

**Bekannte und neue Acylglucoside
aus Prachtkäfern:
Von der Synthese zur biologischen Bedeutung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

–Dr. rer. nat.–

der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Sabine Schramm

Dipl. Biol.

Bayreuth 2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2001 bis Dezember 2004 am Lehrstuhl für Bioorganische Chemie der Universität Bayreuth unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Unverzagt durchgeführt.

Gefördert durch ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs 678 „Ökologische Bedeutung von Wirk- und Signalstoffen bei Insekten – von der Struktur zur Funktion“.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Zulassung der Dissertation: 08.12.2005

Annahme der Dissertation: 28.02.2006

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 04.12.2006

Prüfungsausschuß:

Erstgutachter: Prof. Dr. C. Unverzagt

Zweitgutachter: Prof. Dr. K. Dettner

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Komor

Prof. Dr. K. Seifert

Berichte aus der Biologie

Sabine Schramm

**Bekannte und neue Acylglucoside aus Prachtkäfern:
Von der Synthese zur biologischen Bedeutung**

Shaker Verlag
Aachen 2007

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2006

Copyright Shaker Verlag 2007

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-6034-7

ISSN 0945-0688

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Für Waltraud

Danksagung

Ich danke allen, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben:

Prof. Dr. C. Unverzagt für die Möglichkeit, das Projekt selbständig zu bearbeiten.

Prof. Dr. K. Dettner für seine stete Diskussionsbereitschaft und sein Interesse am Fortgang des Projektes, insbesondere für seine Beiträge zu meiner Literatur- und Käfersammlung.

Dr. K.-H. Apel (Landesforstanstalt Eberswalde) für das Bereitstellen larvenbesetzter Rinde.

PD Dr. H. Schmitz (Universität Bonn) für das Überlassen der australischen Prachtkäfer.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls Bioorganische Chemie: *Dr. S. Reicheneder* für die Einarbeitung im Rahmen eines Mitarbeiterpraktikums und insbesondere *X. Schratt* für das Beantworten aller Fragen rund um die „Zuckerchemie“ sowie die Einweisung am LC/MS. *X. Schratt*, *Dr. H. Weiß*, *Dr. S. Mezzato*, *D. Varón Silva* und *C. Piontek* für die kollegiale Zusammenarbeit am LC/MS. *M. Schnabel* für die stete Einsatzbereitschaft des 270 MHz-NMR und das Messen des 500 MHz-NMR-Spektrums sowie *D. Varón Silva* für das Aufnehmen des 360 MHz-NMR-Spektrums. *Dr. I. Prahl*, *Dr. M. Püttner*, *X. Schratt* und *D. Varón Silva* für die Aufrechterhaltung des Computerbetriebs sowie *N. Antonakis* und *J. Kastner* für die unkomplizierte Hilfe im Laboralltag. Meinen Laborkollegen *Dr. E. Bedini*, *S. Eller* und insbesondere *Dr. G. Voß* für anregende Gespräche und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Dem Lehrstuhl Tierökologie II für das Bereitstellen aller Gerätschaften zum Sammeln und Bestimmen der Käfer, die Möglichkeit zur Nutzung des Photobinokulars und das Überlassen des SPE-Extraktionsgerätes, insbesondere *Dr. J. Frank* auch für die anregenden Gespräche, sowie *S. Kehl* und *E. Helldörfer*.

Dr. J. Frank und *X. Schratt* für das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen hilfreichen Kollegen innerhalb und außerhalb des Graduiertenkollegs, insbesondere *Dr. H. Daniels*, *F. Buhr* und *G. Petschenka*.

Prof. P. Strohrriegl für die Möglichkeit, an der Tagung der Nobelpreisträger 2002 in Lindau teilzunehmen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Finanzierung des Projektes und die Möglichkeit zur Präsentation der Arbeit auch in internationalem Rahmen.

Insbesondere *Xaver* für den steten Rückhalt, sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit sowie sein Verständnis für die unzähligen im Labor verbrachten Nächte und Wochenenden.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	11
1. Einleitung	15
1.1 Zur Biologie und Ökologie der Prachtkäfer	15
1.2 Vorkommen und Bedeutung von Pyrrolcarbonsäure	18
1.3 Themenstellung	24
2. Chemoenzymatische Synthese der Buprestine	25
2.1 Syntheseplanung	25
2.2 Einführung von Pyrrolcarbonsäure in Position 2	26
2.3 Stereoselektive Einführung von Pyrrolcarbonsäure	28
2.4 Desacetylierungsreaktionen	30
2.4.1 Chemische Entschützung	30
2.4.2 Enzymatische Hydrolyse	32
2.5 Regioselektive Acylierung der Position 6	41
2.5.1 Synthese von Buprestin A	41
2.5.2 Synthese von Buprestin B	44
2.6 Synthese weiterer Acylglucoside	46
2.6.1 Synthese des Monoacylglucosids Brachystemosid A	46
2.6.2 Synthese weiterer Triacylglucose-Derivate	48
2.6.3 Synthese der Tetraacylglucose Buprestin A'	50
2.7 Experimenteller Teil	51
2.7.1 Allgemeines	51
2.7.2 Versuche zu Kapitel 2.2	52
2.7.3 Versuche zu Kapitel 2.3	55
2.7.4 Versuche zu Kapitel 2.4	59
2.7.5 Versuche zu Kapitel 2.5	66
2.7.6 Versuche zu Kapitel 2.6	72
3. Methodenentwicklung zum Nachweis der Buprestine	79
3.1 Qualitativer Nachweis der Buprestine	79
3.2 Quantitativer Nachweis von Buprestin A und B	81
3.2.1 Optimierung der Analysenparameter	81
3.2.2 Probenvorbereitung	83

4.	Vorkommen und Bedeutung von Acylglucosiden bei Buprestiden	87
4.1	Material und Methoden	87
4.1.1	Untersuchte Arten	87
4.1.2	Untersuchungen zur Verteilung der Buprestine	89
4.1.3	Untersuchungen zum Vorkommen der Buprestine in Entwicklungsstadien	90
4.1.4	Chemische Analyse	91
4.1.4.1	Probenbearbeitung	91
4.1.4.2	HPLC/DAD/ESI-MS-Analyse	92
4.1.5	Photographien	93
4.2	Ergebnisse	94
4.2.1	Gehalt an Buprestin A und B verschiedener Prachtkäfer-Arten	94
4.2.2	Neue Acylglucoside	96
4.2.2.1	Buprestin C	96
4.2.2.2	Buprestin A'	100
4.2.2.3	Strukturvorschläge für weitere Buprestine	102
4.2.3	Verteilung der Buprestine im Käfer	123
4.2.4	Vorkommen der Buprestine in Entwicklungsstadien	126
4.2.4.1	Entwicklung von <i>Phaenops cyanea</i>	126
4.2.4.2	Analyse der Entwicklungsstadien	128
4.3	Diskussion	129
4.3.1	ESI-MS-Analyse von Acylglucosiden	129
4.3.2	Gehalt an Buprestinen verschiedener Prachtkäfer-Arten	132
4.3.3	Speicherort der Buprestine	134
4.3.4	Herkunft und Bedeutung der Acylsubstituenten	135
4.3.4.1	Pyrrrolcarbonsäure und die Bedeutung von Prolin bei der Wirtsfindung	135
4.3.4.2	Weitere aromatische Carbonsäuren	138
4.3.5	Zur biologischen Bedeutung der Buprestine	146
5.	Zusammenfassung	149
6.	Summary	153
7.	Literaturverzeichnis	157