

Zur Chemie des Bombardierkäfers

Von Dr. H. SCHILDKNECHT

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Unter flachen Kalksteinen, die Wärme und die Feuchtigkeit liebend, findet man am Rande von hochgelegenen Jura-Wiesen und -Wäldern (500 m) *Brachynus crepitans* (oder *explosens*)¹⁾ (Bild 1), einen etwa 6–10 mm langen, räuberischen Laufkäfer mit rostrotem Prothorax, grün- bis schwarzblauen, gerieften Flügeldecken und gesägten Fühlern.

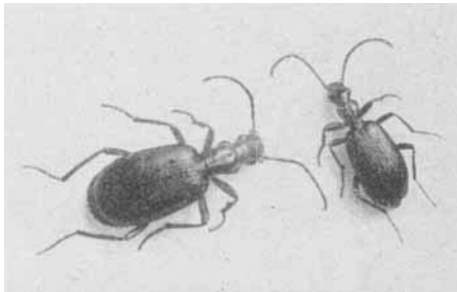


Bild 1

Weibchen und Männchen vom *Brachynus crepitans*

Meist trafen wir ihn in Gesellschaft mit *Idiochroma dorsalis*. In Gefangenschaft läßt er sich mit Mehlwurmssegmenten füttern und zeigt auch dabei nicht selten seine Kunst, unter leisem, aber gut vernehmbarem Zischen kleine Dunstwölken auszu stoßen.

Zur Analyse dieser Geschosse hält man den Käfer — zwischen den beiden Backen einer Pinzette eingeklemmt — mit dem Kopf in Richtung auf ein Reagenspapier oder über n-Heptan in einen Mikrobecher hinein. So „geärgert“ schießt er etwa 3 bis 4 mal aus dem letzten, nach vorne hin abgelenkten Abdominalsegment, am Munde vorbei, auf die ihm ungewohnte Umgebung. Schon nach 30 Explosionen kann in 1 ml Alkohol oder Heptan eine deutliche Chinon-Färbung beobachtet werden. Die Dunstwolke — manchmal auch mehrere hintereinander schwebende Rauchkringel — zeigt auf Indikatorpapier ein $p_H = 4,2$ und ergibt in n-Heptan oder Äthanol das charakteristische UV-Absorptionsspektrum der p-Benzochinone (Tabelle 1).

	in n-Heptan			in Äthanol	
	1.	2.	3.	1.	2.
p-Benzochinon	241	281	435	243	286
Toluchinon	245	306	431	247	315
<i>Brachynus</i> -Sekret	244	300	434	246	304

Tabelle 1

λ_{max} -Werte in $m\mu$ der UV-Absorptionsspektren, aufgenommen mit dem Spektralphotometer PMQ II von Zeiss

Aus den Absorptionskurven, verglichen mit derjenigen von p-Benzochinon, ließen sich etwa 5 γ Chinon pro Schuß errechnen. Daß neben dem zuerst nur vermuteten p-Benzochinon noch p-Toluchinon vorlag, ergab eindeutig die papierchromatographische Untersuchung des Sekretes von einem Käfer. Übereinstimmend für drei verschiedene ammoniakalische Lösungsmittelsysteme fanden wir gleiche R_f -Werte und gleiche Farben für die beiden 2,4-Dinitrophenylhydrazone des *Brachynus*-Sekretes, verglichen mit den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von p-Benzo- und p-Toluchinon (Tabelle 2).

	feste Phase: Formamid	mobile Phase: Chloroform 30 Benzol 20 Ammoniak 1	konz. Ammoniak d = 0,882	n-Butanol m. Wasser ges. 96 Äthanol 3 Ammoniak 1	Farbe d. Flecke
Benzochinon	0,16		0,56	0,85	rot
+ Toluchinon	0,36		0,52	0,87	violett
<i>Brachynus</i> - Sekret	0,16		0,56	0,85	rot
	0,36		0,52	0,87	violett
Benzochinon	0,16		0,56	0,85	rot
+ Äthylchinon	0,64		0,54	0,89	blau

Tabelle 2

R_f -Werte und Farbe der 2,4-Dinitrophenylhydrazone, chromatographiert am Papier S. & S. 2045a

¹⁾ S. a. E. Reitter, Fauna Germanica, Käfer, Stuttgart 1908, S. 200.

Der ätzende Bestandteil des Sekretes ist demnach nicht salpetrige Säure, wie seit der ersten Mitteilung²⁾ immer wieder angegeben wird, sondern ein Gemisch von etwa gleichen Teilen aus p-Benzochinon und p-Toluchinon, eingebettet in ein fettes Öl und manchmal verunreinigt mit kleinen Mengen Harnsäure. Mit Ausnahme der Harnsäure werden diese Stoffe aus paarig neben dem After angeordneten Chitinläufen ausgeschleudert; sie stehen, durch eine muskulöse Klappe getrennt, in unmittelbarer Verbindung mit einem Paar blasiger Sekretionsbehälter, zu denen in 12 Kanälen die Ausscheidungsstoffe von vielen sternförmigen Drüsen geleitet werden³⁾. Verletzt man in den präparierten Käfern die durchsichtige Membran dieser Sammelgefäße, so braust ihr Inhalt in Berührung mit Wasser stark auf. Wir fanden bei der massenspektrometrischen Untersuchung ein stark Sauerstoffhaltiges Gasgemisch. Zu einem erstaunlich ähnlichem Ergebnis war M. Billeter⁴⁾ schon 1879 gekommen, als er mit Hilfe klassischer Methoden das über Quecksilber aufgefangene Explosionsgas von vielen Käfern untersucht hatte (Tabelle 3).

	% O ₂	% CO ₂	% N ₂
M. Billeter	73,1	26,6	6,3
Mit Massenspektrometer ermittelt	54	37	9*)

Tabelle 3

Die Zusammensetzung des *Brachynus*-Gases nach M. Billeter und nach unseren Befunden. — Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden freundlicherweise von Dipl.-Phys. H. Gütber ausgeführt

*) Es könnte sich auch um CO handeln. Bei der unvermeidlichen Anwesenheit von H₂O ließ sich eine Entscheidung noch nicht treffen.

Auch noch außerhalb des Insektenkörpers kann eine länger anhaltende Gasentwicklung bei Raumtemperatur und unter Luftausschluß beobachtet werden, wenn vor allem ermüdete Käfer, manchmal überraschend, durch Kohlensäure anaesthetisiert, auf Kohlensäureis kleine, gelbgefärbte Kügelchen schießen. Sie enthalten oft gipsnadelartige Kristalle mit pleochroitischem Charakter von noch unbekannter Konstitution. Durch diese und ähnliche Befunde geleitet, kann man sich vorstellen, daß in den Pygidialdrüsen eine Substanz sezerniert wird, die, in die winzigen Chitinläufe gepreßt, sich dort spontan zersetzt. Ob dabei die gefundenen Chinone als Reaktionsprodukte auftreten, somit Vorstufen derselben die eigentliche Treibstoffladung darstellen, soll in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Zur massenspektrometrischen Untersuchung des *Brachynus*-Gases wurde von 30 auf Trockeneis eingefrorenen Käfern der Hinterleib nach dem 3. Abdominalsegment noch in gefrorenem Zustande entfernt und mit tiefgekühltem Quarzsand in ebenfalls gekühltem Achatmörser zur Freisetzung des Drüsensekretes und Entfernung restlicher Luft verrieben. Zusammen mit 1 g Eis konnte bei -75°C und 10^{-4} Torr in einem 75 ml fassenden Schliffköhlbehälter das Grundspektrum mit dem Massenspektrometer aufgenommen werden.

Zur Chromatographie der Chinone als 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Derivate gibt man in Anlehnung an W. J. Canady und J. H. Roe⁵⁾ zu 10 γ Chinone bzw. 2 Schuß vom *Brachynus* in 1 ml 90proz. Äthanol 0,2 ml einer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (100 ml 6n HCl mit 2,4-DNP sättigen und abfiltrieren). Nach 3 Tagen dampft man unter Zugabe von 0,5 ml konz. NH₃ im Vakuum zur Trockene, nimmt mit 1 ml Aceton/n-Hexan (1:20) auf und chromatographiert zur Entfernung von überschüssigem 2,4-DNP die klare, gelbe Lösung an einer Mikrosäule (2,0 mm \times 70 mm) aus basischem Al₂O₃ (Woelm, Aktivität I). Die am Kopf sich bildende rotviolette, 2 mm breite Zone wird nach dem Waschen mit Aceton/n-Hexan (1:20) mit Aceton/Wasser (50:1) eluiert. Die 2,4-DNP-Derivate laufen getrennt, werden aber für die Papierchromatographie zusammen aufgefangen und auf Papier S. & S. 2045a aufgetragen. Die beste Trennung erreicht man an lufttrockenem, mit Aceton:Formamid 1:1 getränktem Papier. Verwendet man Ammoniak als Steigflüssigkeit oder als Komponente derselben, so brauchen die Substanzflecken nicht entwickelt zu werden. Nach dem Verblässen der charakteristischen Farben kann man auf den trockenen Papieren durch Begasen mit NH₃ sie jederzeit wieder sichtbar machen.

Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. G. Hesse danke ich für das Interesse an dieser Arbeit, Prof. Dr. H. J. Stammer für wertvolle Hinweise. — Für die experimentelle Hilfe bin ich cand. chem. K. Holoubek sehr dankbar.

Eingegangen am 6. Dezember 1956 [Z 416]

²⁾ L. Dufour, Annales du Musée, tom. XVIII, p. 70; Nouveau Bulletin des Sciences, par la Société philomatique, Paris 1812, tom. III, n^o 58, 5^e année.

³⁾ H. Karsten, Müllers Arch. f. Anatomie, Physiologie u. wiss. Medizin 1848, 367.

⁴⁾ Ph. Rougemont, Bull. Soc. Nat. Neuchâtel T. 11, 741 [1879].

⁵⁾ J. biol. Chem. 220, 563 [1956].