

Allelochemikalien

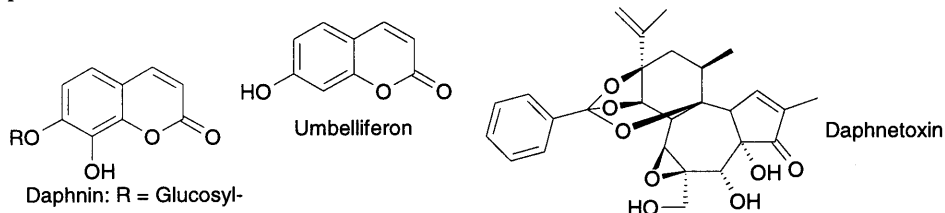
Abwehrstoffe von Pflanzen, mit welchen diese ihren Lebensraum innerhalb ihrer Lebensgemeinschaft - der *Biozönose* - verteidigen. Oft auch vermischt mit dem Begriff der *Phytoalexine*, welche pflanzliche Abwehrstoffe gegen pathogene Pilze darstellen oder mit den allgemeinen Abwehrstoffen gegen Mensch und Tier - insbesondere gegen Insekten- oder Raupen-fraß. Schon Darwin beobachtete Pflanzenbewegungen und vermutete Vorteil aus diesem merkwürdigen Verhalten (1880).

Reizstoffe aus Drüsenhaaren

Beispiel **Brennnessel**: Ameisensäure, Essigsäure, Acetylcholin, Serotonin etc.
 Beispiel **Giftprimel**: 2-Methyl-6-pentyl-p-Benzochinon

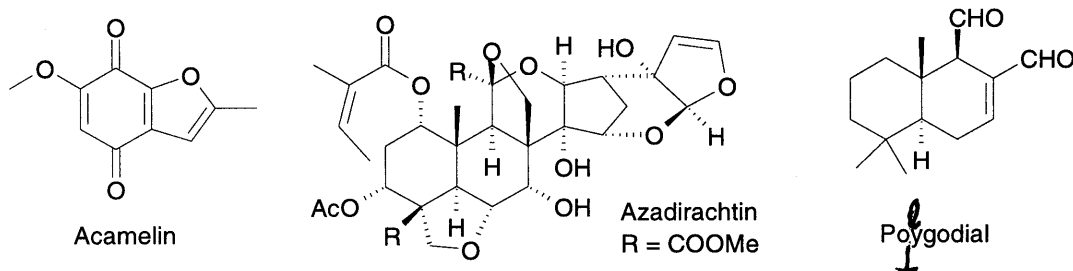
Reizstoffe aus Bast und Beeren:

Beispiel **Seidelbast**: Daphnin, Umbelliferon, Daphnetoxin.

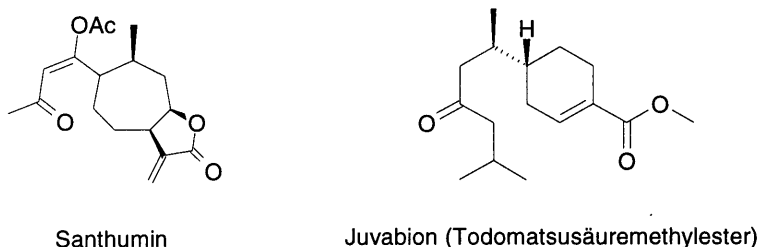


Abwehrstoffe gegen Insekten:

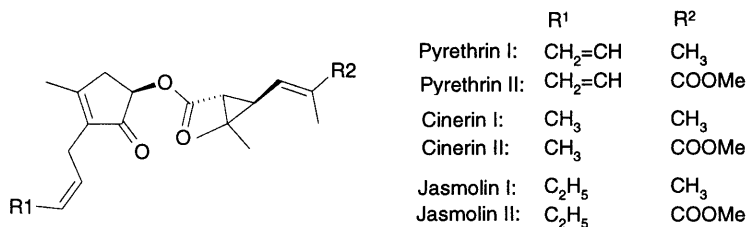
Beispiel Acamelin aus **Schwarzholz** oder den *Fraßhemmer* Azadirachtin aus dem Neembaum oder Polygodial gegen den „army-worm“ (0.1 ppm wirksam !):



Aber auch *Entwicklungshemmer* (meist gegen Larvenstadium): Juvabion aus der **Balsamtanne** oder Santhumin aus dem **Spitzklee**:



Auch echte *Insektizide* kommen vor: Typische Vertreter: Chrysanthemumsäurederivate wie die Pyrethrine, Cinerine und Jasmoline:



Phytoncide und Wundgase:

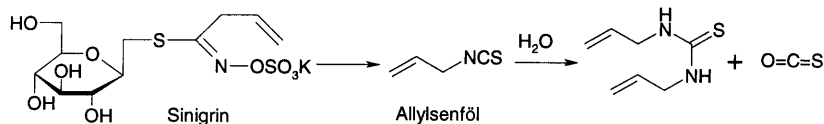
Zuerst wurden „mitogenetische Strahlen“ für die nicht faßbaren Abwehrmechanismen (Gurwitsch) angenommen, die aber dann als flüchtige Abwehrstoffe identifiziert werden konnten (Tokin 1929). Wirken vorwiegend gegen Protozoen und Pilze. Beispiel Blausäure und (E)-2-Hexenal. Entsteht aus mehrfach unges. Fettsäuren durch Peroxidspaltung.

Blütenphytone als Reizstoffe:

Beispiel: **Edelkastanienblüte**: Für menschliche Nase eher übelriechend, locken aber viele Käfer - vor allem Marienkäfer - an. Inhaltsstoffe keineswegs vollständig aufgeklärt, aber kleine Auswahl identifiziert: Styrol, Ethylbutyrat, Diethylcarbonat, Isoamylalkohol, Limonen, *trans*-2-Hexenal, Ethylbenzol, Ethylcarbonat, α -Pinen, Acetoin, *cis*-Hexenylacetat, 2-Methyl-4-octanon, *c/t*-3-Hexen-1-ol, Diacetonalkohol, *cis*-Linalooloxid, o,m,p-Tolylaldehyd, 5-Phenyl-1-penten, Naphthalin, Ethyldihydronaphthalin, 1-Phenylethanol, Benzylalkohol.

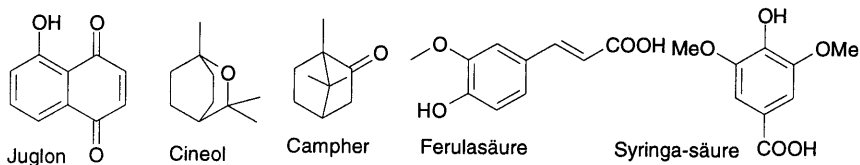
Wurzelabwehrstoffe:

Zwiebel ! Kren (Meerrettich): Sinigrin \rightarrow Allylsenföl \rightarrow Kohlenoxidsulfid (antibiotisch wirksam gegen grampositive)



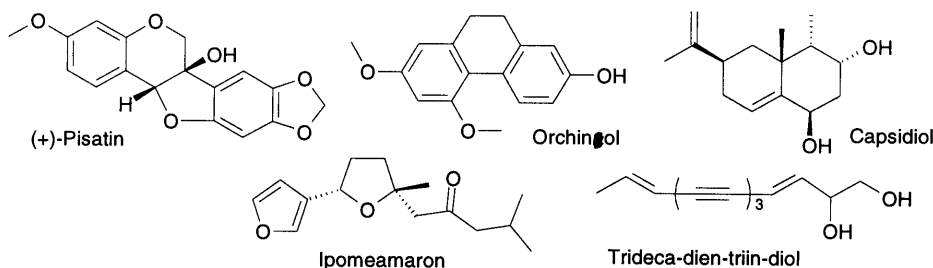
Allelopathische Abwehrstoffe:

Beispiel **Walnußbaum**: Nichts wächst darunter. Prinzip: Juglon: (10 ppm inhibieren das Wachstum von 50 % von Tomatenkeimlingen). Andere verwenden u.a. 1,8-Cineol, Campher, Ferulasäure oder Syringa-säure u.ä:



Phytoalexine, die Abwehrstoffe der Pflanzenresistenz:

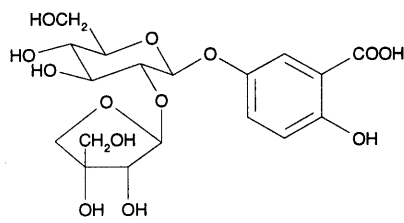
Die fungitoxischen, in einer „Abwehrnekrose“ gebildeten Antibiotika können Isoflavanoide, Terpene, Polyacetylene und Dihydrophenanthrene sein. Beispiele: Pisatin aus einer **Bohne**, Ipomeamaron aus einer **Süßkartoffel**, Capsidiol aus dem süßen **Pfeffer**, (E,E)-3,11-Tridecatrien-5,7,9-triin-1,2-diol aus **Safflor** und Orchinol aus **Orchideen**:



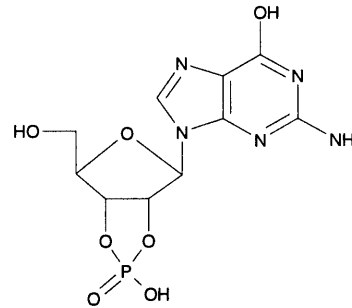
Leaf Movement Factors:

Beispiel und Testpflanzen: **Mimosen**. Physikalischer Reiz löst Bildung von Phytoalexinen aus. Umgekehrt werden vermutete Bewegungsstoffe an Mimosen getestet. Endogene Chemonastie: Innerhalb der Pflanze gebildete Bewegungstoffe nach Insektenanbiss. Aber auch Tag-Nacht-Bewegungen (Sauerklee) oder Sonnenblumen-Rotation werden wahrscheinlich derart gesteuert.

Bei **Mimosen** und **Akazien** ist u.a. ein Gentisinsäurederivat verantwortlich, bei Mimosen auch noch ein 2',3'-Guanosin-cyclomonophosphat:



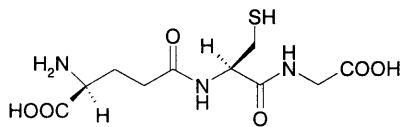
Gentisinsäure-derivat K-LMF 1



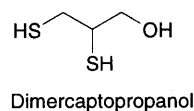
Phytochelatine als Mittel zur Schwermetallresistenz:

Das Traubenkopf-Leimkraut kann auf Böden mit 2.8 % Zn-Gehalt wachsen ! Andererseits sind geringste Mengen von Spurenelementen wie Zn (Carboxypeptidasen), Cu, Ni (urease), Se und Co (Coenzym Vitamin B₁₂) als Bestandteile gewisser Enzyme essentiell. Beim Menschen helfen gegen Schwermetallintoxikationen (vor allem Blei und Cadmium) Antidote wie Dimercaptopropanol oder Penicillamin. Tierische und pflanzliche Organismen bilden ähnlich Proteine mit hohem Cystein-Gehalt.

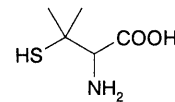
Grundstruktur: H-[Glu(Cys)]_n-Gly, n = 2 bis 11 wie etwa im Glutathion:



Glutathion



Dimercaptopropanol



Penicillamin

Literatur:

- Putnam, A.R. Allelopathic Chemicals. *Chem. & Eng. News* April 4, 1983, 34-45.
- Sprecher E.; Urbasch, I. Wechselwirkungen zwischen Pflanzen und pathogenen Pilzen. *Naturwiss. Rundschau* 37 (1984) 401-7
- Schildknecht, H. Reiz- und Abwehrstoffe höherer Pflanzen - ein chemisches Herbarium. *Angew. Chem.* 93 (1981) 164-183.
- Blum, M. Nature's Chemical Arsenal. *Chem. & Eng. News* July 1, 1996. 32-35
- Agosta, W. Bombardier Beetles and Fever Trees: A Close-up Look at Chemical Warfare nad Signals in Animals and Plants. Addison-Wesley, New. York, 1995 (ISBN 0-201-62658-6)
- Grill, E.; Zenk, M.H. Wie schützen sich Pflanzen vor toxischen Schwermetallen ? *Chem. i. u. Zeit* 23 (1989) 193-199.

Tabelle 1: Die toxischsten Verbindungen.

Giftstoff	Vorkommen	Verbindungs-klasse	Mol.-gew. [g mol ⁻¹]	LD ₅₀ [µg kg ⁻¹] ^a	Lit.
Botulinum Toxin	Bakterium <i>Clostridium botulinum</i>	Protein	150 000	0.0003 – 0.00003 MLD, Maus, i.p	[1, 2]
Tetanus Toxin (Tetano spasmin)	Bakterium <i>Clostridium tetani</i>	Protein	150 000	0.001 – 0.0001 MLD, Maus, i.p.	[1, 2]
β-Bungaro-Toxin	Südostasiatische Schlangenart <i>Bungarus multicinctus</i>	Protein	20 000	0.019 Maus, i.p	[3]
Maitotoxin (1)	Dinoflagellum <i>Gambierdiscus toxicus</i>	Polyketid	3 422	0.050 Maus, i.p.	[4]
Ciguatoxin	Dinoflagellum <i>Gambierdiscus toxicus</i>	Polyketid	1 061	0.35 Maus, i.p.	[5]
Palytoxin (2)	Korallenart <i>Palythoa toxica</i>	Polyketid	2 679	0.45 Maus, i.v.	[6]
Taipoxin	Australische Taipanschlange <i>Oxyuranus scutellatus</i>	Glycoprotein	45 600	2 Maus, i.v.	[7]
Batrachotoxin (3)	Kolumbianischer Pfeilgift-Frosch <i>Phyllobates aurotaenia</i>	Steroid-Alkaloid	539	2 Maus, s.c.	[8]
Tetrodotoxin (4)	Kugelfisch <i>Spheroides rubripes</i>	Saccharidderivat	319	10 Maus, i.p.	[9]

^a i.p. = intraperitoneal, i.v. = intravenös, s.c. = subcutan, MLD = minimum lethal dose.

[1] E. J. Schantz, E. A. Johnson, *Microbiol. Rev.* **1992**, *56*, 80 – 99.

[2] J. L. Middlebrook, *J. Toxicol. Toxin Rev.* **1986**, *5*, 177 – 190.

[3] K. Kondo, K. Narita, C.-H. Lee, *J. Biochem. (Tokyo)* **1978**, *83*, 101 – 115.

[4] M. Murata, H. Naoki, S. Matsunaga, M. Satake, T. Yasumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7098 – 7107.

[5] M. Murata, A. M. Legrand, Y. Ishibashi, M. Fukui, T. Yasumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4380 – 4386.

[6] J. S. Wiles, J. A. Vick, M. K. Christensen, *Toxicon* **1974**, *12*, 427 – 433.

[7] J. Fohlman, D. Eaker, E. Karlsson, S. Thesleff, *Eur. J. Biochem.* **1976**, *68*, 457 – 469.

[8] T. Tokuyama, J. Daly, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3931 – 3938.

[9] C. Y. Kao, F. A. Fuhrmann, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1963**, *140*, 31 – 40.

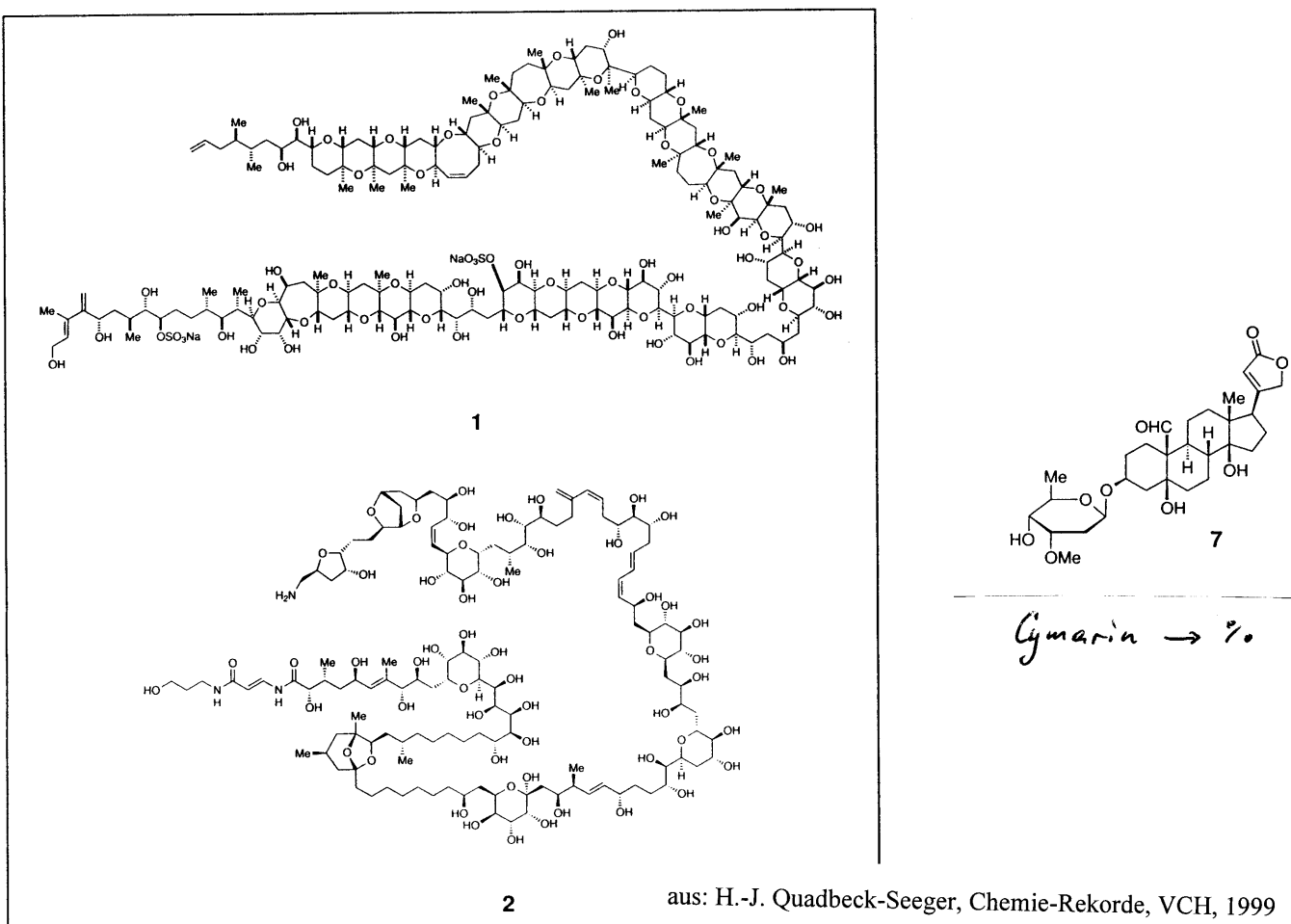


Abb. 1: Maitotoxin 1 und Palytoxin 2

Tabelle 2: Die toxischsten Pflanzengifte.

Giftstoff	Vorkommen	Verbindungs- klasse	Mol.-gew. [g mol ⁻¹]	LD ₅₀ ^a [µg kg ⁻¹]	Lit.
Ricin	Christuspalme <i>Ricinus communis</i>	Glycoprotein (Lectin)	62 400	0.10 Maus, i.p.	[1]
Nicotin (5)	Tabakpflanze <i>Nicotiana tabacum</i>	Alkaloid	162	* 300 Maus, i.v.	[2]
Strychnin (6)	Brechnuß <i>Strychnos nux-vomica</i>	Alkaloid	334	750 Katze, oral	[1]
Cymarin (7)	<i>Strophantus</i> -Arten tropischer Schlingstrauch	Digitalisglycosid	549	25 000 Ratte, i.v.	[3]
Tubocurarin- chlorid (8) „Curare“	<i>Chondrodendron tomentosum</i>	Alkaloid	682	33 200 Maus, oral	[4]
Atropin (9)	Tollkirsche <i>Atropa belladonna</i>	Alkaloid	289	400 000 Maus, oral	[1]

^a i.p. = intraperitoneal, i.v. = intravenös.

[1] L. Roth, M. Daunderer, K. Kormann, *Giftpflanzen - Pflanzengifte, Ecomed, Landsberg/Lech*, 4. Auflage, 1994.

[2] R. B. Barlow, L. J. McCleod, *Brit. J. Pharmacol.* 1969, 35, 161 - 174.

[3] V. G. Vogel, E. Kluge, *Arzneimittel-Forsch.* 1961, 11, 848 - 850.

[4] R. D. Sofia, L. C. Knobloch, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1974, 28, 227 - 233.

* Acouitin (S' 23.)	<i>Acouitium napellus</i> (bleues Eisenhut)	Diterpen- alkaloid	646	iv 166 ip 328	[5]
Toxiferin (S' 16)	<i>Strychnos toxifera</i> (Calebassou - Curare)	Alkaloid	615	10-60 Maus, i.v.	[5]

[5] = Römpf - Naturstoff - Lexikon, Thieme 1997

Tabelle 4: Anorganische und synthetische Gifte

Giftstoff	Verbindung	LD ₅₀ [µg kg ⁻¹]	Lit.
2,3,7,8-TCDD „Dioxin“	13	22 Ratte, oral	[1]
Parathion „E 605“	14	* 3 600 Ratte, oral	[2]
Kaliumcyanid „Zyankali“	KCN	10 000 Ratte, oral	[3]
Arsenoxid „Arsenik“	As ₂ O ₃	15 100 Ratte, oral	[4]

[1] B. A. Schwetz, J. M. Norris, G. L. Sparschu, V. K. Rowe, P. J. Gehring, J. L. Emerson, C. G. Gerbig,

Chlorodioxins - Origin and Fate, ACS Symp. Ser. 1973, 120, 55 - 69.

[2] T. B. Gaines, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1969, 14, 515 - 534.

[3] W. J. Hayes, Jr., *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1967, 11, 327 - 335.

[4] J. Harrison et al., *Arch. Ind. Health* 1958, 17, 118.

* Sarin	<chem>CC(C)N(C)CCOP(=O)(=O)OC</chem>	100 - 200	[5]
Soman	<chem>CC(C)N(C)CCOP(=O)(=O)C</chem>	100	[5]
VX	<chem>CC(C)N(C)CCSP(=O)(=O)C</chem>	10	[5]

: S. FRANKE,
Chemie d. KAMPFSTOFFE
KOEHLER, 1994

Eßbare Blumen und Blüten: [die meisten OK, aber:]

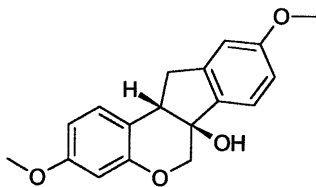
Begonie	+	<i>begonia spp</i>	Oxalsäure, Triterpene
Holunder	+	<i>sambucus nigra</i>	cyanogene Glycoside
Klee	+ → ++	<i>trifolium pratense</i>	Variabilin, p-Cumarsäure
Mohn	+	<i>papaver rhoeas</i>	Rhoeadin

Blüten, die man nicht essen sollte: (Vorsicht giftig !)

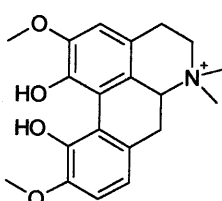
Akelei	+++	<i>aquilegia spp.</i>	Aporphin-Alkaloide, z.B. Magnoflorin
Christrose, Schneerose	+++	<i>helleborus niger</i>	Bufadienolide
Eisenhut	+++	<i>aconitum napellus</i>	Aconitin
Fingerhut, roter	+++	<i>digitalis purpurea</i>	Digitoxin
Goldregen	+++	<i>saburnum anagyroides</i>	Cytisin
Herbstzeitlose	+++	<i>colchicum atumnale</i>	Colchicin
Maiglöckchen	+++	<i>convallaria majalis</i>	Strophantidin-glycoside
Oleander	+++	<i>nerium oleander</i>	Oleandrin
Pfaffenhütchen	++	<i>evonymus europaeus</i>	Steroid-Glycoside
Rainfarn	+	<i>chrysanthemum vulgare</i>	β-Thujon, Sabinen, Parthenolid, Crispolid (§)
Scharfer Hahnenfuß	+	<i>ranunculus spp.</i>	Anemonin, Protoanemonin
Schierling	+++	<i>conium maculatum</i>	Coniin
Seidelbast	+++	<i>daphne mezereum</i>	Daphnetoxin
Steinklee	++	<i>melilotus alba</i>	Cumarin, Melilotinsäure
Tollkirsche	+++	<i>atropa belladonna</i>	L-Hyoscyamin

+: giftig ; ++ : stark giftig ; +++ : sehr stark giftig

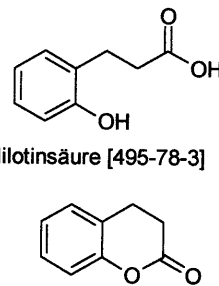
(§): früher auch als Kräuterbitter, Wurm- und Abtreibungsmittel verwendet



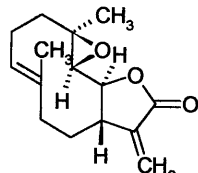
Variabilin [3187-52-8]
(Phytoalexin)



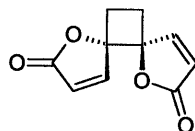
Magnoflorin [2141-09-5]



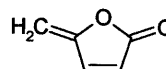
Melilotin, Dihydrocumarin [119-84-6]



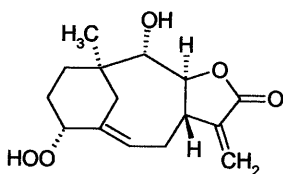
Parthenolid [20554-84-1]
(Migräneprophylaxe)



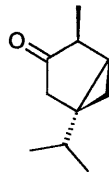
(+/-)-Anemonin [508-44-1]
(insektizid)



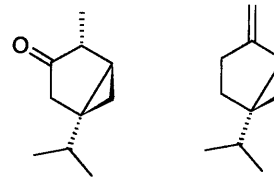
Protoanemonin [108-28-1]
(schleimhautreizend)



Crispolid [83217-86-1]
(Antimalaria-W.)



(+)-β-Thujon [471-15-8]



(-)-α-Thujon [546-80-5]

(+)-Sabinen [3387-41-5]