

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 *explodens*)¹⁾ (Bild 1), einen etwa 6–10 mm langen, räuberischen Laufkäfer mit rostrotem Prothorax, grün- bis schwarzblauen, gerieften Flügeldecken und gesägten Fühlern.

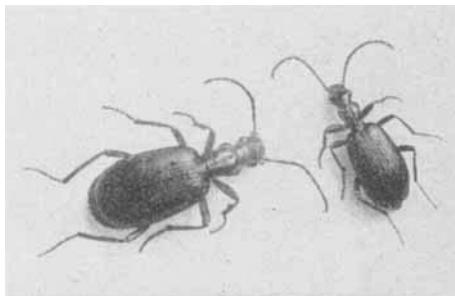


Bild 1

Weibchen und Männchen vom *Brachynus crepitans*

Meist trifft man ihn in Gesellschaft mit *Idiochroma dorsalis*. In Gefangenschaft läßt er sich mit Mehlwurmsegmenten füttern und zeigt auch dabei nicht selten seine Kunst, unter leisem, aber gut vernehmbarem Zischen kleine Dunstwölchen auszustoßen.

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 abgebogenen 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 Dunstwölchen — manchmal auch mehrere hintereinander schwelende Rauchkringel — zeigt auf Indikatorpapier ein pH = 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 μ der UV-Absorptionsspektren, aufgenommen mit dem Spektralphotometer PMQ II von Zeiss

Aus den Absorptionskurven, verglichen mit denjenigen 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-Dinitrophenylhydrazenen von p-Benzo- und p-Toluchinon (Tabelle 2).

	feste Phase: Formamid		n-Butanol m.Wasser ges. 96	Farbe d. Flecke
	mobile Phase: Chloroform 30	konz. Ammoniak $d = 0,882$		
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
Benzochinon	0,16	0,56	0,85	violett
+ Äthylchinon	0,64	0,54	0,89	rot blau

Tabelle 2

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

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 Sammelgefäß, so braust ihr Inhalt in Berührung mit Wasser stark auf. Wir fanden bei der massenspektrometrischen Untersuchung ein stark Sauerstoff-haltiges 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. Gubler 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 Luftsaußchluß beobachtet werden, wenn vor allem ermüdet Käfer, manchmal überraschend, durch Kohlensäure anaesthetisiert, auf Kohlensäureeis kleine, gelbgefärbte Kugelchen 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 Trockene eingefrorenen Käfern der Hinterleib nach dem 3. Abdominalsegment noch in gefrorenem Zustand 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 Schliffkölben 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 90 proz. Äthanol 0,2 ml einer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (100 ml 6 n 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. 2045 a 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 Verblassen 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, torn. XVIII, p. 70; Nouveau Bulletin des Sciences, par la Société philomatique, Paris 1812, tom. III, n° 58, 5^e année.

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

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

⁵⁾ J. biol. Chem. 220, 563 [1956].