

## Biologisch aktive Inhaltsstoffe von Chrysomelideneiern\*

MONIKA HILKER

Mit 1 Tabelle

### Kurzfassung

Zahlreiche Chrysomeliden schützen ihre Eier durch toxisch und/oder abschreckend wirksame Inhaltsstoffe vor Prädatoren und Parasiten. Anthrachinone waren bisher als biologisch aktive Substanzen in Chrysomelideneiern nicht bekannt. Bei *Galeruca tanacetii* (L.) (Chrysomelidae, Galerucinae) konnten die beiden Anthrachinone Chrysozin und Chrysophanol in den Eiern nachgewiesen werden. Die biologische Bedeutung dieser Substanzen wird diskutiert.

### Abstract

The eggs of various chrysomelids are protected against predators and parasites by toxic and/or deterring compounds. Up to now, the presence of anthraquinones was unknown in chrysomelid eggs. In *Galeruca tanacetii* (L.) (Chrysomelidae, Galerucinae) two 1,8-dihydroxylated anthraquinones, chrysozin and chrysophanol, were detected in the eggs. The biological significance of these compounds is discussed.

**Salicin** ist eine toxisch wirksame Substanz in den Eiern verschiedener Chrysomelidenarten, die an Salicin-haltigen Weiden- und Pappelblättern fressen (Tab. 1). In Fraßtests mit der Ameise *Myrmica rubra* (L.) erwies sich Salicin als hochtoxische Substanz, deren LD<sub>50</sub> ca. 5 µg pro Ameise in 2 Tagen beträgt. Diese Menge Salicin findet man schon in einem einzigen Ei von z. B. *Chrysomela saliceti* (Ws.). Auch eine fraßhemmende Wirkung konnte für Salicin gezeigt werden (PASTEELS et al. 1986; ROWELL-RAHIER & PASTEELS 1986). Aus den Salicin-haltigen Eiern schlüpfen Larven, die über segmentale Drüsen Salicylaldehyd als hochwirksames Abwehrsekret abgeben. Die Larven gewinnen ihr Drüsensekret aus dem Salicin durch enzymatische Abspaltung von Glukose und anschließende Oxidation (PASTEELS et al. 1982, 1983).

In den Eiern einiger Chrysomeliden wurden zwei Isoxazolinon Glykoside nachgewiesen, nämlich 2-(β-D-Glucopyranosyl)-3-Isoxazolin-5-on (Isoxazolinon Glykosid A, Tab. 1) und 2-[6'-(3''-Nitropropanoyl)-β-D-Glucopyranosyl]-3-Isoxazolin-5-on (Isoxazolinon Glykosid B, Tab. 1). Das Isoxazolinonderivat B ist in größeren Mengen in den Eiern vorhanden und zeigt auch eine stärkere biologische Aktivität als das Derivat A. Möglicherweise erhält die im Ameisentest fraßhemmend wirksame Substanz B eine besondere Bedeutung, wenn durch Hydrolyse die giftige 3-Nitropropionsäure abgespalten wird (PASTEELS et al. 1986). Die beiden Isoxazolinonderivate wurden auch in Abwehrdrüsen der Imagines am Pronotum und an den Elytren nachgewiesen (PASTEELS et al. 1982).

In den Eiern von *Gastrophysa cyanea* MELSHEIMER wirkt ein hoher Ölsäuregehalt von durchschnittlich 40 µg pro Ei fraßhemmend auf Ameisen (Tab. 1, HOWARD et al. 1982a). Bei der Bestimmung des Ölsäuregehalts der Eier von *Gastrophysa viridula* DE GEER fanden PASTEELS et al. (1986) lediglich Spuren von Ölsäure (maximal 0,065 µg/Ei), die keine Fraßhemmung bei Ameisen bewirken können.

\* Kurzfassung eines Vortrages der 15. Entomologischen Wochenendtagung im Fuhrrott-Museum am 20. und 21. 10. 1990

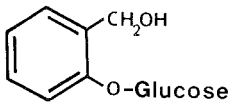
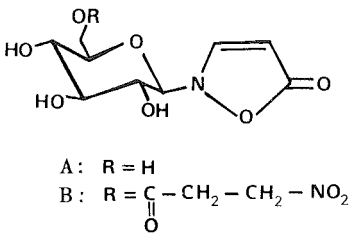
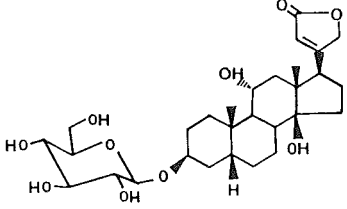
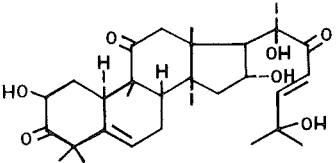
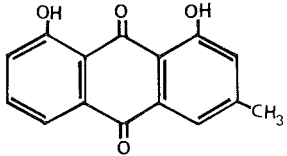
In den Eiern von *Chrysolina polita* (L.) und *C. coeruleans* (SCRIBA) wurden dünn-schichtchromatographisch Cardenolide (Herzglykoside) nachgewiesen (PASTEELS & DALOZE 1977; DALOZE & PASTEELS 1979). Auch die Imagines dieser beiden Arten geben über Abwehrdrüsen am Pronotum und den Elytren Herzglykoside ab, die sie selber aus Cholesterol synthetisieren; denn die Wirtspflanzen enthalten keine Herzglykoside (Tab. 1, ein bei Imagines von *C. polita* nachgewiesenes Herzglykosid; VAN OYCKE et al. 1987, 1988). Die oft sehr bitter schmeckenden Cardenolide sind als Abwehrstoffe verschiedener Insekten schon lange bekannt (REICHSTEIN 1967); insbesondere ihre abschreckende Wirkung auf Vögel konnte eindrucksvoll demonstriert werden (BROWER & FINK 1985; BROWER et al. 1968).

Cucurbitacine sind ebenfalls sehr bitter schmeckende Substanzen und wurden in den Eiern von einigen amerikanischen Vertretern aus der Unterfamilie Galerucinae nachgewiesen (Tab. 1, Cucurbitacin D). Auch die Hämolymphe der Imagines enthält Cucurbitacine. Kürbisgewächse sind als Fraßpflanzen der aufgelisteten Galerucinae die Quelle der Cucurbitacine. Ein Cucurbitacin D Metabolit wird bei den in der Tabelle genannten Arten in der Hämolymphe akkumuliert. Erbeutet die Gottesanbeterin *Tenodera aridifolia sinensis* SAUSSURE eine Imago dieser Galerucinen, wird die Beute schon nach einem kurzen Probefiß in die Elytren wieder verworfen (FERGUSON & METCALF 1985). Neben dieser abschreckenden Wirkung der Cucurbitacine auf Fraßfeinde könnten diese Substanzen auch als starke Repellentien auf Parasiten wirken.

Die Eier von *Galeruca tanacetii* (L.), deren biologisch aktive Inhaltsstoffe in dieser Studie vorgestellt werden, waren bisher nur wenig untersucht. SCHERF (1956, 1966) und MESSNER (1983) machten einige detaillierte Beobachtungen zur Eiablage und zum Bau des Eigeleges. Ein Gelege aus ca. 15–20 Eiern wird von einem Kittsekret zusammengehalten, das aus Drüsen im Ovidukt stammt. Das Chorion der Eier und das Kittsekret erhärten kurz nach der Eiablage und melanisieren außen am Gelege, wo unmittelbarer Kontakt mit Luftsauerstoff besteht. Das harte Chorion und das Kittsekret bieten somit den Eiern einen guten mechanischen Schutz. Weibchen von *G. tanacetii* legen die Eier im September und Oktober vielfach an der Spitze von Grashalmen ab. Die Larven schlüpfen erst im folgenden Frühling. Die Eier sind demnach während einer langen Überwinterungszeit an stark exponierten Eiablageplätzen den Angriffen potentieller Feinde ausgesetzt. Die Ausgangsfrage für unsere Untersuchungen an *G. tanacetii* war deshalb: Wird der mechanische Schutz der Eier noch durch biologisch aktive Inhaltsstoffe unterstützt?

In Eiern von *G. tanacetii* wurden nach dünn-schichtchromatographischer Auftrennung und GC-MS Analyse Anthrachinone nachgewiesen. Neben Spuren von 1,8-Dihydroxyanthrachinon (= Chrysazin) wurden in größeren Mengen (einige µg/Gelege) 1,8-Dihydroxy-3-methyl-Anthrachinon (= Chrysophanol) detektiert (Tab. 1). Im Biotest erwies sich die Anthrachinonhauptkomponente Chrysophanol als Fraßhemmstoff gegen die Ameise *Myrmica ruginodis* NYL. Anthrachinone sind auch als antimikrobielle Substanzen bekannt (CUDLIN et al. 1976). Möglicherweise bieten sie daher den Eiern auch Schutz gegen mikrobiellen Befall. Weiterhin werden Anthrachinone von der Industrie bereits als Repellentstoffe gegen Vögel verkauft. Vögel, die im Winter bei ihrer Nahrungssuche auf Eier von *G. tanacetii* treffen, probieren vielleicht nur einige wenige Eier aus dem Gelege und werden dann durch die Anthrachinone abgeschreckt. Damit würde sich zusätzlich das Absetzen der Eier in einem Eigelege als vorteilhaft erweisen (STAMP 1980).

Möglicherweise ist die Inkorporation von toxischen oder abschreckend wirksamen Stoffen in die Eier überall dort ein generell auftretendes Phänomen, wo diese Substanzen auch schon in der Hämolymphe oder in Drüsensekreten der Larven bzw. Imagines auftreten. Die genannten Beispiele zu Cucurbitacinen, Cardenoliden, Isoxazolinonen und Salicin/Salicylaldehyd unterstützen diese Annahme. Sowohl in der Hämolymphe als auch in den Eiern des Kartoffelkäfers *Leptinotarsa decemlineata* SAY. wurde das giftige Protein Leptinotarsin gefunden. Eine natür-

Inhaltsstoff	Art	
<b>Salicin</b> (PASTEELS et al. 1986)		<i>Chrysomela populi</i> <i>Chrysomela tremulae</i> <i>Chrysomela saliceti</i> <i>Chrysomela 20-punctata</i> <i>Phratora vitellinae</i>
<b>Isoxazolinon Glykoside</b> (PASTEELS et al. 1986)	 <p>A: R = H            B: R = C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub></p>	<i>Chrysomela populi</i> <i>Chrysomela tremulae</i> <i>Chrysomela saliceti</i> <i>Chrysomela 20-punctata</i> <i>Gastrophysa viridula</i> <i>Plagioderma versicolora</i> <i>Phratora vitellinae</i> <i>Phratora laticollis</i> <i>Phratora tibialis</i>
<b>Ölsäure</b> (HOWARD et al. 1982)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$	<i>Gastrophysa cyanea</i> <i>Gastrophysa viridula*</i>
<b>Cardenolide</b> (PASTEELS & DALOZE 1977)		<i>Chrysolina polita</i> <i>Chrysolina coeruleans</i>
<b>Cucurbitacine</b> (FERGUSON & METCALF 1985)		<i>Diabrotica balteata</i> <i>Diabrotica 11-punctata howardi</i> <i>Acalymma vittatum</i>
<b>Anthrachinone</b> (HILKER 1990)		<i>Galeruca tanacetii</i>

**Tab. 1:** Biologisch aktive Inhaltsstoffe von Chrysomelideiern. \*Substanzen wurden hier nur in Spuren nachgewiesen. Weitere Erläuterungen s. Text.

liche Funktion dieses Proteins ist allerdings fraglich; denn die Toxizität dieser Substanz konnte nicht bei oraler Aufnahme, sondern nur bei Injektion in Insekten und Vertebraten gezeigt werden (HSIAO & FRAENKEL 1969). Auch Halticinenlarven der Gattungen *Diamphidia*, *Lebistina* und *Polyclada* enthalten proteingebundene, chemisch weitgehend noch unbekannte Substanzen, die bei Injektion in Vertebraten toxisch wirken. Schon afrikanische Buschmänner haben den ausgedrückten Inhalt dieser Halticinenlarven als Pfeilgifte genutzt (MEBS et al. 1982). Für verschiedene Chrysomelidenarten bleibt zu überprüfen, ob bekannte Hämolympfsubstanzen der Larven oder Imagines mit nachgewiesener Abwehrfunktion auch in den Eiern wiederzufinden sind. Bei *Dibolia chelones* PARRY (Halticinae) wurden die Iridoidglykoside Aucubin und Catalpol aus der Fraßpflanze in der Hämolymphe der Imagines nachgewiesen (BOWERS 1988). BOWERS (1980) zeigte die fraßhemmende Wirkung der Iridoidglykoside bei Vögeln. Möglicherweise sind Iridoidglykoside auch in die Eier von *D. chelones* inkorporiert. Zur Zeit wird geprüft, ob die Anthrachinone in den Eiern von *G. tanacetii* auch in der Hämolymphe der Imagines vorkommen. Der Nachweis von Anthrachinonen in der Hämolymphe von Chrysomeliden gelang bereits HOWARD et al. (1982b) bei den Larven von *Xanthogaleruca luteola* MUELL. (Galerucinae). Ob auch die Eier von *X. luteola* Anthrachinone enthalten, ist noch unbekannt.

## Literatur

- BOWERS, M. D. (1980): Unpalatability as a defense strategy of *Euphydryas phaeton* (Lepidoptera: Nymphalidae). — *Evolution* **34**: 586—600.
- (1988): Chemistry and coevolution. Iridoid glycosides, plants, and herbivorous insects. — In: *Chemical Mediation of Coevolution*, SPENCER, K. V. (Hrsg.), Academic Press, London, S. 133—165.
- BROWER, L. P. & FINK, L. S. (1985): A natural toxic defense system. Cardenolides in butterflies versus birds. — *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **443**: 171—186.
- BROWER, L. P., RYERSON, W. N., COPPINGER, L. L. & GLAZIER, S. C. (1968): Ecological chemistry and the palatability spectrum. — *Science* **161**: 1349—1351.
- CUDLIN, J., BLUMAUEROVA, M., STEINEROVA, N., MATEJU, J. & ZALABAK, V. (1976): Biological activity of hydroxyanthraquinones and their glucosides toward microorganisms. — *Folia Microbiol.*, **21**: 54—57.
- DALOZE, D. & PASTEELS, J. M. (1979): Production of cardiac glycosides by chrysomelid beetles and larvae. — *J. Chem. Ecol.* **5**: 63—77.
- FERGUSON, J. E. & METCALF, R. L. (1985): Cucurbitacins. Plant-derived defense compounds for diabroticites (Coleoptera: Chrysomelidae). — *J. Chem. Ecol.* **11**: 311—318.
- HILKER, M. (1990): Anthraquinones in the eggs of *Galeruca tanacetii* (L.) (Coleoptera, Chrysomelidae). — *Proc. Conference Insect Chemical Ecology*, Tabor, Czechoslovakia, August 1990, im Druck.
- HOWARD, D. F., BLUM, M. S., JONES, T. H. & PHILLIPS, D. W. (1982a): Defensive adaptations of eggs and adults of *Gastrophysa cyanea* (Coleoptera: Chrysomelidae). — *J. Chem. Ecol.* **8**: 453—462.
- HOWARD, D. F., PHILLIPS, D. W., JONES, T. H. & BLUM, M. S. (1982b): Anthraquinones and anthrones. Occurrence and defensive function in a chrysomelid beetle. — *Naturwiss.* **69**: 91—92.
- HSIAO, T. H. & FRAENKEL, G. (1969): Properties of leptinotarsin. A toxic hemolymph protein from the Colorado potato beetle. — *Toxicon* **7**: 119—130.
- MEBS, D., BRÜNING, F., PFAFF, N. & NEUWINGER, H. D. (1982): Preliminary studies on the chemical properties of the toxic principle from *Diamphidia nigroornata* larvae, a source of bushman arrow poison. — *J. Ethnopharmacol.* **6**: 1—11.

- MESSNER, B. (1983): DOPA-Oxidase-gehärtete Sekrete schützen das Eigelege von *Galeruca tanacetii* L. (Coleoptera, Chrysomelidae). — Entomol. Nachr. u. Ber., Leipzig, **27**: 221—223.
- PASTEELS, J. M. & DALOZE, D. (1977): Cardiac glycosides in the defensive secretion of chrysomelid beetles. Evidence for their production by the insects. — Science **197**: 70—72.
- PASTEELS, J. M., BRAEKMAN, J. C. & DALOZE, D. (1982): Chemical defense in chrysomelid larvae and adults. — Tetrahedron **38**: 1891—1897.
- PASTEELS, J. M., DALOZE, D. & ROWELL-RAHIER, M. (1986): Chemical defense in chrysomelid eggs and neonate larvae. — Physiol. Entomol. **11**: 29—37.
- PASTEELS, J. M., ROWELL-RAHIER, M., BRAEKMAN, J. C. & DUPONT, A. (1983): Salicin from host plant as precursor of salicylaldehyde in defensive secretion of chrysomelinae larvae. — Physiol. Entomol. **8**: 307—314.
- REICHSTEIN, T. (1967): Cardenolide (herzwirksame Glykoside) als Abwehrstoffe bei Insekten. — Naturwiss. Rundschau **20**: 499—511.
- ROWELL-RAHIER, M. & PASTEELS, J. M. (1986): Economics of chemical defense in Chrysomelinae. — J. Chem. Ecol. **12**: 1189—1203.
- SCHERF, H. (1956): Zum feineren Bau der Eigelege von *Galeruca tanacetii* L. (Coleopt., Chrysom.). — Zool. Anz. **157**: 124—130.
- (1966): Beobachtungen am Ei und Gelege von *Galeruca tanacetii* L. (Coleoptera, Chrysomelidae). — Biol. Zentralblatt **85**: 7—17.
- STAMP, N. E. (1980): Egg deposition patterns in butterflies. Why do some species cluster their eggs rather than deposit them singly? — Am. Nat. **115**: 367—380.
- VAN OYCKE, S., BRAEKMAN, J. C., DALOZE, D. & PASTEELS, J. M. (1987): Cardenolide biosynthesis in chrysomelid beetles. — Experientia **43**: 460—462.
- VAN OYCKE, S., RANDOUX, T., BRAEKMAN, J. C., DALOZE, D. & PASTEELS, J. M. (1988): New cardenolide glycosides from the defence glands of Chrysolinina beetles (Coleoptera: Chrysomelidae). — Bull. Soc. Chim. Belg. **97**: 297—311.

Anschrift der Verfasserin:

Dr. Monika Hilker, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Tierökologie II, Postfach 101251, D-8580 Bayreuth.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahresberichte des Naturwissenschaftlichen Vereins Wuppertal](#)

Jahr/Year: 1991

Band/Volume: [44](#)

Autor(en)/Author(s): Hilker Monika

Artikel/Article: [Biologisch aktive Inhaltsstoffe von Chrysomelideneiern 59-63](#)