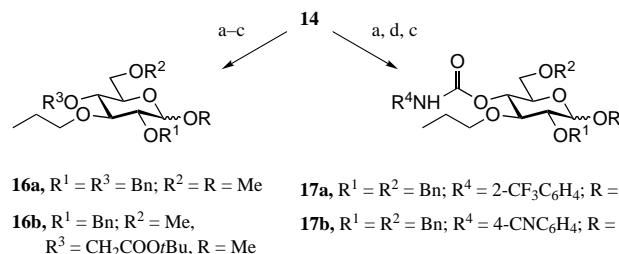


überschüssiges Brom abfängt. Die Produkte **15** werden durch Filtrieren, Elution über eine kurze Kieselgelsäule und Verdampfen der flüchtigen Anteile im Hochvakuum isoliert. Sie fallen als Anomerengemische ($\alpha:\beta \approx 5:1$) an und werden chromatographisch (HPLC) und durch FAB-Massenspektrometrie identifiziert. Die Konfiguration am anomeren Zentrum von **15** ($R=R^1=Me$; $R^2=Bn$), **16a** und **17a** wurde durch 400-MHz-¹H-NMR-Spektren bestimmt. Die Umkehrphasen-HPLC ergibt für die Reinheit der Anomerengemische in der Regel 75–95 %, wobei Di-*tert*-butylpyridin die Hauptverunreinigung ist. Von den insgesamt 28 Verbindungen **15** (Schema 4) wurden nach fünf Synthesestufen an fester Phase und anschließender Glycosylierung 25 Anomerengemische **15** in Gesamtausbeuten von 30–80 % isoliert.

Die Diversität von Substanzbibliotheken lässt sich durch Einbeziehen der 4-Position erweitern: Nach Abspaltung der EE-Gruppe durch Umacetalisieren kann der vierte Substituent durch Alkylierung zu **16** oder durch Umsetzung mit Isocyanaten zu **17** variiert werden (Schema 5).



Schema 5. a) MeOH, Dioxan, Pyridinium-*p*-toluolsulfonat; b) KO*t*Bu, DMF, R^3X ; c) Br_2 , CH_2Cl_2 , 2,6-Di-*tert*-butylpyridin, ROH, Et₄NBr, CH_2Cl_2 , Cyclohexen; d) R^4-NCO , DMAP, Dioxan.

Mit der hier vorgestellten Methode kann schon durch Nutzung von nur vier funktionellen Gruppen eine Vielzahl von Substanzen mit großer Diversität hergestellt werden. Über die Bildung von Carbamaten können verzweigte und heterocyclische Substituenten eingebracht werden, wenn nicht nur auf käufliche Komponenten zurückgegriffen wird. Die Einbeziehung der fünften funktionellen Gruppe und die Übertragung der kombinatorischen Festphasensynthese auf Stereoisomere des Glucosegerüstes (Galactose, Mannose) werden zur Zeit bearbeitet.

Eingegangen am 23. März,
 ergänzte Fassung am 22. Juni 1998 [Z11622]

Stichwörter: Festphasensynthesen • Kohlenhydrate • Kombinatorische Chemie • Schutzgruppen • Thioglycoside

[1] Übersichten: a) L. A. Thomson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17; c) F. Balkenhol, C. von dem Busche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288; d) A. Netzi, J. M. Ostresh, R. A. Houghten, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 449.

[2] a) „Highlight of Modern Biochemistry“: A. Furka, F. Sebesteyn, M. Asgedom, G. Dibo, *Proc. 14th Int. Congress Biochem.*, Utrecht (Niederlande), **1988**, *5*, 47; b) H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. J. Barteling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 3998; c) R. A. Houghten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 5131.

- [3] a) T. Carell, E. A. Winter, A. Bashir-Hashemi, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2161; b) H. An, L. L. Cummins, R. H. Griffey, R. Bharadwaj, B. D. Haly, A. S. Fraser, L. Wilson-Lingardo, L. M. Risen, J. R. Wyatt, P. D. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3696.
- [4] M. Goebel, I. Ugi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6043.
- [5] Siehe z.B.: M. Patek, B. Drake, M. Lebl, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9169.
- [6] Siehe z.B.: J. Green, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4287.
- [7] a) G. Wess, K. Bock, H. Kleine, M. Kurz, W. Guba, H. Hemmerle, E. Lopez-Calle, K.-H. Baringhaus, H. Glombik, A. Ehnsen, W. Kramer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2222; b) R. Boyce, G. Li, H. P. Nestler, T. Suenaga, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7955.
- [8] P. A. Tempest, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7607.
- [9] R. Hirschmann, K. C. Nicolaou, S. Pietramico, J. Salvino, E. M. Lealy, W. C. Shakespeare, P. S. Spangler, P. Hamley, A. B. Smith, T. Reisine, K. Raynor, C. Donaldson, W. Vale, L. Macchler, R. M. Freidinger, C. D. Strader, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12550; siehe auch: K. C. Nicolaou, J. I. Trujillo, K. Chibale, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 8751.
- [10] K. Takeo, T. Nakaji, K. Shinmatsu, *Carbohydr. Res.* **1984**, *133*, 275.
- [11] Z. Szurmai, A. Liptak, G. Snatzke, *Carbohydr. Res.* **1990**, *200*, 201; M. Kaltenbach, Dissertation, Universität Mainz, **1994**.
- [12] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569.
- [13] Das ist ein kritischer Punkt, da Thioglycoside durch Elektrophile, insbesondere Alkylierungsmittel, aktiviert werden: a) H. Lönn, *Carbohydr. Res.* **1985**, *139*, 115; b) H. B. Meregata, V. R. Kulkarni, D. Ravi, G. V. Sharma, B. V. Rao, G. B. Reddy, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 545; c) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503.
- [14] F. Weygand, D. Hoffmann, E. Wünsch, *Z. Naturforsch. B* **1966**, *21*, 426.
- [15] E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3224.
- [16] T. Ogawa, S. Nakabayashi, T. Kitajima, *Carbohydr. Res.* **1983**, *114*, 225.
- [17] Y. Hanzawa, H. Ito, T. Taguchi, *Synlett* **1995**, 299.
- [18] S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 271.
- [19] Die Beladung wurde durch Elementaranalyse (Schwefel) und gravimetrisch bestimmt.
- [20] Zu einem Thioglycosid-Anker in der Oligosaccharidsynthese und einer anderen Spaltung siehe: J. Rademann, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3989.

Induzierte und konstitutiv emittierte Pflanzendüfte: Mevalonat-unabhängige Biosynthese terpenoider Duftstoffe**

Jörn Piel, Jens Donath, Katja Bandemer und Wilhelm Boland*

Professor Lothar Jaenicke zum 75. Geburtstag gewidmet

Mit Duftstoffen überwinden Pflanzen viele Einschränkungen ihrer ortsgebundenen Lebensweise. Über weite Distanzen werden Bestäuber^[1, 2] oder von carnivoren Pflanzen sogar Nahrung angelockt.^[3] Fraßinduzierte Pflanzendüfte fungieren bei carnivoren Insekten als Marker und Wegweiser zu ihrer

[*] Prof. Dr. W. Boland, Dipl.-Chem. J. Piel, Dr. J. Donath, K. Bandemer Max-Planck-Institut für Chemische Ökologie Tatzendpromenade 1 a, D-07745 Jena
 Fax: (+49) 3641-643670
 E-mail: Boland@ice.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 284 und SPP 716) unterstützt.

Nahrung;^[4, 5] sie nutzen der Pflanze indirekt und werden auch als „pflanzlicher Hilferuf“^[6] interpretiert. Anscheinend können attackierte Pflanzen über Verbindungen wie Ethylen, Methyljasmonat oder Methylsalicylat in benachbarten, gesunden Pflanzen prophylaktisch Verteidigungs- und Resistenzgene aktivieren.^[7-9] Wie in Abbildung 1 am Beispiel

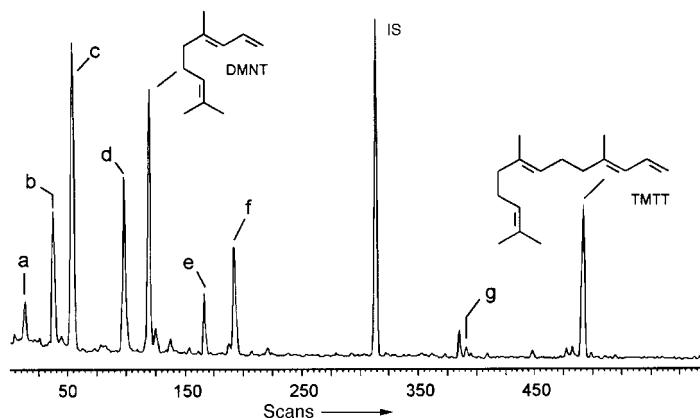


Abb. 1. Duftprofil von Blättern der Limabohne (*Phaseolus lunatus*) nach Befall mit Spinnmilben (Details siehe *Experimentelles*). Nach Induktion der Limabohne mit Jasmonsäure wird mit Ausnahme von TMTT ein ähnliches Duftmuster freigesetzt. Identifizierte Verbindungen: a: (Z)-Hex-3-enylacetat, b: 2-Ethylhexanol (Kontamination), c: Ocimen, d: Linalool, e: Methylsalicylat, f: $C_{10}H_{14}O$, g: Geranylacetone, DMNT, TMTT; IS: 1-Bromdecan (interner Standard).

der induzierten Duftproduktion der dicotylen Limabohne (*Phaseolus lunatus*; Induktion durch Jasmonsäure (JA) oder Spinnmilben)^[5, 10, 11] erkennbar, ist der größte Mengenanteil der emittierten Verbindungen den Terpenen zuzurechnen. Ein besonderer Stellenwert kommt dabei den beiden Homoterpenen 4,8-Dimethylnona-1,3,7-trien (DMNT) und 4,8,12-Trimethyltrideca-1,3,7,11-tetraen (TMTT) zu, die von sehr vielen höheren Pflanzen nach Befall freigesetzt werden^[12, 13] und wesentlich zur Anlockung von Insektivoren beitragen.^[4, 5] Beide Verbindungen werden nach Befall de novo synthetisiert, wie Paré et al. durch Begasung von durch Larvenfraß geschädigten Baumwollpflanzen mit $^{13}CO_2$ und anschließender massenspektrometrischer Analyse der emittierten Terpene zeigen konnten.^[14] Die dabei ermittelten unterschiedlichen Einbauraten in individuelle Terpene werden auch registriert, wenn man abgetrennte Blätter der Limabohne in eine Lösung mit deuteriertem Mevalonat ($[D_5]MVA$) einstellt und anschließend die Biosynthese der Terpene durch Spinnmilbenbefall oder Jasmonsäure stimuliert.^[10, 11] Hierbei wurde DMNT zu 88 % markiert, während andere Terpene wie Ocimen und Linalool (siehe Abb. 1 und 2) einen deutlich niedrigeren Markierungsgrad (< 20 %) aufwiesen.^[15]

Wir berichten hier, daß die variierenden Markierungsgrade terpenoider Duftstoffe auf eine unterschiedliche Nutzung der Mevalonat-abhängigen^[16] und der kürzlich entdeckten Mevalonat-unabhängigen Biosyntheseroute^[17-20] zum Isopentenylpyrophosphat (I-PP), dem universellen Baustein für alle Terpene, zurückzuführen sind (siehe Schema 1). Es wird weiterhin nachgewiesen, daß eine parallele Nutzung dieser Routen nicht nur für die Biosynthese der induzierten

Duftstoffe zutrifft, sondern auch bei den permanent emittierten Blüten- und Blattduftstoffen vorkommt.

Werden frisch geschnittene Triebe der Testpflanzen in Lösungen von $[D_5]MVA$ ^[21] oder deuterierter Deoxy-d-xylulose ($[D_2]DOX$),^[22] einem Intermediat^[23] der Mevalonat-unabhängigen Route zu I-PP, und Jasmonsäure eingestellt, so wird durch die JA-Behandlung die De-novo-Synthese der Duftstoffe aus den exogen zugefügten Vorstufen angeregt. Für permanent emittierte Blatt- und Blütendüfte ist kein Zusatz von JA erforderlich. Der Einbau der jeweiligen Vorstufen in die flüchtigen Terpene kann durch massenspektrometrische Analyse der aufgefangenen^[24] Metaboliten anhand ihrer Deuterierungsgrade sicher bestimmt werden; er entspricht in allen Fällen den Erwartungen nach Einbau von $[D_2]I-PP$ (aus $[D_2]DOX$) oder $[D_4]I-PP$ (aus $[D_5]MVA$). Wie in Abbildung 2 für induzierte Duftstoffe der Limabohne dargestellt (JA-Stimulierung), wird $[D_2]DOX$ besonders effektiv in die Monoterpenen $[D_4]Ocimen$ (90 %) und $[D_4]Linalool$ (90 %) eingebaut; das von Sesquiterpenen abgeleitete DMNT^[25] (siehe Schema 1) weist einen deutlich geringeren Markierungsgrad auf (ca. 40 % $[D_3]DMNT$). Statt dessen wird nach Vorinkubation mit $[D_5]MVA$ hochmarkiertes $[D_8]DMNT$ (ca. 88 %) erhalten. Blockiert man aber in Gegenwart von $[D_2]DOX$ die MVA-Route durch Inhibitoren wie Mevastatin^[26] oder Cerivastatin,^[27] so wird verstärkt

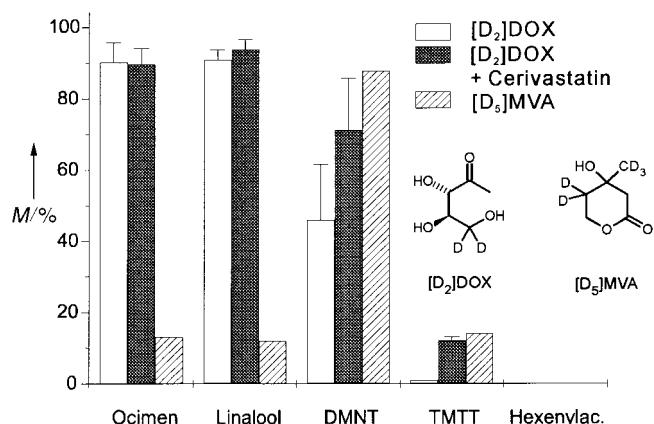


Abb. 2. Markierungsgrad der induzierten Duftstoffe (JA-Behandlung oder Befall mit Spinnmilben) nach Präinkubation der Limabohne (*P. lunatus*) mit deuterierter Deoxy-d-xylulose ($[D_2]DOX$) oder deuteriertem Mevalonolacton ($[D_5]MVA$). Trennung und Identifizierung der Verbindungen erfolgte wie unter *Experimentelles* beschrieben. Angegeben ist der relative Anteil [%] der deuterierten Verbindung am Gesamtsignal bestehend aus deuterierter und unmarkierter Substanz. Durch Einbau von $[D_2]DOX$ in die Terpene entstehen $[D_4]Ocimen$, $[D_4]Linalool$, $[D_3]DMNT$, $[D_5]TMTT$. Der Einbau von $[D_5]MVA$ führt zu $[D_8]Ocimen$, $[D_8]Linalool$, $[D_8]DMNT$ und $[D_{12}]TMTT$. Das Fettsäurederivat (Z)-Hex-3-enylacetat wird nicht markiert, wodurch eine Zufallsverteilung der Isotope durch Abbau von $[D_2]DOX$ oder von $[D_5]MVA$ und Wiederverwendung des entstandenen Acetyl-CoA ausgeschlossen wird. Der Markierungsgrad M wurde entweder direkt der Verteilung der Isotopomere des Molekülions entnommen oder aus dem Markierungsgrad des terminalen Prenylfragments (M_P) ($C_5H_9^+$, m/z 69, unmarkiert; $C_5H_7D_2^+$, m/z 71 nach Einbau von $[D_2]DOX$ oder $C_5H_5D_4^+$, m/z 73 nach Einbau von $[D_5]MVA$) unter der Annahme eines uniformen Einbaus von (markiertem) I-PP in die höheren Terpene nach den Beziehungen $M_{DMNT} = 2M_P - M_P^2$ und $M_{TMTT} = 1 - (1 - M_P)^3$ extrapoliert. Nach $[D_2]DOX$ -Applikation und Spinnmilbenbefall wurde bis zu 94 % deuteriertes TMTT registriert; der hier abgebildete Markierungsgrad für TMTT wurde nach JA-Stimulierung ermittelt.

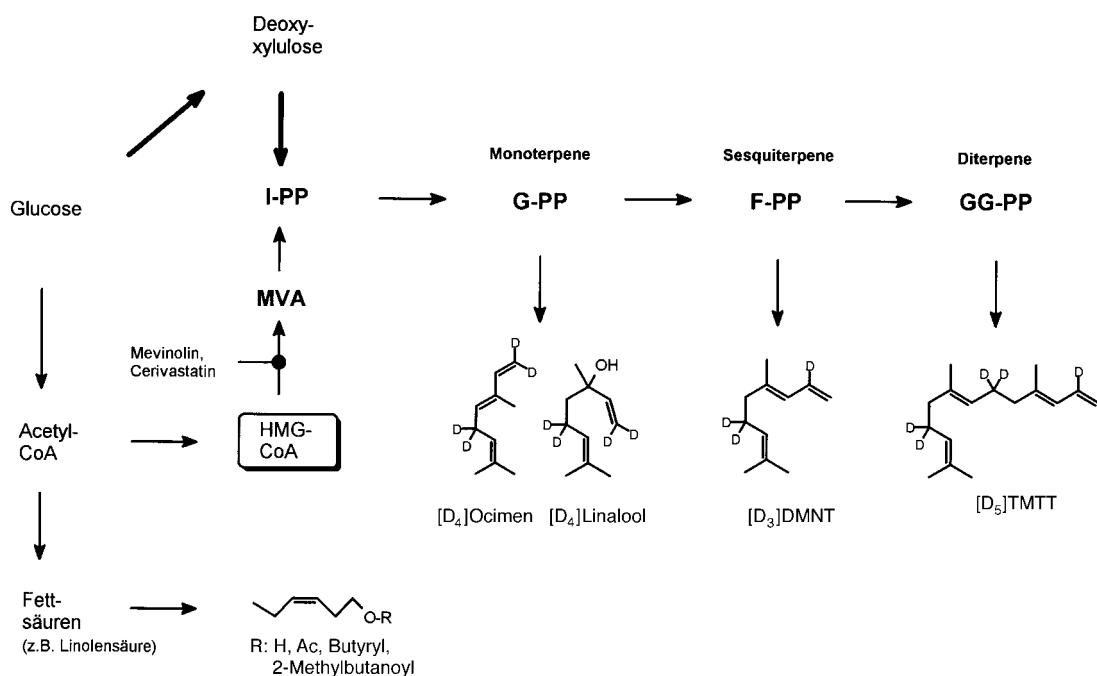
$[D_2]$ DOX in das DMNT (ca. 70% $[D_3]$ DMNT) eingebaut. Offensichtlich kann die Biosynthese dieses wichtigen Signalstoffs über beide Routen erfolgen. Die ohnehin hohe Einbaurate von $[D_2]$ DOX in die Monoterpene Ocimen und Linalool wird durch Inhibierung der MVA-Route nicht weiter gesteigert und bestätigt damit die untergeordnete Bedeutung der MVA für die Biosynthese dieser Substanzklasse (Abb. 2). Der Einbau von $[D_2]$ DOX in den Diterpenabkömmling TMTT^[25] ist nach Stimulierung durch Jasmonsäure nur gering und wird auch durch Zusatz von Cerivastatin nur wenig erhöht (Abb. 2), da in der Limabohne die Biosynthese dieser Verbindung durch die Jasmonsäure nicht nennenswert angeregt wird.^[10] Aber nach Befall durch Spinnmilben besteht das dann verstärkt emittierte TMTT (Abb. 1) zu ca. 92% aus $[D_5]$ TMTT.

Schema 1 illustriert die Bedeutung der neuen Biosyntheseroute (Deoxyxylulose-Route) für die De-novo-Synthese der (flüchtigen) Terpene in der Limabohne. Nach den obigen Befunden wird $[D_2]$ DOX ganz bevorzugt in die plastidäre Biosynthese der Mono- und Diterpene eingeschleust. Deutlich geringer fällt ihr Einbau in die zumeist cytosolisch gebildeten Sesquiterpene aus (hier z. B. DMNT als Abbauprodukt des Nerolidols), deren De-novo-Synthese überwiegend über die Mevalonsäure erfolgt (Abb. 2). Offensichtlich findet in der Limabohne aber auch ein signifikanter Austausch von Vorstufen (z. B. von Farnesylypyrophosphat) zwischen den cytosolischen und plastidären Kompartimenten statt,^[28, 29] so daß die gestreute Pflanze, besonders bei Blockade der MVA-Route (Schema 1), steigende Anteile plastidärer Vorstufen zur Sicherung der Biosynthese ihrer Sesquiterpene als Phytoalexine nutzen kann. Ob dieser plastischen

Ressourcenverwaltung eine generelle Bedeutung für den pflanzlichen Terpenstoffwechsel zukommt oder ob auch eine cytosolische Desoxyxylulose-Route existiert, bleibt zu prüfen.

Die obigen Befunde sind nicht auf die dicotyle Limabohne beschränkt. Hohe Einbauraten von $[D_2]$ DOX in JA-induzierte Terpene werden auch bei Tabak (*Nicotiana plumbaginifolia*) und monocotylem Mais (*Zea mays*) registriert. Bei letzterem weisen nach Stimulierung mit JA beide Homoterpene hohe Markierungsgrade auf ($[D_3]$ DMNT, 80%; $[D_5]$ TMTT, 96%). Selbst der evolutiv alte Ginkgo (*Ginkgo biloba*) nutzt überwiegend die $[D_2]$ DOX zur Biosynthese seiner flüchtigen, JA-responsiven Sesquiterpene wie Linalool, Copaeen, Caryophyllen und Farnesen. Wird $[D_2]$ DOX über den Transpirationsstrom an Blüten oder permanent duftende Blätter appliziert, ergibt sich ein analoges Bild. Exemplarisch wurden die Duftstoffe der Passionsblume (*Passiflora caerulea*), der gemeinen Waldrebe (*Clematis vitalba*), blühenden Efeus (*Hedera helix*) und der Schönfrucht (*Callicarpa japonica*) untersucht; ferner wurden Eukalyptusblätter mit $[D_2]$ DOX inkubiert. In allen Fällen wurden zum Teil sehr hohe Einbauraten (bis zu 100%) der markierten Vorstufe in die unterschiedlichen Terpenklassen registriert (Tabelle 1); aufgrund ihrer individuellen Vorgeschichte im Stoffwechsel (Speicherung in Vakuolen, Freisetzung aus Konjugaten, Mevalonat-abhängige Biosynthese etc.) ist der Markierungsgrad einzelner Verbindungen sehr unterschiedlich.

Die hier vorgestellten Resultate machen deutlich, daß der erst jüngst entdeckten, Mevalonat-unabhängigen Route zu Terpenen (Desoxyxylulose-Route) eine große Bedeutung für die pflanzliche Duftproduktion zukommt. Hierher gehört auch die kürzlich beschriebene lichtabhängige Freisetzung



Schema 1. Übersicht über die alternativen Stoffwechselrouten zu induzierten Duftstoffen der Limabohne. Die Mevalonat-abhängige Route kann durch Inhibitoren der HMGCoA-Reduktase (Mevinolin, Cerivastatin) blockiert werden. Abgebildet sind die Markierungsmuster der flüchtigen Terpene nach Inkubation mit $[D_2]$ DOX; die nach den Regeln der Terpenbiosynthese abzuleitenden Positionen der Deuteriumisotope werden durch die massenspektrometrische Analyse bestätigt. I-PP = Isopen-tenyldiphosphat, G-PP = Geranyldiphosphat, F-PP = Farnesyldiphosphat, GG-PP = Geranylgeranyldiphosphat.

Tabelle 1. Übersicht über die Markierungsgrade M (massenspektrometrisch aus den Massen der Molekülionen ermittelt) von konstitutiv emittierten Blatt- und Blütenduftstoffen nach Inkubation mit $[D_2]DOX$.

<i>Eucalyptus globulus</i> (Blatt)		<i>Clematis vitalba</i> (Blüte)		<i>Hedera helix</i> (Blüte)		<i>Passiflora caerulea</i> (Blüte)		<i>Callicarpa japonica</i> (Blüte)	
Verbindung	M [%]								
1,8-Cineol	0	β -Pinen	30	Sabinen	25	Ocimen	83	β -Pinen	74
Limonen	0	Limonen	24	β -Myrcen	36	β -Citronellal	19	Linalool	20
Ocimen	83	Ocimen	77	Limonen	20	Geranylacetone	45	β -Citronellol	12
DMNT	95	Oxoisophoron ^[a]	0	Oxoisophoron ^[a]	0	Farnesen	81	Nerol	37
Caryophyllen	83	Dihydrooxoisophoron ^[a]	0	Dihydrooxoisophoron ^[a]	0	TMTT	95		
Nerolidol	94	endo-Borneol	15	Linalool	83				
TMTT	99	Nerol	33	Linalooloxid	50				
		α -Terpineol	11	Farnesen	89				
		α -Verbenon	14						
		Caryophyllen	70						

[a] Möglicherweise eingebautes Deuterium geht im Verlauf der Biosynthese des Oxo- und des Dehydrooxoisoporphons wieder verloren.

von Isopren aus Blättern (Weide, Pappel etc.), die ebenfalls zu ganz erheblichen Anteilen Mevalonat-unabhängig verläuft.^[19] Wichtigste Befunde sind jedoch der hier beschriebene massive Einbau der $[D_2]DOX$ in die Sesquiterpene und die plastische Ressourcenverwaltung zwischen Cytosol und Chloroplasten, die der Pflanze eine flexible Reaktion auf Stressbedingungen wie Herbivor- oder Pathogenbefall ermöglichen dürfte.

Experimentelles

Frisch geschnittene Triebe der Limabohne (11 bis 15 Tage nach der Keimung; der durch den Schnitt bedingte mechanische Schaden verursacht keine Duftemission) mit zwei voll entwickelten Primärblättern werden in ein Gefäß mit Leitungswasser mit den isotopenmarkierten Vorstufen eingestellt ($[D_5]MVA$: 3.0 mg mL^{-1} , $[D_2]DOX$ 2.0 mg mL^{-1}). Nach 48 h unter Belichtung ($270 \mu\text{E m}^2 \text{ sec}^{-1}$) wird JA zur Induktion der Duftproduktion zugesetzt (Endkonzentration $10.0 \mu\text{g mL}^{-1}$). Alternativ werden die vorinkubierten Pflanzen mit Spinnmilben infiziert (*Tetranychus urticae*, ca. 50 Tiere pro Blatt, Bezugsquelle: Fa. Neudorf, D-31860 Emmerthal). 24 h nach der Elicitierung mit JA oder 48–96 h nach Spinnmilbenbefall werden die emittierten Duftstoffe in einem geschlossenen System, bestehend aus einem Exsiccator (ca. 750 mL) mit aufgesetzter Miniaturumwälzpumpe und einem Aktivkohleabsorber mit dem zirkulierenden Luftstrom kontinuierlich abgeführt und an der Aktivkohle absorbiert.^[24] Nach Desorption mit CH_2Cl_2 ($2 \times 20 \mu\text{l}$) wird der Deuterierungsgrad der Metaboliten durch gaschromatographische Analyse mit massenspektrometrischer Detektion bestimmt. Bei Inhibierungsexperimenten mit Mevastatin oder Cerivastatin werden die Pflanzen zunächst 24 h mit dem Inhibitor präinkubiert (Mevastatin: 0.2 – 0.5 mg mL^{-1} ; Cerivastatin: 0.2 mg mL^{-1}), bevor $[D_5]MVA$ oder $[D_2]DOX$ und ein Elicitor, wie beschrieben, zugesetzt werden. Alle Experimente wurden nach mindestens zweifacher Wiederholung statistisch ausgewertet ($n=3$). Die Duftstoffe wurden an einer Quartz-Kapillare (SE 30, $15 \text{ m} \times 0.31 \text{ mm}$) unter temperaturprogrammierten Bedingungen (50°C (2 min), $10^\circ\text{C min}^{-1}$, 200°C) getrennt und massenspektrometrisch detektiert (FisonsMD 800, EI (70 eV)). GC-Interface: 270°C ; Scansbereich 35 – 350 Dasec^{-1} .

Eingegangen am 26. November 1997,
veränderte Fassung am 18. Juni 1998 [Z11197]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Stichwörter: Biosynthese · Duftstoffe · Isotopenmarkierung · Jasmonsäure · Terpenoide

- [4] M. K. Stowe, T. C. J. Turlings, J. H. Loughrin, W. J. Lewis, J. H. Tumlinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 23–28, zit. Lit.
- [5] M. Dicke, M. W. Sabelis, J. Takabayashi, J. Bruin, M. A. Posthumus, *J. Chem. Ecol.* **1990**, *16*, 3091–3118.
- [6] M. Dicke, M. Sabelis in *Insect Chemical Ecology. An Evolutionary Approach* (Hrsg.: B. D. Roitberg, M. B. Isman), Chapman and Hall, New York, **1992**, S. 122–155.
- [7] E. E. Farmer, C. A. Ryan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 7713–7716.
- [8] M. Miksch, W. Boland, *Experientia* **1996**, *52*, 739–743.
- [9] V. Shulaev, P. Silverman, I. Raskin, *Nature* **1997**, *385*, 718–721.
- [10] 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.
- [11] J. Hopke, J. Donath, S. Blechert, W. Boland, *FEBS Lett.* **1994**, *352*, 146–150.
- [12] W. Boland, Z. Feng, J. Donath, A. Gäßler, *Naturwissenschaften* **1992**, *79*, 368–371.
- [13] M. Dicke, T. A. van Beek, M. A. Posthumus, N. Ben Dom, H. van Bokhoven, A. E. de Groot, *J. Chem. Ecol.* **1990**, *16*, 381–396.
- [14] P. W. Paré, J. H. Tumlinson, *Nature* **1997**, *385*, 30–31.
- [15] J. Donath, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [16] J. Chapell, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1995**, *46*, 521–527.
- [17] M. Rohmer, M. Knani, P. Simonin, B. Sutter, H. Sahm, *Biochem. J.* **1993**, *295*, 517–524.
- [18] M. Rohmer, M. Seemann, S. Horbach, S. Bringer-Meyer, H. Sahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2564–2566, zit. Lit.
- [19] J. G. Zeidler, H. K. Lichtenhaller, H. U. May, F. W. Lichtenhaller, *Z. Naturforsch. C* **1997**, *52*, 15–23, zit. Lit.
- [20] D. Arigoni, S. Sagner, C. Latzel, W. Eisenreich, A. Bacher, M. Zenk, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 10600–10650, zit. Lit.
- [21] D. E. Cane, H. J. Ha, D. B. MacIlwaine, K. O. Pascoe, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7553–7556.
- [22] J. Piel, W. Boland, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6387–6390.
- [23] T. Duvol, J.-M. Bravo, C. Pale-Grosdemange, M. Rohmer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *27*, 4769–4772.
- [24] J. Donath, W. Boland, *Phytochemistry* **1995**, *39*, 785–790.
- [25] A. Gäßler, W. Boland, U. Preiss, H. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1773–1789, zit. Lit.
- [26] A. Endo, *Trends Biochem. Sci.* **1981**, *6*, 10–13.
- [27] H. Bischoff, R. Angerbauer, J. Bender, E. Bischoff, A. Fagiotto, D. Petzinna, J. Pfitzner, A. C. Porter, D. Schmidt, G. Thomas, *Atherosclerosis* **1997**, *135*, 119–130.
- [28] H. Kleinig, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1989**, *40*, 39–59.
- [29] J. Gershenzon, R. Croteau in *Lipid Metabolism in Plants* (Hrsg.: T. Moore), CRC, Boca Raton, FL, **1993**, S. 339–388.

- [1] J. T. Knudsen, L. Tollsten, L. G. Bergström, *Phytochemistry* **1993**, *33*, 253–280.
- [2] J. H. Langenheim, *J. Chem. Ecol.* **1994**, *20*, 1223–1280.
- [3] G. C. Kite, *Biochem. System. Ecol.* **1995**, *23*, 343–354.