

Hohe 3-Indolylessigsäure- und Phenylelessigsäure-Konzentrationen in den Pygidialdrüsen von Wasserkäfern (Dytiscidae)

High 3-Indoleacetic Acid- and Phenylacetic Acid-Concentrations in the Pygidial Glands of Water Beetles (Dytiscidae)

Konrad Dettner

Institut für Zoologie der Universität Stuttgart-Hohenheim

und Gerhard Schwinger

Institut für Chemie der Universität Stuttgart-Hohenheim

(Z. Naturforsch. **32 c**, 453–455 [1977]; eingegangen am 12. Januar 1977)

Dytiscidae, 3-Indoleacetic Acid, Phenylacetic Acid, Pygidial Glands, Mass-Spectrometry

In pygidial-glands of water beetles (Dytiscidae) 3-indoleacetic acid and phenylacetic acid have been identified by mass-spectroscopical methods and estimated by UV-spectrometry.

Durch die kombinierte Anwendung von sich gegenseitig ergänzenden massenspektroskopischen Techniken (EI: electron impact ionization; FD: field desorption technique; DADI: direct analysis of daughter ions) ist es möglich, geringste Konzentrationen niedermolekularer Substanzen nachzuweisen. Dieses kann besonders eindrucksvoll anhand von Massenspektren der im Abdomen von Wasserkäfern gelegenen Pygidialdrüsen aufgezeigt werden¹, welche bei den bisher untersuchten Vertretern der Dytiscidenunterfamilien Colymbetinae und Dytiscinae ausschließlich Benzoesäure und antimikrobielle Phenole enthalten^{1, 2}.

Sowohl das bei sämtlichen Vertretern dieser Schwimmkäferfamilie beobachtete typische Putzverhalten an Land³, als vor allem auch chemotaxonomische Gründe ließen es angebracht erscheinen, auch die nur kleine Arten (2–7 mm Länge) umfassenden Vertreter der bisher unbeachtet gebliebenen Unterfamilien der Hydroporinae und Noterinae auf ihr Inventar an Pygidialblasen-Substanzen hin zu untersuchen.

Bereits beim Präparieren der durchweg mit einer weißlichen Flüssigkeit gefüllten Reservoirs der Pygidialdrüsen ist bei allen untersuchten Käfern ein intensiv aromatisch-honigartiger Geruch wahrnehmbar, der wie unten erwähnt auf Phenylelessigsäure zurückzuführen ist.

Durch das FD-Massenspektrum des Drüseninhalts von *Hydroporus planus* wird die Anwesenheit zweier unterschiedlich flüchtiger Hauptkomponenten mit den Molekülmassen 175 und 136 aufgezeigt. Im

Sonderdruckanforderungen an K. Dettner, Universität Hohenheim, Institut für Zoologie, D-7000 Stuttgart 70.

EI-Massenspektrum sind bereits bei niederen Temperaturen (15 °C) intensive Fragmente einer leicht flüchtigen Komponente mit den Massenzahlen 91, 136 und 65 zu erkennen. Bei höheren Temperaturen (ab 80 °C) treten vor allem die intensiven Massenpeaks 130 und 175 einer schwerer flüchtigen Verbindung in Erscheinung. Als Schlüsselbruchstücke scheinen insbesondere die Fragmente 91 (Tropyliumkation) sowie 130 (Indolfragment) in Frage zu kommen. Der vollständige Nachweis der Fragmentengese mittels der DADI-Methode⁴ spricht für das Vorhandensein von Phenylelessigsäure (PAA) und 3-Indolylessigsäure (IAA) als Hauptkomponenten der Pygidialblasen-Substanzen, wie am Beispiel von *Hydroporus planus* aufgezeigt wird (Abb. 1).

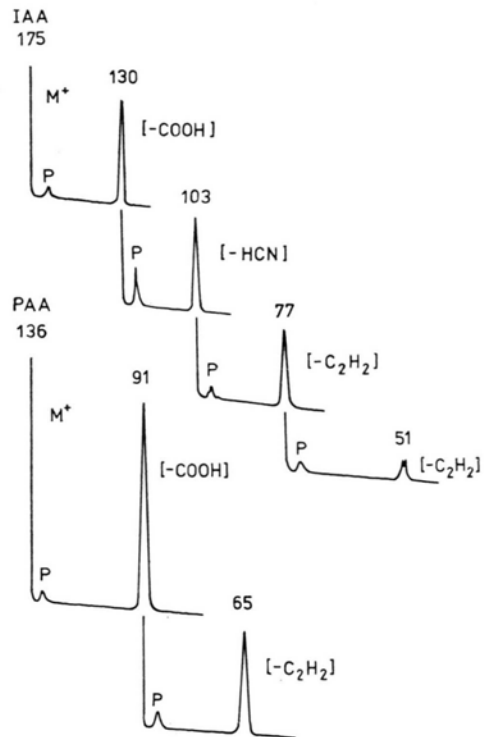


Abb. 1. DADI-Spektren von Indolylessigsäure (IAA) und Phenylelessigsäure (PAA) am Beispiel von *Hydroporus planus*. (P, Phantompeak unbekannter Genese.)

DADI-Spektren der beiden authentischen Substanzen sind mit den Käferspektren identisch. PAA scheint bei der untersuchten Unterfamilie der Hydroporinae allgemein verbreitet zu sein, wohingegen IAA bei *Hydroporus discretus*, *Hydroporus marginatus* und *Noterus crassicornis* fehlt (Tab. I). Die Pygidialblasen-Substanzen (Benzoesäure und verschiedene Phenole) der Colymbetinae und Dytiscinae



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 digitalized 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.

Tab. I. Vorkommen von PAA bzw. IAA in den Pygidialdrüsen der Hydroporinae und Noterinae (n.b.: wegen Materialmangel nicht quantitativ bestimmt)

	Körperlänge [mm]	PAA	Konzentration [µg/Käfer]	IAA	Konzentration [µg/Käfer]
Hydroporinae					
<i>Hygrotus inaequalis</i> (F.)	3,4	+	3,8	+	0,5–0,6
<i>Graptodytes pictus</i> (F.)	2,3	+	3,8	+	0,5
<i>Hyphydrus ovatus</i> (L.)	4,7	+	n.b.	+	n.b.
<i>Stictotarsus duodecimpustulatus</i> (F.)	6,0	+	5,0	+	0,6–6,8
<i>Hydroporus discretus</i> Fairm.	3,3	+	1,9	—	—
<i>Hydroporus marginatus</i> (Duft.)	4,0	+	n.b.	—	—
<i>Hydroporus planus</i> (F.)	4,3	+	n.b.	+	n.b.
Noterinae					
<i>Noterus crassicornis</i> (Müll.)	3,6	+	n.b.	—	—

sind bei den untersuchten Hydroporinae und Noterinae nicht vorhanden.

Bei Arten, welche in größerer Menge zugänglich waren, wurde die dünnschichtchromatographische Erhärtung dieser Befunde ermöglicht. Das Sekret von jeweils 20 Käferdrüsen kann auf beschichteten Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F 254; Merck) in Benzol – Dioxan – Eisessig (90 : 25 : 4) in zwei fluoreszenzlöschende Zonen aufgetrennt werden. Die Indolylessigsäure zersetzt sich rasch unter bräunlicher Verfärbung und wird durch Reaktion mit dem Prochazka-Formaldehyd-Reagens als Indolverbindung identifiziert. Die UV-Spektrometrie der authentischen und aus Käfern dünnschichtchromatographisch isolierten PAA (R_F : 0,77) und IAA (R_F : 0,60) ergibt nach Elution mit Äthanol charakteristische Absorptionsmaxima (PAA: 264, 258, 253 nm; IAA: 290, 281, 274 nm; Abb. 2). Durch quantita-

tive UV-Spektrometrie kann nachgewiesen werden, daß die beiden erstmalig in Käferdrüsen aufgefundenen Verbindungen bei diesen Tieren Höchstkonzentrationen erreichen, welche bislang bei Insekten gefunden wurden (Tab. I).

Im Hinblick auf die biologische Bedeutung reiht sich die PAA gut in die Folge der bei den Colymbetinae und Dytiscinae aufgefundenen antimikrobiellen Pygidialblasen-Substanzen ein. Durch die verlängerte Seitenkette ist sie sogar stärker antibakteriell wirksam als Benzoesäure⁵, besitzt zudem schwach toxische Eigenschaften⁶ (DL Maus: 100–150 mg/kg Lebendgewicht) und ist durch einen intensiven Geruch ausgezeichnet. PAA konnte in den Metathorakaldrüsen verschiedener Ameisen⁷ (*Atta* 1–2 µg pro Tier; *Messor*; *Myrmica*) sowie in Spuren in der Mandibeldrüse der Bienenkönigin⁸ nachgewiesen werden. Neben ihrer antimikrobiellen Funktion soll sie bei der Blattschneiderameise (*Atta sexdens*) in ein vom gezüchteten Pilz produziertes Antibiotikum eingebaut werden⁷.

IAA stellt das Phytohormon der grünen Pflanzen dar, welches je nach Konzentration wachstumshemmend oder wachstumsfördernd wirken kann. Diese Verbindung konnte vor allem in den Speicheldrüsen zahlreicher gallenerzeugender Insekten nachgewiesen werden (*Dasyneura*⁷, *Cynips*⁷, phytophage Wanzen⁹, verschiedene Aphidenarten mit bis zu 15 µg pro Blattlaus¹⁰) und ist weiterhin aus den Metathorakaldrüsen einiger Ameisenspezies⁷ bekannt (*Atta* 0,04–0,1 µg/Ameise; *Myrmica*; *Acronymyrmex*). In den Pilzgärten von *Atta sexdens* wird das IAA-Klima von den Ameisen offenbar so „eingestellt“, daß diese Verbindung eine wachstumsfördernde Wirkung zeigt. Bei den erwähnten Spezies können Vermutungen über eine mögliche biologisch relevante Bedeutung dieser Substanz angestellt werden, weil das Ausmaß der IAA-Abgabe in ein bekanntes Volumen abgeschätzt werden kann. Bei den untersuchten Käfern des freien Wassers ist das An-

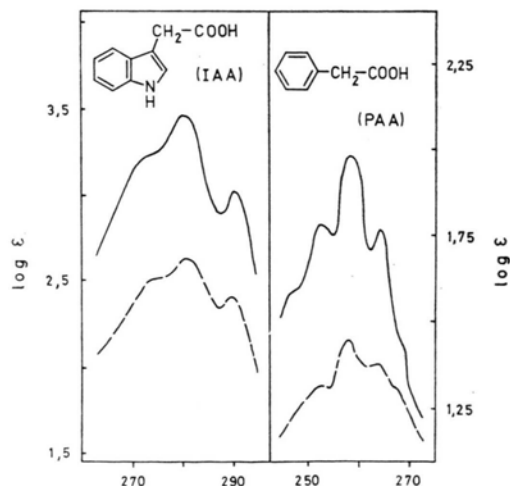


Abb. 2. UV-Spektren von authentischer IAA bzw. PAA (—) sowie aus *Stictotarsus* isolierten Substanzen (---) nach Elution sämtlicher Verbindungen mit Äthanol.

stellen entsprechender Betrachtungen nicht möglich, zumal die Bionomie der Hydroporinae weitgehend unbekannt ist. Die von *Stictotarsus duodecimpustulatus* maximal gespeicherte Menge an IAA entspricht jedoch immerhin einer Auxinmenge, die aus etwa 68000 Hafercoleoptilenspitzen isoliert werden kann.

Diese Betrachtungsweisen werden zusätzlich noch dadurch erschwert, daß die Menge gespeicherter Pygidialblasen-Substanzen starken Schwankungen unterworfen ist, was sowohl mit dem laufenden Entleeren der Drüsen an Land, als auch offensichtlich mit dem Alter der Tiere zusammenhängt: Für *Sticto-*

tarsus scheint zu gelten, daß adulte Tiere der Vorjahresgeneration¹¹ mehr als die zehnfache Menge an IAA speichern (6,8 µg/Käfer) wie juvenile Tiere (0,6 µg/Käfer; Tab. I).

Aufgrund der vorliegenden Untersuchung kann jedoch aufgezeigt werden, daß sich die Hydroporinae und Noterinae in chemotoxonomischer Hinsicht deutlich von den anderen Dytiscidenunterfamilien unterscheiden.

Herrn Prof. Dr. H. Rahmann (Institut für Zoologie) und Herrn Prof. Dr. H. Geiger (Institut für Chemie) danken wir für die laufende Unterstützung und Förderung.

¹ K. Dettner u. G. Schwinger, *Naturwissenschaften* **64**, 42 [1977].

² H. Schildknecht, *Angew. Chem.* **82**, 17 [1970].

³ U. Maschwitz, *Naturwissenschaften* **54**, 649 [1967].

⁴ U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 [1975].

⁵ U. Maschwitz, K. Koob u. H. Schildknecht, *J. Insect Physiol.* **16**, 387 [1970].

⁶ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (Hrsg. W. Foerst), 3. Aufl., **4. Bd.**, S. 291, Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin 1953.

⁷ H. Schildknecht, *Angew. Chem.* **88**, 235 [1976].

⁸ J. Pain, M. Barbier, D. Bogdanovsky u. E. Lederer, *Comp. Biochem. Physiol.* **6**, 233 [1962].

⁹ R. H. Dadd, *Digestion in Insects*, in: *Chemical Zoology* (Hrsg. M. Florkin u. B. T. Scheer), **Bd. 5 A**, S. 132/133, Academic Press, New York u. London 1970.

¹⁰ G. Schaller, *Zool. Jb. Physiol.* **71**, 385 [1965].

¹¹ K. Dettner, *Arch. Hydrobiol.* **77**, 375 [1976].