

Über neue Komponenten des Ameisensäure-Sekretes der Formiciden

Autor(en): **Stumper, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Schweizerischen Entomologischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Entomologique Suisse = Journal of the Swiss Entomological Society**

Band (Jahr): **32 (1959-1960)**

Heft 4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-401367>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über neue Komponenten des Ameisensäure-Sekretes der Formicinen

(81. Myrmekolog. Abhandl.)

von

R. STUMPER
Luxemburg

Die Sekrete der abdominalen Giftdrüsen der 6000 heute bekannten Ameisenarten sind im allgemeinen und grundsätzlich bei den 5 bzw. 8 Unterfamilien verschieden; Natur und Wirksamkeit derselben hängen auch mit der unterschiedlichen Struktur der Giftapparatur zusammen. In dieser Hinsicht kann man unterscheiden:

1. Die zahlenmässig und toxikologisch wichtigste Gruppe der stachelbewehrten *Ponerinen* (Stachelameisen) und *Myrmicinen* (Knotenameisen), zu denen auch die zahlenmässig zurücktretenden und etwas kontroversierten Unterfamilien der *Cerapachinen* und *Promyrmicinen* gehören. Ihre Gesamtzahl macht rund 64 % aller Ameisenarten aus. Unter ihnen befinden sich die tropischen, dem Menschen gefährlichen Vertreter gewisser Gattungen z.B. *Paraponera*, *Dinoponera*, *Myrmecia*, *Odontomachus*, u.a. Die chemische Beschaffenheit der Stachelgifte dieser Unterfamilien ist z.Zt. völlig unbekannt und selbst die Analogie der Stichwirkung mit jener der Bienen- und Wespenstiche erlaubt keinen Schluss auf die Identität oder die Verwandtschaft dieser Hymenoptereingifte.

2. Die Gruppe der *Formicinen* (Schuppenameisen), deren Vertreter 27 % der Ameisenarten ausmachen. Sie sind stachellos, besitzen hingegen eine gut entwickelte Giftdrüse mit entsprechender Giftblase. Als biologisch und chemisch aktiver Bestandteil ihres Giftsekretes gilt Ameisensäure, die gegenüber Insekten und kleinen Tieren einen wirkungsvollen Abwehrstoff darstellt, für den Menschen jedoch toxikologisch von geringer Bedeutung ist.

3. Die Gruppe der tropischen *Dorylinen* (Wanderameisen) — rund 4 % der Ameisenfauna ist zwar mit einem Stachelapparat ausgerüstet, doch scheint dieser eher zurückgebildet und bei vielen Arten mehr oder weniger wirkungslos zu sein. So sollen die palaeotropischen *Dorylinen* nicht stechen, die neotropischen *Ecitoniden* dagegen stachelbewehrt sein.

4. Die Gruppe der *Dolichoderinen* (Drüsenameisen), entsprechend 5 % der Ameisenarten, ist fast ausnahmslos mit einem atrophierten, wirkungslos gewordenen Stechapparat ausgerüstet. Die Wehrfunktion hat bei diesen Ameisen das oft stark und charakteristisch riechende Sekret ihrer wohlentwickelten Analdrüsen übernommen.

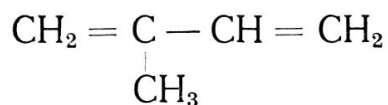
Im allgemeinen besitzen die Ameisen, ausser dem abdominalen Giftapparat, ein mehr oder weniger stark entwickeltes System exokriner Drüsen (Kopf- und Thoraxdrüsen), mit zum Teil stark insektizider Wirksamkeit ihrer Absonderungen.

Es sind gerade die Sekrete der Drüsenameisen, die seit 1948 eingehender untersucht werden, insbesondere von M. PAVAN (1) und seinen Mitarbeitern. Aus dem Analdrüsensekret der argentinischen Ameise *Iridomyrmex humilis*, die neuerdings in Südeuropa eine Landplage zu werden begonnen hat — aufgrund der insektiziden Wirkung ihres Giftes und ihrer hohen Bevölkerungszahl vertreibt sie die autochtonen Ameisen — gewann M. PAVAN einen neuartigen Stoff, Iridomyrmecin genannt, der gleichzeitig antibiotische und ausgeprägte insektentötende Eigenschaften besitzt, dem Menschen gegenüber jedoch harmlos ist. Die chemische Konstitution des Iridomyrmecins ist von R. FUSCO, R. TRAVE und A. VERCELLONE (2) als ein den Terpenen zugehörendes bicyclisches Lakton der Propionsäure erkannt worden. In den Jahren 1953–1957 haben CAVILL, FORD und LOCKSLEY (3) diese Struktur bestätigt und die aktiven Sekrete einiger anderer australischer *Iridomyrmex*-Arten untersucht, wobei sie Iridodial (ein Dialdehyd des Iridomyrmecins), Iridolacton (ein Isomer desselben Stoffes) und ferner Methylheptenon ermittelt haben. Inzwischen hat M. PAVAN (4) im Analdrüsensekret der Dolichoderine *Tapinoma nigerrimum* ebenfalls den Duft- und Kampfstoff Methylheptenon (dessen Gegenwart im Körper der wohlriechenden *Tapinoma erraticum* wir bereits 1921 vermutet hatten), dann auch das analoge Propyl-isobutylketon und Iridodial festgestellt. Während die beiden erstgenannten Sekretbestandteile an der Luft verflüchtigen, polymerisiert sich das Iridodial leicht zu einem zähen Öl, so dass ein damit besprengter kleiner Angreifer schnell bewegungsunfähig wird.

Neuerdings hat derselbe verdienstvolle italienische Forscher seine Untersuchungen auf die Kopfdrüsensekrete der Formicine *Dendrolasius fuliginosus* und *Lasius umbratus* ausgedehnt. Im Sekret der Mandibulardrüsen der stark riechenden, kartonbauenden Schuppenameise *Dendrolasius fuliginosus* haben A. QUILICO, F. PIOZZI und M. PAVAN (5) den Duft- und Giftstoff, Dendrolasin genannt, isoliert, dessen Konstitution dem Terpenoid Dimethylnonodienylfuran entspricht. Im Körper einer anderen Schuppenameise *Lasius umbratus* haben dann dieselben Forscher (6) den Kohlenwasserstoff Undecan und Methylundecylketon nachgewiesen. Es mag eingeflochten werden, dass G. SCHALL (7) im Jahre 1892 bereits in den flüchtigen Ölen von *Formica rufa* Undecan nachgewiesen hatte.

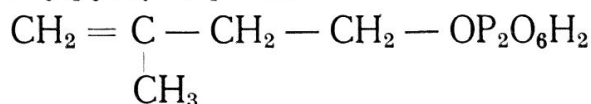
Infolge der theoretischen und praktischen Bedeutung des Iridomyrmecins haben die Arbeiten M. PAVANS das Interesse der Chemiker erweckt. So ist 1958 den deutschen Chemikern F. KORTE, J. FALBE und A. ZSCHOKKE (8) die Synthese des Iridomyrmecins und einiger seiner Derivate gelungen, während die Engländer K. L. CLARK, G. I. FRAY, R. H. JAEGER und Sir ROBERT ROBINSON (9) im gleichen Jahr die Synthese des Iridomyrmecins aus Citronellal bekannt gaben. Abgesehen von der insektiziden Wirkung der Ameisenterpenoide, liegt ihre Bedeutung darin, dass sie neuartige Stoffe darstellen und dass damit wohl erstmalig einfache Terpene animalischer Herkunft aufgefunden wurden, während diese Verbindungen, als Bestandteil der ätherischen Öle, bisher nur aus dem Pflanzenreich bekannt sind. Diese Hinweise belegen zur Genüge die Wichtigkeit und den Wert der Erforschung der Ameisensekrete. Es ergibt sich ferner die Nutzanwendung, die insektizide Wirksamkeit der bekannten, zahlreichen Terpene im besonderen der ätherischen Pflanzenöle systematisch zu untersuchen.

Ein kleiner Exkurs über das Gebiet der Terpene mag hier eingeflochten werden. Die Terpene entsprechen der allgemeinen, chemischen Bruttoformel $(C_5H_8)_n$ und werden als Polymerisationsprodukte des Isoprens aufgefasst. Isopren oder Methylbutadien C_5H_8 , mit der Strukturformel :



ist besonders bekannt als Destillationsprodukt des natürlichen Kautschuks und als Ausgangsstoff der technischen Kautschuk-Synthese.

Auf die Existenz eines gemeinsamen Bausteines der Terpene muss man wegen der Gültigkeit der sog. Isopren-Regel schliessen, die L. RUZICKA (10) bei seinen bahnbrechenden Arbeiten über die chemische Konstitution der Terpene erkannt und formuliert hat. Jedoch kommt Isopren nicht frei in lebenden Organismen vor. Die Biosynthese der Terpene erfolgt über ein « aktives Isopren », dessen Konstitution von F. LYNEN, H. EGGERER, U. HENNING und J. KESSEL (11) als Isopentenylpyrophosphat :



angegeben wird.

Die folgende Zusammenstellung bringt einen Überblick der verschiedenen Terpenklassen mit den entsprechenden natürlichen Stoffarten.

| <i>Terpenklasse</i> | <i>Stoffart</i> |
|----------------------------|---|
| Hemiterpene C_5H_8 | Isopren (im aktiven Isoprenkomplex vorgebildet) |
| Monoterpene $C_{10}H_{16}$ | ätherische Öle, Balsame |

| <i>Terpenklasse</i> | <i>Stoffart</i> |
|------------------------------|---|
| Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ | aetherische Öle, Balsame |
| Diterpene $C_{20}H_{32}$ | Harze, Crocetin |
| Triterpene $C_{30}H_{48}$ | Betulin, Sapogenine |
| Tetraterpene $C_{40}H_{56}$ | Carotinoide (Provitamin A) |
| Polyterpene $(C_5H_8)_n$ | Kautschuk-Arten (Hochpolymere, $n=1000-10000$) |

Die beiden bekannten Ameisenterpenoide sind: Iridomyrmecin $C_{10}H_{16}O_2$, ein Monoterpen mit 2 Isopreneinheiten und innerer cyclischer Sauerstoffbrücke (Lakton), und Dendrolasin, $C_{15}H_{22}O$, ein Sesquiterpen mit 3 Isopreneinheiten und einer einfachen Furan-sauerstoffbrücke.

Es ist zu erwarten, dass mit diesen beiden Ameisenterpenoiden die Liste der Terpene animalischer Herkunft keineswegs erschöpft ist und dass die kommende, wünschenswerte Forschung noch weitere Stoffe dieser Gruppe findet, wobei auf die mannigfachen Duftstoffe der Tiere, z.B. der Schmetterlinge und Käfer (u.a. der symphilen Ameisengäste *Lomechusa* und *Atemeles*) hingewiesen sei.

Bis jetzt hat man stillschweigend angenommen, dass das Sekret der abdominalen Giftapparatur der *Formicinen* — mit dessen Untersuchung wir seit 1920 beschäftigt sind (12) — lediglich aus Ameisensäure $HCOOH$ bestehe und zwar eine reine rund 50 %ige wässrige Lösung dieser einfachsten aliphatischen Säure darstelle, ohne irgendwelche andere Begleitstoffe mineralischer oder organischer Art. Diese, auch von uns vertretene und verbreitete Ansicht kann aufgrund unserer neuesten Arbeiten nicht mehr aufrecht erhalten bleiben.

Ein erstes Anzeichen, dass im Ameisensäuresekret der bekanntesten Formicine, der haufenbauenden, roten Waldameise *Formica rufa* und ihrer verwandten Arten noch ein anderer Begleitstoff vorhanden ist, stammt aus unserer schon vor 1955 gemachten Feststellung eines merklichen Unterschiedes im Geruch dieser Ameisensäuresekrete mit einer 50 %igen wässrigen Lösung chemisch reiner Ameisensäure. Sodann haben wir 1956 beobachtet, dass das Säuregift dieser Formicinen beim Verdunsten einen zwar spärlichen aber immerhin wägbaren Rückstand von eigentümlichem, würzig-aromatischem Geruch hinterlässt. Diesen Beobachtungen sind wir im Laufe dieses Sommers nachgegangen und haben eine Reihe von Untersuchungen, allerdings vorerst mehr orientierender Art, angestellt, worüber hier berichtet wird.

Zu diesem Zweck haben wir begonnen, eine Anzahl Proben reines Sekret einer hiesigen acervicolen Waldameise *Formica polyctena* zu sammeln, indem wir die aufgestörten Arbeiter ihr Gift in abgewogene, breite Wägegläser oder auf abgewogenes Filterpapier (15 cm \varnothing zur quantitativen Analyse) spritzen liessen. Auf diese Weise erhielten wir sechs Proben mit den Giftmengen 26,2, 84,4 und 101,0 mg in Wägegläsern und 612,2, 830,8 und 1004,4 mg auf Filterpapier, im Total 1658 mg, was

bei einem Mittelgehalt von 1,5 mg pro Ameise und bei 50 %iger individueller Entleerung der Giftblase einer Giftmenge aus rund 2200 Ameisen entspricht. Die verschiedenen Proben wurden qualitativ und quantitativ nach Massgabe unserer Möglichkeiten untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen :

Das Ameisensäuresekret stellt eine wasserklare, helle, ätzende Flüssigkeit dar. Sie enthält ausser rund 50 % Ameisensäure keine andere flüchtige oder nichtflüchtige Säure, dagegen einen geringen Anteil mineralischer Bestandteile, der sich in einem Veraschungsrückstand von 0,5 % ausdrückt. Diese Asche ist braunschwarz gefärbt, teilweise geschmolzen und gebläht und enthält Eisen, Calcium und Alkalien. Beim Verdunsten an der Luft oder im Trockenschrank bei 100° hinterlässt das Giftsekret einen Trockenrückstand von 3,6–4 %, in Form eines weissen, körnig-amorphen Belages. Er ist in H₂O und 50 %iger HCOOH-Lösung löslich, teilweise auch löslich in organischen Solventien (Aethylalkohol, Aethylaether, Petrolaether, Xylol). Der aus diesen organischen Lösungsmitteln beim Verdunsten zurückbleibende Rückstand äussert sich als fettiger Belag, von dem gleichen eigentümlichen, harzig-aromatischen Geruch wie der Trockenrückstand des ursprünglichen Sekretes. Dieser Duftstoff ist wenig flüchtig, wird jedoch durch den Luftsauerstoff langsam oxydiert, wobei der vorerst angenehme Geruch schärfer und brenzlig wird. Eine gewisse Geruchsähnlichkeit des Ausgangsrückstandes mit dem Duftstoff Dendrolasin von *Dendrolasius fuliginosus* ist nicht zu verkennen, sodass man die neue Geruchskomponente des untersuchten Ameisensäuresekretes zu den Terpenoiden rechnen darf, was selbstverständlich weitere chemische Untersuchungen zu bestätigen haben.

Aus der bisherigen, leider nur summarischen Untersuchung geht immerhin hervor, dass in dem von *Formica polyctena* verspritzten Ameisensäuresekret zwei bisher unbekannte Begleitstoffe vorkommen, deren Gesamtmenge rund 3–4 % ausmacht, wovon etwa 75 % einem neuen organischen, vermutlich terpenoiden Duftstoff zufallen, während der Rest einen Stoff mineralischer Bindungsart darstellt. Die Duftstoffmenge macht schätzungsweise 10–40 γ pro Ameise aus, entsprechend 0,1–0,2 % des Körpergewichtes.

Über den Ursprung und die biologische Bedeutung dieses Duftstoffes wissen wir noch nichts Positives, doch dürfen wir aus den bisherigen anderweitigen Forschungsergebnissen folgern: Der neu-erkannte Duftstoff, dem wir die Bezeichnung Formicein zuweisen möchten, entstammt eher der Nebendrüse des Giftapparates als der Ameisensäure-Hauptdrüse. Er spielt offenbar bei der Wegspurenbildung dieser Ameisen als Markierungsstoff eine Rolle, eine grössere sogar als die der Ameisensäure, denn er ist beständiger, typischer und weniger flüchtig als die letztere, die ohnehin mit dem mineralischen Bodensubstrat chemisch reagiert, durch Neutralisation der

Bodenmineralien unter Bildung von mehr oder weniger geruchlosen Formiaten. Ausserdem haben Versuche über Spurbildung mit reinen H.COOH — Lösungen wechselnder Konzentration uns bisher keine eindeutigen Ergebnisse gebracht. Die angegebene Markierungsrolle der Duftkomponente unserer Waldameise gewinnt ausserdem an Wahrscheinlichkeit durch die neuesten Untersuchungen von EDW. O. WILSON (13) an der amerikanischen Feuerameise *Solenopsis saevissima*, deren Nebendrüsensekret gerade für die Spurbildung verantwortlich gemacht wird. Damit wäre der neuerkannte Duftstoff der Waldameise als sozialer Wirkstoff den « Pheromonen » zuzuordnen, die von P. KARLSON und M. LÜSCHER (14) vorgeschlagene, neue und berechnete Bezeichnung für die bisher als Ectohormone bezeichneten, interindividuellen Wirkstoffe. Andererseits ist darauf hinzuweisen, dass der terpenoide Charakter des Formiceins, in Analogie zu den bisher bekannten Ameisenterpenen auf insektizide Wirksamkeit schliessen lässt, wodurch die Giftwirkung des Ameisensäuresekretes verstärkt oder modifiziert wird, indem dem Gesamtsekret eine dreifache Giftwirkung zukommt: eine zellnekrotisierende Ätzwirkung der Säure, eine Wirkung als Blut- bzw. Atemgift des = CO-Radikals im H.COO-Rest und schliesslich die Kontaktgiftwirkung der terpenoiden Komponente.

Weitere Forschungen haben die gewünschten und notwendigen Klarheiten und Einsichten zu erbringen.

LITERATURNACHWEIS

- (1) PAVAN, M., 1948. *Iridomyrmecina, nuovo antibiotico estratto della Formica argentina. (Iridomyrmex humilis M.)* Atti 1^{er} Congr. Naz. Antibiotici. Milano, p. 247-251.
Zusammenfassende Abhandlungen:
— 1958. *Significato chimico e biologico di alcuni veleni di Insetti*. Pavia, p. 1-75.
— 1958. *Biochemical aspects of Insect Poisons*. IV. Intern. Congr. of Biochemistry. Pergamon Press London, XII, p. 15-36.
- (2) FUSCO, R., TRAVE, R., VERCELLONE, A., 1955. *La struttura dell'Iridomyrmecina*. La Chimica e l'Industria. 37, p. 958-59.
- (3) CAVILL, G. W. K., FORD, D. L., 1953. *The chemistry of ants*. Chemistry and Industry, p. 351.
CAVILL, G. W. K., FORD, D. L., LOCKSLEY, H. D., 1956. *Iridodial and Iridolactone*. Chemistry and Industry, p. 465.
— 1956. *The chemistry of ants. I Terpenoid constituents of some australian Iridomyrmex species*. Austral. Journ. of Chemistry. 9, p. 288-293.
- (4) PAVAN, M., TRAVE, R., 1956. *Veleni degli insetti. Principi estratti della Formica Tapinoma nigerrimum*. La Chimica e l'Industria. 38, p. 1015-1019.
— 1958. *Etude sur les Formicidae IV. Sur le venin du Dolichoderide Tapinoma nigerrimum*. Insectes sociaux. 5, p. 299.
- (5) PAVAN, M., 1956. *Studi sui Formicidae II. Sull'origine, significato biologico e isolamento della dentrolasina*. La Ricerca Scientifica. 26, p. 144-150.

- (6) QUILICO, A., PIOZZI, F., PAVAN, M., 1957. *The structure of dendrolasin*. Tetrahydron I, p. 177-185.
— 1957. *Ricerche chimiche sui Formicidae. Sostanza prodotta dal Lasius (Chthonolasius) umbratus*. Rend. Istit. Lomb. Scienze e Lettere. 91, p. 271-279.
- (7) SCHALL, C., 1892. *Undecan als Hauptbestandteil des flüchtigen Ameisenöls*. Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 25, p. 1489.
- (8) KORTE, F., FALBE, J., ZSCHOKKE, A., 1958. *Hydroxyalkyliden-Lacton-Umlagerung. IX. Synthese des D.L.-Iridomyrmecins und verwandter bicyclischer Lactone*. Tetrahydron. 6, p. 210-216.
— 1958. *Synthese des D.L.-Iridomyrmecins und verwandter Lactone*. Angewandte Chemie. 70, p. 704.
- (9) CLARK, K. J., FRAY, G. I., JAEGER, R. H., Sir R. ROBINSON, 1958. *Eine Synthese des D- und L-Iso-Iridomyrmecins*. Angew. Chem. 70, p. 704.
- (10) RUZICKA, L., 1953. *The Isopren-Rule and the Biogenesis of Terpenic Compounds*. Experientia. 9, p. 357-367.
OWEN, L. N., et Sir J. SIMONSEN, 1949. *Quelques aspects de la chimie des Terpènes*. Endeavour. 8, p. 26-31.
- (11) LYNEN, F., EGGERER, H., HENNING, U., KESSEL, J., 1958. *Zur Biosynthese der Terpene*. Angew. Chem., 70, p. 738.
- (12) STUMPER, R., 1921. *Etudes sur les fourmis: Recherches critiques sur l'odorat*. Bull. Soc. Ent. Belgique 3, p. 24-30.
— 1922. *Le venin des fourmis, en particulier l'acide formique*. C. R. Acad. Sciences, Paris. 174, p. 66-67.
— 1922. *Nouvelles observations sur le venin des fourmis*. C. R. Acad. Sciences. 174, p. 413-415.
— 1922. *Le venin de fourmis, en particulier l'acide formique*. Annales d. Sciences Nat., p. 105-112.
— 1923. *Nouvelles recherches sur le venin des fourmis*. C. R. Acad. Sciences. 176, p. 330-332.
— 1923. *Le venin des fourmis*. Strasbourg. Médical. 81, p. 472-479.
— 1950. *Le venin des fourmis, dont le chimisme nous échappe encore*. Atomes. 5, p. 272-274.
— 1951. *Sur la sécrétion d'acide formique par les fourmis*. C. R. Acad. Sciences. 233, p. 1144-1146.
— 1952. *Données quantitatives sur la sécrétion d'acide formique par les fourmis*. C. R. Acad. Sciences. 234, p. 149-152.
— 1952. *Sur les sécrétions odorantes de quelques fourmis*. C. R. Acad. Sciences. 235, p. 526-528.
— 1952. *A propos du rôle social des sécrétions odorantes chez les fourmis*. Bullet. Soc. Natur. Luxembourg. 40, p. 130-135.
— 1953. *Über Schutz- u. Trutzsekrete der Ameisen*. Naturwissensch. 40, p. 33-34.
— 1956. *Sur les sécrétions odorantes des fourmis femelles*. C. R. Acad. Sciences. 242, p. 2487-2489.
— 1956. *Les sécrétions attractives des reines de fourmis*. Mitt. Schweiz. Entomol. Gesellsch. 27, p. 373-380.
— 1959. *Un nouveau constituant du venin acide des fourmis*. C. R. Acad. Sciences. 249, p. 1154-1156.
- (13) WILSON, EDW. O., 1959. *Source and Possible Nature of the odour trails of Fire Ants*. Science. 129, p. 643-44.
- (14) KARLSON, P., LÜSCHER, M., 1959. *Pheromone. Ein Nomenklaturvorschlag für eine Wirkstoffklasse*. Naturwissenschaften. 46, p. 63-64.