

Vergleichende Untersuchungen zur Wehrchemie und Drüsenmorphologie abdominaler Abwehrdrüsen von Kurzflüglern aus dem Subtribus Philonthina (Coleoptera, Staphylinidae)

Comparative Investigations on Defensive Chemistry and Gland Morphology of Abdominal Defensive Glands from Rove Beetles of the Subtribe Philonthina (Coleoptera, Staphylinidae)

Konrad Dettner

Institut für Biologie II (Zoologie), RWTH Aachen, Kopernikusstraße 16, D-5100 Aachen, Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforsch. **38c**, 319–328 (1983); received July 27, 1982

Chemical Defence, Glands, Chemotaxonomy, Staphylinidae, Coleoptera

Within the rove beetle subtribe Philonthina (Staphylinidae) there are found paired abdominal defensive glands which show a bipartition and are characterized by an unique, evaginable evaporation tissue which is described for the first time. The gland chemistry is found to be characterized by at least 27 compounds. The main component is represented by the alkaloid actinidine, minor components are iridodial, three possible monoterpenoid iridodial precursors, an octadecenole and two series of hydrocarbons and acetates which are partly branched and unsaturated. It could be shown, that the separated gland of the evaporation tissue, whose evagination was studied, has no different synthetic abilities as compared with the main gland system. Chemotaxonomic results according to Hennig's principle reveal an isolated position of the rove beetle tribe Quediini within the subfamilies Xantholininae and Staphylininae. The morphologically unique defensive gland of the Xantholininae may be homologized with other abdominal glands of the Staphylinina and Philonthina, based on the common presence of iridoid defensive components.

Einleitung

Die Käferfamilie der Kurzflügler (Staphylinidae) zeichnet sich im Gegensatz zu anderen Coleopterenfamilien dadurch aus, daß sich im Verlauf der Evolution zu einem wahrscheinlich erst späten Zeitpunkt mehrfach unabhängig voneinander verschiedenartigste, abdominale Wehrdrüsen in unterschiedlichsten Bereichen des Abdomens entwickeln konnten [1, 2]. Dieses Phänomen ist offensichtlich auf das bei Kurzflüglern völlig ungeschützte Abdomen zurückzuführen und hat zur Folge, daß fast jede Staphylinidenunterfamilie durch ein eigenes Wehrdrüsensystem und ein, für die jeweilige Unterfamilie charakteristisches Inventar an Abwehrstoffen charakterisiert werden kann.

Da bei anderen Käfergruppen (Adephaga oder verschiedene Gruppen der Heteromera) abdominale Wehrdrüsen im Verlauf der Evolution offenbar sehr früh entstanden sein müssen, da sie zum Grundbauplan solcher Großgruppen gehören, muß gleichzeitig angenommen werden, daß hier die konvergente Entstehung vor allem von einfachen Wehrstoffen

nicht auszuschließen ist. Da die abdominalen Wehrdrüsen der einzelnen Staphylinidenunterfamilien hingegen erst relativ spät entstanden sein dürften, muß angenommen werden, daß die Konvergenzwahrscheinlichkeit auf der Ebene von Abwehrstoffen bei diesen Gruppen deutlich vermindert ist. Aus diesem Grunde stellen Vertreter der einzelnen Staphylinidenunterfamilien ideale Untersuchungsobjekte dar, wenn es darum geht, die tatsächliche Evolution auf der Ebene der Wehrstoffe zu rekonstruieren und die Aussagekraft der Unterschiede in den gefundenen Naturstoffen verschiedener Arten für phylogenetische und ökologische Aussagen zu prüfen. Diese Fragestellungen wurden vornehmlich am Beispiel der Kurzflüglerunterfamilien der Oxytelinae [3] und Staphylininae bearbeitet.

Im Hinblick auf die Morphologie, Sekretabgabe und Chemie der Abwehrdrüsen hat sich gezeigt, daß sich Vertreter des Subtribus Philonthina ziemlich einheitlich verhalten. Werden diese Käfer mechanisch gereizt, so biegen sie ihre Abdominalspitze nach vorne, und zwischen dem 8. und 9. Abdominalgit wird ein Paar von Wehrdrüsen sackförmig nach außen gestülpt (Abb. 1). Das Sekret dieser Drüsen wird mit zwei als Pinsel wirkenden Säckchen (EvG) auf dem Angreifer verteilt und zeigt hier eine

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dettner.
0341-0382/83/0300-0319 \$ 01.30/0



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.

deutliche Repellentwirkung. Die Aufklärung zahlreicher neuer Wehrstoffe aus 16 Philonthinaarten, deren chemotaxonomische Bewertung innerhalb der Unterfamilie sowie die erstmalige, detaillierte Beschreibung der äußerst effektiv eingesetzten Philonthina-Abwehrdrüsen ist Gegenstand der im folgenden dargestellten Untersuchungen.

Material und Methoden

Tiermaterial

Folgende Philonthinaarten wurden aus Dung- und Komposthaufen sowie unter Baumrinde zwischen 1979 und 1981 im Großraum Aachen gesammelt: *Gabrius piliger* Rey, *Philonthus laminatus* (Creutz.), *Ph. splendens* (F.), *Ph. politus* (L.), *Ph. temporalis* Muls. Rey, *Ph. carbonarius* (Gyll.), *Ph. fuscipennis* (Mannh.), *Ph. varius* (Gyll.), *Ph. fimetarius* (Grav.), *Ph. cephalotes* (Grav.), *Ph. rectangulus* Shp., *Ph. sanguinolentus* (Grav.), *Ph. cruenatus* (Gmelin) und *Ph. marginatus* (Stroem). Zwei weitere Spezies wurden im Sommer 1981 unter Tanghäufen am Meeresstrand gesammelt und stammen von der Atlantikküste bei Bordeaux (*Remus* spec.) und dem Ostseestrand bei Gelting (*Cafius xantholoma* Grav.). Exemplare von *Philonthus nigrita* (Grav.) wurden aus Sphagnen eines Hochmoors im Nordschwarzwald gesiebt (IV. 1980).

Sämtliche Tiere wurden lebend ins Labor transportiert und anschließend sofort tiefgefroren. Die Determination erfolgte in Anlehnung an Lohse [4].

Drüsenmorphologie

Zum genauen Studium der Drüsenmorphologie wird die Intersegmentalmembran zwischen dem 8. und 9. Abdominaltergit in der Weise kreisförmig ausgeschnitten und isoliert, daß die Ausführgänge der Drüsenreservoirs nicht ausreißen. Das aus Drüsenreservoirs und Intersegmentalmembran bestehende Gewebestück wird mit Toluidinblau behandelt, um Muskulatur und Drüsenzellen anzufärben. Das genaue Studium der Chitinstrukturen wird nach 5 minütiger Mazeration in Diäthylentriamin (80 °C) ermöglicht. Der am lebenden Tier studierte Ausstülpvorgang des Wehrdrüsenreservoirs sowie die damit verbundene Wehrstoffabgabe kann am toten, frisch aufgetauten Tier simuliert werden, indem die mittleren Tergite und Sternite des Abdomens zusammengedrückt werden.

Sekretgewinnung

Von einigen Philonthinaarten stand genügend Käfermaterial zur Verfügung, um Sekret durch „Melken“ der toten Käfer gewinnen zu können. Dazu wird das Abdomen eines frisch aufgetauten Kurzflüglers zusammengedrückt, bis Wehrdrüsen ausgestülpt werden. Das Sekret wird mittels kleinster Filterpapierstreifen aufgesogen, in gekühlten Glaskapillaren mit Diäthyläther oder Äthanol extrahiert und anschließend einer gaschromatographischen Analyse unterworfen. Steht nur wenig Käfermaterial pro Spezies zur Verfügung, so erweist es sich als noch günstiger, ganze Drüsenreservoirs ohne Lösungsmittel in den Gaschromatographen zu injizieren [3]. Die aus gefrorenen Kurzflüglern entnommenen, nicht ausgestülpten Wehrdrüsenreservoirs werden hierfür unter dem Bionokular in die Kerbe eines Mini-Injektors (Precision Sampling; 0,1 µl) hineinpräpariert und können direkt in den Injektor des Gaschromatographen eingebracht werden.

Chemische Untersuchung der Kurzflüglersekrete

Die Einzelkomponenten des Wehrstoffgemisches werden mittels eines Kapillargaschromatographen (Carlo Erba; Fractovap 2900) mit FID aufgetrennt, wobei sich eine 8 m CW 20 M Glaskapillarsäule bewährte. Ganze Wehrdrüsen beziehungsweise durch „Melken“ der toten Käfer gewonnenes Wehrsekret, werden bei einem Splitverhältnis von 1 : 12 injiziert. Als Trägergas dient Helium (1,6 ml/min). Für die optimale Auftrennung des Wehrstoffgemisches erweist sich folgendes Temperaturprogramm als vorteilhaft: 65 °C (4 min, isotherm), 65 °C – 165 °C (Heizrate: 10 °C/min), 165 °C – 225 °C (Heizrate: 5 °C/min), 225 °C (10 min, isotherm). Zur exakten Bestimmung der Retentionszeiten wird ein Spectra Physics Integrator (System I) eingesetzt.

Zur Anfertigung von Massenspektren werden die Komponenten des Wehrstoffgemisches (Injektion ganzer Drüsen ohne Lösungsmittel; Injektion von durch „Melken“ der Käfer gewonnenem Sekret mit Diäthyläther oder Äthanol) auf einem Varian 3000 Kapillargaschromatographen aufgetrennt (Glaskapillarsäulen: 8 m CW 20 M, 20 m SE 30; Split: 1 : 5; Helium: 2 ml/min; Temperaturprogramm: 50 °C, 2 min, isotherm; 50 °C – 210 °C, Heizrate: 12 °C/min; 210 °C, 10 min, isotherm). Der Gaschromatograph ist über eine offene Kopplung mit einem

MAT 44 Quadrupol-Massenspektrometer (80 eV) verbunden. Die Auswertung der Daten wird von einem Varian SS 200 Computer ausgeführt.

Zur Bestimmung von Retentionszeiten standen folgende authentische Verbindungen zur Verfügung: Iridodial (isoliert aus *Ontholestes murimus* L.), Geranial (Fluka), Citronellal (Roth) sowie *n*-Alkane von C 12 bis C 17 (Alltech). Zur Herstellung einer Acetatreihe werden unverzweigte, gesättigte Fettsäuren (C 14 bis C 19; Sigma) mit LiAlH_4 zu den entsprechenden Alkoholen reduziert und anschließend mit Acetanhydrid/Essigsäure verestert. Acetate mit einer Doppelbindung pro Alkoholrest werden zu Vergleichszwecken in entsprechender Weise aus folgenden Fettsäuren (Sigma) hergestellt: *cis*-9-Hexadecensäure, *trans*-9-Hexadecensäure, *cis*-6-Octadecensäure, *cis*-9-Octadecensäure, *trans*-9-Octadecensäure, *cis*-11-Octadecensäure, *trans*-11-Octadecensäure.

Ergebnisse

Drüsenmorphologie und Sekretabgabe

Sowohl im Verhaltensversuch als auch bei der Simulation der Sekretabgabe am frisch aufgetauten Kurzflügler zeigt sich, daß das dünnflüssige, leichtflüchtige Wehrsekret über ein terminales, mit langen Borsten versehenes Säckchen abgegeben wird (Abb. 1; EvG). Dieses Säckchen wird erst bei maximaler Reizung (maximaler Hämolympdruck) äußerlich sichtbar und ist beim nicht gereizten Tier in eine Tasche versenkt, welche von einer Aussackung des Wehrdrüsenreservoirs gebildet wird (Abb. 1; ARes). Bei maximaler Reizung wird eine kleine Portion Wehrsekret aus dem Drüsenreservoir

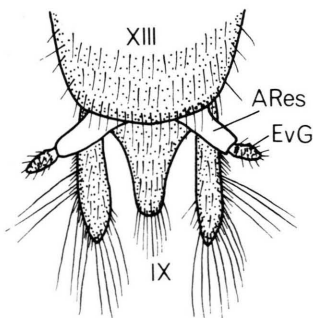


Abb. 1. Dorsalansicht einer Abdominalspitze von *Philonthus splendens* mit ausgestülpten, paarigen Wehrdrüsen (ARes: Aussackung des Drüsenreservoirs; EvG: Evaporationsgewebe; XIII, IX: Tergite).

abgegeben, ergießt sich blitzartig über die gesamte Oberfläche des beborsteten Säckchens (EvG) und ist nach etwa zwei Sekunden restlos verdunstet. Aus diesem Grunde wird das mit Chitinröhrchen (ChR) versehene Säckchen als Evaporationsgewebe bezeichnet (EvG; Abb. 1, Abb. 2).

Den besten Überblick über die für Käfer wohl einmalige Morphologie dieses Wehrdrüsenapparates und über die Mechanik des Ausstülpvorganges erhält man, wenn die Intersegmentalmembran (Is) samt anhängenden, in der Hämolymphe (Hl) flotierenden Wehrdrüsenreservoirs isoliert wird (Abb. 2). Diese Intersegmentalmembran bildet an zwei Stellen tiefe, sackförmige Einstülpungen aus, welche die eigentlichen Drüsenreservoirs darstellen. Eine Einstülpung ist in Längsrichtung gegliedert und weist ein basales, sackförmiges Reservoir (Abb. 2a–c; Res) sowie eine terminale Aussackung des Reservoirs (ARes) auf, welche schließlich in die Intersegmentalmembran (Is) übergeht. Dem Reservoir sitzt kappenförmig Drüsengewebe auf (Abb. 2a; Dr 1). Das in den Drüsenzellen 1 produzierte Wehrsekret wird über kanülenartig durchbohrte Chitinröhrchen (Abb. 2b; ChR) ins Reservoir abgegeben. Die chitinöse Wandung des Reservoirs weist am Übergang zur Reservoiraussackung (ARes) deutliche Runzeln auf (Abb. 2b, c), was auf eine starke Dehnung dieses Gewebes beim Ausstülpvorgang hindeutet. Im Innern der Reservoiraussackung liegt das Evaporationsgewebe (Abb. 2c), welches klöppelförmig basal mit der Aussackung des Reservoirs verwachsen ist. Mazeration und Vitalfärbung zeigen an, daß dieses Evaporationsgewebe ein komplettes zweites Drüsensystem darstellt, dessen Drüsenzellen (Abb. 2a, c; Dr 2) der basalen Oberfläche des Evaporationsgewebes aufliegen. Jedes kanülenartig durchbohrte Chitinröhrchen (ChR) an der Oberfläche des Evaporationsgewebes ist über einen langen, gewundenen Gang im Innern des Säckchens mit den basalen Drüsenzellen (Dr 2) verbunden.

Beim Ausstülpvorgang (Abb. 2c–a) wird infolge des zunehmenden Hämolympdruckes im Innern des Abdomens lediglich die Aussackung des Reservoirs handschuhförmig nach außen gestülpt (Abb. 2b). Dabei wird das Evaporationsgewebe nach außen geschoben. Es dürfte somit verhindert werden, daß größere Bereiche des Reservoirs ausgestülpt werden und somit nach einmaliger Reizung des Käfers enorme Sekretverluste entstehen. Nach Beendigung der Reizung wird die Aussackung des

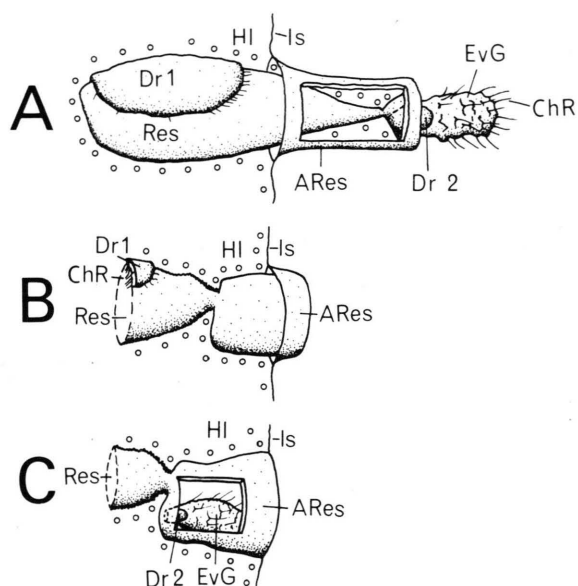


Abb. 2. Halbschematische Darstellung des Ausstülpvorganges einer abdominalen Wehrdrüse von *Philonthus splendens* (C–A). Die Aussackung des Reservoirs (ARes) wurde in Abb. A und C zur Verdeutlichung der Lage des Evaporationsgewebes (EvG) fensterartig geöffnet (HI = o: Hämolymphe; weitere Abkürzungen und Beschreibungen im Text).

Reservoirs samt Evaporationsgewebe wieder ins Käferabdomen eingezogen. Wie bei Vertretern der Staphylinina [1] sind hierfür zwei Muskelsysteme verantwortlich, welche direkt am Reservoir und im zentralen Bereich der Intersegmentalmembran inserieren. Diese Muskelsysteme wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 2 eingezeichnet.

Drüsenmorphologie und Ausstülpvorgang stimmen bei sämtlichen untersuchten Vertretern der Philonthina prinzipiell überein (*Gabrius*, *Philonthus*, *Cafius*, *Remus*). Je nach Käfergröße ist das Volumen des Drüsenreservoirs beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Deutliche morphologische Unterschiede treten lediglich in bezug auf die Form des Drüsenorgans Dr 1 (flächig, bandförmig) sowie bezüglich Länge und Zahl der ableitenden Chitinröhrchen in Erscheinung.

Chemische Untersuchung der Wehrsekrete

Bislang wurden drei Spezies aus dem Subtribus der Philonthina auf ihr Wehrstoffinventar hin untersucht [5, 6]. Neben dem Alkaloid Actinidin konnten hierbei Tridecan und Pentadecan nachgewiesen wer-

den. Bei den 16, im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen analysierten Spezies (Tab. I; Abb. 3) zeigt sich durchweg, daß Actinidin (1) die Hauptkomponente des Wehrsekretes der Philonthina darstellt, was auch im Totalionenstromchromatogramm des Wehrsekretes von *Philonthus carbonarius* zum Ausdruck kommt (Abb. 4). Die massenspektroskopischen Daten des Actinidins (1) mit einem M^+ -Ion bei m/e 147 (64) sowie Fragmenten bei m/e 146 (30), 132 (100), 131 (20), 130 (11), 117 (51), 91 (7), 77 (14), 64 (11) und 51 (18) stimmen mit den Angaben von Cavill *et al.* [7] überein. Verbindung 2 stellt eine Nebenkompone im Wehrsekret dreier Philonthinaarten dar (Tab. I; Abb. 4) und weist ein Schlüsselbruchstück bei m/e 81 auf, welches für die Präsenz eines methylcyclopentanoiden Monoterpens spricht. Anhand seiner Molekülmasse von 168 sowie Fragmenten bei m/e 150, 135, 111, 109, 93, 71, 69, 67, 58 (base peak) und 55 kann Komponente 2 als Iridodial identifiziert werden, was mit den publizierten massenspektroskopischen Daten übereinstimmt [8]. Aus *Ontholestes murinus* isoliertes Iridodial ergibt ein mit Komponente 2 völlig identisches Massenspektrum und weist bei der Auftrennung auf zwei Kapillarsäulen (8 m CW 20 M; 20 m SE 30) entsprechende Retentionszeiten wie die Philonthinakomponente 2 auf. Die Komponenten 3, 4 und 5 wurden durch Spektrenvergleich [9] als Citronellol (3), Citronellal (4) und Geranial (5) identifiziert (Komponente 3: M^+ : 156; 138, 123, 109, 95, 82, 81, 69 base peak, 67, 55; Komponente 4: M^+ : 154; 139, 136, 121, 111, 95, 84, 69 base peak, 55; Komponente 5: M^+ : 152; 137, 123, 109, 94, 84, 69 base peak). Dies wurde durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Verbindungen auf einer 8 m CW 20 M Kapillarsäule untermauert.

Die Philonthinakomponenten 6–8, 11, 12 und 14 zeigen ein für *n*-Alkane typisches Fragmentierungsmuster mit charakteristischem Intensitätsminimum bei $(M-15)^+$. Die nachgewiesenen Molekülmassen bei m/e 170 (6), 184 (7), 198 (8), 212 (11), 226 (12) und 240 (14) sprechen für die Präsenz von *n*-Dodecan (6), *n*-Tridecan (7), *n*-Tetradecan (8), *n*-Pentadecan (11), *n*-Hexadecan (12) und *n*-Heptadecan (14) im Wehrsekret der Kurzflügler. Dieser Befund kann durch Retentionszeitvergleich mit den authentischen *n*-Alkanen untermauert werden (8 m CW 20 M). Bei *Philonthus politus* beziehungsweise *Ph. fimetarius* können überdies verzweigte Alkane mit Molekülmassen bei m/e 198 (9, 10) und m/e 226 (13) nachge-

Tab. I. Wehrstoffinventar (1–27; Abb. 3; s. Text) der untersuchten Philonthina-Kurzflügler (+: Nachweis GC-MS; *: Nachweis GC; Wehrstoffe: 1, Actinidin; 2, Iridodial; 3, Citronellol; 4, Citronellal; 5, Geranial; 6–16, Kohlenwasserstoffe; 17–26, Acetate; 27, Octadecenol).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
<i>Cafius xantholoma</i>		+																	+							+	
<i>Gabrius piliger</i>		+									+																+
<i>Philonthus fimetarius</i>		+	+					+			+	+	+	+	+			+	+	+	+		+	+	+	+	+
<i>Ph. politus</i>		+					+	+	+	+	+						+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
<i>Ph. splendens</i>		+	+	*							*								+	+	+	+		+	+	+	+
<i>Ph. sanguinolentus</i>		+									+								+	+	+	+		+	+	+	+
<i>Ph. varius</i>		+			+			+	+		+						+				*				+	+	+
<i>Ph. rectangulus</i>		+									+	+	+						+		*					*	*
<i>Ph. temporalis</i>		+		+	+	+		+			+								*	*	*					*	*
<i>Ph. carbonarius</i>		+	+	+	+	+		+			+						+	+	+	+	+			+	+	+	+
<i>Ph. fuscipennis</i>		+									+								+	+	+			+	+	+	+
<i>Ph. marginatus</i>		+						+			*								+	+	+			+	+	+	+
<i>Ph. laminatus</i>		+				*	*				*								*	*	*		*	*		*	*
<i>Ph. cephalotes</i>		*						*			*						*		*	*	*		*	*		*	*
<i>Ph. cruenatus</i>		*									*								*	*	*		*	*		*	*
<i>Ph. nigrita</i>		*																	*	*	*		*	*		*	*

wiesen werden. Die im Vergleich zu den *n*-Alkanen erhöhten Intensitäten der Bruchstücke bei *m/e* 155 (9), 169 (10) und 183 (13) sprechen für die Präsenz von 4-Methyltridecan (9), 3-Methyltridecan (10) sowie 4-Methylpentadecan (13) im Käfersekret. Das Massenspektrum von Komponente 10 ist mit dem für 3-Methyltridecan publizierten Spektrum identisch [10].

Komponenten 15 und 16 bei *Philonthus fimetarius* beziehungsweise *Ph. varius* werden aufgrund ihrer Massenspektren als ungesättigte, wahrscheinlich unverzweigte Kohlenwasserstoffe identifiziert und wei-

sen Molekülmassen von 238 (15) und 236 (16) auf. Konfiguration und Lage der Doppelbindungen des Heptadecens (15) beziehungsweise Heptadecadiens (16) konnten wegen Materialmangels jedoch nicht bestimmt werden. Die massenspektroskopischen Daten des authentischen 8-Heptadecens [11] stimmen trotz Intensitätsdifferenzen voll mit den erhaltenen Fragmentierungsdaten für Komponente 15 überein.

Die Philonthinakomponenten 17–26 sind durch einen „base peak“ bei *m/e* 43 sowie ein deutliches Fragment bei *m/e* 61 ($\text{CH}_3\text{CO}_2 + 2\text{H}$)⁺ als Acetate charakterisiert. Obgleich Molekülionen fehlen, zei-

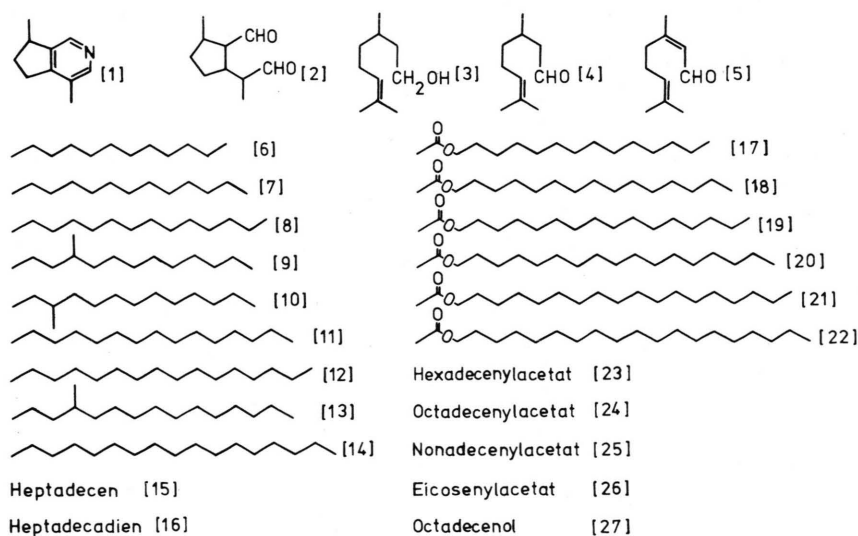


Abb. 3. Wehrstoffinventar der untersuchten 16 Philonthinaarten (siehe Tabelle I; Abkürzungen siehe Text).

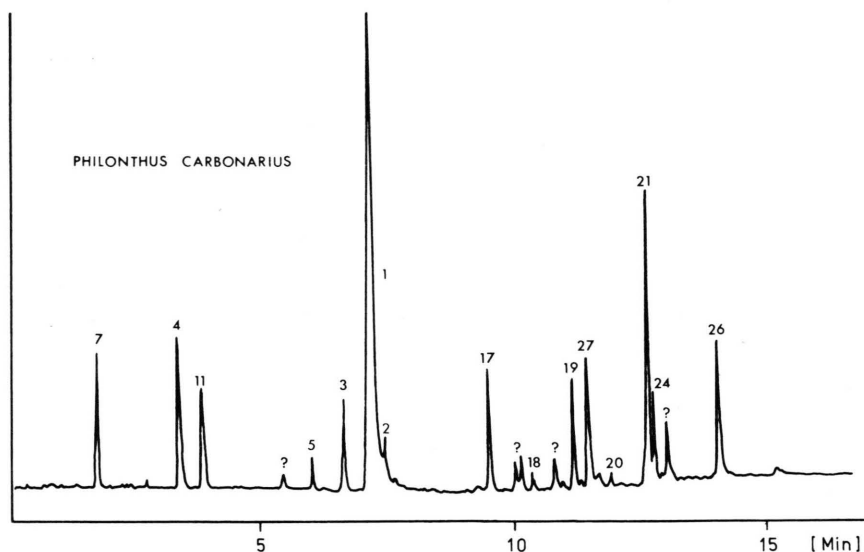


Abb. 4. Totalionenstromchromatogramm des Wehrsekretes von *Philonthus carbonarius* (Varian GC, 8 m CW 20 M; Temperaturprogramm siehe Material und Methoden; Numerierung der Einzelkomponenten siehe Text sowie Abb. 3; Ordinate: relative Intensität; Abszisse: Retentionszeit).

gen sämtliche Acetate erwartungsgemäß die folgenden (M-60)⁺-Fragmente: 196 (17), 210 (18), 224 (19), 238 (20), 252 (21), 266 (22), 222 (23), 250 (24), 264 (25) und 278 (26). Die Verbindungen 17–22 sind als gesättigte Acetate durchweg durch Fragmente bei m/e 61 charakterisiert, welche relative Intensitäten von etwa 40% aufweisen. Beim Retentionszeitvergleich (8 m CW 20 M; 20 m SE 30) von gesättigten, unverzweigten authentischen Acetaten mit den Philonthina-Wehrstoffen zeigt sich, daß im Kurzflüglersekret Tetradecylacetat (17), Pentadecylacetat (18), Hexadecylacetat (19), Heptadecylacetat (20), Octadecylacetat (21) und Nonadecylacetat (22) als Naturstoffe vorliegen.

Aufgrund der errechneten Molekülmassen sowie der niedrigeren relativen Intensitäten des Bruchstücks bei m/e 61 (14–20%; [12]) können die weiteren Philonthinakomponenten als die im Folgenden aufgeführten, einfach ungesättigten Acetate angesprochen werden: Hexadecenylacetat (23), Octadecenylacetat (24), Nonadecenylacetat (25) und Eicosenylacetat (26). Konfiguration und Lage der Doppelbindung können aufgrund des geringen, zur Verfügung stehenden Materials an Käfersekret jedoch nicht bestimmt werden. Mehrere authentische Hexadecenyl- und Octadecenylacetate (siehe Material und Methoden) zeigen auf einer 8 m CW 20 M Kapillarsäule vergleichbare Retentionszeiten wie die Phi-

lonthinabwehrstoffe 23 und 24. Bei Komponente 27 dürfte es sich aufgrund des extrem kleinen Molekülmassenpeaks bei m/e 268, sowie der Fragmente bei m/e 250 (M-18)⁺ und m/e 222 (M-46)⁺ um einen einfach ungesättigten C 18-Alkohol handeln. Konfiguration und Lage der Doppelbindung können wiederum nicht bestimmt werden. Von Intensitätsunterschieden abgesehen, stimmen die massenspektroskopischen Daten von Komponente 27 mit den publizierten Daten für *cis*-9-Octadecen-1-ol überein [9].

Chemische Untersuchung des Evaporationsgewebes

Die Präsenz einer, wahrscheinlich toxischen Hauptkomponente (Actinidin) sowie mehrerer Kohlenwasserstoffe und Acetate als Nebenkomponten im Wehrsekret der untersuchten Philonthinaarten legt den Verdacht nahe, daß diese Nebenkomponten als Formulierungsmittel das Eindringen des Actinidins durch die Kutikula eines Angreifers erst ermöglichen könnten. Derartige Trägerfunktionen werden auch einigen anderen, apolaren Nebenkomponten aus Wehrsekreten zugeschrieben [13]. Die morphologische Kompartimentierung des Philonthinadrüsensystems in ein Reservoir (Abb. 2; Res) mit Drüsengewebe (Dr 1) sowie ein Evaporationsgewebe (EvG) samt zugehörigem Drüsengewebe (Dr 2) läßt folglich vermuten, daß die toxische

Hauptkomponente Actinidin vor allem im Drüsen-system 1 synthetisiert, und im Reservoir gespeichert werden könnte. Dagegen könnte das an der Basis des Evaporationsgewebes befindliche Drüsen-system 2 vornehmlich die Formulierungsmittel wie Kohlenwasserstoffe und Acetate synthetisieren. Zur Überprüfung dieser Hypothese wird die Aussackung des Reservoirs (ARes) samt Evaporationsgewebe an der nicht ausgestülpten Wehrdrüse mit einem 25 μ dicken Faden abgeschnürt, in Wasser ausgewaschen und mit einem Mini-Injektor bei höchster Empfindlichkeitseinstellung in den Kapillargaschromatographen injiziert. Die für *Philonthus laminatus* erhaltenen Gaschromatogramme (Abb. 5) des Reservoirinhaltes (A) und des Evaporationsgewebes (B) zeigen trotz geringfügiger Unterschiede weitgehende Übereinstimmung. Im Evaporationsgewebe werden die Hauptkomponente Actinidin (1) sowie Nebenkompone-n-te wie *n*-Dodecan (6), *n*-Tridecan (7), *n*-Pentadecan (11), Tetradecylacetat (17), Hexadecylacetat (19), Hexadecenylacetat (23), Octadecylacetat (21) und Octadecenylacetat (24) synthetisiert. Dieser Befund zeigt, daß mit der morphologischen Kompartimentierung der Philonthinawehrdrüse keine biochemischen Differenzierungen einhergehen dürften. Zudem dürfte sich das Drüsengewebe 2 des Evaporationsgewebes im Verlauf der Evolution aus dem eigentlichen Drüsengewebe 1 des Reservoirs entwickelt haben.

Diskussion

In Bezug auf die Präsenz des beborsteten Evaporationsgewebes und die Mechanik des Ausstülpvorganges bei einer Reizung zeigen Vertreter des Subtribus Philonthina einmalige Verhältnisse innerhalb der Coleopteren. Kurzflügler aus dem Subtribus der Staphylinina besitzen ebenfalls paarige, in Längsrichtung jedoch undifferenzierte Wehrdrüsenreservoirs, welche bei Reizung teilweise oder ganz nach außen gestülpt werden ([1, 14]; Abb. 6). Gleichzeitig wird in dieser Käfergruppe ein Großteil des Reservoirinhaltes abgegeben. Da Arthropoden längere Zeit benötigen, um durch Mehrfachreizung bedingte Wehrstoffverluste im Drüsenreservoir regenerieren zu können [13], stellt die morphologische Ausprägung des Wehrdrüsen-systems der Philonthina im Vergleich zu den Staphylinina sicher die abgeleitete und optimierte Struktur dar: Die Präsenz des Evaporationsgewebes dürfte gewährleisten, daß bei Reizung nur geringe Sekretmengen dosiert aus dem Drüsenreservoir abgegeben werden können, ohne daß dabei das ganze Reservoir ausgestülpt werden muß. Erste Anklänge an ein, wenngleich primitives Evaporationsgewebe zeigen Käfer der Gattung *Tenebrio* ([15]; Tenebrionidae). In der Anfangsphase des Ausstülpvorganges der abdominalen *Tenebrio*-Wehrdrüse wird eine fingerförmige, basale Einstülpung des Drüsenreservoirs zuerst nach außen gepreßt.

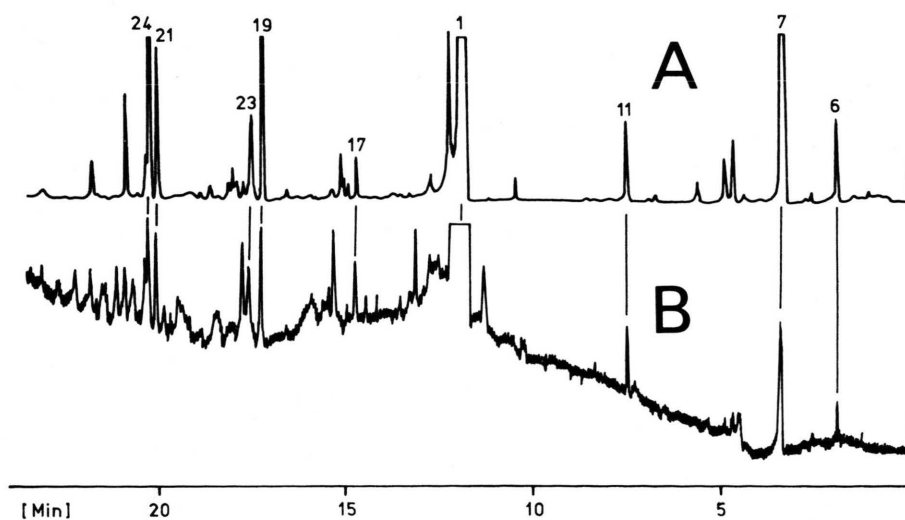


Abb. 5. Kapillargaschromatogramm des gefüllten Drüsenreservoirs (A) sowie des Evaporationsgewebes (B) von *Philonthus laminatus* (Carlo Erba GC, 8 m CW 20 M; Temperaturprogramm siehe Material und Methoden; Numerierung der Einzelkomponenten siehe Text sowie Abb. 3; Ordinate: Schreiberausschlag; Abszisse: Retentionszeit).

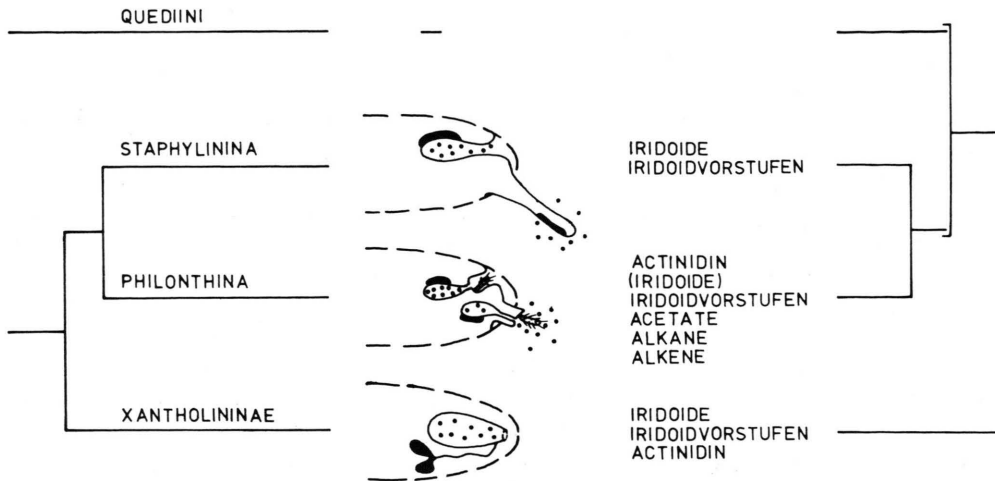


Abb. 6. Schematisierte Darstellung abdominaler Wehrdrüsenmorphologien (Abdominalspitzen in Aufsicht; jeweils eine Drüse ausgestülpt) sowie typischer Wehrstoffe der Xantholininae und Staphylininae (=Quediini + Staphylinina + Philonthina). Das rechte Verzweigungsschema gibt die derzeitige Klassifikation wieder [4], der links dargestellte Stammbaumvorschlag basiert auf der Wehrdrüsenmorphologie sowie den nachgewiesenen Wehrstoffen.

Die chemische Zusammensetzung des Wehrsekrets der untersuchten Philonthina-Kurzflügler weicht stark von anderen Käfersekreten ab, ähnelt hinsichtlich der Vielfalt an Acetaten, Kohlenwasserstoffen und des Alkohols jedoch stark an den Inhalt der Dufourdrüse bei Ameisen aus den Unterfamilien der Myrmicinae und Formicinae [16]. Einige Kohlenwasserstoffe [17] und vor allem mehrere Acetate [3] konnten erstmalig in Käferwehrsekreten nachgewiesen werden. Actinidin ist in seinem Vorkommen bei Insekten auf Drüsensekrete der Kurzflüglerunterfamilien Xantholininae [18] und Staphylininae [5, 6, 18] sowie Ameisensekrete ([7], Dolichoderinae) beschränkt. Iridodial, eine Nebenkompente des Philonthina-Wehrsekretes, ist aus folgenden Coleopterengruppen als Hauptkomponente des Wehrstoffgemisches bekannt: Xantholininae [5, 6, 18], Staphylinina [5, 6, 18, 19] sowie den Gattungen *Dyschirius* ([8]; Carabidae) und *Aromia* ([20]; Cerambycidae). Biogenetische Überlegungen sprechen dafür, daß Actinidin aus Iridodial, letzteres aus Vorstufen wie Geranial und Citronellal synthetisiert wird [21].

Es kann davon ausgegangen werden, daß die Hauptkomponente Actinidin die eigentliche, toxische Substanz des Philonthina-Wehrsekretes darstellt, obgleich bislang keine Funktionstests mit dem authentischen Alkaloid durchgeführt wurden. Einige iridoide Laktone zeigen überdies insektizide Eigenschaften und übertreffen die Wirksamkeit von DDT

bei weitem [21]. Von den ebenfalls vorhandenen Acetaten wie Octadecylacetat und Eicosenylacetat ist schließlich eine deutliche Repellentwirkung auf Ameisen festgestellt worden [22].

Die beschriebenen, eigenartigen Unterschiede im Geruch verschiedener *Philonthus*-Arten [23] sind in erster Linie auf die Präsenz beziehungsweise das Fehlen fruchtig riechender Komponenten wie Citronellal oder Geranial zurückzuführen. Bei *Cafius xantholoma* sowie *Philonthus nigrata* (Tab. I) ist die geringe Zahl nachgewiesener Drüsenkomponenten möglicherweise auf den Verlust flüchtiger Verbindungen während des langen Transportes der Tiere zurückzuführen. Obgleich die untersuchten, räuberisch lebenden Vertreter der Philonthina [23] aus völlig unterschiedlichen Lebensräumen stammen, zeigen sie doch weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich ihres Wehrstoffinventars. Dies spricht wie bei anderen Käfergruppen dafür, daß die charakteristische chemische Zusammensetzung von unspezifisch wirksamen Wehrsekreten weitgehend mit der phylogenetischen Stellung der untersuchten Arten in Zusammenhang gebracht werden kann [24], was überdies auch für die morphologische Ausprägung des Wehrdrüsenapparates innerhalb der Philonthina zutrifft.

Unter strenger Anwendung des Prinzips von Hennig kann auf der Basis der Wehrdrüsenmorphologie und der Drüsenchemie ein Stammbaumvorschlag für die Kurzflüglerunterfamilien der Xantholininae

und Staphylininae entworfen werden. Hierfür wurden in Abb. 6 morphologische und chemische Daten einander gegenübergestellt [18]. Das auf der rechten Seite der Abbildung dargestellte Verzweigungsschema gibt die derzeit übliche Klassifikation [4] in die Unterfamilien Xantholininae und Staphylininae wieder. Die Staphylininae werden demgemäß in die beiden Triben Quediini und Staphylinini aufgeteilt, die Staphylinini zerfallen wiederum in die Subtriben der Staphylinina und Philonthina.

Dem nach dem Hennig-Prinzip entworfenen, links (Abb. 6) dargestellten Stammbaumschema liegen folgende Merkmale zugrunde: Vertreter der Staphylinina + Philonthina besitzen als abgeleitetes Merkmal (A) paarige, sackförmige Wehrdrüsen im Bereich der Intersegmentalmembran zwischen 8. und 9. Tergit. In Anlehnung an die Drüsenmorphologie primitiver Tenebrionidae [25] muß als plesiomorphe Alternative (A') eine unpaare Wehrdrüse mit geringem Reservoirvolumen postuliert werden. Für die Philonthina können zwei abgeleitete Merkmale (B und C) angeführt werden. Die durch die Präsenz des Evaporationsgewebes bedingte Teilung des Drüsengewebes (in Dr 1 und Dr 2; B) sowie die Präsenz der Hauptkomponente Actinidin (C), welche das Endprodukt des Iridoidstoffwechsels darstellt. Die bei den Staphylinina vorhandenen plesiomorphen Merkmalsausprägungen bestehen in einem ungeteilten, dem Reservoir aufliegenden Drüsengewebe (B') sowie der Präsenz des Iridodials (einer Actinidinvorstufe) als Hauptkomponente (C'). Synapomorphe Charaktere für die Staphylinina können beim augenblicklichen Untersuchungsstand noch nicht angegeben werden. Die abdominale Wehrdrüse der Xantholininae [6] kann allein aufgrund morphologischer Kriterien nicht mit dem Wehrdrüsensystem der Staphylinina und Philonthina homologisiert werden. Das unpaare Drüsenreservoir wird bei Reizung nicht ausgestülpt, und das Drüsengewebe ist vom Reservoir isoliert (Abb. 6). Allein die hier nachgewiesenen iridoiden Inhaltsstoffe [5, 6, 18] erlauben es, das Wehrdrüsensystem der Xantholininae mit dem Drüsensystem der Staphylinina und Philonthina zu homologisieren. Die Präsenz der sonst bei Coleopteren nur erratisch verbreiteten Iridoide stellt somit ein abgeleitetes Merkmal für die Xantholininae, Philonthina und Staphylinina der (D). Aufgrund der

Drüsenmorphologie besitzen Vertreter der Xantholininae eine stark abgeleitete Wehrdrüse. In Anlehnung an Evolutionstrends bei Schwarzkäferabwehrdrüsen [25] kann die räumliche Trennung des Drüsengewebes vom Reservoir als abgeleitetes Merkmal (E) für die Xantholininae bewertet werden. Dem Reservoir kappenartig aufsitzendes Drüsengewebe würde die zugehörige plesiomorphe Alternative darstellen (E'). Im Hinblick auf eine phylogenetische Ableitung der unpaaren Xantholininae-Drüse scheint sowohl eine Entstehung aus paarigen Reservoiren (Reduktion eines Reservoirs) als auch eine Ableitung aus einer unpaaren Wehrdrüse (zum Beispiel Merkmal A') möglich.

Drei untersuchte Vertreter der Quediini aus der Gattung *Quedius* [18] besitzen überhaupt kein abdominales Wehrdrüsensystem. Falls dieses Drüsensystem primär gefehlt haben sollte, dürfte den Quediini, im Vergleich zu den Vertretern der Staphylinina, Philonthina und Xantholininae, eine isolierte Stellung zukommen. Im Falle eines möglichen sekundären Verlustes der abdominalen Wehrdrüse wären aufgrund der vorliegenden chemischen und morphologischen Merkmale keine phylogenetischen Aussagen bezüglich der Stellung der Quediini möglich.

Insgesamt zeigt die vorliegende phylogenetische Analyse der Kurzflügerwehrdrüsen, daß weniger den Xantholininae, sondern vielmehr den Quediini eine isolierte Stellung im System zukommen könnte. Dies gilt um so mehr, als die Unterfamilie der Xantholininae früher als Subtribus Xantholinini der Staphylininae geführt [4] und lediglich aufgrund der völlig abweichenden Struktur der Genitalorgane als selbständige Unterfamilie abgegliedert wurde.

Danksagung

Für die im Großgerätezentrum der Universität Hohenheim angefertigten Massenspektren bin ich Herrn Gerhard Schwinger zu größtem Dank verpflichtet. Dr. Dr. h.c. G. A. Lohse (Hamburg) und Dr. A. Smetana (Biosystematic Research Institute, Ottawa) gaben freundlicherweise taxonomische Hinweise. Für großzügigste finanzielle Unterstützung möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (De 258/4-3) meinen besonderen Dank aussprechen.

- [1] J. Araujo, C. R. Acad. Sci. (Paris) D **276**, 2713–2716 (1973).
- [2] K. Dettner, *Biochem. Syst. Ecol.* **7**, 129–140 (1979).
- [3] K. Dettner u. G. Schwinger, *J. Chem. Ecol.* **8**, 1411–1420 (1982).
- [4] G. A. Lohse, in: *Die Käfer Mitteleuropas* (Hrsg. H. Freude, K. W. Harde, G. A. Lohse), **Bd. IV**, Goekke & Evers, Krefeld 1964.
- [5] T. E. Bellas, W. V. Brown u. B. P. Moore, *J. Insect Physiol.* **20**, 277–280 (1974).
- [6] C. Gnanasunderam, C. F. Butcher u. R. F. N. Hutchins, *Insect Biochem.* **11**, 411–416 (1981).
- [7] G. W. K. Cavill, N. W. Davies u. F. J. McDonald, *J. Chem. Ecol.* **6**, 371–384 (1980).
- [8] B. P. Moore u. W. V. Brown, *J. Aust. Ent. Soc.* **18**, 123–125 (1979).
- [9] E. Stenhagen, S. Abrahamsson u. F. W. McLafferty, *Registry of Mass Spectral Data*, **Bd. I**, Wiley, New York 1974.
- [10] G. Bergström u. J. Löfquist, *Ent. Scand.* **3** (3), 225–238 (1972).
- [11] E. D. Morgan u. L. J. Wadhams, *J. Insect Physiol.* **18**, 1125–1135 (1972).
- [12] F. E. Regnier, in: *Biochemical Applications of Mass Spectrometry* (Hrsg. G. R. Waller), Kapitel 26, Wiley, New York 1972.
- [13] M. S. Blum, in: *Biochemistry of Insects* (Hrsg. M. Rockstein), Kapitel 11, Academic Press, New York 1978.
- [14] F. Dierckx, *La Cellule* **18**, 225–310 (1901).
- [15] D. A. Kendall, *Trans. R. Ent. Soc. Lond.* **125** (4), 437–487 (1974).
- [16] M. S. Blum u. H. R. Hermann, in: *Arthropod Venoms* (Hrsg. S. Bettini), Kapitel 25, Springer, Berlin 1978.
- [17] J. Weatherston u. J. E. Percy, in: *Arthropod Venoms* (Hrsg. S. Bettini), Kapitel 19, Springer, Berlin 1978.
- [18] K. Dettner, in Vorbereitung.
- [19] L. J. Fish u. G. Pattenden, *J. Insect Physiol.* **21**, 741–744 (1975).
- [20] G. Vidari, M. DeBernardi, M. Pavan u. L. Ragozzini, *Tetrahedron Lett.* **41**, 4065–4068 (1973).
- [21] M. S. Blum u. H. R. Hermann, in: *Arthropod Venoms* (Hrsg. S. Bettini), Kapitel 26, Springer, Berlin 1978.
- [22] F. Sugawara, A. Kobayashi, K. Yamashita u. K. Matsuda, *Agric. Biol. Chem.* **42**, 687–688 (1978).
- [23] E. Eghtedar, *Pedobiologia* **10**, 169–179 (1970).
- [24] K. Dettner, *Verh. Dtsch. Zool. Ges.* **1980**, 296.
- [25] W. R. Tschinkel, *J. Morph.* **145**, 355–370 (1975).