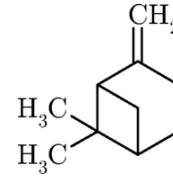


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore

➤ chemische Abwehr:

- quantitative Abwehrstoffe
- qualitative Abwehrstoffe

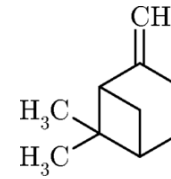
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe: wirksam in größeren Mengen

Qualitative Abwehrstoffe: wirksam oft schon in geringsten Mengen

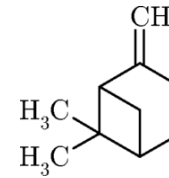


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe:

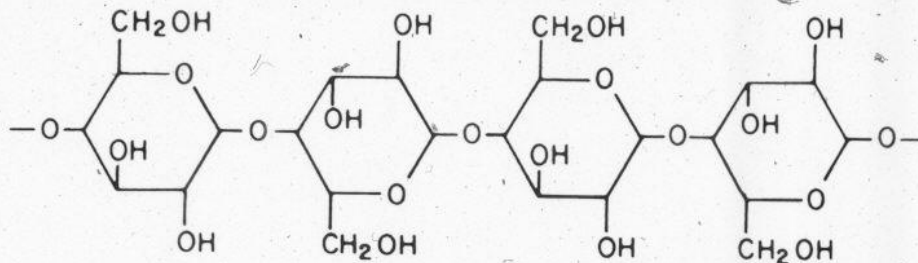
- Cellulose; Hemicellulose
- Lignine
- Tannine
- Kieselsäure

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten

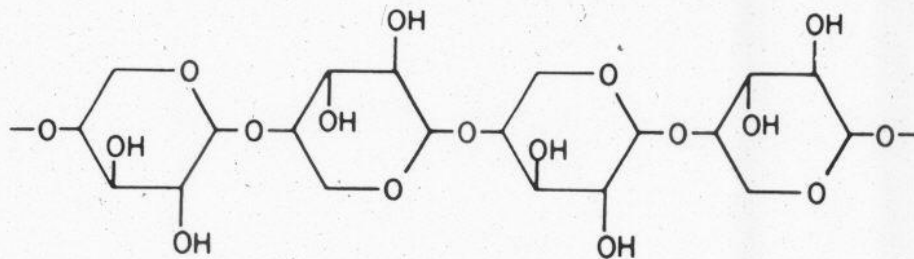


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

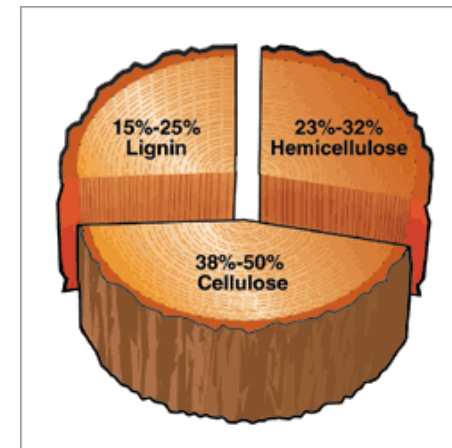
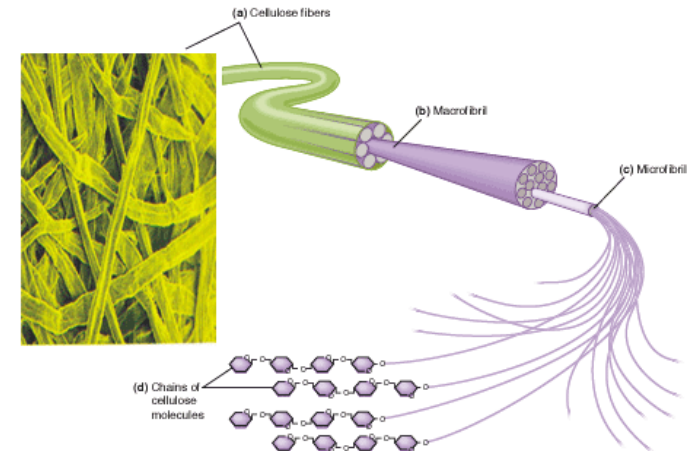
Quantitative Abwehrstoffe: Cellulose, Hemicellulose

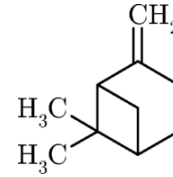


Cellulose



Hemicellulose



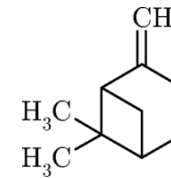


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe:

- Cellulose; Hemicellulose
- Lignine
- Tannine
- Kieselsäure

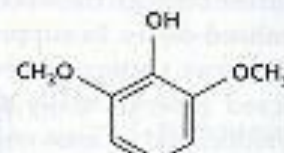
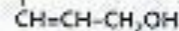
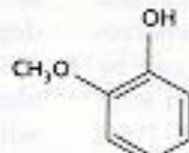
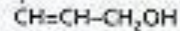
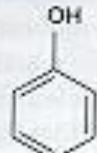
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe: Lignine

3 main phenyl-propane units:



Ligninbausteine:

Phenylalanin



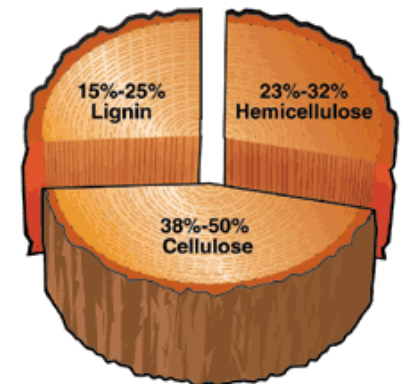
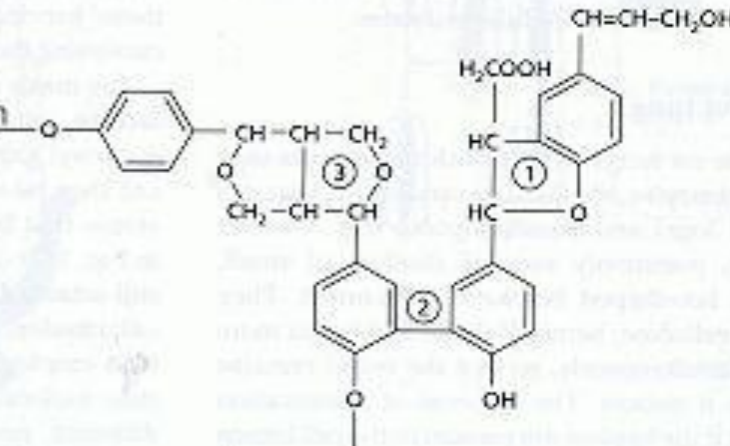
Coumarylalcohol

Coniferylalcohol

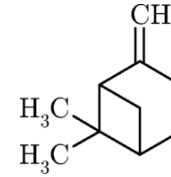
Sinapylalcohol

Bonds

1. ring - side chain
2. ring - ring
3. side chain - side chain



- Biogenese: Derivate von Phenylpropan
- Shikimatbiogenese: Ausgangssubstanz: Phenylalanin; wichtiges Enzym: Phenylalanin-Ammonium-Lyase (PAL)
- Reißfestes Polymer mit C-C und Etherbindungen
- Einlagerung in Zellwand; oft gebunden an Polysaccharide: Lignifizierung

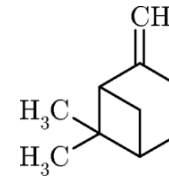


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe:

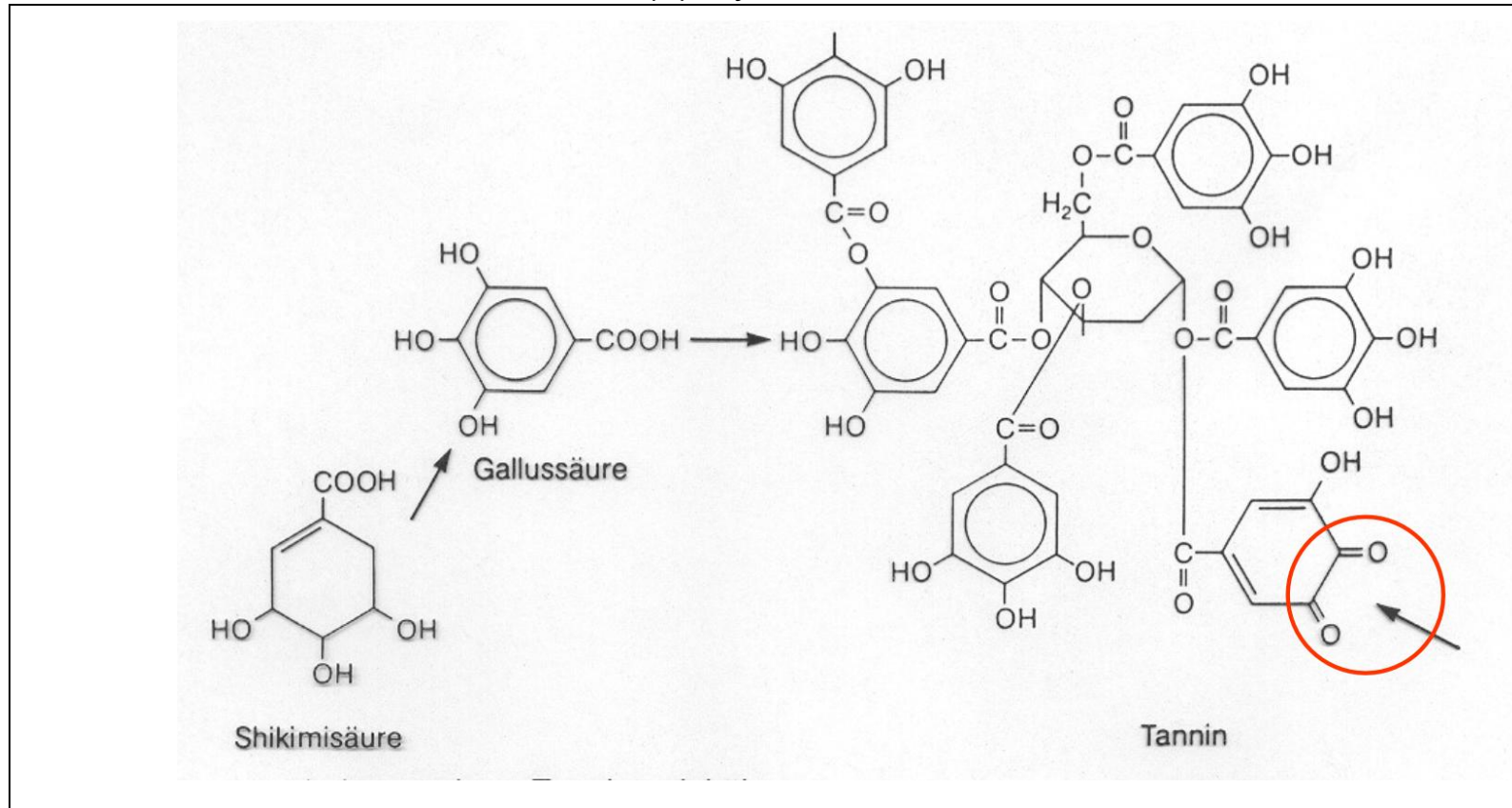
- Cellulose; Hemicellulose
- Lignine
- Tannine
- Kieselsäure

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten

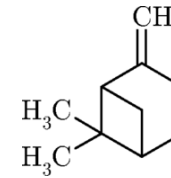


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe: Tannine: (a) Hydrolisierbar: Gallussäure + Zucker = Esterbindung

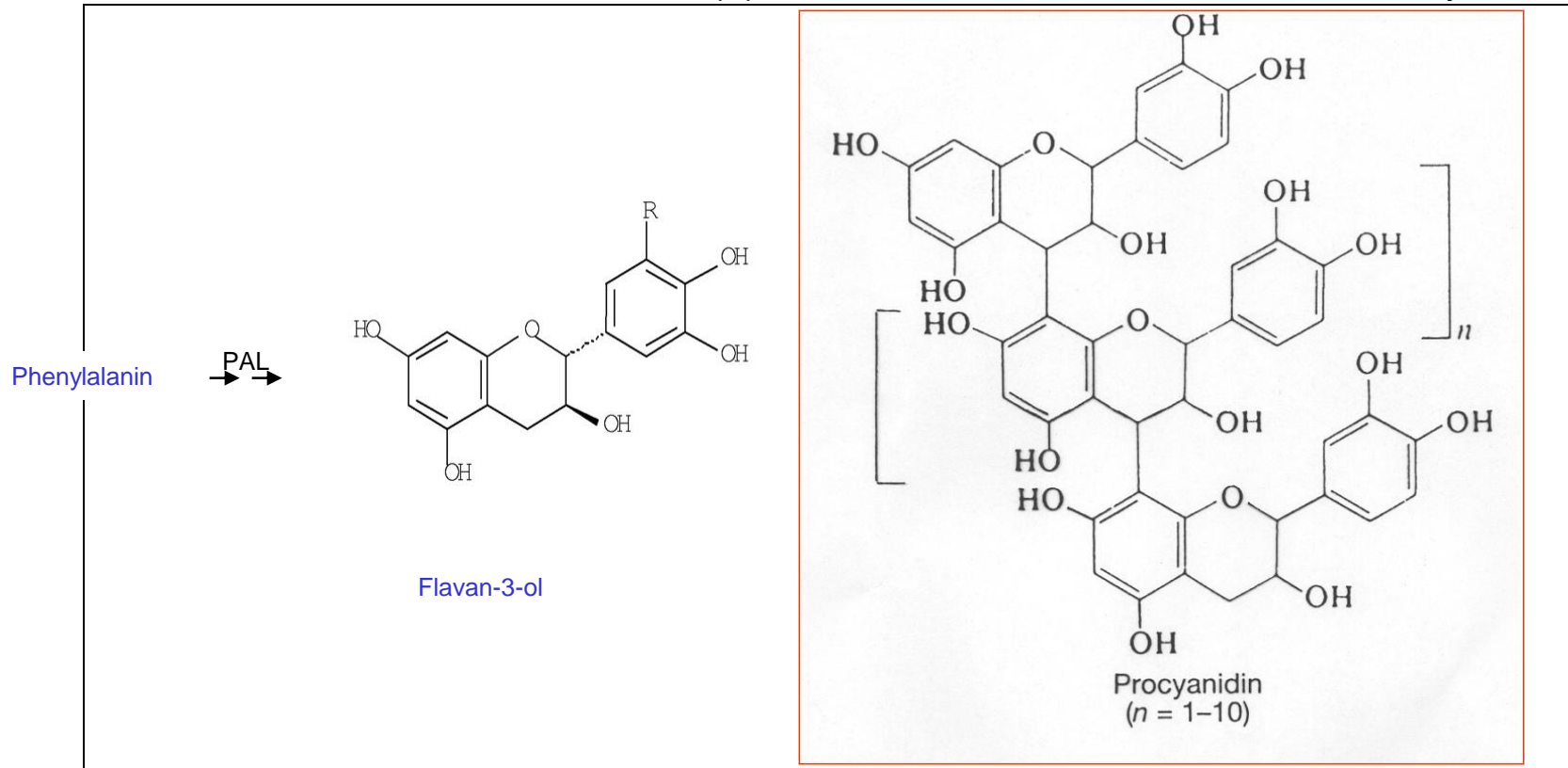


- Biogenese: Derivate der Gallussäure; Shikimatweg;
- Polymer mit Esterbindungen
- i.G. zu Ligninen weniger an Polysaccharide gebunden, eher frei im Cytoplasma

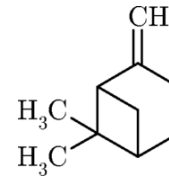


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe: Tannine: (a) kondensierte Tannine: Flavan-3-ol-Polymere



- Biogenese: Derivate von (a) Flavan-3-ol; (b) Flavandiolen; (c) anderen phenol. Subst. (z.B. Kaffeesäure)
- Shikimatweg
- Polymer mit C-C-Bindungen



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

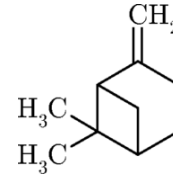
Quantitative Abwehrstoffe: Tannine: allgemein

- Polyphenole; hydrolisierbar oder kondensiert;
- früher zum Gerben von Leder verwendet
- in z.B. Rotwein und schwarzem Tee: Geschmack

- *Funktionsweise gegenüber Herbivoren:*
 - OH-Gruppen der Polyphenole gehen leicht Bindungen zu Proteinen / Aminosäuren ein
 - Wasserstoffbrückenbindungen
 - Ionische „Bindungen“
 - kovalente Bindungen
 - Phenole werden zu ortho-Chinonen oxidiert: sehr reaktiv: Oxidativer Stress; Peroxidbildung

- *Effekte:*
 - Fraßdeterrens
 - Komplexierung von Nahrungseiweißen: verdauungsmindernd
 - Komplexierung von Enzymen: verdauungsmindernd
 - Membranschädigend
 - Metallkomplexbildung

Bei Wiederkäuern: 20% Tannine / g Trockengewicht: lethal !

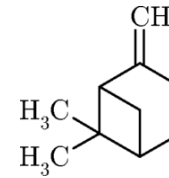


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe:

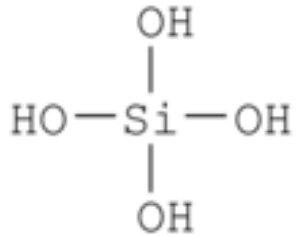
- Cellulose; Hemicellulose
- Lignine
- Tannine
- Kieselsäure

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten

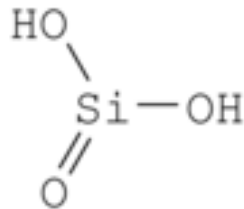


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

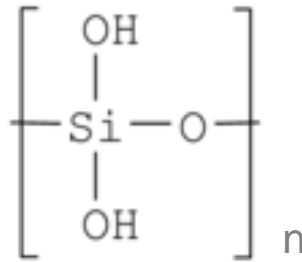
Kieselsäure



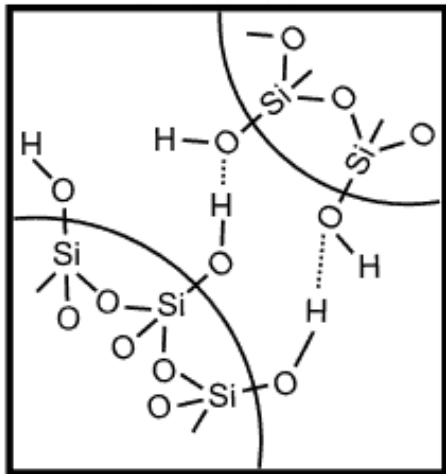
Ortho-Kieselsäure



Meta-Kieselsäure



Poly-Kieselsäure

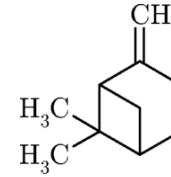


Kieselsäure und Wasserstoffbrückenbindungen



Ackerschachtelhalm

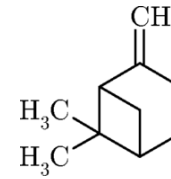
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Quantitative Abwehrstoffe: wirksam in größeren Mengen

Qualitative Abwehrstoffe: wirksam oft schon in geringsten Mengen

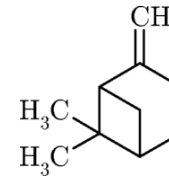


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Alkaloide

Alkaloide sind (zumeist) N-haltige Heterozyklen

Alkaloide sind strukturell sehr vielfältig

Biogenese:

für zahlreiche Alkaloide: Ausgangssubstanzen Aminosäuren

andere: Ausgangssubstanz: andere N-haltige Verbindungen wie z. B. Purin, Pyrimidin

Vorkommen:

- In 10 – 15 % aller Gefäßpflanzen, in Pilzen, in Tieren
- Produktion in spezialisierten Geweben, Kompartimenten

Funktionsweise:

Je nach Alkaloidstruktur werden sehr unterschiedliche zelluläre Targets angegriffen

z.B. Nikotin aus Tabakpflanze: Acetylcholinrezeptor beeinflussend

z.B. Solanin aus Kartoffel: Membran-Destabilisierung

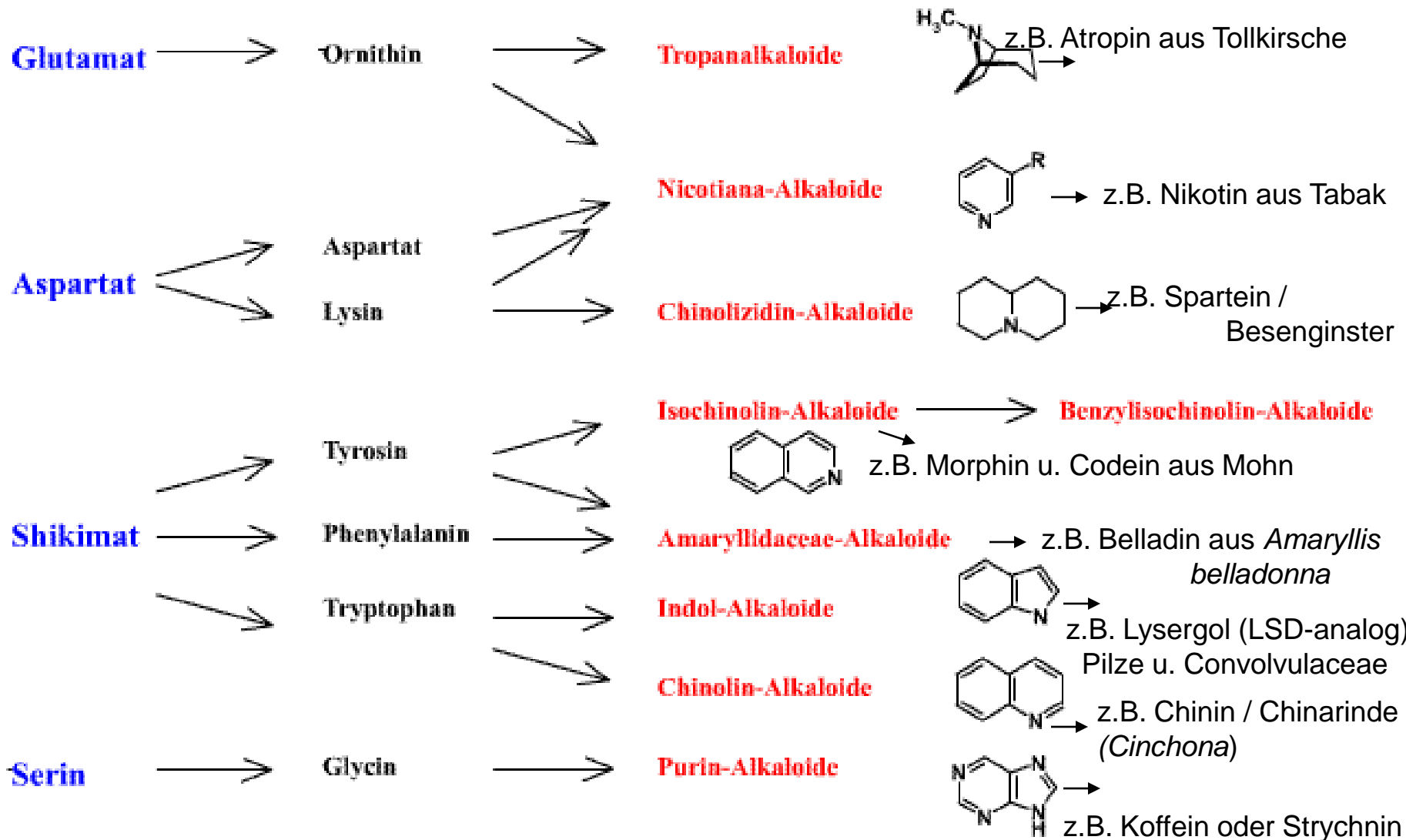
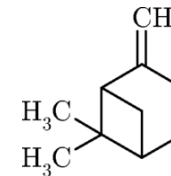
z.B. Koffein aus Kaffee: an Adenosin-Rezeptoren bindend

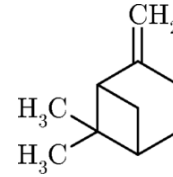
- Adenosin wird von Nevenzellen abgegeben zur gegenseitigen Zellberuhigung
- bei Müdigkeit: hoher Adenosintiter zwischen Nervenzellen

Wirkungen:

- Fraßhemmung aufgrund bitteren Geschmacks
- Toxisch

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten

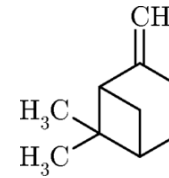




Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

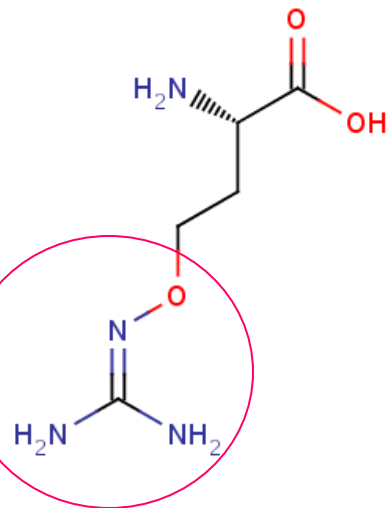
- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

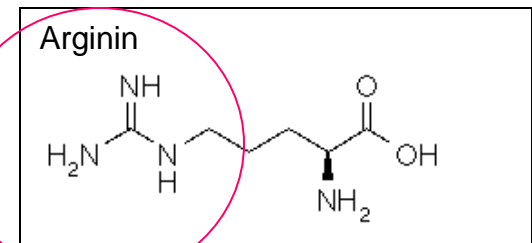
Qualitative Abwehrstoffe: toxische Aminosäuren

in Leguminosensamen: non-protein amino acids

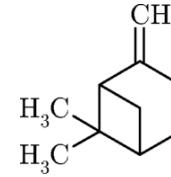


Canavanin

Canavanin als Arginin-Analogon
wenn fälschlicherweise anstelle von Arginin in Proteine
eingebaut: → „falsche funktionsuntüchtige Enzyme“



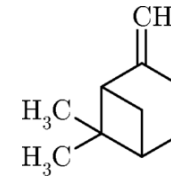
Arginin



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

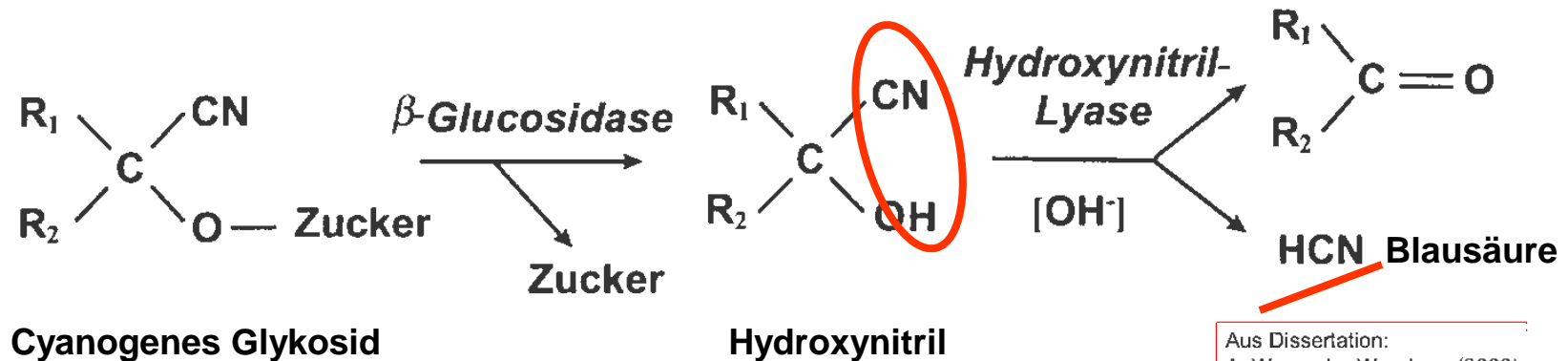


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: cyanogene Verbindungen

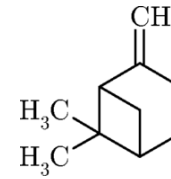
z.B. in verschiedenen Leguminosae (*Trifolium*, *Lotus*, *Phaseolus*)

z.B. in Rosaceae



Aus Dissertation:
A. Warnecke-Wundram (2003)

- Blausäure (das Cyanid-Ion) hemmt die Atmung
- bildet Komplex mit Fe³⁺ der Cytochromoxidase

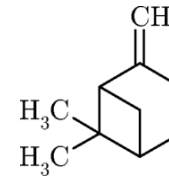


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

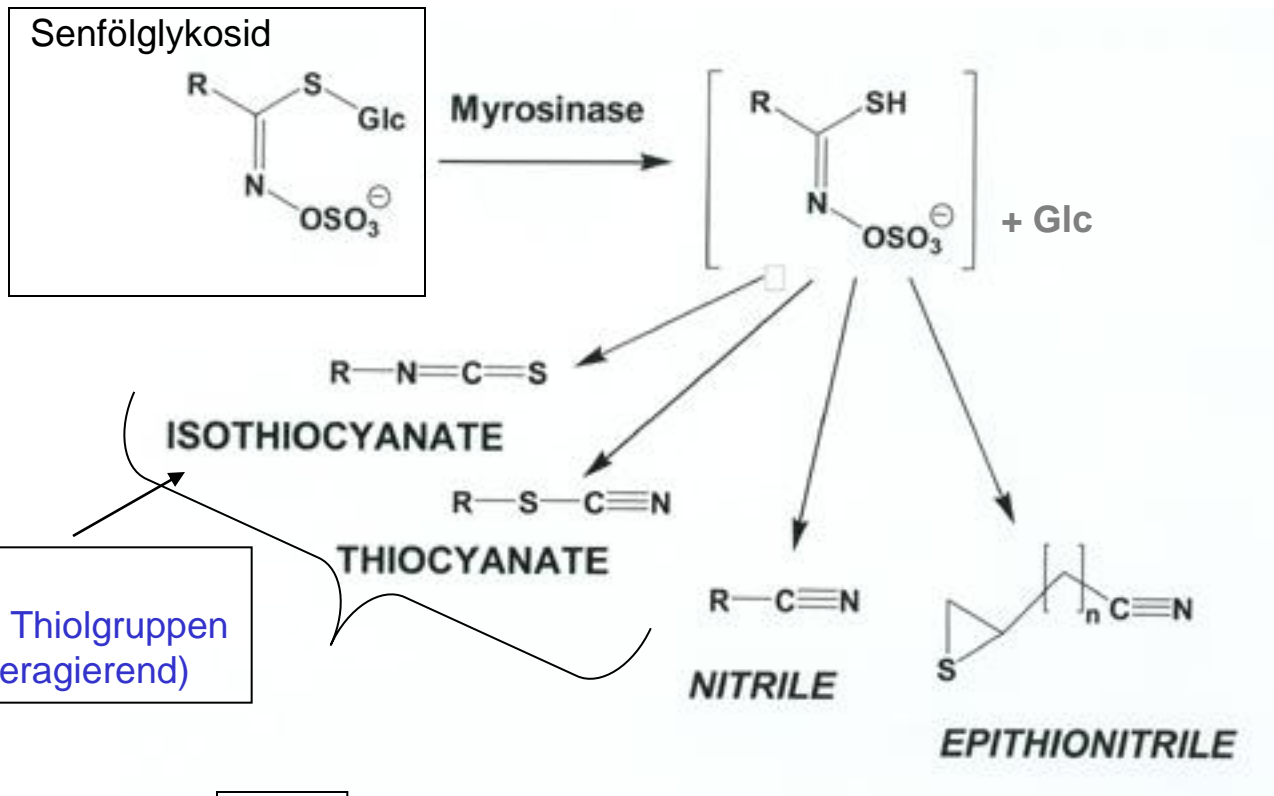
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

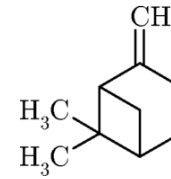
Qualitative Abwehrstoffe: Glukosinolate (Senfölglykoside)

in Brassicaceae



Sehr toxisch
(mit Amino- und Thiolgruppen
in Proteinen interagierend)

Senföle

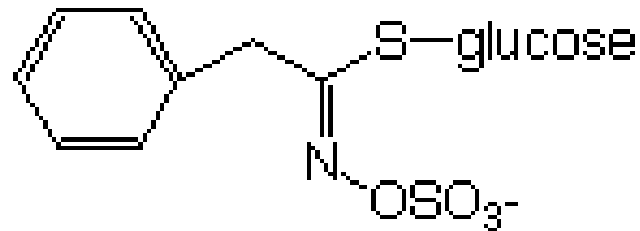


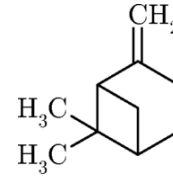
Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Glukosinolate (Senfölglykoside)

in Brassicaceae

Glucotropaeolin in einigen Brassicaceae, z.B. Meerrettich



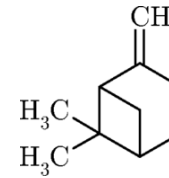


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- **Proteinaseinhibitoren**
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

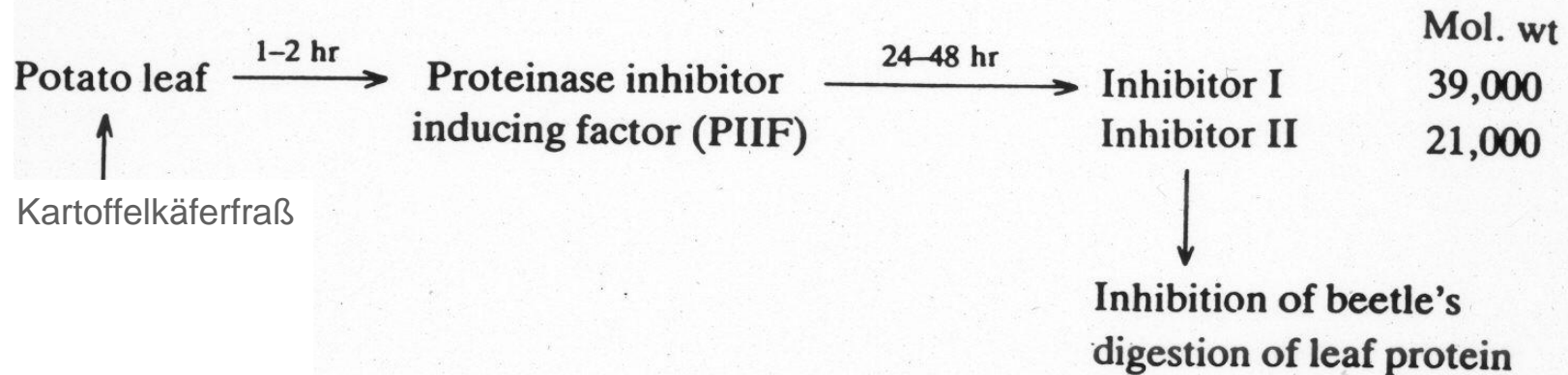
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



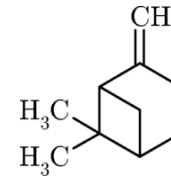
Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Proteinaseinhibitoren

z.B. in Kartoffeln, Tomaten



Mechanism of induction of proteinase inhibitors in plants in response to insect herbivory

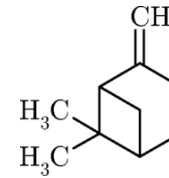


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

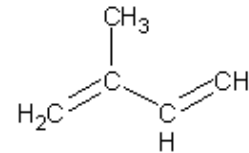
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Terpene ubiquitär

Terpene sind aus Isopreneinheiten (C5) aufgebaut



Monoterpene:

2 Isopren-Einheiten: **C10**: z.B. Pinen, Thujon

Sesquiterpene:

3 Isopren-Einheiten: **C15**: z.B. Farnesen, Hemigossypol

Diterpene:

4 Isopren-Einheiten: **C20**: z.B. Gossypol

Triterpene:

6 Isopren-Einheiten: **C30**: z.B. Azadirachtin

Homoterpene:

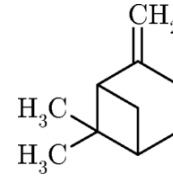
aus Sesquiterpen (C15) minus C4: **C11**:

aus Diterpen (C20) minus C4: **C16**:

Dimethyl-nonatrien = DMNT
Trimethyl-tridecatraen=TMTT

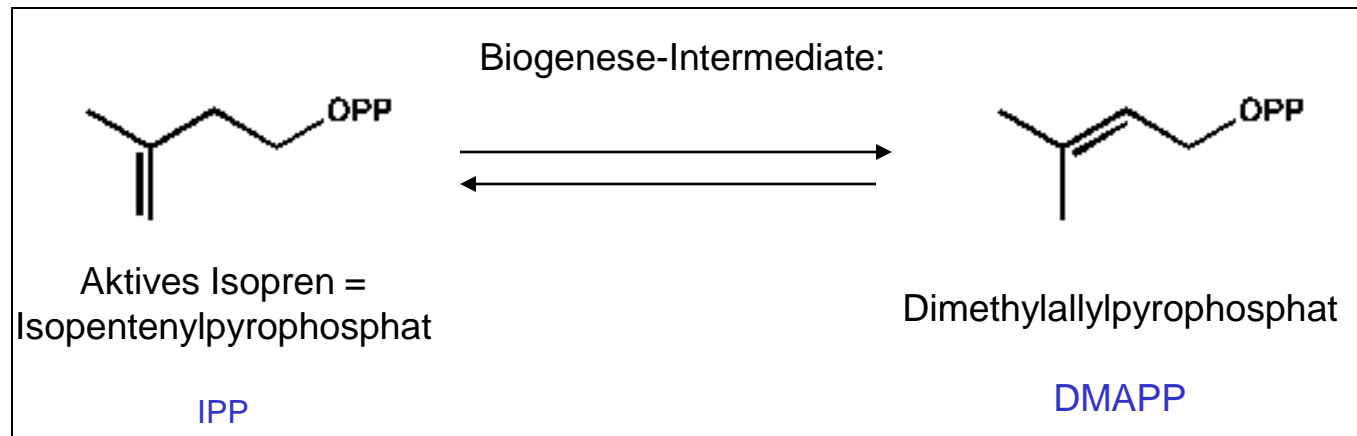
Wirkungen:

Bitterstoffe; Toxine: durch z.B. Interaktion mit Membranen



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Terpene
ubiquitär



Andrea Krühn
Cem Pahl
Patrick Husmann

- Acetat-Mevalonat-Pathway
- Mevalonic Acid Pathway (MVA) (MAP)
- HMG-CoA-Reduktase Pathway

hpts. C15

Cytoplasm

3-Acetyl-CoA (C2)

HMG-CoA

HMGR

Mevalonat (C6)

DMAPP

IPP (C5)

+IPP

+IPP

FPP (C₁₅)

Sesquiterpene

2x

Sterole

Triterpene

Polyterpene

- Methyl-Erythritol-Phosphat-Pathway (MEP-Pathway)
- Desoxy-Xylulose-Pathway (DOXP)

hpts. C10, C20

Plastid

Glycerinaldehyd-3-Phosphat + Pyruvat (C3)

1-Desoxy-D-xylulose-5-Phosphat (C5)

DMAPP

IPP (C5)

Isopren

+IPP

GPP (C₁₀)

Monoterpene

Diterpene

Phytol

GGPP (C₂₀)

Carotinoide (C₄₀)

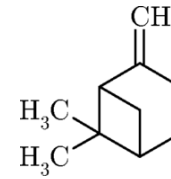
+ 5 IPP

Plastochinon-9 (C₄₅)

IPP

FPP ?

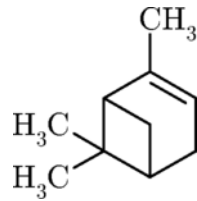
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



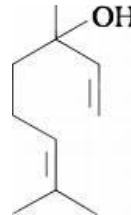
Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Terpene
ubiquitär

Monoterpene:

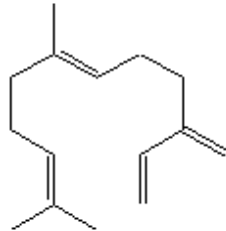
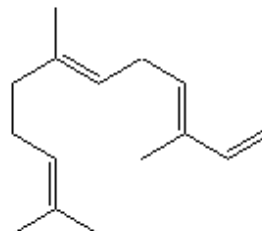


Alpha-Pinen

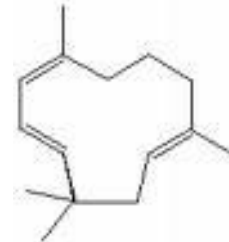


Linalool

Sesquiterpene:

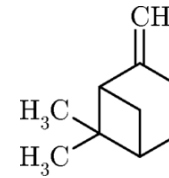
(E)- β -Farnesen

(E,E)-alpha-Farnesen



Caryophyllen

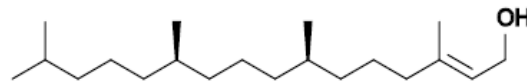
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

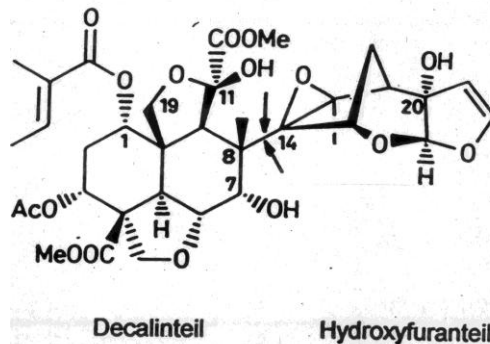
Qualitative Abwehrstoffe: Terpene
ubiquitär

Diterpene:

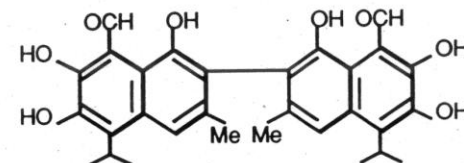


Phytol

Triterpene:

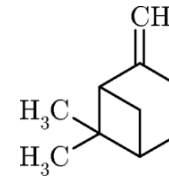


Azadirachtin aus Neembaum



Gossypol aus Baumwolle

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Terpene

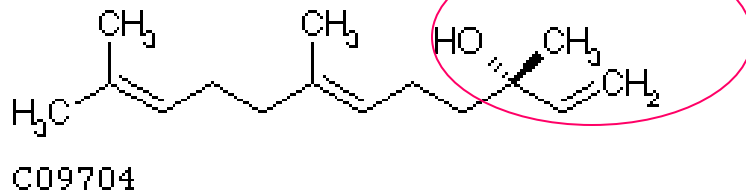
ubiquitär

Gäbler & Boland (1991) Helvetica Chim. Acta 74: 1773-1789.

Homoterpen:

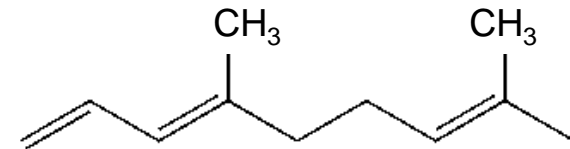
C11: 4,8-Dimethyl-nona-1,3,7-trien (DMNT) :

Nerolidol (**C15**)



C09704

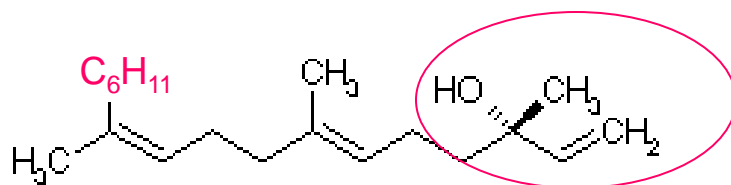
DMNT (**C11**)



Homoterpen:

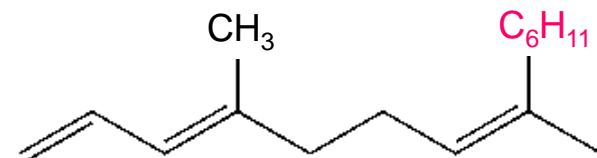
C16: 4,8,12-Trimethyl-trideca-1,3,7,11-tetraen (TMNT) :

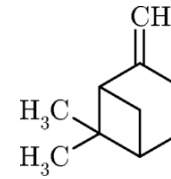
Geranylinalool (**C20**)



C09704

TMNT (**C16**)



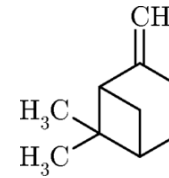


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

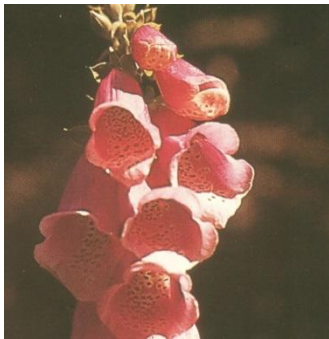
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

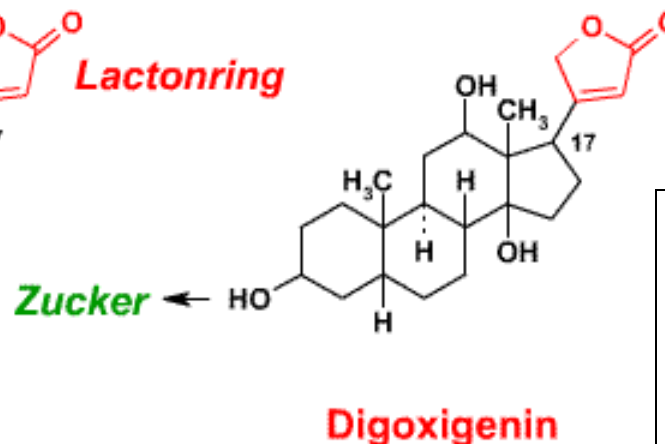
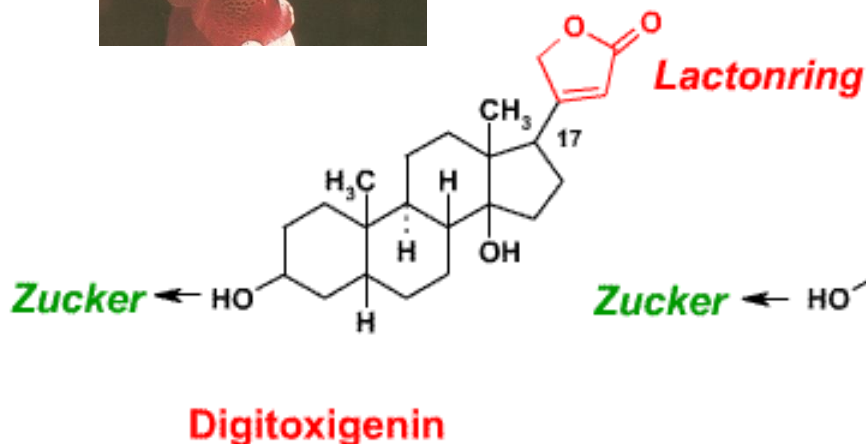
Qualitative Abwehrstoffe: Cardenolide / Herzglykoside

z.B. Fingerhut, Maiglöckchen, Adonisröschen

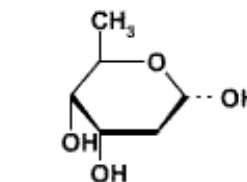


Funktionsweise und Wirkung:

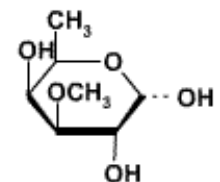
- Hemmung Na^+ / K^+ -ATPase
- Erhöhung der intrazell. Na^+ -Konzentration
- Stört weitere Zellfunktionen
- einige Cardenolide: bitter / Fraßhemmstoffe



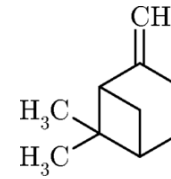
Zucker in Herzglykosiden



D-Digitose



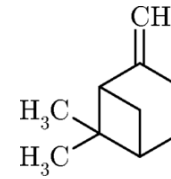
D-Digitalose



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga

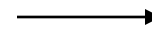


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Hormon-Analoga

Analog bzw. contra Hormone Insekten:

- Juvenilhormon-Analoga als Naturstoffe in Pflanzen
- Juvenilhormon-Blocker als Naturstoffe in Pflanzen
- Ecdyson in Pflanzen

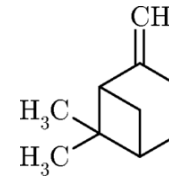


Papierfaktor-“story“

Analog Hormone Vertebraten:

- Phytoöestrogene

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Hormon-Analoga



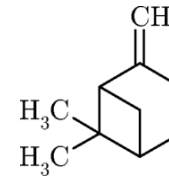
Juvenilhormon-Analoga als Naturstoffe in Pflanzen

→ Papierfaktor-“story“

- Sláma 1964
- Feuerwanzenzucht *Pyrrhocoris apterus*
- Zucht auf Lindensamen in Dosen mit Papier
- In USA: überzählige Larvalhäutungen
- 6 Larvalstadien statt 5 mit rückgebildeten Prothoraxdrüsen
- Unfruchtbare Imagines
- Ursache: ??
- Scott Filterpapier
- Wall Street Journal, New York Times, Boston Globe
- London Times

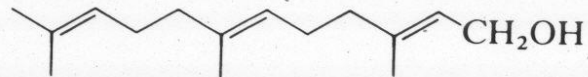


Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten

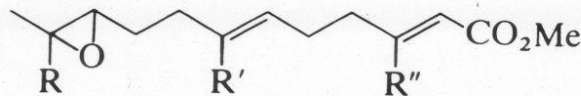


Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

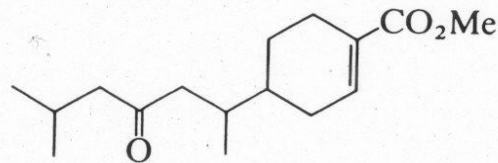
Qualitative Abwehrstoffe: Juvenilhormone und pflanzliche Analoga



Farnesol

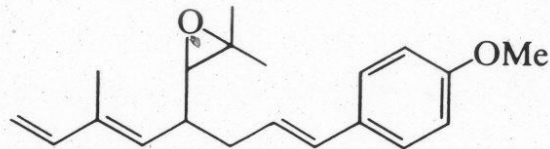


JH O (R=R'=R''=Et)
JH I (R=R'=Et; R''=Me)
JH II (R=R'=Me, R''=Et)
JH III (R=R'=R''=Me)



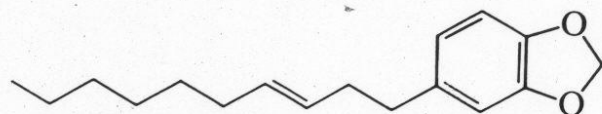
Juvabione

Einsatz in der Schädlingsbekämpfung:
begrenzt



Juvocimene 2

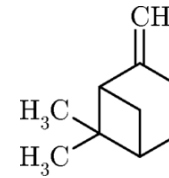
Aufnahme bei Insekten:
- Per Kontakt durch Kutikula



Juvadecene

Wirkung:
- Löst überzählige Larvalhäutungen aus
- Führt zu infertilen Imagines

Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Precocene aus Pflanzen als Anti-Juvenil hormone



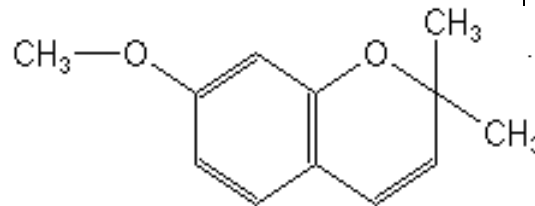
z.B in *Ageratum*
(Heimat: Tropen, Subtropen)

Aufnahme bei Insekten:

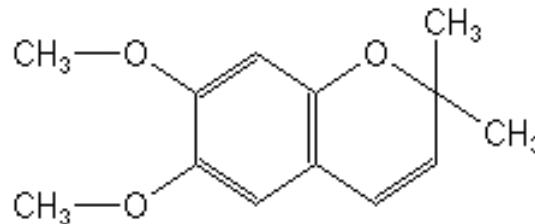
- Per Kontakt durch Kutikula

Wirkung:

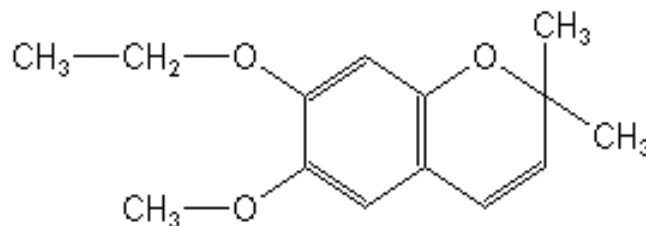
- selektives Absterben der Corpora allata Zellen
- Führt zu infertilen Imagines



Precocene I



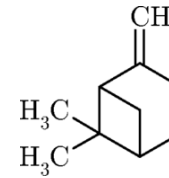
Precocene II



Precocene III

Chromene

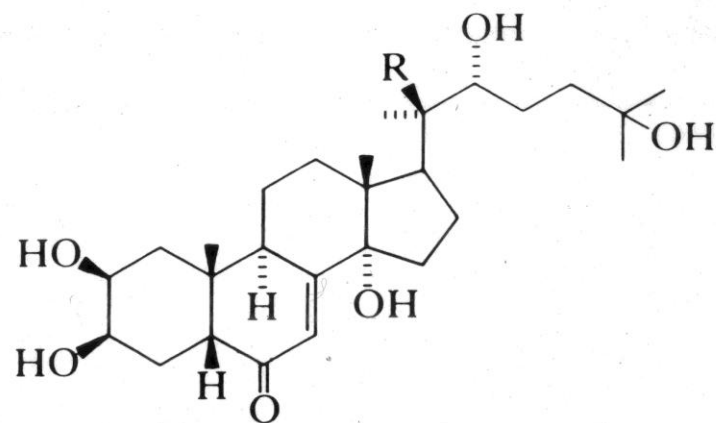
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Ecdyson

v.a. in Farnen (*Polypodium*) und einigen Gymnospermen (z.B. *Taxus*)



ecdysone, R = H
20-hydroxyecdysone, R = OH

Aufnahme bei Insekten:

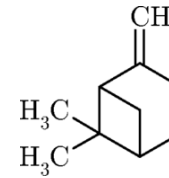
- Per Kontakt durch Kutikula

Wirkung:

- Löst frühzeitige Imaginalmetamorphose aus
- Führt zu infertilen Imagines



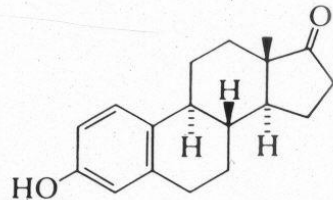
Vorlesung: Chemische Ökologie der Insekten



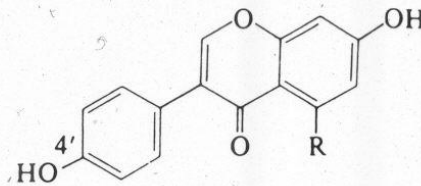
Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe: Phytoöstrogene gegen Vertebraten

z.B. in verschiedenen Leguminosae (*Trifolium*, *Medicago*, Soja)



Oestrone



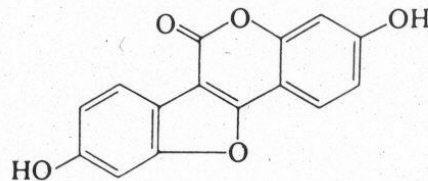
genistein, R=OH
daidzein, R=H
formononetin, R =H (Me at 4'-OH)

Aufnahme bei Vertebraten:

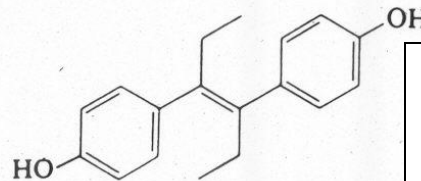
-Oral

- Wirkung:

- „Antibabypille“

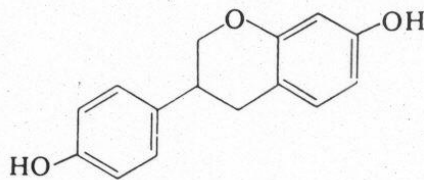


coumestrol

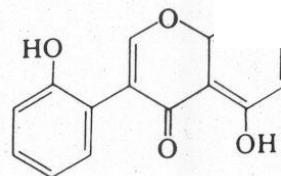


d diethylstilboestrol

- üppige Vegetation: Konz. Isoflavonide gering
- wenig Biomasse: Konz. Isoflavonoide rel. hoch

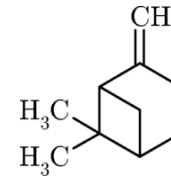


equol



isogenistein

- Isoflavonoide „ahmen“ Struktur des Oestrone nach
- Hydroxyfunktion in Position 4' wichtig



Abwehr von Pflanzen gegen Herbivore: chemische Abwehr

Qualitative Abwehrstoffe:

- Alkaloide
- Toxische Aminosäuren
- Cyanogene Verbindungen
- Glukosinolate
- Proteinaseinhibitoren
- Terpene
- Cardenolide
- Hormon-Analoga