francke, W.; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 16, 3175-3179. Bergmann, J.; Löfstedt, C.; Ivanov, V. D.; Francke, W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3669-3672.
- [9] Morris, D.B.; Smyth, R.R.; Foster, S.P.; Hoffmann, M.P.; Roelofs, W.L.; Franke, S.; Francke, W. *J. Nat. Prod.* **2005**, 68, 26-30
- [10] Schiestl, F.P.; Ayasse, M.; Paulus, H.F.; Löfstedt, C.; Hansson, B. S.; Ibarra, F.; Francke, W. *Nature* **1999**, 399, 421-422.
- [11] Schiestl, F.P.; Peakall, R.; Mant, J.G.; Ibarra, F.; Schulz, C.; Franke, S.; Francke, W. *Science* **2003**, 302, 437-438.



Abb. 6: Blüte der Spiegelragwurz



Abb.7: Spiegelragwurz: Besuch eines Dolchwespen-Männchens (Bestäubung, „Pseudokopulation“)