

besondere Zweig des Kristall-Engineerings, die supramolekulare Synthese neuer Festkörper, scheint nun die ersten Früchte zu tragen.

Stichwörter: Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Topochemie • Wasserstoffbrücken

- [1] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–679.
 [2] J. S. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201.
 [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311–2327.
 [4] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, Kap. 19.
 [5] J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1159–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1114–1116.
 [6] a) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792–795; b) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11600–11601; O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; c) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129; d) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737–2738; e) S. W. Keller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 295–297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 247–248.
 [7] a) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, 261, 447–449; b) J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varet, *ibid.* **1995**, 268, 265–267.
 [8] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
 [9] a) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, Bd. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 29; b) R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 733–755.
 [10] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152; b) M. A. Witherby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2327–2329.
 [11] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678.
 [12] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1044–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 972–973.
 [13] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747–3754.
 [14] J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7031–7032.

Induzierte chemische Abwehr bei Pflanzen**

Frank Schröder*

Strategien zur chemischen Abwehr bei Pflanzen bilden eines der faszinierendsten Gebiete der Naturstoffchemie. Eine kaum überschaubare Mannigfaltigkeit von Sekundärmetaboliten aus Pflanzen ist heute bekannt, von denen viele eine Rolle bei Schutz- oder Verteidigungsstrategien gegen Viren, Pilze, Bakterien und Schadinsekten spielen, wobei die biochemischen und ökologischen Funktionen dieser Verbindungen im einzelnen häufig unbekannt sind.^[1] Darüber hinaus wurden in mehreren Pflanzenarten Proteine mit Abwehrfunktionen identifiziert, z. B. Proteinase-Inhibitoren.^[2]

Seit relativ kurzer Zeit ist bekannt, daß Pflanzen nicht nur ein großes Arsenal verschiedenartiger Schutz- und Verteidigungssubstanzen produzieren, sondern auch über komplizierte Systeme von Regulationsmechanismen verfügen, die in Analogie zur Immunantwort bei Tieren die Abwehrreaktionen aktiv steuern. So können Pflanzen die Biosynthese von Defensivsubstanzen, die im Normalzustand nicht oder nur in sehr geringer Menge produziert werden, als Reaktion auf eine mikrobielle Infektion oder auf Insektenbefall „anschalten“

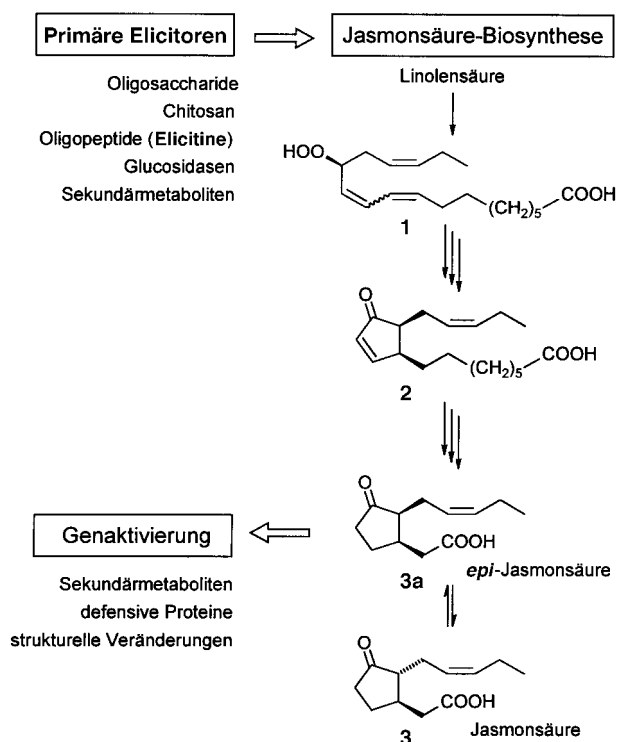
oder wesentlich erhöhen.^[3] Diese durch Befall induzierbaren Abwehrreaktionen können sich lokal auf den Ort der Infektion bzw. des Insektenfraßes beschränken. Sehr oft sind die Reaktionen allerdings systemisch, d. h., sie erstrecken sich auch auf zunächst nicht befallene Teile der Pflanze.

Besonders wenn die Pflanze systemisch reagiert, ist zur induzierten Biosynthese von Defensivsubstanzen ein effektives Signaltransduktionssystem notwendig, das eine schnelle Antwort auf mikrobielle Infektionen oder Insektenbefall ermöglicht. Zwar unterscheiden sich die Signaltransduktionswege verschiedener Pflanzenarten, doch deuten die bislang untersuchten Beispiele für Abwehrreaktionen auf ein weitgehend gemeinsames Schema für die Signaltransduktion hin (Schema 1). Die primären Elicitoren, die das Signalsystem der Pflanze aktivieren, gehören in Abhängigkeit von der Art des abzuwehrenden Pathogens verschiedenen Substanzklassen an. Es kann sich um Oligosaccharid-Fragmente aus den Zellwänden von Pflanzen oder pathogenen Pilzen,^[4] um kleine Proteine wie die von Pilzen sekretierten „Elicidine“,^[5] um Enzyme wie β -Glucosidasen aus dem Speichelsekret von Insekten,^[6] aber auch um Sekundärmetaboliten aus dem Stoffwechsel der Pflanze oder des Pathogens handeln.

Trotz der Verschiedenartigkeit der primären Elicitoren und der induzierten Abwehrreaktionen scheinen die Verteidigungsmechanismen vieler Pflanzenarten auf wenigstens einer gemeinsamen Gruppe von Signalüberträgern zu beruhen. Wie für eine große Zahl von Pflanzenarten aus verschiedenen

[*] Dr. F. Schröder
 Department of Chemistry, Baker Laboratory
 Cornell University, Ithaca, 14853 NY (USA)
 Fax: (+1) 607-255-3407
 E-mail: fs31@cornell.edu

[**] Ich danke Thomas Eisner, Jerrold Meinwald und Athula B. Attygalle (Ithaca) sowie Wittko Francke (Hamburg) für hilfreiche Diskussionen und Unterstützung.



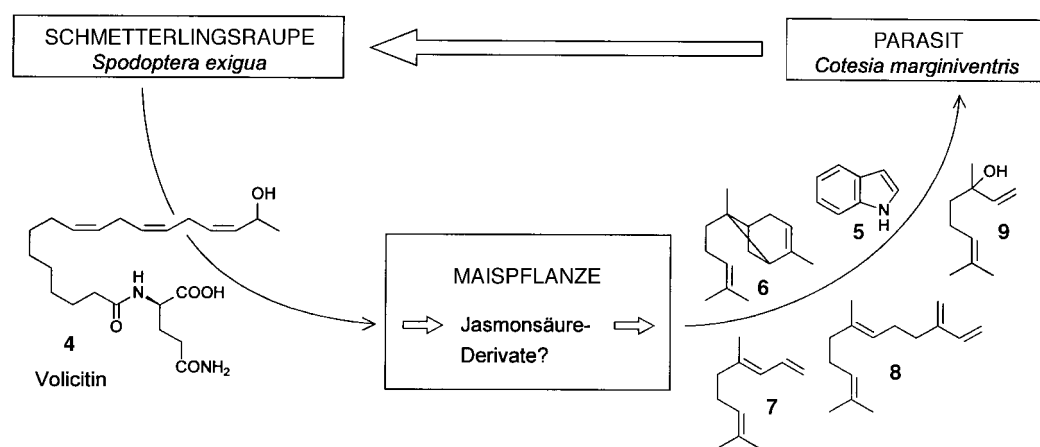
Schema 1. Schematische Darstellung chemischer Signaltransduktionen bei induzierten Abwehrreaktionen von Pflanzen sowie Biosynthese von Jasmonsäure 3.

Familien festgestellt wurde, induziert die Erkennung der primären Elicitoren über noch weitgehend unbekannte Signalkaskaden die Biosynthese von Jasmonsäure 3 oder Methyljasmonat.^[7] Jasmonsäure wird in Pflanzen über den von Vick und Zimmermann beschriebenen Weg („Octadecensäureweg“) aus Linolensäure hergestellt (Schema 1).^[8] Nach Oxidation der Linolensäure wird das Zwischenprodukt (13*S*)-Hydroperoxy-9,11,15-octadecatriensäure 1 in mehreren Schritten zu 12-Oxophytodiensäure 2 umgesetzt, die ebenfalls eine starke Aktivität als Phytohormon aufweist. Die Reduktion und drei anschließende β -Oxidations-Cyclen liefern schließlich Jasmonsäure 3.

Im nächsten Schritt der Signaltransduktionskette induzieren Jasmonsäurederivate die spezifischen Abwehrreaktionen der Pflanze, sie aktivieren z.B. Gene von Proteinase-Inhibitoren, antimykotischen Proteinen oder Enzymen, die bei der Biosynthese von Sekundärmetaboliten eine Rolle spielen.^[7] Jasmonsäurederivate sind daher nicht nur bei Wachstums- und Entwicklungsprozessen von Bedeutung,^[9] sondern haben auch eine Schlüsselfunktion bei der Steuerung der chemischen Abwehr in Pflanzen.

Bis vor kurzem wurden Abwehrmechanismen bei Pflanzen vorwiegend hinsichtlich der direkten Wechselwirkungen zwischen Pflanze und Pathogen untersucht. Neueren Ergebnissen nach kann auch die chemische Kommunikation zwischen der Pflanze und einer dritten trophischen Stufe für die Abwehr von Schadinsekten eine wichtige Rolle spielen: Pflanzen unter Insektenbefall locken aktiv Parasiten oder Verfolger der Schadinsekten an. Beispielsweise reagiert Mais (*Zea mays*) auf den Fraß einer Schmetterlingsraupe (*Spodoptera exigua*) mit der systemischen Emission eines charakteristischen Bouquets leichtflüchtiger Verbindungen, das einen Parasiten der Raupe, die Wespe *Cotesia marginiventris*, anlockt (Schema 2).^[10] Interessanterweise werden einige Komponenten des Bouquets (darunter Indol 5 und die Terpenoide 6–9) nur dann emittiert, wenn das Speichelsekret der Raupen in Kontakt mit frisch verletztem Pflanzengewebe tritt, nicht aber, wenn die Pflanze mechanisch beschädigt wird. Darüber hinaus fällt das Maximum der Emission mit den Zeiten höchster Flugaktivität von *Cotesia marginiventris* zusammen; die Emission dieses Bouquets ist also zeitlich auf den Parasiten abgestimmt. Ähnliche tritrophische Wechselwirkungen kommen bei Pflanzenarten aus anderen Familien vor, z.B. bei Baumwolle (*Gossypium hirsutum*),^[11] Bohnen (*Phaseolus lunatus*)^[6] oder Kohl (*Brassica oleracea*).^[12]

Untersuchungen von Tumlinson et al. an Baumwolle ergaben, daß charakteristische Bestandteile des Bouquets (Indol 5 und die Terpenoide 7–9) in unmittelbarer Reaktion auf den Insektenbefall de novo produziert werden.^[11] Offensichtlich werden wenigstens zwei Biosynthesewege über die Erkennung von Elicitoren aus dem Speichelsekret der Insekten angeschaltet. Erste Hinweise auf die chemische Natur dieser Elicitoren ergaben sich aus Untersuchungen von Hopke et al.,



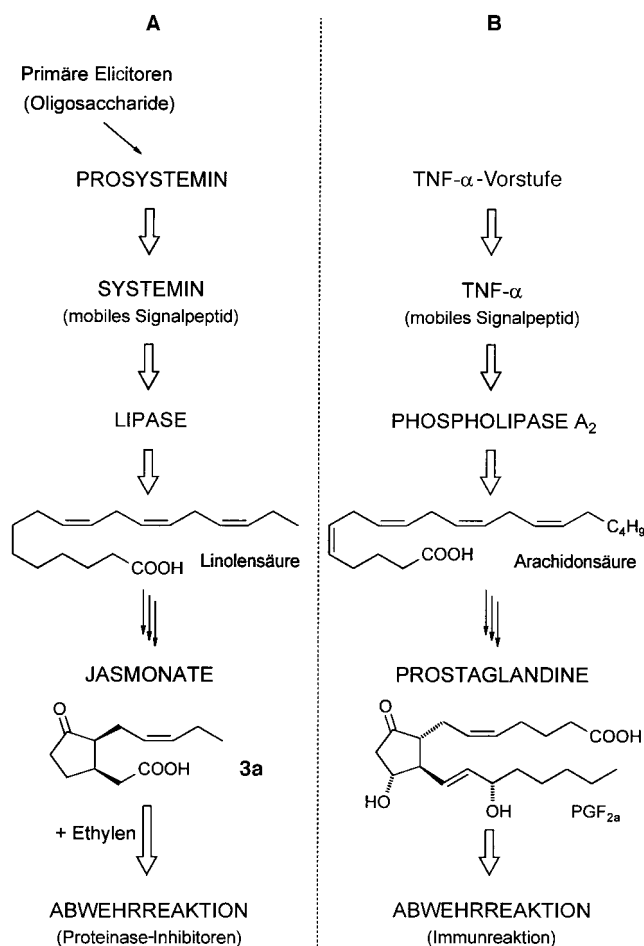
Schema 2. Chemische Signale im tritrophischen System Mais (*Zea mays*), Raupe (*Spodoptera exigua*), parasitische Wespe (*Cotesia marginiventris*). Die absolute Konfiguration von Volicitin 4 in Position 17 ist noch nicht bekannt.

denen zufolge Gemische aus β -Glucosidasen die Emission der Duftbouquets induzieren.^[6] Da β -Glucosidasen in den Speichelsekreten von Insekten vorkommen, wurde vermutet, daß diese Enzyme eine Gruppe von primären Elicitoren bilden.

Nach kürzlich publizierten Ergebnissen von Alborn et al. wird die Emission des Bouquets in Mais, der von *Spodoptera exigua* befallen ist, durch ein Fettsäurederivat aus dem Speichelsekret der Raupe, *N*-(17-Hydroxylinolenyl)-L-glutamin (Volicitin **4**), induziert (Schema 2). Das anscheinend von Linolensäure abgeleitete Volicitin **4** wird von *Spodoptera exigua* de novo produziert und ist das erste Beispiel für einen Sekundärmetaboliten aus Insekten, der eine pflanzliche Abwehrreaktion hervorruft. Ob Verbindungen wie **4** auch in den Speichelsekreten anderer Insekten vorkommen und ob **4** die Duftemission auch bei anderen Pflanzenarten hervorruft, ist noch unklar. Auch über die Mechanismen der Signaltransduktion in der Maispflanze – von der molekularen Erkennung von Volicitin **4** bis zur Biosynthese der Duftkomponenten – ist nur wenig bekannt. Wie bei vielen anderen pflanzlichen Abwehrreaktionen scheinen Jasmonsäurederivate eine wichtige Rolle zu spielen. Besonders interessant ist, daß in vielen Pflanzenarten *N*-Jasmonoylaminosäuren (Aminosäurekonjugate der Jasmonsäure **3**) als biologisch hochaktive Phytohormone wirken.^[7d] Im Hinblick auf den „Octadecensäureweg“, schlugen Alborn et al. daher vor, daß Volicitin **4** (als Aminosäurekonjugat der in Position 17 hydroxylierten Linolensäure) direkt in das Lipid-gestützte Signalsystem der Maispflanze eingreift.^[10]

Zwar werden Abwehrreaktionen von Pflanzen oft durch Jasmonsäurederivate induziert, doch bilden Jasmonate nicht immer das systemische Signal, das durch die Pflanze transportiert wird und Abwehrreaktionen in den noch unbefallenen Teilen hervorruft.^[13] So wurde in einem der am besten untersuchten Abwehrmechanismen, der systemischen Reaktion von Tomatenpflanzen auf Insektenfraß, ein Polypeptid als systemisches Signal identifiziert (Schema 3 A).^[2, 14]

Tomatenpflanzen (*Lycopersicon esculentum*) reagieren auf Verletzungen der Blattoberfläche systemisch mit der Biosynthese von Proteinase-Inhibitoren (PINs), die in das Verdauungssystem der Fraßinsekten eingreifen, die Verfügbarkeit essentieller Aminosäuren reduzieren und so Wachstum und Entwicklung der Schädlinge verzögern.^[2] Primäre Elicitoren der PIN-Biosynthese sind Oligosaccharide, die bei Verletzung der Pflanze aus den Zellwänden freigesetzt werden. Diese Oligosaccharide weisen allerdings nur eine geringe Mobilität auf und kommen daher als systemisches Signal nicht in Betracht. Pearce et al. wiesen schließlich nach, daß die systemische Reaktion der Tomatenpflanze durch ein mobiles Polypeptid aus 18 Aminosäuren („Systemin“) induziert wird. Systemin wird in den verletzten Teilen der Pflanze aus einem konstitutiv exprimierten, 200 Aminosäuren umfassenden Polypeptid (Prosystemin) abgespalten und dann über das Gefäßsystem durch die gesamte Pflanze transportiert. Zunächst induziert Systemin die Biosynthese von Jasmonsäurederivaten, die dann die PIN-Biosynthese aktivieren. Kürzlich stellten Bowles et al. fest, daß Jasmonsäure die Expression der PIN-Gene nur in Gegenwart von Ethylen aktiviert.^[15] Ethylen und Jasmonsäure beeinflussen sich gegenseitig bezüglich ihrer Konzentrationen und regulieren gemeinsam die PIN-Genex-



Schema 3. A: Signalsystem der durch Verletzung induzierten Abwehrreaktion von Tomaten (vereinfacht).^[2, 14] B: Signaltransduktionsvorgänge in den Immunsystemen von Tieren.

pression.^[15] Ob Ethylen ebenfalls durch Systemin induziert wird, ist unbekannt.

Auch die biochemischen Mechanismen, über die Systemin die Produktion von Jasmonsäure hervorruft, sind noch weitgehend unklar. In einem von Ryan et al. vorgeschlagenen Modell aktiviert Systemin zunächst eine Lipase in Zellmembranen des Rezeptors, so daß Linolensäure freigesetzt und damit die Biosynthese von Jasmonsäure und schließlich die Expression der PIN-Gene induziert wird (Schema 3 A).^[14]

Die zentrale Rolle, die Jasmonate und andere Zwischenstufen der Jasmonat-Biosynthese als Signalüberträger bei Abwehrreaktionen von Pflanzen spielen, erinnert an die Funktionen der strukturverwandten Prostaglandine, die eine Schlüsselrolle in der Reaktion von Tieren auf Parasiten oder Pathogene spielen (Schema 3 B).^[14] Während in Pflanzen Jasmonsäure aus Linolensäure hergestellt wird, werden in Tieren Prostaglandine und andere Signalüberträger wie Leukotriene aus Arachidonsäure produziert. Möglicherweise gibt es noch weitere Analogien der Signalsysteme von Pflanzen und Tieren. Der systemischen Induktion der Jasmonsäure-Biosynthese in Pflanzen durch Polypeptide, die über das Gefäßsystem transportiert werden (z. B. Systemin) läßt sich die Aktivierung der Prostaglandin-Biosynthese in

Tieren durch Polypeptide gegenüberstellen, die mit dem Blut transportiert werden (z. B. Tumornekrosefaktor- α , TNF- α).^[16] TNF- α aktiviert eine Phospholipase, die Arachidonsäure aus Zellmembranen freisetzt, analog zur Aktivierung einer Lipase durch Systemin in Tomatenpflanzen, die zur Freisetzung von Linolensäure führt. Weitere Untersuchungen der intrazellulären biochemischen Mechanismen in Pflanzen, einschließlich der Identifizierung der Lipase und der Art ihrer Aktivierung durch Systemin, sind notwendig, um die Signifikanz dieser Analogien beurteilen zu können.

Zwar sind die zugrundeliegenden biochemischen Abläufe vielfach noch unklar, doch wird deutlich, daß Pflanzen über hochentwickelte Regulationssysteme zur Abwehr von mikrobiellen Erregern und Insekten verfügen. Abgesehen von den beschriebenen Beispielen sind weitere induzierbare Abwehrmechanismen bekannt, unter anderem eine als „systemische erworbene Resistenz“ bezeichnete Reaktion, bei der Pflanzen nach einer Erstinfektion Immunität gegen ein breites Spektrum von mikrobiellen Erregern entwickeln.^[3] Besonders im Hinblick auf die Vielzahl pflanzlicher Sekundärmetaboliten, deren biochemische und ökologische Funktionen unbekannt sind, läßt sich vermuten, daß Pflanzen über ein noch weitaus größeres Spektrum von Defensivstrategien verfügen, als bisher absehbar ist.

Stichwörter: Biosynthese • Jasmonsäure • Naturstoffe • Phytohormone • Signaltransduktion

- [1] D. H. Williams, M. J. Stone, P. R. Hauck, S. K. Rahman, *J. Nat. Prod.* **1989**, 52, 1189–1208.
- [2] T. Green, C. A. Ryan, *Science* **1972**, 175, 776–777; G. Pearce, D. Strydom, S. Johnson, C. A. Ryan, *ibid.* **1991**, 253, 895–898.
- [3] C. A. Ryan, A. Jagendorf, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 4075; R. Karban, I. T. Baldwin, *Induced Responses to Herbivory*, The University of Chicago Press, Chicago, **1997**.
- [4] S. H. Doares, T. Syrovets, E. W. Weiler, C. A. Ryan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 4095–4098.
- [5] L. M. Yu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 4088–4094.
- [6] J. Hopke, J. Donath, S. Blechert, W. Boland, *FEBS Lett.* **1994**, 352, 146–150.
- [7] a) W. Boland, J. Hopke, J. Donath, J. Nüske, F. Bublitz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1715–1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1600–1602; b) R. Kramell, R. Atzorn, G. Schneider, O. Miersch, C. Brückner, J. Schmidt, G. Sembdner, B. Parthier, *J. Plant Growth Regul.* **1995**, 14, 29–36; c) E. E. Farmer, C. A. Ryan, *Plant Cell* **1992**, 4, 129–134; d) T. Krumm, K. Bandemer, W. Boland, *FEBS Lett.* **1995**, 377, 523–529.
- [8] B. A. Vick, D. C. Zimmermann, *Plant Physiol.* **1984**, 75, 458–461.
- [9] G. Sembner, B. Parthier, *Annu. Rev. Plant Physiol.* **1993**, 44, 569–589.
- [10] H. T. Alborn, T. C. J. Turlings, T. H. Jones, G. Stenhagen, J. H. Loughrin, J. H. Tumlinson, *Science* **1997**, 276, 945–949.
- [11] P. W. Paré, J. H. Tumlinson, *Nature* **1997**, 385, 30–31.
- [12] L. Mattiacci, L. Dicke, M. A. Posthumus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 2036–2040.
- [13] Für andere Pflanzenarten werden Jasmonate als systemische Signale diskutiert: I. T. Baldwin, E. A. Schmelz, T. E. Ohnmeiss, *J. Chem. Ecol.* **1994**, 20, 2139–2157.
- [14] D. R. Bergey, G. A. Howe, C. A. Ryan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 12053–12058.
- [15] P. J. O'Donnell, C. Calvert, R. Atzorn, C. Wasternack, H. M. O. Leyser, D. J. Bowles, *Science* **1996**, 274, 1914–1917.
- [16] M. A. Clarke, M.-J. Chen, S. T. Crooke, J. S. Bomalski, *Biochem. J.* **1988**, 250, 125–132.