

5. Neuartige Alkaloide aus dem Giftdrüsensekret sozialparasitischer Ameisen (Myrmicinae: Leptothoracini)

von Elke Reder¹⁾, Hans Jürgen Veith^{a)}* und Alfred Buschinger^{b)}

a) Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 22,
D-64287 Darmstadt

b) Institut für Zoologie der Technischen Hochschule Darmstadt, Schnittspahnstrasse 3, D-64287 Darmstadt

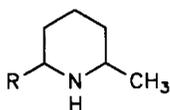
Herrn Prof. Dr. M. Hesse zum 60. Geburtstag gewidmet

(24.X.94)

Novel Alkaloids from the Poison Glands of Ants Leptothoracini

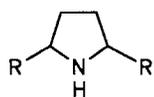
Novel pyrrolidine alkaloids were isolated from the poison glands of ants Leptothoracini (Myrmicinae) and identified as a mixture of *N*-alkylated 3-methylpyrrolidines. The females of these species produce male-attracting pheromones in their poison glands. The basic compounds in the secretions were found to be active. The major alkaloid, 3-methyl-1-(3-methylbutyl)pyrrolidine (5), is present in only ng quantities per gland.

Einführung. – Ameisen als Alkaloid-Produzenten sind wohlbekannt [1]. Die in den Giftdrüsen verschiedener Solenopsidini-Arten (Myrmicinae) vorkommenden dialkylierten Piperidine **1**, Pyrrolidine **2**, Pyrrolizidine **3** und Indolizidine **4** werden hauptsächlich als Abwehr- und Angriffsstoffe eingesetzt [2]. Da diese Verbindungen zwischen verschiedenen Arten wirken (interspezifisch), werden sie als Allomone bezeichnet. Die 2,6-Dialkylpiperidine **1** verfügen nachweislich über eine insektizide und antibiotische Wirkung [3]. Intraspezifische Wirkung basischer Giftdrüsenkomponenten wird dem 4-Methyl-2-pyrrolcarbonsäure-methylester [4] und dem 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin [5] zugeschrieben, sie werden von den Ameisen als Spurpheromone eingesetzt.



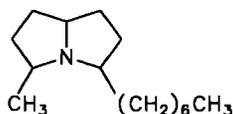
1

$R = (CH_2)_nCH_3, n = 10, 12, 14$

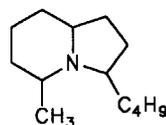


2

z. B. $R = C_2H_5, C_4H_9,$
 $R' = C_5H_{11}, C_7H_{15}$



3

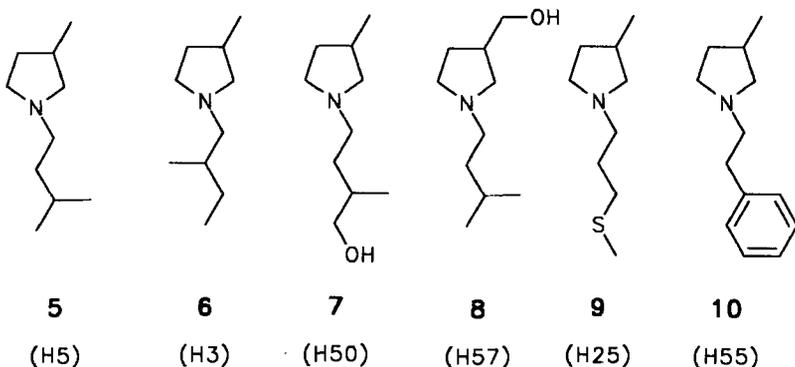


4

¹⁾ Teil der Dissertation von E. R.; derzeitige Adresse: Institut für Kreislaufkrankheiten, Pettenkoferstrasse 9, D-80336 München.

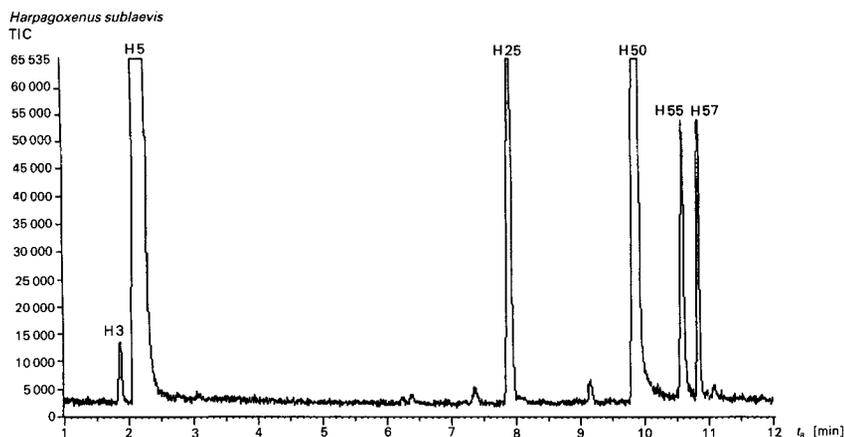
Bei der sozialparasitisch lebenden Ameise *Harpagoxenus sublaevis* (Leptothoracini), einem Sklavenhalter, löst der Giftdrüseninhalt des Weibchens Suchverhalten und Kopulationsbereitschaft beim Männchen aus [6]. Die Strukturaufklärung der basischen Inhaltsstoffe des Giftdrüsensekretes von *H. sublaevis* stand zunächst im Vordergrund unserer Arbeiten, da in biologischen Tests eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass nach einer Säure/Basen-Auftrennung des Sekretes das Sexualverhalten beim Männchen durch Darbietung der basischen Drüseninhaltsstoffe ausgelöst wird.

Resultate und Diskussion. – Zur Untersuchung des Sekretes wurden die präparierten Giftblasen (Durchmesser < 0,1 mm) in konisch zulaufenden Glasgefässen mit Et₂O überschichtet. Der organische Extrakt wurde darauf einer GC/MS-Analyse unterworfen. Sowohl der Gesamtextrakt als auch die basische Fraktion des Giftdrüsensekretes enthielten eine mit H5 bezeichnete Hauptkomponente **5**, der aufgrund von EI ('electron ionization')- und CI ('chemical ionization')-MS das Molekulargewicht 155 zugeordnet werden konnte. Der Basispik im MS von H5 bei m/z 98 wies auf die Eliminierung eines Butylradikals (57 u) nach α -Spaltung zum N-Atom aus dem Molekülion eines N-haltigen gesättigten Heterocyclus hin. Bei H5 konnte es sich somit um ein alkyliertes Piperidin- bzw. Pyrrolidin-Derivat mit einer tertiären Aminofunktion handeln, da Silylierungs- und Trifluoroacetylierungsversuche erfolglos verliefen. Nach Herstellung entsprechender Referenzverbindungen und deren GC- und MS-Analyse konnte das bislang nicht beschriebene 3-Methyl-1-(3-methylbutyl)pyrrolidin (**5**) als das Hauptalkaloid des Giftdrüsensekretes von *H. sublaevis* identifiziert werden.



Durch Einsatz der SIM-Messtechnik ('selected-ion monitoring') war es möglich, trotz erheblicher Beeinträchtigung durch die biologische Matrix noch weitere N-haltige Verbindungen zu detektieren, die eine vergleichbare massenspektrometrische Fragmentierung wie **5** zeigten (s. Fig.).

Diese empfindliche Messmethode erlaubte es, den Konzentrationsverlauf der Komponenten bei der Aufarbeitung der Extrakte zu verfolgen und die einzelnen Verbindungen soweit anzureichern, dass auch von diesen Verbindungen EI- und CI-MS aufgenommen werden konnten. Nach Herstellung entsprechender Referenzsubstanzen und deren GC- und MS-Vergleich mit den Giftdrüseninhaltsstoffen gelang die Strukturaufklärung der Nebenalkaloide **6–10**, die jedoch nur in geringen Mengen vorlagen (10–500 pg/Tier).



Figur. Chromatogramm der im Giftdrüsensekret von *H. sublaevis* nachgewiesenen Verbindungen.
Detektierte Ionen: m/z 98 und m/z 114.

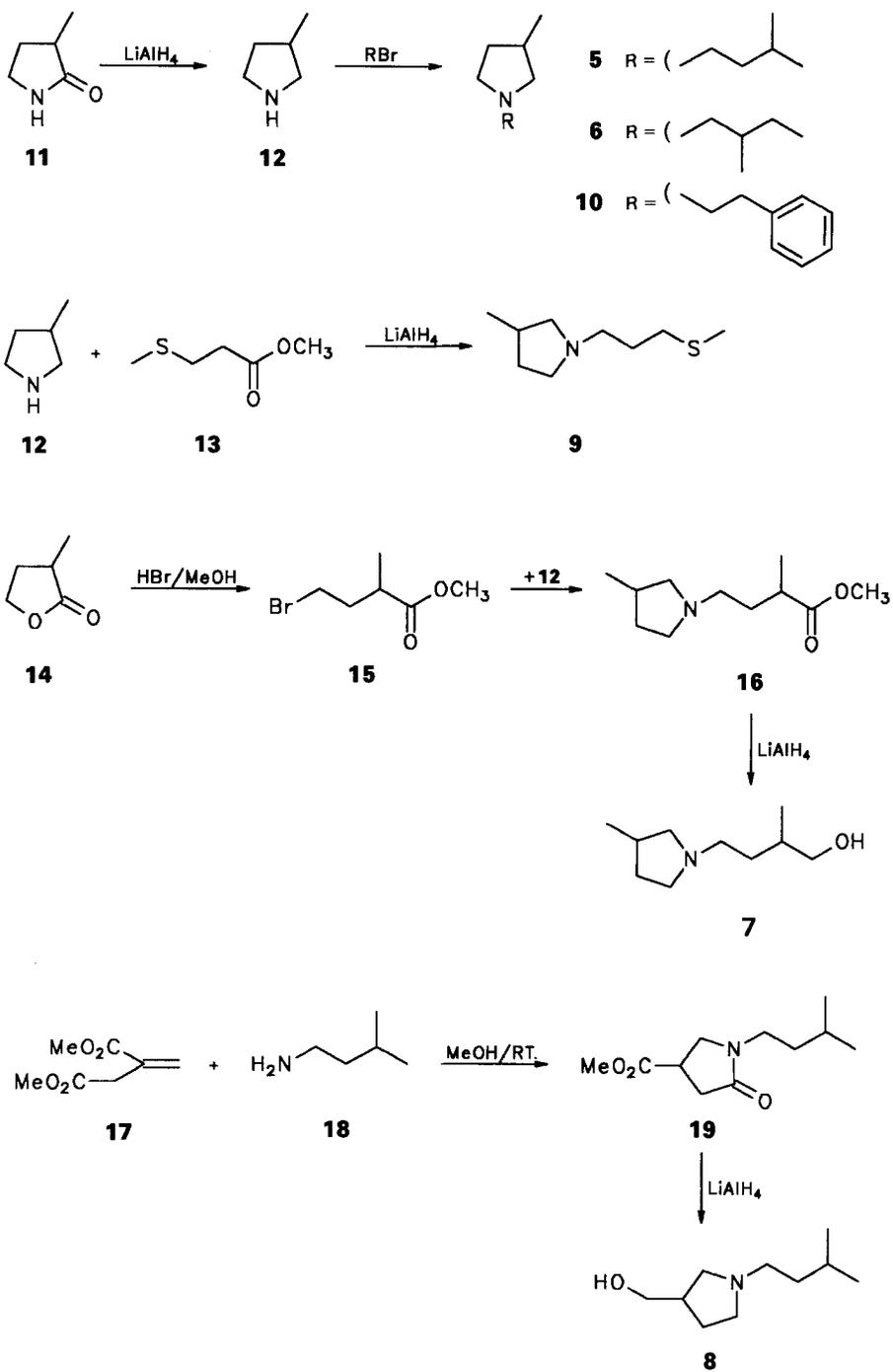
Diese bislang unbekanntes 3-Methylpyrrolidin-Derivate **5–10** sind charakteristisch für das Giftdrüsensekret von *H. sublaevis*. Im Hinblick auf Verwandtschaftsbeziehungen erschien es interessant, die Sekrete anderer Arten zu untersuchen. Sowohl *H. sublaevis* als auch der Mörderparasit *Doronomyrmex goesswaldi* leben als Sozialparasiten mit Wirten der Gattung *Leptothorax* zusammen. Die *Tabelle* gibt einen Überblick über die nachgewiesenen Verbindungen. Es zeigt sich deutlich, dass sich eine enge Verwandtschaft zwischen den verschiedenen Arten auch durch das Auftreten derselben Alkaloide manifestiert. Bei *D. goesswaldi* konnten neben einigen der beschriebenen Alkaloide auch *N*-(3-Methylbutyl)acetamid (1,5 ng/Tier) und *N*-(3-Methylbutyl)benzylamin (2 ng/Tier) identifiziert werden.

Tabelle. Mengenangaben der identifizierten Alkaloide aus den Giftdrüsensekreten verschiedener *Leptothoracini*-Arten

	<i>Harpagoxenus sublaevis</i>	<i>Leptothorax acervorum</i>	<i>Leptothorax muscorum</i>	<i>Doronomyrmex goesswaldi</i>
5	10–20 ng	10 ng	5 ng	0,5 ng
6	< 10 pg	< 10 pg	< 10 pg	–
7	500 pg	200 pg	100 pg	50 pg
8	500 pg	50 pg	10 pg	–
9	200 pg	30 pg	10 pg	–
10	100 pg	10 pg	5 pg	1 ng

Der Nachweis der 3-Methylpyrrolidin-Alkaloide bei verschiedenen Arten bestätigt auch die im biologischen Test gefundene interspezifische Wirksamkeit [7] des Giftdrüsensekretes als Sexuallockstoff. Chemotaxonomisch wird die Abgrenzung der *Leptothoracini* innerhalb der Unterfamilie *Myrmicinae* gegenüber *Solenopsidini* bestätigt. Die Übereinstimmung zwischen den untersuchten Wirts- und Parasitenarten legt deren Zusammenfassung in einer Untergruppe (ev. Subtribus) der *Leptothoracini* entsprechend [7] nahe.

Schema



Synthesen. – Die Synthese der Verbindungen **5–7**, **9** und **10** ging von 3-Methylpyrrolidin (**12**) aus, das durch LiAlH_4 -Reduktion von käuflichem 3-Methylpyrrolidin-2-on (**11**) zugänglich war und nach bekannten Alkylierungsmethoden weiter umgesetzt wurde (*Schema*). Die Alkylierung von **12** mit 3-Methylbutyl-bromid bzw. 2-Phenylethyl-bromid führte zu **5** und **10**. Durch Veresterung von 2-Methylbutan-1-ol mit HBr erhielt man das zur Synthese von **6** benötigte 1-Bromo-2-methylbutan. Die Herstellung von **9** erfolgte in einer Acylierung von **12** mit 3-(Methylthio)propionsäure-methylester (**13**) und anschließender Reduktion. Aus der Verseifung von Tetrahydro-3-methylfuran-2-on (**14**) in methanolischer HBr-Lösung ging 4-Bromo-2-methylbuttersäure-methylester (**15**) hervor, der zur Alkylierung von **12** eingesetzt wurde (\rightarrow **16**). Die Reduktion der Estergruppe von **16** führte zum gewünschten Pyrrolidinbutanol **7**.

Die Addition von 3-Methylbutylamin (**18**) an Itaconsäure-dimethylester (**17**) mit nachfolgender Cyclisierung lieferte das Lactam **19**, das zu **8** reduziert wurde.

Zusammenfassung. – Die hier vorgestellten neuartigen Naturstoffe können als isoprenoide Alkaloide betrachtet werden, die mindestens eine Isopren-Einheit in Form des Heterocyclus besitzen, wobei die Verbindungen **5–8** als diisoprenoide Basen hervortreten. Dies grenzt sie deutlich von allen bislang im Giftdrüsensekret von Myrmicinen gefundenen 5- bzw. 6gliedrigen Alkaloiden ab, deren Biogenese möglicherweise auf den Einbau eines N-Atoms in $n, (n + 4)$ - bzw. $n, (n + 5)$ -bifunktionalisierte Fettsäure-Derivate zurückzuführen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Schwerpunktprogramms 'Chemische Ökologie – verhaltensmodifizierende Naturstoffe' unterstützt. Herrn Dipl. Biol. K. Krüger danken wir für die Bereitstellung der Drüsenextrakte.

Experimenteller Teil

Allgemeines. NMR-Spektren: *Bruker-WM-300*-Gerät; in CDCl_3 ; δ in ppm rel. zu SiMe_4 ; Kopplungskonstanten J in Hz; ^1H bei 300 MHz. MS: *Varian MAT 212*; Angaben in m/z (rel. Intensitäten); EI bei 70 eV; CI mit Isobutan als Reaktandgas; Registrierung mit *Teknivent*-Datensystem *Vectorl*. GC: Gaschromatograph *Varian 3700* mit Kaltaufgabesystem *KAS* der Fa. *Gerstel*; Trägergas He; FS-Kapillarsäulen direkt gekoppelt mit dem MS-Gerät.

3-Methylpyrrolidin (12) [8]. Zu einer Suspension von 21,82 g (0,575 mol) LiAlH_4 in 160 ml Et_2O wurde eine Lsg. von 57,0 g (0,575 mol) 3-Methylpyrrolidin-2-on (**11**) in 400 ml Et_2O unter Eiskühlung getropft. Nach 14 h Erhitzen unter Rückfluss wurde mit 50 ml H_2O hydrolysiert und dann destilliert: 23,3 g (52%) **12**. Sdp. 102–105°. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): 1,00 (*d*, $J = 6,7$, Me); 1,18–1,35 (*m*, 1 H); 1,82–1,97 (*m*, 2 H); 2,00–2,18 (*m*, 1 H); 2,32–2,44 (*m*, 1 H); 2,82–3,00 (*m*, 2 H); 3,00–3,09 (*m*, 1 H). EI-MS: 85 (20), 43 (100).

1-Bromo-2-methylbutan [9]. *rac*-2-Methylbutan-1-ol (88,15 g, 1,00 mol) wurde unter Eiskühlung nacheinander mit 30 ml konz. Salzsäure und 253,0 g (1,50 mol) 48% HBr-Lsg. versetzt und anschliessend 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die org. Phase wurde abgetrennt und mit ges. NaHCO_3 -Lsg. und H_2O gewaschen. Sdp. 115–118°. Ausbeute: 80,0 g (53%). $^1\text{H-NMR}$: 0,91 (*t*, $J = 7,3$, 3 MeCH_2); 1,01 (*d*, $J = 6,8$, MeCH); 1,52 (*m*, MeCH); 1,44 (*m*, MeCH_2); 3,37 (*m*, CH_2Br). EI-MS: 152 (3), 71 (97), 57 (45), 43 (96), 41 (100), 39 (43).

Alkylierung von 3-Methylpyrrolidin (12) [10]. Unter Eiskühlung wurden 10 mmol des jeweiligen Alkylbromids zu 20 mmol **12** gegeben. Die Mischung wurde 15 min bei 0° und 14 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 15 ml H_2O wurde mit Et_2O extrahiert und der Et_2O -Extrakt mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Phase wurde mit NaOH-Lsg. versetzt, extrahiert und aufgearbeitet.

3-Methyl-1-(2-methylbutyl)pyrrolidin (6). Aus 1,70 g (20 mmol) **12** und 1,51 g (10 mmol) 1-Bromo-2-methylbutan; 1,09 g (70%) **6**. $^1\text{H-NMR}$: 0,88 (*m*, 2 Me); 1,01 (*m*, Me); 1,05–1,66 (*m*, 4 H); 1,82–2,09 (*m*, 2 H); 2,09–2,44 (*m*, 4 H); 2,56–2,82 (*m*, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 11,48 (MeCH_2); 17,94 (MeCH); 20,48, 20,60 ($\text{Me-C}(3)$); 27,91, 27,99 (MeCH_2); 31,81, 31,91 ($\text{C}(3)$); 32,59 ($\text{C}(4)$); 34,00 (MeCH); 54,55, 54,76 ($\text{C}(5)$); 62,61, 62,80 ($\text{C}(2)$); 63,83, 63,90 (CH_2N). Öl. MS: 155 (3, M^+), 126 (1), 98 (100), 96 (1), 84 (2), 82 (1), 69 (8), 42 (20).

3-Methyl-1-(3-methylbutyl)pyrrolidin (5). Aus 23,97 g (282 mmol) **12** und 42,58 g (282 mmol) 3-Methylbutylbromid in Gegenwart von 38,98 g (282 mmol) K_2CO_3 ; 28,20 g (64%) **5**. Sdp. 88°/30 Torr. 1H -NMR: 0,89 (*d*, *J* = 6,5, Me_2CH); 1,01 (*d*, *J* = 6,6, $Me-C(3)$); 1,25–1,40 (*m*, 3 H); 1,50–1,65 (*m*, 1 H); 1,91–2,07 (*m*, 2 H); 2,18–2,29 (*m*, 1 H); 2,25–2,47 (*m*, 3 H); 2,62–2,74 (*m*, 1 H); 2,76–2,85 (*m*, 1 H). MS: 155 (6, M^+), 112 (2), 98 (100), 96 (2), 84 (3), 82 (1), 69 (7), 42 (11). ^{13}C -NMR: 20,14 ($Me-C(3)$); 22,49 (Me_2CH); 26,46 (Me_2CH); 31,54 (C(3)); 32,36 (C(4)); 37,72 (Me_2CHCH_2); 54,09 (CH_2N); 54,83 (C(5)); 62,20 (C(2)).

3-Methyl-1-(2-phenylethyl)pyrrolidin (10). Aus 1,70 g (20 mmol) **12** und 1,85 g (10 mmol) 2-Phenylethylbromid; 1,47 g (78%) **10**. Öl. 1H -NMR: 1,04 (*d*, *J* = 6,8, $Me-C(3)$); 1,29–1,41 (*m*, 1 H); 1,97–2,12 (*m*, 2 H); 2,17–2,32 (*m*, 1 H); 2,56–2,96 (*m*, 6 H); 7,20–7,35 (*m*, 5 arom. H). ^{13}C -NMR: 20,55 ($Me-C(3)$); 31,97 (C(3)); 32,74 (C(4)); 35,90 ($PhCH_2$); 54,40 (C(5)); 58,77 (CH_2N); 62,45 (C(2)); 126,24 (C_p); 128,44 (2 C_m); 128,76 (2 C_o); 140,66 (C_{qso}). MS: 189 (0,3, M^+), 105 (6), 98 (100), 96 (2), 69 (15), 42 (31).

4-Bromo-2-methylbutansäure-methylester (15) [11]. Durch eine Lsg. von 2,00 g (20 mmol) Tetrahydro-3-methylfuran-2-on (**14**) in 1,60 g (50 mmol) abs. MeOH wurde für 30 min bei 60° langsam trockenes HBr-Gas durchgeleitet. Nach 12 h Stehen bei RT. wurde das Gemisch in 40 ml Et_2O gelöst, mit H_2O ausgeschüttelt und aufgearbeitet: 1,05 g (27%) **15**. Öl. 1H -NMR: 1,20 (*d*, *J* = 6,7, $MeCH$); 1,86–1,98 (*m*, 1 H); 2,20–2,33 (*m*, 1 H); 2,66–2,78 (*m*, 1 H); 3,40–3,45 (*t*, *J* = 6,8, CH_2Br); 3,70 (*s*, MeO). MS: 165 (10, $[M - MeO]^+$), 163 (11, $[M - MeO]^+$), 137 (13), 135 (13), 88 (98), 59 (56), 55 (100), 41 (52), 32 (51), 29 (56).

α ,3-Dimethylpyrrolidin-1-butansäure-methylester (16). Unter Eiskühlung wurden 0,78 g (9,00 mmol) **12** mit 0,90 g (4,5 mmol) **15** versetzt und 15 h gerührt. Anschliessend wurde mit H_2O versetzt und mit Et_2O extrahiert. Der Et_2O -Extrakt wurde aufgearbeitet: 0,86 g (96%) **16**. Öl. 1H -NMR: 1,01 (*d*, *J* = 6,4, $Me-C(3)$); 1,17 (*d*, *J* = 6,8, Me); 1,23–12,38 (*m*, 1 H); 1,53–1,68 (*m*, 1 H); 1,80–2,06 (*m*, 3 H); 2,15–2,30 (*m*, 1 H); 2,30–2,56 (*m*, 4 H); 2,56–2,74 (*m*, 1 H); 2,74–2,88 (*m*, 1 H); 3,65 (*s*, MeO). MS: 199 (1, M^+), 98 (100).

β ,3-Dimethylpyrrolidin-1-butanol (7). Zu einer Suspension von 1,00 g (26 mmol) $LiAlH_4$ in 20 ml Et_2O wurden unter Eiskühlung 0,78 g (3,9 mmol) **17** in 20 ml Et_2O getropft, 17 h unter Rückfluss erhitzt und dann mit 1 ml H_2O hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit Et_2O extrahiert und aufgearbeitet: 0,47 g (70%) **7**. Öl. 1H -NMR: 0,89 (*d*, *J* = 6,9, $Me-C(3)$); 1,03 (*d*, *J* = 6,6, Me); 1,29–1,50 (*m*, 2 H); 1,59–1,82 (*m*, 2 H); 1,94–2,32 (*m*, 4 H); 2,38–2,88 (*m*, 5 H); 3,21–3,29 (*m*, 1 H); 3,50 (*s*, OH). ^{13}C -NMR: 18,30 ($MeCH$); 20,20, 20,42 ($Me-C(3)$); 31,76 (C(3)); 32,31, 32,44 (C(4)); 35,60 (CH_2CH_2N); 37,21 ($MeCH$); 53,52, 53,62 (C(5)); 54,81 (CH_2N); 61,52 (C(2)); 68,80 (CH_2OH). MS: 171 (3, M^+), 98 (100), 96 (2), 84 (7), 82 (1), 69 (9), 42 (14).

3-Methyl-1-[3-(methylthio)propyl]pyrrolidin (9; in Analogie zu [12]). Zu einer Suspension von 1,52 g (40 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml Et_2O wurden unter Eiskühlung zunächst eine Lsg. von 0,85 g (10 mmol) **12** in 40 ml Et_2O und anschliessend eine Lsg. von 1,34 g (10 mmol) 3-(Methylthio)propansäure-methylester (**13**) in 60 ml Et_2O getropft. Nach 22 h Rühren bei RT. wurde mit 20 ml verd. $NaOH$ -Lsg. hydrolysiert, abfiltriert und die Lsg. aufgearbeitet: 1,36 g (79%) **9**. Öl. 1H -NMR: 1,03 (*d*, *J* = 6,7, $Me-C(3)$); 1,24–1,38 (*m*, 2 H); 1,76–1,91 (*m*, 4 H); 1,91, 2,01 (*m*, 2 H); 2,10 (*s*, MeS); 2,35–2,47 (*m*, 2 H); 2,62 (*t*, *J* = 7,2, CH_2S); 3,03–3,12 (*m*, 1 H). ^{13}C -NMR: 15,58 (MeS); 20,48 ($Me-C(3)$); 28,41 (CH_2CH_2S); 31,85 (C(3)); 32,35 (C(4)); 32,62 (CH_2S); 54,08 (CH_2N); 55,69 (C(5)); 62,38 (C(2)). MS: 173 (7, M^+), 158 (1), 98 (100), 96 (2), 89 (3), 84 (3), 82 (2), 69 (7), 61 (4), 56 (6), 42 (14).

1-(3-Methylbutyl)-5-oxopyrrolidin-3-carbonsäure-methylester (19) [13]. Unter Eiskühlung wurden 5,00 g (57,5 mmol) 3-Methylbutylamin (**18**) in 20 ml trockenem MeOH mit 9,10 g (57 mmol) Itaconsäure-dimethylester (= 2-Methylidenbutansäure-dimethylester; **17**) versetzt. Die Temp. des Gemischs durfte 10° nicht überschreiten. Nach 45 min bei 0°, wurde 17 h bei RT. gerührt und dann destilliert: 12,1 g (98%) **19**. Sdp. 85°/0.04 Torr. MS: 213 (20, M^+), 170 (11), 157 (100), 156 (76), 144 (12), 129 (11), 127 (61), 101 (14), 42 (41), 41 (44).

1-(3-Methylbutyl)pyrrolidin-3-methanol (8). Unter Eiskühlung wurden 1,43 g (37,6 mmol) $LiAlH_4$ in 150 ml H_2O -freiem Et_2O mit 4,00 g (18,8 mmol) **19** versetzt, 18 h unter Rückfluss erwärmt und 16 h bei RT. gerührt. Nach Hydrolyse mit 3 ml ges. *Seignette*-Salz-Lsg. wurde abfiltriert und das Filtrat aufgearbeitet: 2,30 g (72%) **8**. Sdp. 52°/1 Torr. 1H -NMR: 0,89 (*d*, *J* = 7,2, Me_2CH); 1,39 (*q*, *J* = 6,8, $CHCH_2CH_2N$); 1,51–1,69 (*m*, 2 H); 1,87–2,06 (*m*, Me_2CH); 2,27–2,48 (*m*, 4 H); 2,55 (*d*, *J* = 6,0, CH_2OH); 2,65–2,78 (*m*, 1 H); 3,44–3,54 (*m*, 1 H); 3,57–3,67 (*m*, 1 H); 4,00 (*s*, OH). ^{13}C -NMR: 22,48 (Me_2CH); 26,33 (Me_2CH); 26,88 (C(4)); 37,52 (CH_2CHMe_2); 38,85 (C(3)); 53,73 (CH_2N); 54,19 (C(5)); 57,96 (C(2)); 66,78 (CH_2OH). MS: 171 (5, M^+), 114 (100), 98 (4), 96 (7), 84 (6), 82 (5), 71 (10), 44 (40).

Gaschromatographische Untersuchungen. a) *Retentionsindizes.* Bedingungen: 1: *Carbowax-20M-AM*, 25 m, Temp.-Programm 50°, 10°/min bis 210°; 2: *DB5*, 30 m, Temp.-Programm 50°, 10°/min bis 310°; 3: *DB1*, 30 m, Temp.-Programm 50°, 10°/min bis 310°. Retentionsindizes: H3 (**6**) 1100 (1), 1040 (2); H5 (**5**) 1134 (1), 1058 (2), 1054 (3); H25 (**9**) 1614 (1), 1318 (2); 1291 (3); H50 (7) 1776 (1); Me_3Si -H50 1400 (1), 1390 (2); H55 (**10**) 1843 (1), 1446 (3); H57 (**8**) 1849 (1); Me_3Si -H57 1415 (2), 1406 (3).

b) *Bildung von Derivaten*. Zur Bildung von Derivaten wurden die Silylierungsreagenzien *N,O*-Bis-(trimethylsilyl)acetamid und 2,2,2-Trifluoro-*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)acetamid, zur Acylierung Trifluoroacetanhydrid eingesetzt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. H. Jones, M. S. Blum, in 'Alkaloids, Chemical and Biological Perspectives, Hrsg. S. W. Pelletier, John Wiley & Sons, New York, 1983, Vol. I.
- [2] B. Hölldobler, E. O. Wilson, 'The Ants', Springer Verlag, Heidelberg, 1990.
- [3] M. S. Blum, 'Chemical Defenses of Arthropods', Academic Press, New York, 1981.
- [4] J. H. Tumlinson, J. C. Moser, R. M. Silverstein, R. G. Brownlee, J. M. Ruth, *Nature (London)* **1971**, 234, 348; P. E. Sonnet, J. C. Moser, *J. Agric. Food. Chem.* **1972**, 20, 1191.
- [5] B. D. Jackson, S. J. Keegan, E. D. Morgan, W. H. Clark, P. E. Blom, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17, 335, und dort zit. Lit.
- [6] A. Buschinger, *Naturwissenschaften* **1972**, 59, 313.
- [7] A. Buschinger, *Z. Zool. Evolutionsforsch.* **1990**, 28, 241.
- [8] Y. K. Yur'ev, I. P. Gragerov, *Zh. Obshch. Khim.* **1950**, 22, 171; *Chem. Abstr.* **1950**, 44, 5869h.
- [9] 'Organikum', 16. Aufl., Berlin, 1986, S. 186.
- [10] J. v. Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 1446.
- [11] H. Hennecke, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', 4. Aufl., Hrsg. K. Kropf, Thieme, Stuttgart, 1979, Bd. 6/1a, S. 474 ff.
- [12] J. M. Khanna, V. M. Dixit, N. Anand, *Synthesis* **1975**, 607.
- [13] M. B. Gasc, A. Lattes, J. J. Perrie, *Tetrahedron* **1983**, 39, 703.