

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

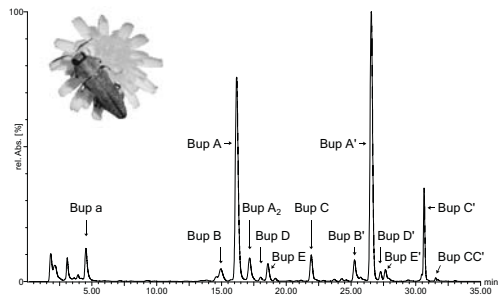
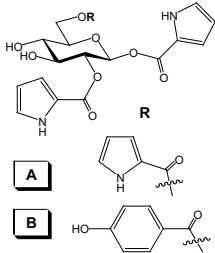
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

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

Die Familie der Prachtkäfer umfaßt ca. 16000 Arten, die in Land- und Forstwirtschaft z.T. als Schädlinge gelten. Aus australischen Vertretern wurden 1985 die neuartigen Bitterstoffe Buprestin A und B isoliert, β -Glucoside, die als Hauptbestandteil Pyrrolcarbonsäure enthalten und als Deterrent fungieren könnten.

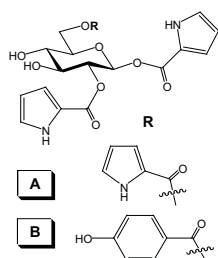
Zur Bestätigung der Strukturvorschläge und Gewinnung von Material für biologische Untersuchungen wurde eine sehr kurze Reaktionssequenz erarbeitet, durch die beide Verbindungen über eine gemeinsame Vorstufe in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind (30 % bzw. 28 % über 6 bzw. 7 Stufen). Den Schlüsselschritt der Synthese stellt die enzymatische Hydrolyse von Acetat-Schutzgruppen mittels immobilisierter Lipase aus *Candida antarctica* dar, wobei auch Reaktionsverlauf und Enzymkinetik diskutiert werden. Mit Hilfe der synthetisierten Referenzsubstanzen wurde eine Methode für den qualitativen und quantitativen Nachweis der Acylglucoside in Prachtkäfern entwickelt. Dabei zeigte sich, daß mittels HPLC/DAD/ESI-MS neben der Quantifizierung der Buprestine auch Rückschlüsse auf deren Struktur möglich sind, so daß für zahlreiche neue Acylglucoside Strukturvorschläge abgeleitet werden konnten. Diese unterscheiden sich in ihrem Acylierungsgrad sowie durch die veresterten Carbonsäuren (Benzoe-, Cumar-, Kaffee-, Ferula-, Anis-, Vanillinsäure). Aufgrund der vollen Regio- und Stereokontrolle der erarbeiteten Syntheseroute konnten die Strukturvorschläge exemplarisch für Buprestin C und A' bestätigt werden. Durch Untersuchung des Buprestingehaltes von Imagines und Entwicklungsstadien sowie der Verteilung der Acylglucoside im Käfer wurden zahlreiche Informationen zur biologischen Bedeutung der ungewöhnlichen Verbindungen erhalten.

Die Analyse von 20 Prachtkäferarten ergab einen Anteil der Buprestine, deren Zusammensetzung je nach Art variiert, von ca. 4 % am TG. Die als charakteristisches Merkmal dieser Käferfamilie zu wertenden Verbindungen werden während der Metamorphose gebildet und in der Cuticula (nicht wie bisher vermutet in der Hämolymphe) gespeichert. Aufgrund dieser Lokalisation und ihrer Struktur wird die Funktion der Buprestine als mögliche Deterrentien, Gerüstsubstanzen und UV-Schutz diskutiert. Darüber hinaus werden Zusammenhänge zwischen den Carbonsäuren aus der larvalen Nahrung und deren Rolle bei der Wahl des Eiablageortes aufgezeigt, die zu einer verbesserten Schädlingsbekämpfung führen könnten.



Known and novel acylglucosides from jewel beetles: from synthesis to biological significance

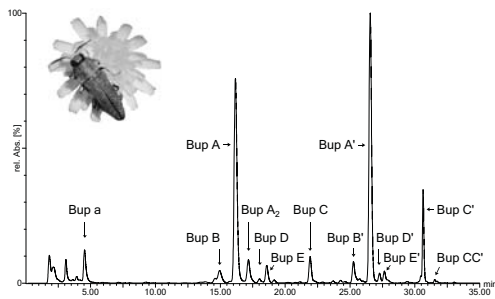
The family of jewel beetles consists of about 16000 species, partly known as pests in agriculture and forestry. In 1985 novel bitter principles were isolated from Australian buprestid beetles which are considered to protect these insects against predators. The substances, named buprestin A und B,



are β -glucosides with pyrrolicarboxylic acid as the main esterifying moiety. In order to verify the proposed structures and to provide compounds for further biological investigations a very short (6 and 7 steps, respectively) and efficient synthesis (total yield of 30 % and 28 %, respectively) was developed for both compounds via a common precursor. As a key step throughout the syntheses acetate protective groups were cleaved chemoselectively by an enzymatic procedure using an

immobilized lipase from *Candida antarctica*. Based on the synthesized standards a method for the qualitative and quantitative determination of the acylglucosides in jewel beetles was developed. The analysis by HPLC/DAD/ESI-MS not only allowed the quantification of the buprestins but also permitted conclusions on their structure. Thus it was possible to compile structural proposals for numerous new acylglucosides detected in the course of beetle analysis. These compounds differ in the degree of acylation as well as in the esterifying carboxylic acids (benzoic, coumaric, caffeic, ferulic, p-anisic and vanillic acid). Due to the full regio- and stereocontrol of the developed synthesis, the structural proposals for buprestin C and A' could be examined and were confirmed by synthesis and coinjection. Investigating the content of buprestins in imagines and developmental stages as well as the distribution of the acylglucosides within the beetles, numerous results concerning the

biological relevance of these compounds were obtained. On the basis of the analysis of 20 species the acylglucosides amounted about 4 % of the dry weight of the beetles and their composition varies depending on the species. Additionally, the buprestins formerly regarded as hemolymph components are in fact part of the cuticle and are



synthesized during metamorphosis. Due to the site of storage and their structure the role of the buprestins as potential deterrents, skeletal substances and UV protectants is discussed. Moreover the relationship between the carboxylic acids deriving from the host plants of the larvae and their role in females for choosing oviposition sites is displayed possibly leading to an improved pest control.