

Zur Chemotaxonomie der Corviden, II

Die Bürzelsekrete von Eichelhäher (*Garrulus glandarius*), Elster (*Pica pica*), Alpendohle (*Pyrrhocorax graculus*) und Kolkrabe (*Corvus corax*)

Chemotaxonomy of Corvidae, II

The Uropygial Gland Secretion from the Jay (*Garrulus glandarius*), Magpie (*Pica pica*), Alpine Chough (*Pyrrhocorax graculus*), and Raven (*Corvus corax*)

Jens Poltz und Jürgen Jacob

Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, Ahrensburg/Holstein

(Z. Naturforsch. **29 c**, 239–242 [1974]; eingegangen am 18. Februar 1974)

Uropygial Gland Fat, Chemotaxonomy of Birds, Corvidae, Fatty acids, Alkanols

The uropygial gland fats from four species of the family Corvidae are found to be mainly monoester waxes, which consist of mono-, di-, and trimethyl substituted fatty acids and *n*- and methyl-branched alcohols. The positions of all methyl branchings are even-numbered, the 2-position is preferred.

About 2–40% of the secretions consist of triester waxes: Alkyl-hydroxy-malonic acids esterified with *n*-fatty acids and *n*-alcohols. Waxes of this type are very common in the uropygial gland fats of birds and therefore, in opposite to the monoester waxes, they are not usable for a chemotaxonomy of birds.

In früheren Arbeiten haben wir die Zusammensetzung der Bürzeldrüsensekrete von insgesamt drei Arten der Familie Corvidae untersucht^{1, 2}. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß sich das Rassenspaar Raben- und Nebelkrähe (*Corvus corone corone*, *C. c. cornix*) durch das Vorkommen von 4- und 6-monomethyl-, 4.8- und 4.10-dimethyl-, sowie 4.6.10- und 4.6.12-trimethyl-substituierten Fettsäuren im Bürzelsekret² von Saatkrähe (*Corvus frugilegus*)¹ und Dohle (*Corvus monedula*)² unterscheidet, deren Bürzelsekrete neben *n*-Fettsäuren und *n*-Alkoholen nur 2-methylverzweigte Komponenten

aufwiesen. Untersuchungen an weiteren Corviden-Arten sollen diese innerhalb einer Familie differierenden, chemotaxonomisch schwer deutbaren Befunde klären helfen.

Material und Methoden

Untersucht wurden vier Arten der Familie Corvidae (Tab. I). Die Aufarbeitung der Bürzeldrüsen haben wir früher ausführlich beschrieben^{2, 3}. Die Sekrete wurden säulenchromatographisch an Kieselgel in die Fraktionen Monoesterwachse, Triesterwachse und Triglyceride aufgetrennt (Tab. I). Die

Tab. I. Untersuchte Arten, in den folgenden Tabellen verwendete Kurzbezeichnungen und Ergebnisse der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Bürzeldrüsenextrakte in Milligram je ein Vogel.

Art	Eichelhäher		Elster	Alpendohle	Kolkrabe
Kurzbezeichnung	EH ₁	EH ₂	EL	AD	KR
Herkunft	Bodensee	Schleswig-Holstein	Schleswig-Holstein	Schweiz	Schleswig-Holstein
Wachs [mg]	5,5	3,6	8,3	51,3	46,9
Fettsäure-Methylester [mg]	3,2	1,8	3,9	24,9	27,2
Alkohole [mg]	2,4	1,6	4,9	25,9	19,3
Triesterwachse [mg]	1,0	0,6	5,4	1,8	1,6
Triglyceride [mg]	3,0	1,6	9,1	12,2	6,9

Sonderdruckanforderungen an Dr. Jens Poltz, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, D-2070 Ahrensburg, Sieker Landstr. 19.



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.

Methanolyse der Monoesterwachse lieferte Fettsäuremethylester und Alkohole. Letztere wurden mit CrO_3 in Eisessig/tert-Butanol zu Fettsäuren oxidiert⁴ und ihre Struktur wie die der Fettsäuren als Methylester in der GLC/MS-Kombination aufgeklärt.

Die Triesterwachse wurden in 1 N methanolischer NaOH (10 ml) 1 h verseift, die Alkohole zweimal mit Cyclohexan (je 20 ml) extrahiert. Die alkalische Lösung der Salze wurde mit 2 N methanolischer HCl (15 ml) angesäuert und eine Stunde in der Siedehitze verestert. Die mit Chloroform nach Wasserzusatz extrahierten Methylester sowie die Alkohole wurden wie oben beschrieben in der GLC/MS-Kombination untersucht. Über die Identifizierung der Alkyl-hydroxymalonsäure haben wir kürzlich berichtet⁵.

Ergebnisse

Die Bürzelwachse der hier untersuchten Corviden Eichelhäher, Elster, Alpendohle und Kohlrabe bestehen aus methylverzweigten Fettsäuren (Tab. II) und *n*- bzw. methylverzweigten Alkoholen (Tab. III). Die Methylseitengruppen befinden sich stets in geradzahligen Positionen der Kohlenstoffkette. Bevorzugt ist die 2-Position sowohl bei den monomethylverzweigten als auch als erste Verzweigungsstelle bei polymethylverzweigten Fettsäuren. Von den hier untersuchten vier Arten weist der Kolkrahe das vergleichsweise einfachste Wachs auf mit überwiegend 2-Monomethylfettsäuren und -alkoholen; der Hauptanteil der Fettsäuren bei den drei übrigen Arten

Tab. II. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der Wachs-Fettsäuren von Corviden (in Flächen-%). In den Kurzbezeichnungen der Fettsäuren bezeichnen die Zahlen vor dem C die Positionen der Methylverzweigungen, die Indices hinter dem C die Länge der längsten Kohlenstoffkette im Molekül. Weitere Erläuterungen s. Tab. I.

Fettsäure	EH ₁	EH ₂	EL	AD	KR	Fettsäure	EH ₁	EH ₂	EL	AD	KR
(<i>n</i> -Fetts., total)	(0,5)	(—)	(1,7)	(—)	(—)	2.14-C ₁₆	—	—	1,0	—	—
<i>n</i> -C ₁₆	0,5	—	0,1	—	—	2.6-; 2.8-C ₁₇	8,4	3,9	5,3	0,7	0,2
<i>n</i> -C ₁₈	—	—	1,4	—	—	2.6-; 2.8-C ₁₈	19,6	19,4	13,2	—	—
<i>n</i> -C ₂₀	—	—	0,2	—	—	2.16-C ₁₈	—	0,7	—	—	—
(Monomethyl-, total)	(9,8)	(5,2)	(34,2)	(37,4)	(85,3)	2.6-; 2.8-C ₁₉	7,3	8,0	9,4	—	—
2-C ₉	—	—	—	0,7	0,5	2.6-; 2.8-C ₂₀	3,6	13,8	8,3	—	—
2-C ₁₀	—	—	—	2,7	2,2	2.6-C ₂₁	—	0,5	0,5	—	—
2-C ₁₁	—	—	—	6,0	2,0	2.6-C ₂₂	—	0,1	—	—	—
2-C ₁₂	—	—	—	5,9	6,3	(Trimethyl-, total)	(30,2)	(39,4)	(17,1)	(—)	(—)
2-C ₁₃	—	—	—	6,3	7,8	2.6.10-C ₁₂	0,2	—	—	—	—
2-C ₁₄	0,5	—	0,1	3,9	23,2	2.6.10-C ₁₄	0,6	0,2	0,2	—	—
2-C ₁₅	0,3	—	—	3,1	7,9	2.6.12-C ₁₄	1,6	0,5	0,9	—	—
2-C ₁₆	2,0	0,6	0,4	2,4	8,4	2.6.10-C ₁₅	0,8	0,4	0,4	—	—
2-C ₁₇	0,7	—	0,5	0,8	3,2	2.6.12-C ₁₅	0,5	—	1,0	—	—
2-C ₁₈	3,0	0,8	4,3	0,6	10,2	2.6.10-C ₁₆	2,5	2,8	1,0	—	—
2-C ₁₉	1,1	—	9,3	2,6	6,4	2.6.12-;	—	—	—	—	—
2-C ₂₀	2,2	3,8	18,3	2,4	6,9	2.8.12-C ₁₆	2,2	3,3	1,2	—	—
2-C ₂₁	—	—	1,3	—	0,3	2.6.14-; 2.8.14-;	—	—	—	—	—
(Dimethyl-, total)	(59,1)	(54,0)	(47,0)	(62,3)	(14,4)	2.10.14-C ₁₆	3,2	3,6	2,5	—	—
2.6-C ₈	—	—	—	0,1	—	2.6.10-C ₁₇	1,5	1,5	0,3	—	—
2.6-C ₉	—	—	—	1,0	0,2	2.6.12-C ₁₇	1,6	1,0	0,6	—	—
2.6-C ₁₀	—	—	—	1,9	1,0	2.6.14-C ₁₇	0,7	0,8	—	—	—
2.8-C ₁₀	—	—	—	0,7	0,8	2.6.10-;	—	—	—	—	—
2.6-C ₁₁	—	—	—	10,3	2,5	2.6.12-C ₁₈	4,1	7,3	2,0	—	—
2.6-C ₁₂	0,2	—	—	12,8	2,3	2.6.14-C ₁₈	2,7	4,1	2,0	—	—
2.10-C ₁₂	—	—	—	3,0	1,7	2.6.16-C ₁₈	5,1	7,2	1,3	—	—
2.6-C ₁₃	0,8	—	—	16,7	1,5	2.6.10-;	—	—	—	—	—
2.10-C ₁₃	—	—	—	0,8	0,2	2.6.12-C ₁₉	1,0	2,1	0,9	—	—
2.6-; 2.10-C ₁₄	3,3	0,3	0,5	6,6	1,8	2.6.10-;	—	—	—	—	—
2.12-C ₁₄	—	—	0,1	0,7	1,4	2.6.12-C ₂₀	0,5	1,8	1,1	—	—
2.6-; 2.8-C ₁₅	3,8	0,6	1,3	4,5	0,5	2.6.14-C ₂₀	0,5	1,3	0,3	—	—
2.12-C ₁₅	—	—	0,1	0,3	—	2.6.18-C ₂₀	0,2	1,2	0,6	—	—
2.6-; 2.8-;	—	—	—	—	—	nicht identifiziert	0,4	1,4	—	0,3	0,3
2.10-C ₁₆	12,1	7,4	6,6	2,2	0,3						

Tab. III. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der Wachs-Alkohole von Corviden (in Flächen-%). Erläuterungen s. Tabn. I und II.

Alkohol	EH ₁	EH ₂	EL	AD	KR	Alkohol	EH ₁	EH ₂	EL	AD	KR
(<i>n</i> -Alkohole, total)	(11,1)	(4,7)	(67,1)	(87,0)	(6,9)	4·; 6·; 8·; 10-C ₁₄	—	—	2,0	0,4	—
<i>n</i> -C ₁₀	—	—	0,1	Spur	0,1	4·; 6·; 8·; 10-C ₁₅	—	—	2,5	0,5	—
<i>n</i> -C ₁₁	0,2	Spur	0,3	0,9	0,4	4·; 6·; 8·; 10·;	—	—	0,8	0,2	—
<i>n</i> -C ₁₂	0,7	0,2	0,8	1,9	1,4	12-C ₁₆	—	—	1,8	0,5	—
<i>n</i> -C ₁₃	0,2	0,1	1,1	4,1	0,4	4·; 14-C ₁₇	—	—	4,1	—	—
<i>n</i> -C ₁₄	0,9	0,2	4,0	3,2	1,4	4·; 6·; 14-C ₁₈	—	—	0,6	—	—
<i>n</i> -C ₁₅	0,8	0,1	6,1	2,4	0,8	4-C ₁₉	—	—	0,2	—	—
<i>n</i> -C ₁₆	3,1	0,6	12,8	6,1	0,5	4-C ₂₀	—	—	—	—	—
<i>n</i> -C ₁₇	1,5	—	8,1	33,7	0,3	(Dimethyl-, total)	(23,6)	(34,8)	(2,9)	(—)	(3,6)
<i>n</i> -C ₁₈	2,5	0,9	20,6	29,9	1,6	2,6-C ₁₁	—	—	—	—	0,4
<i>n</i> -C ₁₉	—	—	7,3	4,4	—	2,6-C ₁₂	—	—	—	—	1,6
<i>n</i> -C ₂₀	1,2	2,4	5,8	0,4	—	2,10-C ₁₂	—	—	—	—	0,9
<i>n</i> -C ₂₁	—	—	0,1	—	—	2,6·; 2,8-C ₁₃	0,3	—	0,1	—	0,6
<i>n</i> -C ₂₂	—	0,2	—	—	—	2,6·; 2,8-C ₁₄	0,8	0,1	0,7	—	0,1
(2-Monomethyl-, total)	(64,7)	(54,5)	(12,4)	(9,1)	(88,6)	2,6·; 2,8·;	0,8	0,2	0,8	—	—
2-C ₉	—	—	—	—	2,12-C ₁₆	2,7	1,8	1,1	—	—	—
2-C ₁₀	—	—	—	Spur	1,1	2,14-C ₁₆	0,4	1,1	—	—	—
2-C ₁₁	0,1	—	—	1,2	12,1	2,6·; 2,8·; 2,10·;	—	—	—	—	—
2-C ₁₂	0,7	0,1	0,1	2,9	34,0	2,12-C ₁₇	1,3	1,2	0,2	—	—
2-C ₁₃	0,6	0,1	—	2,7	21,6	2,6·; 2,8·;	0,3	0,3	—	—	—
2-C ₁₄	2,1	0,1	0,2	0,5	14,5	2,10-C ₁₈	5,2	10,1	—	—	—
2-C ₁₅	1,5	0,1	0,4	0,4	2,3	2,14-C ₁₈	3,3	3,5	—	—	—
2-C ₁₆	8,4	3,1	5,5	0,7	1,7	2,16-C ₁₈	5,2	6,8	—	—	—
2-C ₁₇	6,5	2,0	1,6	0,1	0,5	2,6·; 2,8·; 2,10·;	—	—	—	—	—
2-C ₁₈	31,1	21,5	1,9	0,2	0,7	2,12·; 2,14-C ₁₉	1,7	2,7	—	—	—
2-C ₁₉	8,4	7,5	1,5	0,2	—	2,16-C ₁₉	0,3	0,4	—	—	—
2-C ₂₀	5,3	18,9	1,2	0,2	—	2,6·; 2,8·; 2,10·;	—	—	—	—	—
2-C ₂₁	—	0,7	—	—	—	2,12·; 2,14-C ₂₀	0,9	4,1	—	—	—
2-C ₂₂	—	0,4	—	—	—	2,16-C ₂₀	—	0,7	—	—	—
(anteiso, total)	(—)	(—)	(4,1)	(2,0)	(—)	2,18-C ₂₀	0,4	1,6	—	—	—
10-C ₁₂	—	—	—	0,2	—	2,6·; 2,10-C ₂₁	—	0,2	—	—	—
12-C ₁₄	—	—	—	Spur	—	(Trimethyl, total)	(—)	(4,9)	(—)	(—)	(—)
14-C ₁₆	—	—	2,0	1,4	—	2,6,14·; 2,8,14·;	—	—	—	—	—
16-C ₁₈	—	—	1,7	0,4	—	2,10,14-C ₁₆	—	0,6	—	—	—
18-C ₂₀	—	—	0,4	—	—	2,6,14·; 2,8,14·;	—	—	—	—	—
(sonst. Monomethyl-, total)	(—)	(—)	(13,3)	(1,6)	(—)	2,10,14-C ₁₈	—	1,9	—	—	—
4-C ₁₁	—	—	0,1	—	—	2,6,16·; 2,8,16·;	—	2,4	—	—	—
4·; 6·; 8-C ₁₂	—	—	0,4	—	—	2,10,16-C ₁₈	—	—	—	—	—
4·; 6·; 10-C ₁₃	—	—	0,8	—	—	nicht identifiziert	0,6	1,1	0,2	0,3	0,9

ist dimethylverzweigt. Nur bei Eichelhäher und Elster finden sich außerdem trimethylsubstituierte Fettsäuren. Die parallel untersuchten Eichelhäher unterscheiden sich untereinander in der quantitativen Zusammensetzung, nicht aber im qualitativen Aufbau ihrer Wachse.

Die in Bürzelsekreten offenbar sehr weit verbreiteten Triesterwachse bestehen in allen bisher untersuchten Fällen aus Alkyl-hydroxymalonsäuren⁵ (Tab. IV), die mit *n*-Fettsäuren und *n*-Alkoholen verestert sind (Tabn. V, VI). Sie unterscheiden

sich auch bei den hier bearbeiteten Corviden nur in der Länge der aliphatischen Reste, doch liegt die durchschnittliche Gesamt-C-Zahl der Ester recht einheitlich bei C₅₀ bis C₅₈.

Das Fettsäremuster der Triglyceride zeigt bei allen vier Arten eine Zusammensetzung von gesättigten und ungesättigten Säuren überwiegend der Kettenlängen C₁₆ und C₁₈, wie sie häufig im Depotfett von Tieren gefunden wird; auf eine ausführliche Darstellung kann verzichtet werden.

Tab. IV. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der Alkyl-Hydroxymalonsäuren von Corviden (in Flächen-%). In der Spalte „Rest“ ist die Kettenlänge des Restes R der Säure

Rest	OH			
	EH ₂	EL	AD	KR
C ₇	0,6	—	—	17,3
C ₈	0,6	—	—	1,9
C ₉	19,1	—	2,8	59,0
C ₁₀	2,2	—	1,1	1,7
C ₁₁	58,3	—	74,1	18,1
C ₁₂	2,0	—	4,5	—
C ₁₃	17,2	4,2	17,5	2,0
C ₁₄	—	2,6	—	—
C ₁₅	—	93,2	—	—

eingetragen. Weitere Erläuterungen s. Tab. I.

Tab. VI. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der Triesterwachs-Alkohole von Corviden (in Flächen-%). Erläuterungen s. Tabn. I und II.

Alkohol	EH ₂	EL	AD	KR
n-C ₈	—	30,6	—	—
n-C ₉	0,3	8,2	—	—
n-C ₁₀	33,1	51,2	0,2	46,3
n-C ₁₁	23,8	4,8	1,6	5,8
n-C ₁₂	39,2	5,2	17,8	16,2
n-C ₁₃	1,1	—	10,2	2,0
n-C ₁₄	2,5	—	46,7	6,3
n-C ₁₅	—	—	3,5	3,7
n-C ₁₆	—	—	20,0	5,2
n-C ₁₇	—	—	—	1,8
n-C ₁₈	—	—	—	9,5
nicht identifiziert	—	—	—	3,2

Reihe Dohle – Saatkrähe – Alpendohle – Kolkraube – Aaskrähe – Elster – Eichelhäher.

An der monophyletischen Abstammung der Corviden ist kaum zu zweifeln^{6, 7}; die Fähigkeit der Aaskrähe zur bevorzugten Bildung von 4-methylverzweigten Fettsäuren und Alkoholen ist daher wohl als phylogenetische Neuerwerbung innerhalb der Fam. Corvidae aufzufassen. Sie ist vermutlich aus der bei den Corviden verbreiteten und daher als ursprünglich anzusehenden Eigenschaft der bevorzugten Biosynthese von 2-methylverzweigten Fettsäuren und Alkoholen entstanden. Möglicherweise besteht diese Neuerwerbung lediglich in einer nachträglichen Kettenverlängerung um eine C₂-Einheit der auf ursprünglichem Wege synthetisierten 2-Methylfettsäuren. Danach entsprechen die 4-Methylverzweigungen bei der Aaskrähe den 2-Methylverzweigungen bei den übrigen Corviden, bzw. die 4.8- und 4.10- jeweils den 2.6- und 2.8-dimethylsubstituierten Fettsäuren.

Diskussion

Als chemotaxonomisches Merkmal von Vögeln sind nur die Monoesterwachse des Bürzelsekretes verwendbar. Für die Familie Corvidae können offenbar Methylverzweigungen in geradzahligen Positionen bei Bevorzugung der 2-Stellung als charakteristisch angesehen werden. Die Aaskrähe (*Corvus corone*) bildet allerdings mit beiden europäischen Rassen (*C. c. corone*, *C. c. cornix*) eine Ausnahme² (s. u.). Der Grad der Verzweigung nimmt zu in der

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. — Für die Hilfe bei der Beschaffung des Untersuchungsmaterials danken wir Herrn und Frau Dr. G. und H. Thielcke, Möggingen, Herrn Dr. A. Rüger, Kiel, Herrn W. Hauswirth, Lauenau/Schweiz, und Herrn Paulke, Kiel.

¹ J. Jacob u. A. Glaser, Z. Naturforsch. **25 b**, 1435–1437 [1970].

² J. Jacob u. G. Grimmer, Z. Naturforsch. **28 c**, 75–77 [1973].

³ J. Jacob u. G. Grimmer, Z. Naturforsch. **25 b**, 54–56 [1970].

⁴ J. Jacob u. A. Zeman, Z. Naturforsch. **25 b**, 984–988 [1970].

⁵ J. Jacob u. G. Grimmer, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **354**, 1648–1650 [1973].

⁶ R. Berndt u. W. Meise, Naturgeschichte der Vögel, Bd. **2**, Franckh'sche Verlagshandl., Stuttgart 1962.

⁷ C. G. Sibley, Peabody Mus., Bull. 32 [1970].