

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 <sup>13</sup> ist die Glutaminsäure bei freien und gebundenen AS in PS gegenüber HS nicht erhöht.

<sup>1</sup> O. Braun-Falco, Klin. Wschr. **35**, 1182 [1957].

<sup>2</sup> H. H. Cornish, W. D. Block u. W. A. Lea, J. invest. Derm. **32**, 43 [1959].

<sup>3</sup> D. C. Cusworth u. C. E. Dent, Biochem. J. **74**, 550 [1960].

<sup>4</sup> R. W. Hubbard, B. F. Steele, V. Spear u. W. D. Block, J. invest. Derm. **38**, 183 [1962].

<sup>5</sup> B. El-Kammah, A. M. El-Mofty u. M. Nada, Acta dermatovenerol. [Stockholm] **48**, 413 [1968].

<sup>6</sup> G. Kloss u. E. Schwarz, Arch. klin. exp. Dermatol. **228**, 188 [1967].

<sup>7</sup> M. Liss u. W. F. Lever, J. invest. Derm. **40**, 45 [1963].

<sup>8</sup> N. E. Nikiforova, Vestn. dermat. vener. **38**, 10 [1964].

<sup>9</sup> J. M. Paschoud u. B. Schmidli, Dermatologica [Basel] **110**, 323 [1955].

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 <sup>10</sup> lassen jedoch erkennen, daß in molekularbiologischer Hinsicht eine Beteiligung genetischer Strukturen nicht auszuschließen ist.

<sup>10</sup> G. Peter, in Vorbereitung.

<sup>11</sup> J. Rosner u. B. Baranowska, Pol. Med. J. **3**, 698 [1964].

<sup>12</sup> S. Rothberg, R. G. Crounse, L. Davis, L. Avogadro u. J. Lamas, J. invest. Derm. **44**, 320 [1965].

<sup>13</sup> Y. Satoh, Jap. J. Derm. **70**, 26, 29 [1960].

<sup>14</sup> E. Schwarz, Arch. klin. exp. Dermatol. **225**, 299 [1966].

<sup>15</sup> E. Schwarz u. G. Kloss, Arch. klin. exp. Dermatol. **231**, 311 [1968].

<sup>16</sup> P. Soupert, J. T. Holden, Amino acid pools, Elsevier, Amsterdam 1962.

<sup>17</sup> W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry **211**, 915 [1954].

<sup>18</sup> K. Steiner, J. invest. Derm. **34**, 189 [1960].

<sup>19</sup> 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 <sup>1-3</sup>. Wieweit anhand der chemischen Zusammensetzung der Wachse auch nahe verwandte Arten unterscheidbar sind, wurde bisher nur wenig untersucht <sup>2-6</sup>.

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 CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (2 : 1) extrahiert \* und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Extrakte wurden säulenchromatographisch gereinigt, die Wachse mit 1 N methanolischer NaOH

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Jacob, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, D-2070 Ahrensburg/Holst., Sieker Landstr. 19.

\* Für die Hilfe bei der Materialbeschaffung und bei der Bestimmung der Arten danken wir Herrn Dr. H. Hoerschmann 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.

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.

verseift und die Alkohole nach Verdünnung mit der gleichen Menge Wasser mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Nach Ansäuern der alkalisch-wässrigen Phase wurden die Fettsäuren mit Cyclohexan extrahiert und mit methanolischer  $\text{HCl}$  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-Stahlsäure mit 3% Cyclohexan-1.4-dimethanol-succinat (HIEFF) auf Gaschrom Q bei  $240^\circ\text{C}$  mit einem Trägergasstrom von 30 ml  $\text{N}_2/\text{min}$  sowie eine 9 m-Glassäule mit 1% Polymetaphenyläther (PMPE) auf Gaschrom Q bei  $260^\circ\text{C}$  und einem Trägergasstrom von 15 ml  $\text{N}_2/\text{min}$  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  $\text{N}_2/\text{min}$  untersucht.

Die Fettsäuremethylester wurden massenspektrometrisch in der GLC/MS-Kombination identifiziert. Einzelheiten der Methoden wurden bereits früher ausführlich beschrieben<sup>5,7</sup>. Über die Fragmentierung von 2.4-Dimethyl- und 2.4.6-Trimethyl-fettsäuremethylestern wurde von Odham<sup>1,8</sup> berichtet.

### Ergebnisse

Die Bürzelwache 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 Bürzelwache von Webervögeln (in Flächen-%).

C-Zahl *	<i>Ploceus cucullatus</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  $\text{C}_{18}$ -Alkohol und einer  $\text{C}_9$ -Fettsäure, wie die Fragmente  $\text{MZ } 297$  ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ), das Olefin-Ion mit  $\text{MZ } 252$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ) und dessen Folgeion  $\text{MZ } 224$  ( $=252-\text{C}_2\text{H}_4$ ), sowie  $\text{MZ } 159$  ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}_2^\oplus$ ) und  $\text{MZ } 141$  ( $=159-\text{H}_2\text{O}$  entsprechend  $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}=\text{O}$ ) zeigen. Charakteristische Fragmente treten ferner auf bei  $\text{MZ } 367$  ( $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$ ) und  $\text{MZ } 339$  ( $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), entsprechend einer Methylverzweigung am  $\text{C}_4$ -Atom von einem der aliphatischen Enden des Waxes. Das Fragment mit  $\text{MZ } 326$  ist ein durch McLafferty-Umlagerung ent-

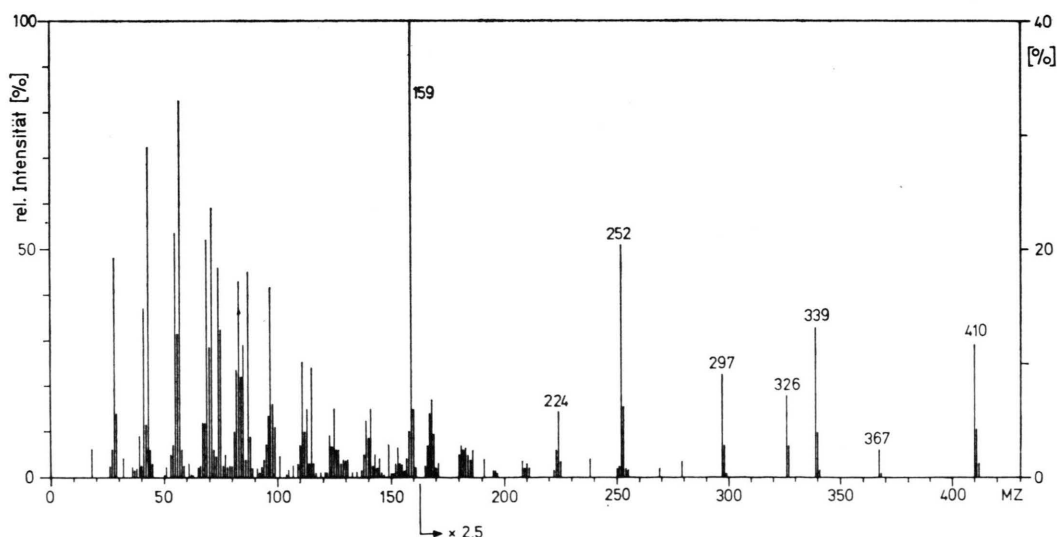


Abb. 1. Bürzelwachs-Massenspektrum von *Ploceus subaureus* (identisch mit denen der anderen *Ploceus*-Arten).

standenes Ion  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} - \text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{matrix} \text{ } ^\oplus$ ; 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 Fettsäuremethylester und Alkohole bzw. deren veresterten Oxidationsprodukte bestätigen die Annahme, daß die Bürzelwaxe 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 cucull.</i>	<i>Ploceus subaur.</i>	<i>Ploceus galbula</i>	<i>Ploceus 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 cucull.</i>	<i>Ploceus subaur.</i>	<i>Ploceus galbula</i>	<i>Ploceus spec.</i>	<i>Quelea 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 Odham<sup>9</sup> 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 Bürzelwaxe nicht zu unterscheiden. Eine so weit gehende Übereinstimmung wurde bisher nur bei Rassenpaaren jeweils einer Art (Trottel-/Ringellumme<sup>3</sup> und Raben-/Nebelkrähe<sup>5</sup>) gefunden. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen sind selbst innerhalb

von Gattungen nahe verwandte Arten unterscheidbar an unterschiedlichen Zusammensetzungen der Bürzeldrüsensekrete<sup>2, 4, 6, 9</sup>.

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. Hiervon unterscheiden sich deutlich die Bürzeldrüsensekrete der Sperlinge (Passerinae)<sup>6, 7</sup>, die in der Systematik der Vögel im allgemeinen zusammen mit den Webern in die Familie Ploceidae eingeordnet werden<sup>10, 11</sup>. Bei Haus- und Feldsperling (*Passer domesticus*<sup>7</sup>, *Passer montanus*<sup>6</sup>) 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.

<sup>1</sup> G. Odham, Ark. Kemi **27**, 263 [1967].

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

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

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

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

<sup>6</sup> J. Poltz u. J. Jacob, in Vorbereitung.

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

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

<sup>9</sup> G. Odham, Ark. Kemi **25**, 543 [1966].

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

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