

Flüchtige Inhaltsstoffe der Waldameisen *Formica rufa* L. und *polyctena* Först.

Volatile Substances from *Formica rufa* L. and
F. polyctena Först.

M. Bühring, W. Francke und V. Heemann

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 31 c, 748–749 [1976]; eingegangen
am 15. September 1976)

Ant, *Formica*, Terpenes, Pheromones

The terpenes camphene, camphor, isopulegol, isoborneol, borneol and the terpenoid methyl 3-isopropyl-pentanoate are identified from both species while *n*-nonanal was only found in *F. rufa*.

Bei staatenbildenden Insekten, wie Ameisen, spielt eine Vielzahl olfaktorischer Reize zur Aufrechterhaltung des Staatengefüges eine wichtige Rolle. Man unterscheidet in erster Linie Spurenpheromone, Alarmpheromone sowie flüchtige Inhaltsstoffe mit verschiedenen anderen Informationsinhalten.

Die „Große Waldameise“, *Formica rufa* L., und die „Kleine Waldameise“, *F. polyctena* Först., wurden in dieser Hinsicht bisher wenig untersucht¹.

Wir fingen die Ameisen, indem Plexiglasstreifen an das Nest gehalten wurden, auf welche die Tiere freiwillig hinaufkamen, und von denen sie direkt in flüssigen Stickstoff überführt wurden, ohne flüchtige Inhaltsstoffe abgegeben haben zu können.

Die tiefgekühlten Ameisen wurden entweder ganz oder geteilt zwischen Abdomen und Thorax mit *n*-Pentan extrahiert. Nach weitgehender Entfernung des Lösungsmittels erfolgte die gaschromatographi-

sche Trennung an einer Stahlkapillare (50 m, 0,25 mm i.D.) mit Marlophen 87 als flüssiger Phase unter Programm von 50–145 °C bei einer Heizrate von 2,5 °C pro min. Die Identifizierung einzelner Substanzen geschah mit Hilfe einer GC/MS-Kombination Varian MAT 111 unter Verwendung reiner Vergleichssubstanzen. Über die bereits von Bergström *et al.*¹ beschriebenen Verbindungen hinaus wurden nun Camphen, Campher, Isopulegol, Isoborneol, Borneol und 3-Isopropylvaleriansäuremethylester nachgewiesen. Weiterhin fanden wir in *F. rufa* stets Nonanal, das in *F. polyctena* abwesend zu sein scheint; ob es sich hierbei um ein artspezifische Unterscheidungsmerkmal handelt, kann noch nicht entschieden werden.

Die Hauptkomponente in allen Extrakten ist jedoch Hendecan¹, dessen Konzentration in der Abdominalfraktion besonders hoch ist. Das Verhältnis von Tridecan zu Dodecan und Tetradecon ist in der Kopf/Thorax-Fraktion auffallend geringer als in der Abdominalfraktion. In Freilandversuchen erwies sich Hendecan in niedrigen Konzentrationen als attraktiv, in hohen Konzentrationen jedoch repelent. Außerdem konnte mit geringen Mengen von Hendecan Aggressivität gegen andere Tiere (z. B. Käfer) erzeugt werden, wenn diese mit der Substanz benetzt wurden. Diese Versuche weisen auf die Verwendung von Hendecan als Alarmsubstanz bei *F. rufa* und *F. polyctena* hin, wie bereits für *Lasius niger* L.², *L. umbratus* Nyl.³ und *Acanthomyops claviger* Roger⁴ beschrieben.

Die Terpene Campher und Isopulegol wurden sowohl in der Kopf/Thoraxfraktion als auch in der Abdominalfraktion gefunden, während Isoborneol und Borneol bislang eindeutig nur in der Kopf/Thoraxfraktion identifiziert werden konnten, ebenso wie Camphen, das auch in anderen Ameisen vorkommt⁵.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Francke, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

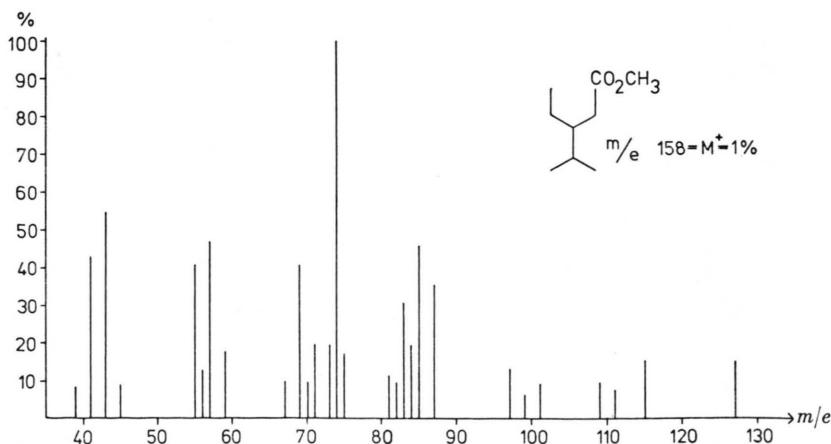


Abb. 1. Massenspektrum von 3-Isopropylvaleriansäuremethylester bei 80 eV.

Für die Herkunft der Terpene kommt sowohl die Aufnahme mit der Nahrung (Koniferennadeln), als auch die Eigensynthese in Betracht, was von Happ und Meinwald⁶ bei *A. claviger* nachgewiesen wurde.

Der identifizierte Methylester, dessen Konfiguration in 3-Stellung allerdings noch ungeklärt ist, wurde nur in der Kopf/Thorax-Fraktion gefunden. Obwohl das mit erheblicher Intensität auftretende homologe Bruchstück einer McLafferty Umlagerung bei $m/e=87$ eine Verzweigung in 3-Stellung ausschließen sollte, ergaben die acht in α - und β -Position unverzweigten Octansäuremethylester eine längere gaschromatographische Retentionszeit als der Naturstoff, während sich der terpenoide 3-Isopropylvaleriansäuremethylester in Massenspektrum und gaschromatographischem Verhalten als mit dem Naturprodukt identisch erwies. Der Ester (K_{p16} 74–76 °C) wurde dargestellt durch Umsetzen von 2-Methylpentanon-3 mit Carbäthoxymethanphosphonsäurediäthylester in Diglyme^{7,8} mit anschlie-

ßender katalytischer Hydrierung und Umesterung und zeigte das abgebildete Massenspektrum. Auch andere, zu Vergleichszwecken dargestellte β,γ -verzweigte Octansäuremethylester zeigten einen ausgeprägten Peak bei $m/e=87$.

Bei Insekten sind bislang eine Reihe von Methylestern gefunden worden, die z. T. hohe biologische Aktivität zeigen. So ist z. B. 4-Methylpyrrol-2-carbonsäuremethylester eine Spurenkomponente von *Atta texana* Buckley⁹ und *Atta cephalotes*¹⁰. Bei *Trogoderma granarium* Everts¹¹ wurde Ölsäuremethylester identifiziert, bei *T. inclusum* Le Conte¹² 14-Methyl-*cis*-8-hexadecensäuremethylester, bei *Acenthoscelides obtectus* Say. *trans*-2.4.5-Tetradecatriensäuremethylester¹³ und bei *Xyloterus domesticus* L.¹⁴ Myristinsäuremethylester.

Welche Bedeutung die hier gefundenen Verbindungen, insbesondere der Methylester im Kommunikationssystem der Ameisen besitzen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

¹ G. Bergström u. J. Löfquist, J. Insect. Physiol. **19**, 877 [1973].

² G. Bergström u. J. Löfquist, J. Insect. Physiol. **16**, 2353 [1970].

³ A. Quilico, F. Piozzi u. M. Pavan, Rent. Inst. Lombardo Sci. Lettre **91**, 271 [1957].

⁴ F. E. Regnier u. E. O. Wilson, J. Insect. Physiol. **14**, 955 [1968].

⁵ N. Hayashi, H. Komane u. H. Hiyama, Z. Naturforsch. **28c**, 226 und 626 [1973].

⁶ G. M. Happ u. J. Meinwald, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2507 [1965].

⁷ L. Horner, H. Hoffmann u. H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 [1958].

⁸ W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, Amer. Chem. Soc. **83**, 1733 [1961].

⁹ J. H. Tumlinson, J. C. Moser, R. M. Silverstein, R. G. Brownlee u. J. M. Ruth, J. Insect. Physiol. **18**, 809 [1972].

¹⁰ R. G. Riley, R. M. Silverstein, B. Carroll u. R. Carroll, J. Insect. Physiol. **20**, 651 [1974].

¹¹ R. Ikan, E. D. Bergmann, U. Ynion u. A. Shulov, Nature **223**, 317 [1969].

¹² J. O. Rodin, R. M. Silverstein, W. E. Buckholder u. J. E. Gorman, Science **165**, 904 [1969].

¹³ D. F. Horler, J. Chem. Soc. **1970**, 859.

¹⁴ W. Francke u. K. Heyns, Z. Naturforsch. **29c**, 246 [1974].