

Zur Chemotaxonomie der Rabenvögel

**Zusammensetzung der Bürzeldrüsensekrete der Dohle
(*Coloeus monedula*), Raben- (*Corvus corone corone*)
und Nebelkrähe (*Corvus corone cornix*)**

Chemotaxonomy of Corvidae

The Uropygial Gland Fat from the Jackdaw (*Coloeus monedula*), Carrion Crow
(*Corvus corone corone*) and the Hooded Crow (*Corvus corone cornix*)

JÜRGEN JACOB und GERNOT GRIMMER

Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 28c, 75—77 [1973]; eingegangen am 25. August/3. Oktober 1972)

Uropygial gland fat, chemotaxonomy of birds, branched fatty acid, corvidae

The uropygial gland fat from the jackdaw, the carrion and the hooded crow are shown to be ester waxes. Chemotaxonomically the latter two are indiscernible. Their uropygial waxes consist of 4- and 6-monomethyl-, 4,6-, 4,8-, and 4,10-dimethyl- and 4,6,10- and 4,6,12-trimethyl-substituted fatty acids and *n*- (59.7%) as well as monomethyl-branched alkanols with branches in 4-, 6-, 10-, and 14-position. In contrast to the jackdaw they show no relation to the earlier investigated rook.

The uropygial gland fat from the jackdaw is composed of *n*- (35.7%) and 2-methyl-substituted fatty acids (64.3%) and *n*-(87.5%) and 2-methyl-substituted alkanols (12.5).

Untersuchungen von Bürzelwachsen aus der 32. Ordnung der Systematik¹ haben erkennen lassen, daß zwischen den einzelnen Familien chemotaxonomisch recht deutliche Unterschiede bestehen²⁻⁴. So findet man in den Bürzellipiden von Arten der 6. Familie (Sturnidae) als chemotaxonomisches Merkmal 3-methyl-substituierte Fettsäuren², in der 9. Familie (Fringillidae) zusätzlich zu diesen auch 3-methyl-substituierte Alkohole⁴, während in der 1. Familie (Corvidae) 2-methyl-substituierte Fettsäuren zur Charakterisierung herangezogen worden sind³. Die vorliegende Untersuchung an 3 weiteren Vertretern dieser Familie (Dohle, Raben- und Nebelkrähe), von denen die beiden letzten als Rassen gleicher Art angesehen werden, weist auf eine deutliche Differenzierung dieser Vogelgruppe hin.

Material und Methode

Die Bürzeldrüsen wurden präpariert und lieferten nach dem früher beschriebenen Aufarbeitungungsverfahren⁵ dünnstichtchromatographisch einheitliche Wachse

(Dohle: 69,3 mg Rabenkrähe: 77,5 mg; Nebelkrähe: 70,5 mg). Die Methanolyse der Wachse lieferte nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel Fettsäuremethylester und Alkohole (Dohle: 36,0 mg/36,7 mg; Rabenkrähe: 40,0 mg/40,2 mg; Nebelkrähe: 35,0 mg/34,8 mg). Letztere wurden mit CrO₃/Eisessig zu den Fettsäuren oxidiert² und als Methylester in der GLC/MS-Kombination untersucht.

Massenspektrometrie (MS)

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen wurde die MS an dem GNOM-Massenspektrometer (Varian-MAT 111) mit einer 9 m-Glassäule (Methylsilikon OV 101,5 % an Gas-Chrom Q, 100–120 mesh, ϕ 2,8 mm) bei 80 eV Ausgangsspannung und $5 \cdot 10^{-6}$ Torr durchgeführt. Säulen-, Trenner- und Injektionstemperatur betrugen 200 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug bei einem Vordruck von 3 atm ca. 20 ml He/Min.

Die Detektion erfolgte durch Messung des Totalionenstromes (Beschleunigungsspannung 820 V).

Ergebnisse und Diskussion

Die Gaschromatographie der Wachse und ihrer Methanolyseprodukte zeigt, daß die Bürzellipide der beiden Krähen untereinander gleich, aber wesentlich komplizierter zusammengesetzt sind als bei der Dohle.

Sonderdruckanforderungen an Dr. JÜRGEN JACOB, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, D-2070 Ahrensburg, Sieker Landstraße 19.

Die quantitative Zusammensetzung der Wachsfettsäuren und -alkohole ist in den Tabn. I–IV wiedergegeben. Die Tabn. I und III enthalten aufgrund der Identität der Wachse bei den Krähen nur eine Zahlenkolonne.

Tab. I. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsfettsäuren aus dem Bürzeldrüsensekret der Raben- bzw. Nebelkrähe (in Flächen-%). (9 m-Glassäule mit 3 % Methylsilikon OV 101 an GasChrom Q, ϕ 2,8 mm, 180 °C Säulentemperatur, 30 ml N₂/min Strömungsgeschwindigkeit).

Retentionszeit (min.)	Fettsäure	Flächen-%
4,7	4-Methyl-decansäure	Spur
5,5	4.8-Dimethyl-decansäure	0,1
6,2	6-Methyl-undecansäure	0,1
6,8	4-Methyl-undecansäure	Spur
8,2	4.8-Dimethyl-undecansäure	0,5
9,3	6-Methyl-dodecansäure	0,1
9,6	4-Methyl-dodecansäure	0,3
11,5	4.8-Dimethyl-dodecansäure	0,9
12,6	4.10-Dimethyl-dodecansäure	2,3
13,8	4-Methyl-tridecansäure	1,8
16,3	4.8-Dimethyl-tridecansäure	3,3
17,2	4.10-Dimethyl-tridecansäure	1,3
18,6	6-Methyl-tetradecansäure	Spur
20,0	4-Methyl-tetradecansäure	9,7
23,1	4.8-Dimethyl-tetradecansäure	4,6
23,5	4.10-Dimethyl-tetradecansäure	3,3
25,8	4.6.10-Trimethyl-tetradecansäure	3,9
28,5	4-Methyl-pentadecansäure	7,9
29,4	4.6.12-Trimethyl-tetradecansäure	2,9
32,7	4.8-Dimethyl-pentadecansäure	6,0
33,9	4.10-Dimethyl-pentadecansäure	3,2
39,6	6-Methyl-hexadecansäure	2,8
40,6	4-Methyl-hexadecansäure	9,6
46,4	4.8-Dimethyl-hexadecansäure	8,2
48,7	4.10-Dimethyl-hexadecansäure	3,6
52,7	4.6.10-Trimethyl-hexadecansäure	2,1
58,0	4-Methyl-heptadecansäure	3,9
59,7	4.6.12-Trimethyl-hexadecansäure	1,9
66,0	4.8-Dimethyl-heptadecansäure	3,6
68,2	4.10-Dimethyl-heptadecansäure	1,4
76,1	4.6.10-Trimethyl-heptadecansäure	0,4
80,0	6-Methyl-octadecansäure	0,2
82,3	4-Methyl-octadecansäure	1,6
98,5	4.10-Dimethyl-octadecansäure	Spur
	nicht identifiziert	8,5

Über die massenspektrometrische Identifizierung der hier nachgewiesenen Fettsäuremethylester haben wir wiederholt berichtet ⁶⁻⁹.

Die bei den beiden Krähen bevorzugt auftretenden 4-methyl-substituierten Fettsäuremethylester können am Intensitätsverhältnis der Ionen MZ 87 $\gg$ MZ 74 und am Ion M-73 erkannt werden. Bei den trimethyl-substituierten Fettsäuremethylestern ergibt sich die 2-Methylverzweigung in 6-Position aus dem intensiv

auftretenden (M-76)-Ion und die 3. Methylverzweigung am C-10-Atom aus der Ionenserie MZ 227 $\xrightarrow{-CH_3OH}$ MZ 195 $\xrightarrow{-H_2O}$ MZ 177 und den Esterionen MZ 199, 200 und 201, bzw. am C-12-Atom aus der Ionenserie MZ 255 $\xrightarrow{-CH_3OH}$ MZ 223 $\xrightarrow{-H_2O}$ MZ 205. Beim 4.6.12-Trimethyl-tetradecansäuremethylester findet man erwartungsgemäß ein relativ intensives (M-29)-Ion (MZ 255 > MZ 253).

Tab. II. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsfettsäuren aus dem Bürzeldrüsensekret der Dohle (in Flächen-%). (2 m-Stahlsäule, 20 % Diäthylenglykolsuccinat-polyester DEGS an Celite, ϕ 3 mm, 185 °C Säulentemperatur, 35 ml N₂/min Strömungsgeschwindigkeit).

Retentionszeit (min)	Fettsäure	Flächen-%
2,6	2-Methyl-octansäure	Spur
2,9	Octansäure	0,1
3,5	2-Methyl-nonansäure	1,2
3,7	Nonansäure	0,5
4,2	2-Methyl-decansäure	2,6
4,6	Decansäure	5,5
5,3	2-Methyl-undecansäure	15,1
5,7	Undecansäure	16,2
6,5	2-Methyl-dodecansäure	26,5
7,1	Dodecansäure	10,4
8,3	2-Methyl-tridecansäure	15,3
9,0	Tridecansäure	2,6
10,6	2-Methyl-tetradecansäure	3,1
11,5	Tetradecansäure	0,4
13,5	2-Methyl-pentadecansäure	0,5

Tab. III. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsalkohole aus dem Bürzeldrüsensekret der Raben- bzw. Nebelkrähe (in Flächen-%). (2 m-Stahlsäule, 3 % JXR an GasChrom Q, ϕ 3 mm, 200 °C Säulentemperatur, 40 ml N₂/min Strömungsgeschwindigkeit).

Retentionszeit (min)	Alkohol	Flächen-%
2,3	n-Undecanol	0,2
2,6	6-Methyl-undecanol	0,6
2,9	n-Dodecanol	1,3
3,4	4- u. 6-Methyl-dodecanol	2,5
3,8	n-Tridecanol	2,3
4,5	4-Methyl-tridecanol	2,5
5,3	n-Tetradecanol	5,1
6,1	6-Methyl-tetradecanol	4,1
7,4	n-Pentadecanol	11,8
8,5	4- u. 6- u. 14-Methyl-pentadecanol	6,1
10,6	n-Hexadecanol	21,6
12,1	10-Methyl-hexadecanol	9,6
13,1	4- u. 14-Methyl-hexadecanol	5,3
14,7	n-Heptadecanol	11,4
16,9	4- u. 10-Hexadecanol	7,6
20,5	n-Octadecanol	6,0
24,0	10-Methyl-heptadecanol	1,0
9,3	nicht identifiziert	1,0

Tab. IV. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Wachsalkohole aus dem Bürzeldrüsensekret der Dohle (in Flächen-%). (GLC-Bedingungen wie in Tab. III, aber 190 °C Säulentemperatur).

Retentionszeit (min)	Alkohol	Flächen-%
1,3	n-Octanol	0,8
1,8	n-Nonanol	1,9
2,3	n-Decanol	4,1
2,9	2-Methyl-undecanol	1,2
3,1	n-Undecanol	17,7
3,8	2-Methyl-dodecanol	5,1
4,3	n-Dodecanol	24,7
5,1	2-Methyl-tridecanol	4,9
5,9	n-Tridecanol	14,8
6,9	2-Methyl-tetradecanol	1,3
7,7	n-Tetradecanol	8,0
10,4	n-Pentadecanol	3,6
13,8	n-Hexadecanol	6,6
18,3	n-Heptadecanol	0,3
24,3	n-Octadecanol	5,0

Die Ergebnisse zeigen, ähnlich wie bei dem Varian-tenpaar Trottell-/Ringellumme⁹, daß auch das Rassenpaar Raben-/Nebelkrähe chemotaxonomisch nicht un-

terscheidbar ist. Dies stimmt gut mit dem hohen Verwandtschaftsgrad der beiden Rassen überein, die sich im Grenzbereich der Verbreitungsgebiete vermischen¹⁰. Überraschenderweise zeigen Raben- und Nebelkrähe aufgrund des fast ausschließlichen Vorkommens von 4- und 4.x-methyl-substituierten Fettsäuren im Bürzeldrüsensekret keine Ähnlichkeit mit der Saatkrähe. Das Auftreten von 4-methyl-verzweigten Fettsäuren wurde bisher nur bei Laro-limikolen^{8, 11} und bei der Stockente¹² beobachtet, die aber alle durch das zusätzliche Vorkommen von n- bzw. 2-methyl-substituierten Fettsäuren charakterisiert sind. Die hier untersuchten Krähen nehmen daher zunächst noch eine Sonderstellung ein, die sich z. Zt. nicht deuten läßt. Vorgesehene Untersuchungen an Hähern und Elstern werden die verwandtschaftlichen Beziehungen innerhalb der 1. Familie der 32. Ordnung erhellen können.

Die Dohle weist dagegen eine deutliche Beziehung zur Saatkrähe³ auf. Unter den Fettsäuren dominieren bei beiden Arten 2-methyl-substituierte neben n-Fettsäuren, bei den Alkoholen n-Alkanole neben geringen Mengen 2-methyl-verzweigten Alkoholen.

¹ H.-A. FREYE, Das Tierreich Bd. VII,5 Vögel, W. de Gruyter, Berlin 1960.

² J. JACOB u. A. ZEMAN, Z. Naturforsch. 25b, 984—988 [1970].

³ J. JACOB u. A. GLASER, Z. Naturforsch. 25b, 1435—1437 [1970].

⁴ J. JACOB u. A. ZEMAN, Z. Naturforsch. 26b, 1352—1356 [1971].

⁵ J. JACOB u. G. GRIMMER, Z. Naturforsch. 25b, 54—56 [1970].

⁶ J. JACOB u. A. ZEMAN, Z. Naturforsch. 26b, 1344—1351 [1971].

⁷ J. JACOB u. A. ZEMAN, Z. Naturforsch. 26b, 33—40 [1971].

⁸ J. JACOB u. A. ZEMAN, Z. Naturforsch. 25b, 1438—1447 [1970].

⁹ J. JACOB u. A. ZEMAN, Z. Naturforsch. 28c, 77—81 [1973].

¹⁰ R. BERNDT u. W. MEISE, Naturgeschichte der Vögel, Bd. II, S. 590—591. Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart.

¹¹ H. KARLSSON u. G. ODHAM, Ark. Kemi, 31, 143—158 [1969].

¹² G. ODHAM, Ark. Kemi, 27, 289—294 [1967].