

Spurenanalytik von *p*-Benzochinon- und Hydrochinon-Derivaten mit Gaschromatographie und Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Identifizierung von Wehrsekret-Komponenten europäischer Juliden *

Trace Analysis of *p*-Benzooquinone- and Hydroquinone Derivatives by Gas-Liquid Chromatography and Gas-Liquid Chromatography/Mass-Spectrometry. Identification of Defensive Secretion Components from European Julids *

Harald Röper * und Kurt Heyns

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 32 c, 61–66 [1977]; eingegangen am 8. September/25. Oktober 1976)

Defensive Secretions, Julida (Diplopoda)

Substituted *p*-benzoquinones (= quinones) and substituted hydroquinones [bis-trimethylsilyl ethers or bis-trifluoroacetates] can be separated by gas-liquid chromatography using 50 meter long thinfilm capillaries (inner diameter: 0.25 mm) coated with silicone OV 17 (50% phenyl, methyl) or silicone DC 550 (25% phenyl, methyl).

Total retention times of various derivatives of *p*-benzoquinone and hydroquinone were determined.

Complex model mixtures of these derivatives can be separated by gas-liquid chromatography with temperature programs and the individual components can be clearly identified by their mass spectra in the sub microgram range by using combined gas-liquid chromatography/mass-spectrometry. This microanalytical technique was applied to identify the defensive secretion components from members of the diplopod order Julida (Arthropoda). *Julus nitidus* produces a defensive secretion that consists exclusively of 2-methyl-3-methoxyquinone. The expelled defensive secretions of *Unciger foetidus*, *Cylindroiulus coeruleocinctus* (londinensis), *Cylindroiulus punctatus*, *Cylindroiulus luridus* and *Ophyiulus psilosus* consist of a 2-methylquinone and 2-methyl-3-methoxyquinone mixture. The presence of the corresponding hydroquinones-2-methyl-hydroquinone and 2-methyl-3-methoxyhydroquinone-was also determined in all cases.

Einleitung

Bereits im 17. Jahrhundert¹ wurde beobachtet, daß Arthropoden-Ameisen und Tausendfüßer nach äußerer Stimulierung flüssige Sekrete absondern. Diese werden in geringsten Mengen in exokrinen Drüsen produziert und in sackähnlichen Reservoirs gespeichert^{2, 3} und daraus abgesondert⁴. Mit der Verfeinerung analytischer Methoden werden in zunehmendem Maße Ergebnisse über die chemischen Strukturen von Arthropoden-Sekretkomponenten publiziert, über die zusammenfassend referiert wird^{5–10}.

Die identifizierten Sekretkomponenten, selbst von Tieren einer Arthropodenklasse, gehören verschiedenen chemischen Substanzklassen an.

Die physiologischen Wirkungen von Arthropodensekreten auf Individuen der gleichen Art (intraspzifische Wechselwirkungen) oder einer anderen

Art (interspezifische Wechselwirkungen) führen zu einer Einteilung der Sekretsubstanzen in Pheromone und Abwehrstoffe.

Pheromone steuern „chemisch“ soziale Verhaltensweisen von Individuen einer Art. Sie sind bei Vertretern der Arthropodenklasse Insecta weit verbreitet.

Abwehrstoffe (repellents), die z. B. von Vertretern der Arthropodenklasse Diplopoda produziert werden, dienen ausschließlich als chemische Kampfstoffe um angreifende Feinde anderer Arten zu vertreiben.

Als Wehrsekret-Komponenten bei Vertretern der Diplopoden-Ordnungen Spirostreptida, Spirobolida, Julida und Cambalida wurden vorwiegend *p*-Benzochinon und dessen alkyl- und alkoxy-substituierte Derivate identifiziert¹⁰. Von den Juliden wurden bisher folgende Arten hinsichtlich ihrer Wehrsekretzusammensetzung untersucht:

Archius sabulosus L.¹¹, *Julus terrestis* L.¹², *Tritoniulus lumbricinus* (Gerstäcker)¹³, *Brachyiulus unilineatus* (Koch)¹⁴, *Cylindroiulus teutonicus* (Pocock)¹⁴, *Uroblaniulus canadensis*¹⁵ und *Schizo-*

* Ergebnisse aus der Dissertation, Hamburg 1974.

Sondrukanforderungen an Dr. Harald Röper, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

*phyllum sabulosum*¹⁶. Ein Gemisch aus 2-Methylchinon und 2-Methyl-3-methoxychinon wurde bei nahezu allen Arten als Wehrsekret identifiziert.

Bei *Julus terrestis* L.¹² war es *p*-Benzochinon, bei *Uroblaniulus canadensis*¹⁵ ein Gemisch aus *p*-Benzochinon und 2,3-Dimethoxychinon.

Aufschlüsse über die Biosynthese der Wehrsubstanzen ergaben *in vivo* Experimente mit ¹⁴C radioaktiv markierten Biosynthese-Vorstufen¹⁷. *p*-Benzochinon und dessen Derivate sind von stechendem Geruch. Sie sind chemisch reaktiv und deshalb Zellgifte.

Als Speicherformen in den Wehrdrüsen wurden die entsprechenden Hydrochinone, manchmal glycosidisch an Kohlenhydrate gebunden, erkannt. Aus diesen werden im Verlauf der Abwehraktion chemisch und biochemisch die als Wehrstoffe wirksamen Chinone freigesetzt.

Die Arbeiten von Schildknecht über die „Explosionschemie“ von *Brachynus crepitans*^{18, 19} und analytische Befunde über den Wehrdrüsengehalt des Juliden *Schizophyllum sabulosum*¹⁶ geben hierüber nähere Auskunft. Bei letzterem wurden im Wehrdrüsengehalt neben 2-Methylchinon und 2-Methyl-3-methoxychinon die entsprechenden Hydrochinone dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen¹⁶.

Eine Gesamtübersicht über das natürliche Vorkommen von chinoiden Verbindungen gibt Thomson²⁰.

Bislang nicht untersuchte Wehrsekrete mitteleuropäischer Juliden sollten hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert werden. Exemplare folgender Arten standen zur Verfügung (Anzahl der Exemplare): *Julus nitidus* (19), *Unciger foetidus* (174), *Cylindroiulus coeruleocinctus* (londensis) (68), *Cylindroiulus punctatus* (12), *Cylindroiulus luridus* (16) und *Ophyiulus psilosus* (23).

Wegen teilweise geringer zur Verfügung stehender Sekretmengen sollte als empfindliche und in ihrer Aussagekraft eindeutige Trenn- und Nachweismethode die GC/MS-Analyse eingesetzt werden.

Materialien und Methoden

Tiermaterial

Die Juliden wurden in der näheren Umgebung Hamburgs gesammelt. Die Fundorte waren unter modernden Rinden geschlagener Buchen, unter Steinen und in feuchtem Buchenlaub. Die Tiere wurden in Weckgläsern in feuchtem Buchenlaub bei 20 °C gehalten.

Sammeln und Lagerung der Wehrsekrete

Zum Sammeln der Wehrsekrete („Melken“) wurden Juliden einer Art durch Reiben der Cuticula mechanisch gereizt und die aus den Wehrdrüsen austretenden Sekretträpfchen mit kleinen Filterpapierstückchen aufgesogen. Das gelblich gefärbte Filterpapier wurde mit wenig p. a. Dichlormethan eluiert. Die Dichlormethan-Extrakte wurden im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

Dünnschichtchromatographie

DC-Untersuchungen wurden auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Fa. Merck) durchgeführt.

Gaschromatographie

GC-Trennungen wurden an 50 m Dünnfilm-Stahlkapillaren ϕ_i : 0,25 mm durchgeführt. Gaschromatograph Modell F 20 (Fa. Perkin-Elmer) mit FID und Temperaturprogramm-Einheit. Arbeitsbedingungen: Trägergasströmung [nachgereinigter Stickstoff] (1 ml/min), Strömungsteilung (1 : 50).

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Analyse)

GC/MS-Kombinationsgerät Model MAT 111 (Fa. Varian MAT, Bremen). Elektronenenergie: 80 eV, Elektronenstrom: 270 μA. Die Trennungen wurden an 50 m Dünnfilm-Stahlkapillaren ϕ_i : 0,25 mm durchgeführt. Die Trägergasströmung (He) betrug 1,8 ml/min, die Strömungsteilung 1 : 50.

Vergleichssubstanzen

p-Benzochinon und dessen alkyl- und alkoxy-substituierte Derivate (Tab. I) wurden in der Regel aus im Handel erhältlichen substituierten Phenolen und Anilinen durch Umsetzung mit Kaliumnitrosodisulfonat (Fremy's Salz)²¹ nach Teuber *et al.*^{22–26} präparativ dargestellt.

Sie wurden durch Umkristallisieren, Sublimation oder Säulenchromatographie gereinigt.

Schmelzpunkte^{22–26}, UV²⁷, IR²⁸, NMR²⁹ und Massenspektren³⁰ sind in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur.

Substituierte Hydrochinone wurden aus entsprechenden substituierten *p*-Benzochinonen durch Reduktion mit SO₂ nach Will und Pukall³¹ präparativ dargestellt. Die Chinone wurden in Äthanol/Wasser = 1/1 (v/v) gelöst und SO₂-Gas bis zur Entfärbung der Lösungen eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden die Hydrochinone (Tab. II) aus Methanol, Äthanol/Wasser, Benzol oder Ligroin umkristallisiert.

Schmelzpunkte, IR- und Massenspektren bestätigen die Identität der Verbindungen.

Hydrochinon-Derivate für die Gaschromatographie

a) Hydrochinon-bis-trimethylsilyläther

Die substituierten Hydrochinone (Vergleichssubstanzen) oder Juliden-Wehrsekrete wurden in abs. Pyridin mit Hexamethyldisilazan/Trimethylchlorsilan (3/1) versetzt.

Nach 10-minütigem Stehen bei Raumtemperatur wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit p. a. *n*-Hexan aufgenommen. 1 µl des Überstandes wurde gaschromatographiert.

b) Hydrochinon-bis-trifluoracetate

Die substituierten Hydrochinone (Vergleichssubstanzen) oder Juliden-Wehrsekrete wurden in Trifluoracetanhydrid gelöst und unter Zugabe katalytischer Mengen Natriumtrifluoracetat³⁵ 5 min lang unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gekocht. 1 µl der Lösung wurde gaschromatographiert.

Durchführung der Versuche

Dünnschichtchromatographische Vorversuche mit einigen Juliden-Wehrsekreten an DC-Alufolien (Kieselgel 60 F₂₅₄) nach den Methoden von Barbier³³, Schildknecht¹⁶, Petterson³⁴ und Harrison³⁵ deuten auf die Gegenwart von Chinonen und Spuren von Hydrochinonen.

Tab. I. Gesamtretentionszeiten von substituierten *p*-Benzochinonen (Vergleichssubstanzen).

Chinon	50 m OV 17- Kapillare <i>T</i> : 140 °C <i>t</i> _R [min]	50 m DC 550- Kapillare <i>T</i> : 140 °C <i>t</i> _R [min]
<i>p</i> -Chinon *	9,70	7,08
2-Methylchinon *	11,20	8,10
2-Äthylchinon *	13,29	9,45
2-Methoxychinon *	26,30	15,50
2-Äthoxychinon	30,35	17,80
2,3-Dimethoxychinon *	—	18,50
2,3-Dimethylchinon *	14,05	9,71
2,5-Dimethylchinon *	13,30	9,45
2,6-Dimethylchinon	13,70	9,69
2-Methyl-3-methoxychinon *	16,28	11,12
2-Methyl-5-methoxychinon	35,82	20,65
2-Methyl-6-methoxychinon	37,70	22,30
2,3,5-Trimethylchinon *	—	12,30
2,3,5,6-Tetramethylchinon	—	16,58
2-Methyl-5-isopropylchinon	—	12,88

* Bislang in Arthropoden-Wehrsekreten nachgewiesene *p*-Benzochinone.

—: Bei der Arbeitstemperatur nicht von der Kapillare eluiert.

Zur Durchführung von GC/MS-Spurenanalysen geringer Mengen von Juliden-Sekreten war es zunächst erforderlich mit Hilfe der Vergleichssubstanzen geeignete GC-Phasen zu ermitteln.

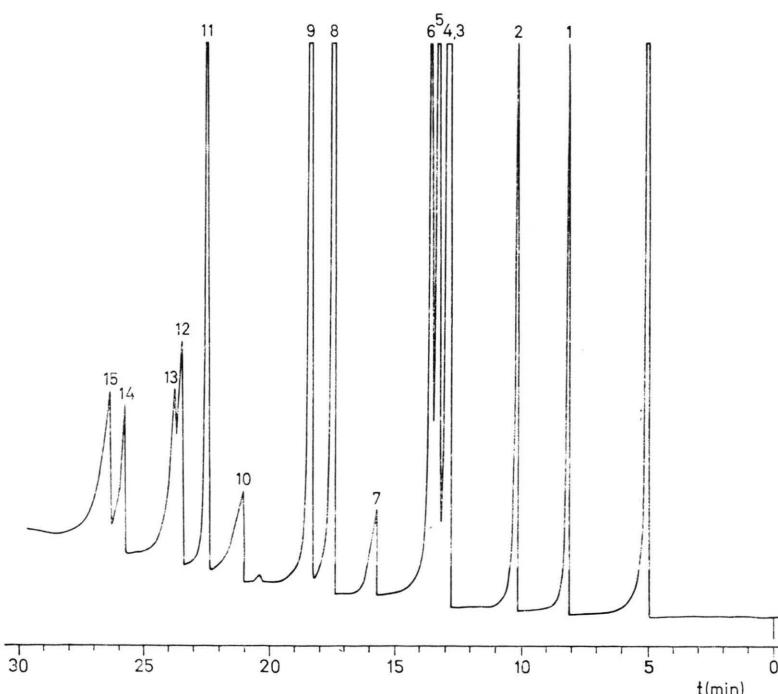


Abb. 1. Trennung eines Chinon-Mo dellgemisches an der 50 m DC 550- Dünnpfilm-Stahlkapillare mit Temperaturprogramm 5 min 120 °C (isotherm), Temperaturprogramm 120 bis 150 °C (2 °C/min): 1: *p*-Chinon, 2: 2-Methylchinon, 3: 2-Äthylchinon, 4: 2,5-Dimethylchinon, 5: 2,6-Dimethylchinon, 6: 2,3-Dimethylchinon, 7: 2-Methyl-3-methoxychinon, 8: 2,3,5-Trimethylchinon, 9: 2-Methyl-5-isopropylchinon, 10: 2-Methoxychinon, 11: 2,3,5,6-Tetramethylchinon, 12: 2-Äthoxychinon, 13: 2,3-Dimethoxychinon, 14: 2-Methyl-5-methoxychinon, 15: 2-Methyl-6-methoxychinon.

Tab. II. Gesamtretentionszeiten von substituierten Hydrochinon-bis-trimethylsilyläthern und Hydrochinon-bis-trifluoracetaten (Vergleichssubstanzen).

Hydrochinon	50 m OV 17-Kapillare Hydro- chinon-bis- trimethyl- silyläther <i>T</i> : 170 °C <i>t</i> _R [min]	50 m OV 17-Kapillare Hydro- chinon-bis- trifluor- acetate <i>T</i> : 110 °C <i>t</i> _R [min]
Hydrochinon	11,39	—
2-Methylhydrochinon *	12,50	10,70
2-Aethylhydrochinon	13,55	—
2-Methoxyhydrochinon	15,91	—
2-Äthoxyhydrochinon	26,45	—
2,3-Dimethoxyhydrochinon	16,52	—
2,3-Dimethylhydrochinon	15,55	—
2,5-Dimethylhydrochinon	13,22	—
2,6-Dimethylhydrochinon	15,29	—
2-Methyl-3-methoxyhydrochinon *	15,55	15,50
2-Methyl-5-methoxyhydrochinon	17,42	—
2-Methyl-6-methoxyhydrochinon	18,35	—
2,3,5-Trimethylhydrochinon	19,30	—
2,3,5,6-Tetramethylhydrochinon	29,20	—
2-Methyl-5-isopropylhydrochinon	14,42	—

* Bislang in Arthropoden-Wehrsekreten nachgewiesene Hydrochinone.

—: Gesamtretentionszeiten nicht ermittelt.

Als gut geeignet für die gaschromatographische Trennung von substituierten *p*-Benzochinonen und Hydrochinonen, letztere in Form ihrer Bis-trimethylsilyläther oder Bis-trifluoracetate, erwiesen sich 50 m Dünnfilm-Stahlkapillaren (ϕ_i : 0,25 mm) belegt mit OV 17 oder DC 550.

Die Trennstufenzahl der OV 17-Kapillare betrug 76000, die der DC 550-Kapillare 67800.

In den Tab. I und II sind Gesamtretentionszeiten der Vergleichssubstanzen — substituierte *p*-Benzochinone und Hydrochinon-Derivate —, unter isothermen Bedingungen an beiden Kapillaren ermittelt, zusammengestellt. Die Qualität der Kapillaren wird durch die Trennung eines Gemisches aller Vergleichssubstanzen (Chinone) an der DC 550-Kapillare unter Verwendung eines Temperaturprogrammes verdeutlicht (Abb. 1).

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze für 2-Methylchinon betrug 0,075 µg/1 µl Dichlormethan-Lösung (FID), für 2-Methoxyhydrochinon — als Bis-trimethylsilyläther — 0,08 µg/1 µl *n*-Hexan-Lösung (FID).

Die Nachweisgrenze mit der GC/MS-Kombination, also die Substanzmenge, von der noch ein einwandfreies Massenspektrum zu erhalten war, betrug beim 2-Methylchinon 0,02 µg in der Ionenquelle.

Vergleichs-Massenspektren

Massenspektren von *p*-Benzochinonen sind publiziert³⁰. Zu Vergleichszwecken für die Analyse von Juliden-Wehrsekreten wurden 70 eV-Massenspektren von Hydrochinon-bis-trimethylsilyläthern aufgenommen.

In allen Massenspektren treten hier Molekülionen mit 25 – 100% rel. Intensität auf, begleitet von Ionen $M^+ \cdot 15(\text{CH}_3)$. Je nach Substituenten, z.B. Alkoxy-Reste, treten Fragmente M^+ -Alkoxy-Radikal auf.

Tab. III. Durch GC- und GC/MS-Analyse identifizierte Komponenten aus Juliden-Wehrsekreten.

Kapillare [°C]	2-Methyl- chinon	2-Methyl- 3-methoxy- chinon	2-Methyl- chinon	2-Methyl- 3-methoxy- chinon	2-Methyl- hydro- chinon- bis-TMS	2-Methyl- 3-methoxy- hydro- chinon- bis-TMS	2-Methyl- hydro- chinon- bis-TFA	2-Methyl- 3-methoxy- hydro- chinon- bis-TFA
50 m OV 17 [140]			50 m DC 550 [140]		50 m OV 17 [170]		50 m OV 17 [110]	
<i>Julus nitidus</i>	—	+	—	+				
<i>Unciger foetidus</i>	+0	+0	+	+	+0	+0	+	—
<i>Cylindroiulus</i> <i>coeruleocinctus</i> (londinensis)	+0	+0	+	+	+0	(+)	(+)	(+)
<i>Cylindroiulus</i> <i>punctatus</i>	+	+	+	+	+	+		
<i>Cylindroiulus</i> <i>luridus</i>	+0	+0	+	+	+0	+0	+	+
<i>Ophyiulus</i> <i>psilosus</i>	+	+	+	+	+	(+)	+	—

+: Gaschromatographisch nachgewiesen. (): Spuren. -: Gaschromatographisch nicht nachgewiesen (höchste Detektorempfindlichkeit). 0: Identifiziert durch Massenspektrum (GC/MS).

Im Bereich niedriger Massenzahlen treten bei *m/e* 73 Si(CH₃)₃⁺-Ionen hoher rel. Intensität auf.

GC und GC/MS-Analyse von Juliden-Wehrsekreten

Mit dieser an Vergleichssubstanzen erprobten Mikromethode wurden die Juliden-Wehrsekrete direkt oder nach Umsetzung mit Hexamethyldisilazan/Trimethylchlorsilan bzw. Trifluoracetanhydrid/Natriumtrifluoracetat durch GC und GC/MS-Analyse untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt.

Die GC-Ergebnisse sind durch Vergleich der Gesamtretentionszeiten von Sekretkomponenten mit denen von Vergleichssubstanzen auf zwei 50 m-Kapillaren unterschiedlicher Belegung unter isothermen Bedingungen und durch Zumisch-Experimente abgesichert.

Bei Vorliegen ausreichender Sekretmengen konnten die GC-Ergebnisse massenspektrometrisch abgesichert werden (GC/MS-Analyse).

Diskussion der Ergebnisse

Julus nitidus produziert 2-Methyl-3-methoxychinon als Wehrsekret. Das alleinige Auftreten dieser Verbindung in einem Diplopoden-Wehrsekret wurde bisher nicht beobachtet. Wegen zu geringer Sekretmengen konnte dies Ergebnis weder massenspektrometrisch abgesichert werden noch konnte das Vorliegen des entsprechenden Hydrochinons überprüft werden.

In den sezernierten Wehrsekreten von *Unciger foetidus*, *Cylindroiulus coeruleocinctus* (londinensis), *Cylindroiulus punctatus*, *Cylindroiulus luridus* und *Ophyiulus psilosus* konnten neben 2-Methyl-

chinon und 2-Methyl-3-methoxychinon die entsprechenden Hydrochinone – 2-Methylhydrochinon und 2-Methyl-3-methoxyhydrochinon – als TMS- bzw. TFA-Derivate gaschromatographisch identifiziert werden.

Diese Ergebnisse konnten bei den Wehrsekreten von *Unciger foetidus*, *Cylindroiulus coeruleocinctus* (londinensis) und *Cylindroiulus luridus* massenspektrometrisch abgesichert werden.

Dieser analytische Befund, daß in sezernierten Juliden-Wehrsekreten neben den aktiven Sekretkomponenten (Chinone) die entsprechenden inaktiven Sekretvorstufen (Hydrochinone = Speicherformen) nachgewiesen wurden, ist neu.

Bei der Analyse des nicht sezernierten Sekretblaseninhalts von *Schizophyllum sabulosum*¹⁶ wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die wahrscheinlich enzymatisch erfolgende Dehydrierung der Hydrochinone zu Chinonen nicht quantitativ erfolgt.

Die vorgestellte analytische Methode vereinigt hohe Trennleistung, Nachweisempfindlichkeit und Eindeutigkeit.

Sie ist auch dort mit Erfolg anwendbar, wo nur äußerst geringe Sekretmengen, z.B. von einzelnen Diplopoden und von Museumspräparaten, im Bereich Mikrogramm verfügbar sind und ist als Alternative zu bislang verwendeten Methoden zu betrachten.

Herrn Dr. U. Haackert danken wir für die Bestimmung der Juliden, Herrn Prof. Dr. P. Köll für die Mithilfe bei der Tierbeschaffung. Herrn Prof. Dr. O. Kraus danken wir für wertvolle Diskussionen.

- ¹ S. Fisher, berichtet von J. Wray u. M. Lister, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **1670**, 2063–2067 [1670].
- ² Weber, Arch. mikr. Anat. **21**, 468 [1882].
- ³ G. Rossi, Z. wiss. Zoologie **74**, 64 [1903].
- ⁴ T. Eisner, Internationaler Kongreß für Entomologie 11, Bd. 1–3, 264 [1960–1962].
- ⁵ M. Jacobson, Ann. Rev. Entomol. **11**, 403 [1966].
- ⁶ L. M. Roth u. T. Eisner, Ann. Rev. Entomol. **1**, 107 [1962].
- ⁷ J. Weatherston, Quart. Rev. **21**, 287 [1967].
- ⁸ H. Schildknecht, K. Holoubek, K. H. Weiss, H. Vetter u. H. Krämer, Angew. Chem. **75**, 762 [1963].
- ⁹ T. Eisner u. J. Meinwald, Science **153**, 1341 [1966].
- ¹⁰ M. Beroza, Chemicals Controlling Insect Behaviour, Academic Press, New York-London 1970.
- ¹¹ R. Trave, L. Garanti u. M. Pavan, Chim. Ind. (Milan) **41**, 19 [1959].
- ¹² A. Behal u. M. Phisalix, Bull. Museum Natl. Hist. Nat. (Paris) **6**, 338 [1900].

- ¹³ A. Monro, M. Chada, J. Meinwald u. T. Eisner, Ann. Entomol. Soc. Am. **55**, 261 [1962].
- ¹⁴ H. Schildknecht u. K. H. Weiss, Z. Naturforsch. **16b**, 810 [1961].
- ¹⁵ J. Weatherston u. J. E. Percy, Can. J. Zool. **47**, 1389 [1969].
- ¹⁶ H. Schildknecht u. H. Krämer, Z. Naturforsch. **17b**, 701 [1962].
- ¹⁷ J. Meinwald, K. F. Koch, J. E. Rogers u. T. Eisner, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1590 [1966].
- ¹⁸ H. Schildknecht, Angew. Chem. **69**, 62 [1957].
- ¹⁹ H. Schildknecht u. K. Holoubek, Angew. Chem. **73**, 1 [1961].
- ²⁰ R. H. Thomson, Naturally Occuring Quinones, Academic Press, London-New York 1971.
- ²¹ H. Zimmer, D. C. Lankin u. S. W. Horgan, Chem. Rev. **71**, 229 [1971].
- ²² H. J. Teuber, u. G. Jellinek, Chem. Ber. **85**, 95 [1952].
- ²³ H. J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. **86**, 1036 [1953].

- ²⁴ H. J. Teuber u. G. Jellinek, Chem. Ber. **87**, 1841 [1954].
²⁵ H. J. Teuber u. G. Thaler, Chem. Ber. **92**, 667 [1958].
²⁶ H. J. Teuber u. M. Hasselbach, Chem. Ber. **92**, 674 [1958].
²⁷ W. Flaig, J. C. Saalfeld u. E. Baume, Annalen **618**, 117 [1958].
²⁸ W. Flaig u. J. C. Saalfeld, Annalen **626**, 215 [1959].
²⁹ R. K. Norris u. S. Sternhell, Austral. J. Chem. **19**, 617 [1966].
- ³⁰ J. H. Bowie, D. W. Cameron, R. G. F. Giles, u. D. H. Williams, J. Chem. Soc. B 1965, 335.
³¹ W. Will u. W. Pukall, Chem. Ber. **20**, 1133 [1887].
³² T. Ueno, N. Kurihara u. M. Nakajima, Agr. Biol. Chem. (Tokyo) **31**, 1189 [1967].
³³ M. Barbier, J. Chromatogr. **2**, 649 [1959].
³⁴ G. Petterson, J. Chromatogr. **12**, 352 [1963].
³⁵ J. Harrison u. J. Weatherston, J. Chromatogr. **31**, 258 [1967].