

Bürzeldrüsensekrete von Spechten (Piciformes)

The Uropygial Gland Secretion of Woodpeckers (Piciformes)

Jürgen Jacob und Jens Poltz

Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, Ahrensburg/Holstein

(Z. Naturforsch. 29 c, 236–238 [1974]; eingegangen am 18. Februar 1974)

Uropygial Gland Fat, Piciformes, Fatty Acids, Alkanols

The uropygial gland secretion of the black (*Dryocopus martius*) and the green woodpecker (*Picus viridis*) is a mixture of monoester waxes. These are composed mainly of 3-methyl-branched fatty acids and *n*- and well as 3-methyl-alkanols. Besides 3,*x*-dimethyl- and 3,7,11-trimethyl-substituted fatty acids and monomethyl-branched alcohols with anteiso configuration and 3,*x*-dimethyl-substituted alkanols occur (*x* = 7,9,11,13,15,17).

Die Untersuchungen von Bürzeldrüsensekreten der Vögel haben zur Auffindung einer großen Zahl von Fettsäuren und Alkoholen geführt, die bisher an keiner anderen Stelle in der Natur nachgewiesen worden sind. Sie zeigen darüber hinaus eine deutliche Korrelation zwischen Sekretzusammensetzung und Stellung der Arten im natürlichen System; so besitzen verwandte Arten auch qualitativ ähnliche Bürzelwachs-Kompositionen, und in einigen Ordnungen (z. B. Laro-limicolae, Anseriformes, Passeriformes) lassen sich abgestufte Verwandtschaftsgrade anhand dieses Sekretes aufzeigen^{1–4}. Die vorliegende Arbeit befaßt sich erstmalig mit der Ordnung Piciformes (Spechte), von der zwei Arten untersucht wurden (Schwarzspecht, *Dryocopus martius*; Grünspecht, *Picus viridis*), die zu verschiedenen Gattungen der Unterfamilie Picinae gehören⁵.

Material und Methode

Material

Bürzeldrüsen von je einem Exemplar eines Schwarz- und Grünspechtes wurden, wie früher beschrieben, aufgearbeitet^{6, 7, *}.

Methode

Die dünnenschichtchromatographisch untersuchten Rohlipide zeigen im System $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (1:1) an Kieselgel-Fertigplatten (E. Merck) 3 Flecken ($R_F = 0,9; 0,65; 0,5$) entsprechend einem verzweigten Esterwachs, einem Triesterwachs und einem Triglycerid. Die Auftrennung an einer 5 g Kieselgel-Säule (Woelm, 9,1% Wassergehalt) liefert die reinen Einzelfraktionen (Schwarzspecht: 28,6 mg/2,0 mg/23,6

Sonderdruckanforderungen an Priv.Doz. Dr. Jürgen Jacob, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, D-2070 Ahrensburg/Holstein, Sieker Landstraße 19.

mg; Grünspecht: 34,8 mg/2,9 mg/5,0 mg). Die gereinigten Lipidfraktionen wurden mit 5-prozentiger methanolischer HCl umgeestert, und die Methanolyseprodukte gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Die Bedingungen der GLC und MS haben wir an anderer Stelle mitgeteilt^{8, 9}.

Ergebnisse

Die untersuchten Bürzellipide bestehen hauptsächlich aus Monoesterwachsen und Triglyceriden. Wäh-

Tab. I. Massenspektrometrische Schlüsselfragmente einiger methylverzweigter Fettsäuremethylester.

Fettsäuretyp	Schlüsselfragmente (MZ)	Lit.
<i>n</i> -Fettsäuren	74	
2-Methyl-Fs.	88, M-59	10
3-Methyl-Fs.	87 ≪ 74, M-15, M-74	8, 10
12-Methyl-Fs.	227 → 195 → 177	7
13-Methyl-Fs.	241 → 209 → 191	
14-Methyl-Fs.	255 → 223 → 205	10
15-Methyl-Fs.	269 → 237 → 219	10
16-Methyl-Fs.	283 → 251 → 233	10
3,7-Dimethyl-Fs.	87 ≪ 74, M-49, 97, 171 → 139 → 121	11
3,9-Dimethyl-Fs.	87 ≪ 74, 125, 199 → 167 → 149	
3,11-Dimethyl-Fs.	87 ≪ 74, 153, 227 → 195 → 177	
3,13-Dimethyl-Fs.	87 ≪ 74, 181, 255 → 223 → 205	
3,15-Dimethyl-Fs.	87 ≪ 74, 209, 283 → 251 → 233	
3,17-Dimethyl-Fs.	87 ≪ 74, 237, 311 → 279 → 261	
3,7,11-Trimethyl-fettsäuren	87 ≪ 74, 171 → 139 → 121 und 241 → 209 → 191	

* Der Fa. A. Rahn, Hamburg, danken wir für die Überlassung der Bürzeldrüsen.



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 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.

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.

Tab. II. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsfettsäuren (in Flächen-%). Die Ziffern vor dem C bezeichnen die Position der Metylverzweigung, die Indices am C die Länge der längsten Kohlenstoffkette im Molekül.

Fettsäure	<i>Dryocopus martius</i>	<i>Picus viridis</i>
3-Methylfettsäuren (total)	(54,2)	(64,0)
3-C ₁₀	—	0,1
3-C ₁₁	—	0,5
3-C ₁₂	—	0,1
3-C ₁₃	0,6	6,1
3-C ₁₄	0,3	8,5
3-C ₁₅	8,3	30,0
3-C ₁₆	4,2	11,6
3-C ₁₇	33,5	7,1
3-C ₁₈	2,8	—
3-C ₁₉	4,5	—
3.7-Dimethylfettsäuren (total)	(14,4)	(9,4)
3.7-C ₁₃	0,9	—
3.7-C ₁₄	1,1	2,0
3.7-C ₁₅	7,0	4,5
3.7-C ₁₆	1,6	2,3
3.7-C ₁₇	2,4	0,6
3.7-C ₁₈	1,0	—
3.7-C ₁₉	0,4	—
3.9-Dimethylfettsäuren (total)	(3,4)	(12,1)
3.9-C ₁₀	—	0,1
3.9-C ₁₁	—	0,2
3.9-C ₁₂	0,2	0,5
3.9-C ₁₃	—	1,7
3.9-C ₁₄	—	2,0
3.9-C ₁₅	—	4,4
3.9-C ₁₆	0,5	1,9
3.9-C ₁₇	2,7	1,3
3.11-Dimethylfettsäuren (total)	(4,7)	(9,3)
3.11-C ₁₃	0,9	1,5
3.11-C ₁₄	0,4	1,4
3.11-C ₁₅	3,0	4,7
3.11-C ₁₆	0,4	1,0
3.11-C ₁₇	—	0,7
3.13-Dimethylfettsäuren (total)	(10,5)	(3,7)
3.13-C ₁₅	4,5	2,3
3.13-C ₁₆	0,7	0,5
3.13-C ₁₇	5,3	0,9
3.15-Dimethylfettsäuren (total)	(6,0)	(—)
3.15-C ₁₇	4,8	—
3.15-C ₁₈	0,3	—
3.15-C ₁₉	0,9	—
3.17-Dimethylfettsäuren (total)	(0,5)	(—)
3.17-C ₁₉	0,5	—
3.7.11-Trimethylfettsäuren (total)	(2,7)	(0,8)
3.7.11-C ₁₄	—	0,8
3.7.11-C ₁₅	1,7	—
3.7.11-C ₁₆	0,3	—
3.7.11-C ₁₇	0,7	—
nicht identifiziert	3,6	0,7

Tab. III. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsalkohole (in Flächen-%). (Bezeichnung siehe Tab. II.)

Alkohol	<i>Dryocopus martius</i>	<i>Picus viridis</i>
<i>n</i> -Akanole (total)	(70,9)	(4,6)
<i>n</i> -C ₁₄	1,3	—
<i>n</i> -C ₁₅	8,6	0,5
<i>n</i> -C ₁₆	26,8	1,0
<i>n</i> -C ₁₇	30,0	3,1
<i>n</i> -C ₁₈	3,8	—
<i>n</i> -C ₁₉	0,4	—
3-Methylalkanole (total)	(11,6)	(53,0)
3-C ₁₂	0,1	0,2
3-C ₁₃	0,3	1,9
3-C ₁₄	0,2	1,9
3-C ₁₅	3,4	4,7
3-C ₁₆	1,1	9,0
3-C ₁₇	5,1	26,3
3-C ₁₈	0,4	5,8
3-C ₁₉	1,0	3,2
3.7-Dimethylalkanole (total)	(—)	(8,2)
3.7-C ₁₁	—	0,1
3.7-C ₁₂	—	0,3
3.7-C ₁₃	—	Spur
3.7-C ₁₄	—	1,4
3.7-C ₁₅	—	2,0
3.7-C ₁₆	—	0,8
3.7-C ₁₇	—	3,6
3.9-Dimethylalkanole (total)	(—)	(5,4)
3.9-C ₁₃	—	0,7
3.9-C ₁₅	—	1,9
3.9-C ₁₆	—	0,8
3.9-C ₁₈	—	2,0
3.11-Dimethylalkanole (total)	(—)	(2,1)
3.11-C ₁₃	—	0,1
3.11-C ₁₅	—	2,0
3.13-Dimethylalkanole (total)	(1,3)	(11,7)
3.13-C ₁₅	1,3	2,3
3.13-C ₁₆	—	1,5
3.13-C ₁₇	—	6,3
3.13-C ₁₈	—	1,6
3.15-Dimethylalkanole (total)	(1,2)	(6,6)
3.15-C ₁₇	1,2	5,4
3.15-C ₁₈	—	0,5
3.15-C ₁₉	—	0,7
anteiso-subst. Alkanole (total)	(12,0)	(5,4)
12-C ₁₄	0,3	—
13-C ₁₅	2,0	—
14-C ₁₆	6,2	3,0
15-C ₁₇	3,0	2,4
16-C ₁₈	0,5	—
andere Monomethyl-alkanole (total)	(3,0)	(3,0)
2-C ₁₄	0,1	—
2-C ₁₅	—	1,0
12-C ₁₆	0,8	2,0
12-C ₁₇	0,8	—
14-C ₁₈	1,3	—

rend die letzteren die übliche Fettsäurezusammensetzung aller tierischer Depotfette aufweisen, sind die Esterwachse, die das eigentliche Sekret darstellen, aus mono-, di- und trisubstituierten Fettsäuren aufgebaut, die die erste Verzweigung in 3-Position und weitere an ungeraden C-Atomen tragen; sie sind mit *n*-, 3-methyl-, 3,*x*-dimethyl- bzw. anteiso-methyl-substituierten Alkanolen verestert. Daneben treten Spuren anderer Monomethyl-alkanole auf (2-, 12-, 14-methyl-substituiert).

Für die massenspektrometrische Strukturaufklärung dieser Verbindungen ist es erforderlich, die Alkohole durch CrO₃-Oxidation⁸ in die korrespondierenden Fettsäuren zu überführen, die anschließend verestert und als Methylester in der GLC/MS-Kombination untersucht werden. Die Identifizierung gelingt durch eine Reihe von massenspektrometrischen Schlüsselfragmenten, die in Tab. I aufgeführt sind.

Als zusätzliche Hilfe für die Identifizierung wurden die gaschromatographischen ECL-Werte hinzugezogen (über die Abhängigkeit der ECL-Werte methylsubstituierter Fettsäuremethylester von der Kettenlänge vgl.¹²).

Die prozentuale Zusammensetzung der Wachsfettsäuren und -alkohole ist in den Tabn. II und III wiedergegeben.

Neben den Esterwachsen und Triglyceriden treten bei beiden untersuchten Arten noch Spuren eines

Triesterwachses auf, über deren Konstitution wir kürzlich gesondert berichtet haben¹³. Es handelt sich hierbei um Alkyl-hydroxymalonsäuren, die mit *n*-Alkoholen und *n*-Fettsäuren verestert sind.

Diskussion

Die zu verschiedenen Gattungen gehörenden, hier untersuchten Spechte unterscheiden sich kaum im qualitativen Aufbau ihrer Bürzelwachse. Lediglich der Verzweigungsgrad der Wachse ist beim Grünspecht höher als beim Schwarzspecht, was vornehmlich auf den geringeren Gehalt an *n*-Alkanolen zurückzuführen ist.

3-Methyl-substituierte Fettsäuren und Alkohole wurden außer in der Ordnung Piciformes auch bei zahlreichen Passeriformes-Arten^{4, 8, 14} sowie beim Kuckuck¹⁵ und bei der Schleiereule¹⁶ nachgewiesen, d. h. sie sind ein offenbar weit verbreitetes Merkmal zumal wir diese auch beim Eissturmvogel¹⁰ nachweisen konnten. Letzterer lässt sich aber aufgrund des Vorkommens anderer Komponenten klar von allen anderen Ordnungen abgrenzen. Eine Abgrenzung der Spechte von den bisher untersuchten Passeriformes und der Schleiereule ist dagegen chemotaxonomisch nicht möglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **28 c**, 78–82 [1973].
- ² J. Jacob u. J. Poltz, Biochem. Systematics **1**, 169–172 [1973].
- ³ J. Jacob u. A. Glaser, Biochem. Systematics, im Druck.
- ⁴ J. Poltz u. J. Jacob, J. Ornithol. **115** [1974], im Druck.
- ⁵ M. Cuisin, Das Leben der Vögel I u. II, Enzyklopädie der Natur, Bd. **12** u. **13**, (ed. J. Dorst), Edition Rencontre, Lausanne 1972.
- ⁶ J. Jacob u. G. Grimmer, Z. Naturforsch. **25 b**, 54–56 [1970].
- ⁷ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **25 b**, 1438–1447 [1970].
- ⁸ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **25 b**, 984–988 [1970].

- ⁹ J. Jacob u. G. Grimmer, Z. Naturforsch. **28 c**, 75–77 [1973].
- ¹⁰ R. Ryhage u. E. Stenhammar, Ark. kemi **15**, 291–304 [1960].
- ¹¹ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **26 b**, 33–40 [1972].
- ¹² J. Poltz u. J. Jacob, in Vorbereitung.
- ¹³ J. Jacob u. G. Grimmer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **354**, 1640–1650 [1973].
- ¹⁴ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **26 b**, 1352–1356 [1971].
- ¹⁵ J. Jacob u. J. Poltz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **353**, 1657–1660 [1972].
- ¹⁶ J. Jacob u. J. Poltz, J. Lipid Res., im Druck.