

bei Überwiegen des katabolen Weges, finden müssen.

Die im Gegensatz zu HS starke Verminderung von Serin bei PS hängt offenbar mit dem erhöhten Abbau zu Pyruvat zusammen, der bei PS stärker erfolgt als bei HS.

Im Gegensatz zu ¹³ ist die Glutaminsäure bei freien und gebundenen AS in PS gegenüber HS nicht erhöht.

Angesichts der gewonnenen Resultate erhebt sich mit Recht die Frage, ob die gefundenen Unterschiede rein zufällige, individuelle Schwankungen darstellen und/oder auf genetische Determinanten zurückgeführt werden können. Im derzeitigen Stadium der Untersuchungen kann diese Frage noch nicht eindeutig beantwortet werden. Weiterführende Experimente ¹⁰ lassen jedoch erkennen, daß in molekulärbiologischer Hinsicht eine Beteiligung genetischer Strukturen nicht auszuschließen ist.

- ¹ O. Braun-Falco, Klin. Wschr. **35**, 1182 [1957].
- ² H. H. Cornish, W. D. Block u. W. A. Lea, J. invest. Derm. **32**, 43 [1959].
- ³ D. C. Cusworth u. C. E. Dent, Biochem. J. **74**, 550 [1960].
- ⁴ R. W. Hubbard, B. F. Steele, V. Spear u. W. D. Block, J. invest. Derm. **38**, 183 [1962].
- ⁵ B. El-Kammah, A. M. El-Mofty u. M. Nada, Acta dermatovenerol. [Stockholm] **48**, 413 [1968].
- ⁶ G. Kloss u. E. Schwarz, Arch. klin. exp. Dermatol. **228**, 188 [1967].
- ⁷ M. Liss u. W. F. Lever, J. invest. Derm. **40**, 45 [1963].
- ⁸ N. E. Nikiforova, Vestn. derm. vener. **38**, 10 [1964].
- ⁹ J. M. Paschoud u. B. Schmidli, Dermatologica [Basel] **110**, 323 [1955].
- ¹⁰ G. Peter, in Vorbereitung.
- ¹¹ J. Rosner u. B. Baranowska, Pol. Med. J. **3**, 698 [1964].
- ¹² S. Rothberg, R. G. Crounce, L. Davis, L. Avogadro u. J. Lamas, J. invest. Derm. **44**, 320 [1965].
- ¹³ Y. Satoh, Jap. J. Derm. **70**, 26, 29 [1960].
- ¹⁴ E. Schwarz, Arch. klin. exp. Dermatol. **225**, 299 [1966].
- ¹⁵ E. Schwarz u. G. Kloss, Arch. klin. exp. Dermatol. **231**, 311 [1968].
- ¹⁶ P. Soupart, J. T. Holden, Amino acid pools, Elsevier, Amsterdam 1962.
- ¹⁷ W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry **211**, 915 [1954].
- ¹⁸ K. Steiner, J. invest. Derm. **34**, 189 [1960].
- ¹⁹ H. Zahnd u. M. Citron, Arch. Dermatology **81**, 936 [1960].

Bürzeldrüsensekrete von Webervögeln (Ploceidae)

The Uropygial Gland Secretion of Weaver-birds

Jens Poltz und Jürgen Jacob

Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **28 c**, 449–452 [1973]; eingegangen am 30. April 1973)

Uropygial gland fat, weaver-birds, ploceidae, branched fatty acids

The uropygial gland wax of the genus *Ploceus* is found to be mainly one wax consisting of 2,4-dimethyl-heptanoic acid and *n*-octadecanol. The wax of one species of the genus *Quelea* investigated, mainly has two components consisting of 2,4,6-trimethyl-nonanoic acid and *n*-octadecanol as well as *n*-hexadecanol. The wax of the sparrows (Passerinae) belonging to the same family Ploceidae is quite different from the uropygial gland fat of these genera by the occurrence of 3-methyl fatty acids and 3-methyl-alcanols.

In der Systematik der Vögel unterscheiden sich die Bürzeldrüsensekrete in charakteristischer Weise von Ordnung zu Ordnung in qualitativer Hinsicht; innerhalb einzelner Ordnungen scheinen vor allem quantitative Unterschiede zu bestehen ^{1–3}. Wie weit anhand der chemischen Zusammensetzung der Wachse auch nahe verwandte Arten unterscheidbar sind, wurde bisher nur wenig untersucht ^{2–6}.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchung an fünf Arten der Familie Plo-

ceidae aus zwei Gattungen (*Ploceus*, *Quelea*) mitgeteilt.

Material und Methoden

Die Bürzeldrüsen der frischtoten Vögel wurden in Aceton konserviert und mit CHCl₃/CH₃OH (2 : 1) extrahiert * und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Extrakte wurden säulenchromatographisch gereinigt, die Wachse mit 1 N methanolischer NaOH

* Für die Hilfe bei der Materialbeschaffung und bei der Bestimmung der Arten danken wir Herrn Dr. H. Hoerschelmann vom Zoologischen Institut der Universität Hamburg.

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.

This work has been digitized 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.

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.

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.



verseift und die Alkohole nach Verdünnung mit der gleichen Menge Wasser mit CHCl_3 extrahiert. Nach Ansäubern der alkalisch-wäßrigen Phase wurden die Fettsäuren mit Cyclohexan extrahiert und mit methanolischer HCl verestert. Wachse, Fettsäuremethylester, Alkohole sowie die zu Fettsäuren oxidierten und anschließend veresterten Alkohole wurden gaschromatographisch untersucht.

Gaschromatographie (GLC)

Für die GLC der Wachse wurde eine 2 m-Stahl säure mit 3% Cyclohexan-1,4-dimethanol-succinat (HIEFF) auf Gaschrom Q bei 240°C mit einem Trägergasstrom von 30 ml N_2/min sowie eine 9 m-Glassäule mit 1% Polymetaphenyläther (PMPE) auf Gaschrom Q bei 260°C und einem Trägergasstrom von 15 ml N_2/min verwendet.

Die Fettsäuremethylester und Alkohole wurden an einer 9 m-Glassäule mit 3% Methylsilikon (OV 101) auf Gaschrom Q bei $160 - 235^\circ\text{C}$ und einem Trägergasstrom von 20 ml N_2/min untersucht.

Die Fettsäuremethylester wurden massenspektrometrisch in der GLC/MS-Kombination identifiziert. Einzelheiten der Methoden wurden bereits früher ausführlich beschrieben^{5,7}. Über die Fragmentierung von 2,4-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethyl-fettsäuremethylestern wurde von Odham^{1,8} berichtet.

Ergebnisse

Die Bürzelwachse der Gattung *Ploceus* erwiesen sich gaschromatographisch als nahezu einheitliche

Substanzen (Tab. I), deren Massenspektren bereits wesentliche Charakteristika der chemischen Struktur erkennen lassen (Abb. 1).

Tab. I. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der Bürzelwachse von Webervögeln (in Flächen-%).

C-Zahl *	<i>Ploceus cincinnatus</i>	<i>Ploceus subaureus</i>	<i>Ploceus galbula</i>	<i>Ploceus spec.</i>	<i>Quelea quelea</i>
25	0,4	1,9	0,6	0,1	—
26	0,5	1,4	0,6	0,3	0,8
27	95,9	95,0	93,6	92,7	0,6
28	0,6	0,3	0,4	0,4	24,6
29	2,6	1,4	4,8	6,1	2,8
30	—	—	—	0,4	66,6
31	—	—	—	—	0,5
32	—	—	—	—	4,1

* C-Zahl = Gesamtzahl der C-Atome im Wachsmolekül.

Es handelt sich bei allen vier Arten um ein Wachs der Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$ entsprechend $M^{\oplus} = 410$, mit einem C_{18} -Alkohol und einer C_9 -Fettsäure,

wie die Fragmente MZ 297 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), das Olefin-Ion mit MZ 252 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$) und dessen Folgeion MZ 224 (= $252 - \text{C}_2\text{H}_4$), sowie MZ 159 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}_2^{\oplus}$) und MZ 141 (= $159 - \text{H}_2\text{O}$ ent-
sprechend $\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}=\text{O}$) zeigen. Charakteristische Fragmente treten ferner auf bei MZ 367 ($M - \text{C}_3\text{H}_7$) und MZ 339 ($M - \text{C}_5\text{H}_{11}$), entsprechend einer Methylverzweigung am C_4 -Atom von einem der aliphatischen Enden des Wachses. Das Fragment mit MZ 326 ist ein durch McLafferty-Umlagerung ent-

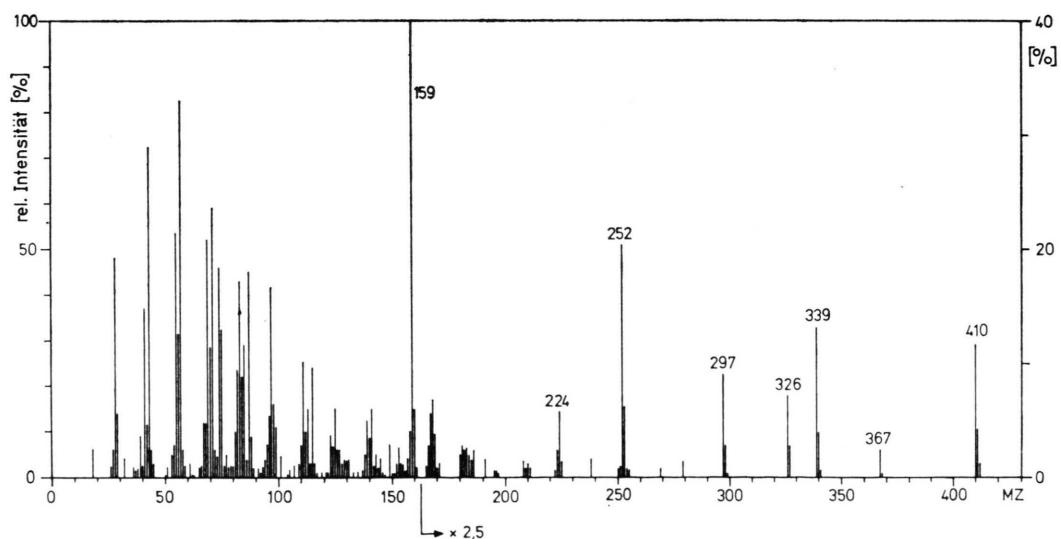


Abb. 1. Bürzelwachs-Massenspektrum von *Ploceus subaureus* (identisch mit denen der anderen *Ploceus*-Arten).

standenes Ion $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{O} - \text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{array}^{\oplus}$; dieses Ion zeigt, daß sich eine Verzweigung in 2-Position der Fettsäure befindet. Auch die ECL-Werte der GLC auf verschiedenen stationären Phasen (HIEFF: 25,2 und PMPE: 24,9) zeigen, daß es sich nicht um unverzweigte Wachse handelt.

Die GLC und die Massenspektrometrie der Fett säuremethylester und Alkohole bzw. deren veresterten Oxidationsprodukte bestätigen die Annahme, daß die Bürzelwachse der Gattung *Ploceus* überwiegend aus 2,4-Dimethyl-heptansäure und *n*-Octadecanol bestehen (Tab. II a und Tab. III).

Tab. II a. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsfettsäuren von Webervögeln der Gattung *Ploceus* (in Flächen-%).

Fettsäure	<i>Ploceus</i> <i>cucull.</i>	<i>Ploceus</i> <i>subaur.</i>	<i>Ploceus</i> <i>galbula</i>	<i>Ploceus</i> <i>spec.</i>
2,4-Dimethyl-heptansäure	100	100	100	95,9
2,4-Dimethyl-octansäure	—	—	—	1,0
2,4-Dimethyl-nonansäure	—	—	—	3,1

Tab. II b. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (in Flächen-%) und ECL-Werte der Wachsfettsäuremethylester von *Quelea quelea*. Bei (a) und (b) handelt es sich um optische Isomere.

Fettsäure	ECL	[%]
2,4-Dimethyl-heptansäure	7,90	0,4
2,4-Dimethyl-nonansäure	9,80	Spur
2,4,6-Trimethyl-octansäure (a)	9,37	Spur
2,4,6-Trimethyl-octansäure (b)	9,45	0,6
2,4,6-Trimethyl-nonansäure (a)	10,15	7,8
2,4,6-Trimethyl-nonansäure (b)	10,27	83,1
2,4,8-Trimethyl-undecansäure (a)	12,18	1,3
2,4,8-Trimethyl-undecansäure (b)	12,35	6,8

Tab. III. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachs-Alkohole von Webervögeln (in Flächen-%).

Alkohol	<i>Ploceus</i> <i>cucull.</i>	<i>Ploceus</i> <i>subaur.</i>	<i>Ploceus</i> <i>galbula</i>	<i>Ploceus</i> <i>spec.</i>	<i>Quelea</i> <i>quelea</i>
<i>n</i> -Dodecanol	0,2	0,1	—	Spur	0,1
<i>n</i> -Tridecanol	0,1	0,1	—	0,1	0,1
<i>n</i> -Tetradecanol	0,8	0,5	0,1	0,2	0,9
<i>n</i> -Pentadecanol	0,5	0,3	0,1	0,1	1,6
<i>n</i> -Hexadecanol	3,5	3,0	1,4	0,9	25,4
<i>n</i> -Heptadecanol	4,0	5,3	0,9	3,8	5,4
<i>n</i> -Octadecanol	86,9	88,9	88,5	89,4	65,4
<i>n</i> -Nonadecanol	0,7	0,5	1,3	0,4	—
<i>n</i> -Eicosanol	3,3	1,3	7,7	5,1	—
4-Methyl-hexadecanol	—	—	—	—	0,3
12-Methyl-hexadecanol	—	—	—	—	0,2
14-Methyl-hexadecanol	—	—	—	—	0,6

Im Gegensatz zu den Wachsen dieser Gattung *Ploceus* besteht das Bürzeldrüsensekret der Art *Quelea quelea* im wesentlichen aus zwei Wachsen mit den C-Zahlen 28 und 30. Die ECL-Werte der GLC (PMPE: 24,7 und 26,7) lassen auch hier verzweigte Verbindungen erwarten; tatsächlich wurden fast ausschließlich trimethyl-substituierte Fettsäuren gefunden, wobei 2,4,6-Trimethylnonansäure dominiert (Tab. II b).

Für alle Trimethylfettsäuren wurden je zwei massenspektrometrisch nicht unterscheidbare Komponenten mit unterschiedlichen ECL-Werten gefunden. Es handelt sich hier offenbar um optische Isomere jeweils einer Fettsäure, die nach Odham⁹ identische Massenspektren liefern. Vermutlich kommen auch bei der 2,4-Dimethylheptansäure in der Gattung *Ploceus* optische Isomere vor, da die Peaks in der GLC im Anstieg eine leichte Asymmetrie zeigen, sich massenspektrometrisch jedoch keine anderen Fettsäuren nachweisen lassen.

Die Alkohole bestehen bei *Quelea* überwiegend aus *n*-Hexa- und *n*-Octadecanol. Daneben kommen in geringen Mengen monomethyl-verzweigte Alkohole vor.

Diskussion

Die Bürzeldrüsensekrete der vier untersuchten Arten der Gattung *Ploceus* sind als im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu identisch anzusehen, d. h. die Arten sind an der Zusammensetzung der Bürzelwachse nicht zu unterscheiden. Eine so weit gehende Übereinstimmung wurde bisher nur bei Rassenpaaren jeweils einer Art (Trottel-/Ringellumme³ und Raben-/Nebelkrähe⁵) gefunden. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen sind selbst innerhalb

von Gattungen nahe verwandte Arten unterscheidbar an unterschiedlichen Zusammensetzungen der Bürzeldrüsensekrete^{2, 4, 6, 9}.

Chemotaxonomisch zu unterscheiden von der Gattung *Ploceus* ist die Art *Quelea quelea*; die GLC sowohl der Wachse wie auch der Alkohole zeigt jeweils zwei Hauptkomponenten. Bei den Fettsäuren kommen praktisch nur trimethyl-substituierte Komponenten vor. Bei den Wachsalkoholen finden sich Spuren von monomethyl-substituierten Alkanolen neben *n*-Alkoholen.

Den Webervögeln gemeinsam ist das ausschließliche Vorkommen von Fettsäuren mit Methylverzweigungen in geradzahligen Positionen und das Dominieren von *n*-Alkoholen, sowie eine hohe Kettenlängenspezifität der synthetisierenden Enzym-

systeme. Hieron unterscheiden sich deutlich die Bürzeldrüsensekrete der Sperlinge (*Passerinae*)^{6, 7}, die in der Systematik der Vögel im allgemeinen zusammen mit den Weibern in die Familie Ploceidae eingruppiert werden^{10, 11}. Bei Haus- und Feldsperling (*Passer domesticus*⁷, *Passer montanus*⁶) kommen aber im Gegensatz zu den hier untersuchten Webervögeln fast nur 3-Methylfettsäuren und neben *n*- auch 3-Methyl-alkanole in erheblichen Mengen vor; daneben fehlt die hohe Kettenlängenspezifität der die Fettsäuren und Wachse synthetisierenden Enzyme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ G. Odham, Ark. Kemi **27**, 263 [1967].

² A. Zeman u. J. Jacob, Z. analyt. Chem. **261**, 306 [1972].

³ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **28 c**, 78 [1973].

⁴ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **26 b**, 1352 [1971].

⁵ J. Jacob u. G. Grimmer, Z. Naturforsch. **28 c**, 75 [1973].

⁶ J. Poltz u. J. Jacob, in Vorbereitung.

⁷ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **25 b**, 984 [1970].

⁸ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **28 c**, 78 [1973].

⁹ G. Odham, Ark. Kemi **25**, 543 [1966].

¹⁰ G. Niethammer, H. Kramer u. H. E. Wolters, Die Vögel Europas, Artenliste, Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. 1964.

¹¹ R. Berndt u. W. Meise, Naturgeschichte der Vögel, **Bnd. 2**, Franckh'sche Verlagshandlg., Stuttgart 1959.