

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Pathologie.)

Porphyrin in Vogelfedern.

Von Otto Völker.

Mit 3 Abbildungen im Text.

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung	436
II. Vorkommen von Porphyrin in Federn	438
a) Verbreitung von Porphyrin in den verschiedenen Ordnungen	438
b) Allgemeines über die Porphyrinablagerung in Federn	442
III. Physikalische und chemische Eigenschaften des Federporphyrins	444
a) Messung der Absorptionsbanden bei verschiedenen Arten	444
b) Isolierung von Koproporphyrin III als Tetramethylester aus den Federn von <i>Lophotis r. ruficrista</i>	447
IV. Weiteres Vorkommen von Porphyrin bei Vögeln	450
a) In Eischalen	450
b) Im Kot	452
V. Schluß	453
VI. Literatur	455

I. Einleitung.

Der durch die klassischen Untersuchungen von A. H. CHURCH (2 a) und von HANS FISCHER (9) berühmt gewordene rote, kupferhaltige Federfarbstoff der Turakos, das Turacin, war lange Zeit der einzige bekannte Fall eines Porphyrins in Federn überhaupt. Erst E. DERRIEN (5) konnte ein weiteres Vorkommen von Porphyrin in Federn wahrscheinlich machen durch die Beobachtung der roten Fluoreszenz an den Federkielen junger Tauben. Wieder war es DERRIEN (3, 4), der bald darauf an den vor Licht geschützten Federregionen von Eulen und Nachtschwalben eine entsprechende Beobachtung machte. Es gelang ihm schließlich, den die Rotfluoreszenz bedingenden Farbstoff zu extrahieren, den er aufgrund seiner spektralen Eigenschaften für identisch hielt mit Protoporphyrin.

Diese beiden kurzen Mitteilungen DERRIENS sind, soweit ich sehe, die einzigen über diesen Gegenstand bis heute geblieben. Sie sind

kritiklos in die Literatur eingegangen trotz des Fehlens analytischer Daten.

Es ist nun von ganz allgemeinem Interesse, zu wissen, ob die Tendenz des Vogelorganismus Porphyrin in der Feder abzulagern eine generelle Erscheinung ist, oder ob sie nur bestimmten systematischen bezw. biologischen Kategorien von Vögeln zukommt. Ferner ist auch die Frage nach der chemischen Natur des Federporphyrins von erhöhter Bedeutung, da bekanntlich Porphyrine im Stoffwechsel der Vögel eine gewisse Rolle spielen, wie das Vorkommen von Protoporphyrin = Ooporphyrin in der Eischale vieler Vogelarten beweist. Und schließlich erhebt sich noch die Frage, welche Bedeutung der Porphyrinablagerung in der Feder zukommt, ob und inwieweit diese mehr als Pigmentbildungs- oder als Exkretionsvorgang zu werten ist.

Eine ausführliche Charakteristik der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Porphyrine zu geben, ist im Rahmen dieser Abhandlung nicht möglich. Vielmehr muß auf die neuere monographische Behandlung der Porphyrine durch M. BORST und H. KÖNIGSDÖRFFER (1), C. CARRIÉ (2), A. VANNOTTI (26) und vor allem auf das grundlegende Werk von H. FISCHER und H. ORTH (12) hingewiesen werden. Hier soll nur das zum Verständnis Notwendigste erwähnt werden.

Die Porphyrine gehören zur Gruppe der vierkernigen, ringförmig gruppierten Pyrrolfarbstoffe, deren wichtigste in der Natur vorkommende Vertreter die rote Farbkomponente des Blutfarbstoffes, das Hämin, und der grüne Blattfarbstoff, das Chlorophyll, sind. Beraubt man Hämin seines Eisens, so entsteht Porphyrin, das, je nach der Art der Säure, die man zur Abspaltung des Eisens benutzte, von verschiedener Zusammensetzung ist. Die so gewonnenen Porphyrine sind jedoch Kunstprodukte, wie z. B. das Hämatoporphyrin.

Die in der Natur am häufigsten vorkommenden primären Porphyrine sind das Protoporphyrin, Koproporphyrin und Uroporphyrin, die sich chemisch durch die Zahl ihrer Carboxylgruppen unterscheiden. Protoporphyrin findet sich, wie bereits erwähnt, in den Eischalen vieler Vögel (neben dem Oocyan), in Pflanzen, ferner in Spuren in allen tierischen Organen. Koproporphyrin ist in sehr geringer Menge ein normaler Bestandteil des Harns und der Faeces beim Menschen, ist aber auch in vielen Pflanzen nachgewiesen. Uroporphyrin findet sich ebenfalls unter physiologischen Bedingungen spurenweise im Menschenharn, ferner neben Konchoporphyrin in Muschelschalen und schließlich in Form seines Kupferkomplexsalzes, als Turacin, in den Schwungfedern der Turakos.

In pathologischen Fällen, bei der sogenannten Porphyrie, werden beim Menschen und beim Warmblüter Kopro- und Uro-porphyrin in wesentlich verstärktem Maße ausgeschieden.

Porphyrine besitzen in Substanz eine rotbraune, in Lösung eine weinrote Farbe. Die Absorptionsspektren ihrer Lösungen sind für die einzelnen Porphyrine hinsichtlich der Lage und Intensität der Banden charakteristisch. In saurer Lösung erkennt man im sichtbaren Bereich in der Regel drei Absorptionsbanden („saureres Spektrum“), in alkalischer Lösung und in organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform) dagegen fünf bis sechs Banden („alkalisches Spektrum“). Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Porphyrine und ihrer Ester ist die intensive Rotfluoreszenz der Lösungen im filtrierte Ultraviolettlicht (U. V.-Licht), die infolge ihrer großen Empfindlichkeit als Gruppennachweisreaktion sehr bedeutungsvoll ist (Fluoreszenzreaktion). Ein völliges Schwinden der Fluoreszenz hat allerdings die Kompleksalzbildung der Porphyrine beim Eintritt von Kupfer oder Eisen in das Molekül zur Folge. Dabei erfährt auch das Absorptionsspektrum eine grundlegende Änderung. Die Spektren der Porphyrin-Komplexsalze sind im sichtbaren Wellenbereich durch jeweils zwei Banden („metallisches Spektrum“) charakterisiert.

II. Vorkommen von Porphyrin in Federn.

a) Verbreitung

von Porphyrin in den verschiedenen Ordnungen.

Auf der Suche nach Porphyrin in Federn erwies sich die Anwendung der Fluoreszenzreaktion zunächst als bestes Orientierungsmittel, da sich herausstellte, daß die in den Federn vorhandenen Porphyrinmengen in den meisten Fällen äußerst gering sind. Keineswegs braucht jedoch jede Rotfluoreszenz auf der Anwesenheit von Porphyrin zu beruhen, da auch andere Stoffe, z. B. Chlorophyll, Gallenfarbstoffe u. a., rot fluoreszieren. Diese Stoffe kommen aber bei den vorliegenden Objekten wohl kaum in Frage. Als weiteres Charakteristikum der freien Porphyrine wurde deren große Lichtunbeständigkeit benutzt: rotfluoreszierende, daher porphyrinverdächtige Federn der meisten untersuchten Arten wurden ein bis mehrere Tage dem Tages- und Sonnenlicht ausgesetzt und danach erneut im U.V.-Licht geprüft. In allen Fällen war nach dieser Behandlung keine Rotfluoreszenz mehr feststellbar. Dagegen behielten in gleicher Weise im Dunkeln aufbewahrte Kontrollfedern ihre Fluoreszenz völlig unverändert bei. Die in den meisten Fällen geringen Porphyrinmengen in den Federn gestatteten

leider nicht die Herstellung geeigneter Lösungen zur Messung der Fluoreszenzspektren, die ebenfalls zur Identifizierung mit herangezogen werden könnten. In einigen günstigen Fällen konnten jedoch die Pigmente extrahiert und die Lage ihrer Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden. Und schließlich gelang in bis jetzt einem Fall die Isolierung eines Porphyrins (siehe unten).

Zur Gewinnung eines möglichst großen Ueberblickes über die Verbreitung der Porphyrineinlagerung in den Federn der verschiedensten Arten war die Untersuchung eines recht großen Materials wünschenswert. Dies wurde ermöglicht dank dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. E. STRESEMANN, der mir zu diesem Zweck die Vogelsammlung des Zoologischen Museums, Berlin, zur Verfügung stellte. Die aufgezählten Fälle, in denen deutliche Rotfluoreszenz der Federn mit Hilfe einer Quecksilberdampflampe (Original Hanau) gefunden wurde, erheben natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da die Untersuchungen aus begrifflichen Gründen nur in Stichproben durchgeführt werden konnten. Bei der Aufzählung der Ordnungen wurde der Klassifikation von E. STRESEMANN (23) gefolgt.

Die rote Fluoreszenz beschränkt sich grundsätzlich nur auf Federn und Federabschnitte, die durch ihre Stellung innerhalb des Gefieders weitgehend vor der Einwirkung des Lichtes geschützt sind. Sie findet sich bei:

1. *Columbae*: Rotfluoreszenz lediglich der Federkiele. Sie wurde gefunden bei Vertretern der Gattungen: *Columba*, *Streptopelia*, *Turturoenas*, *Reinwardtoenas*, *Macropygia*, *Gymnophaps*, *Vinago*, *Ducula*, *Ptilinopus*, *Goura*.

2. *Ralli*: Bis jetzt nur an den Schäften des Kleingefieders einer lebenden *Porzana porzana* (Frühjahrsvogel) rote Fluoreszenz beobachtet.

3. *Rhinocheti*: Deutliche Rotfluoreszenz an den frisch vermauserten Schwingen und den basalen Abschnitten der Rückenfedern von *Rhinochetus jubatus*.

4. *Eurypygae*: Deutliche Rotfluoreszenz an den basalen Teilen der Rückenfedern mehrerer *Eurypyga*-Arten.

5. *Otides*: Von allen untersuchten Fällen besitzen die Trappenfedern den reichsten Porphyringehalt, der hier so beträchtlich ist, daß die basalen Abschnitte und Dunen jene eigentümliche Rosafärbung aufweisen, die allen Beobachtern aufgefallen ist. Im U.V.-Licht zeigen die Federn äußerst lebhaftes Rotfluoreszenz. Näheres war über die Natur dieses Federpigments, das zweifellos ein Charakteristikum der

ganzen Ordnung ist, nicht bekannt. Nur HEINROTH (16, 17) macht auf die große Lichtempfindlichkeit dieses Farbstoffes aufmerksam, die er treffend mit der von Tageslicht-Kopierpapier vergleicht. Die rosenroten Federn und Dunen einiger afrikanischer Trappen, vor allem Vertreter der Gattung *Lophotis*, deuteten auf einen besonders erheblichen Porphyringehalt hin, und aus ihnen gelang in der Tat die Isolierung eines Porphyrins. Besonders hervorzuheben ist noch die weinrote Färbung der Schopffedern von *Lophotis r. ruficrista*, die als Schmuckfarbe lediglich durch Porphyrinablagerung zustande kommt! Ähnliche Verhältnisse zeigen die blaßbraunen Schopf- und Gesichtsfedern von *Lophotis r. gindiana* und *Lophotis r. hilgerti*. Weiter beruht die merkwürdige blaßrostgelbe Färbung der Innenfahnen der Handschwingen¹⁾ dieser beiden Rassen ebenfalls auf Porphyringehalt (lichtunbeständig). Doch handelt es sich hier aufgrund der nicht sehr scharfen Absorptionsbanden und der Anwesenheit eines Streifens mit dem Maximum bei 745 μ um offenbar teilweise zersetztes, ätherlösliches Porphyrin.

6. Anseres: Schwache Rotfluoreszenz der Basaldunen der Federn der Ventralseite einiger *Anas*-Arten, besonders deutlich bei einem frischtoten, im Dezember erlegten Stockerpel. Ferner beobachtet bei *Casarca*.

7. Accipitres: Schwache Rotfluoreszenz nur bei *Falconiden*. Spurenweise bei einigen Arten der Gattung *Falco*; besonders deutlich bei 2 frisch vermauserten Stücken von *Falco rupicolus* (Axillaren). Recht deutlich bei vier Arten der Gattung *Micrastur* (Axillaren).

8. Cuculi: Alle Gattungen der Familie der *Musophagiden* zeigen Rotfluoreszenz; die Arten der turacinführenden Gattungen zeigen die Erscheinung deutlich intensiver als die turacinfreien Verwandten. Die Fähigkeit der Ablagerung freien Porphyrins (turacinhaltige Federn fluoreszieren nicht) ist demnach der ganzen Familie eigen (24).

Bei den *Cuculiden*²⁾ tritt leichte Rotfluoreszenz sehr sporadisch auf und zwar vornehmlich im Basalteil von Bauch- und Rückenfedern, sowie im Schaft bei den Gattungen *Pyrrhococcyx*, *Piaya* und *Calliechthrus*.

9. Striges: Die Porphyrineinlagerung ist ein bei allen Familien durchgängiges Prinzip. Nächste den Trappen sind die Eulenfedern die porphyrinreichsten. Im U. V.-Licht lebhafte Rotfluoreszenz. Zuweilen

1) Diese Regionen sind bei *Lissotis melanogaster* ♂ reinweiß.

2) Die roten Federn der Kopfseiten von *Dasylophus superciliosus* sollen nach KRUKENBERG Turacin enthalten. Diese Beobachtung konnte nicht bestätigt werden, wie bereits an anderer Stelle, vergl. O. VÖLKER (25), mitgeteilt wurde. Die Natur dieses Pigments wurde nicht näher untersucht.

kommt auch hier eine schwache Rosafärbung der Federn durch reichliche Porphyrineinlagerung zustande. So sind nach E. MAYR (19) rosafarbene Axillaren geradezu ein systematisches Merkmal aller *Ninox*-Formen der Salomon-Inseln, ein Charakteristikum, das sich auch in deren Benennung widerspiegelt: *Ninox roseoaxillaris*. Neuerdings fand W. MEISE (20) am frischen Groß- und Kleingefieder der Unterseite einer alten Sumpfohreule auffällige Rosafärbung. Wie ich mich an Hand einiger Federn dieses Stückes, die mir Herr Dr. MEISE freundlichst überließ, überzeugen konnte, handelt es sich auch in diesem Fall um reichliche Porphyrinablagerung, vergleiche auch O. HEINROTH (17).

10. Caprimulgi: Hier ist Rotfluoreszenz zwar in allen Familien, doch mit sehr wechselnder Intensität zu beobachten: regelmäßig nur in Spuren an den Kielen und an proximalen Abschnitten der Federn. Frisch nachwachsende Federn zeigen meist etwas stärkere Fluoreszenzen, wobei auch das intensive Aufleuchten ihrer Scheiden bemerkenswert erscheint.

11. Halcyones: Leichte Rotfluoreszenz findet sich im Schaft und in Teilen der Basaldune bei einigen Vertretern der Gattungen *Halcyon*, *Alcedo*, *Monachalcyon* und *Sauromarptis*.

12. Trogones: Rotfluoreszenz an den Schäften, meist der Rückenfedern, bei den Gattungen *Trogon*, *Pyrotrogon*, *Hapalarpactes*.

13. Passeres: An Balgmaterial konnte überzeugende Rotfluoreszenz von wechselnder Intensität nur bei den Gattungen *Cotinga*, *Xipholena*, *Ampelion* und *Pipreola* der Familie der *Cotingiden* gefunden werden. Auch an frischtoten alten *Passeres* ist die Erscheinung in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Balgmaterials allenfalls nur angedeutet (*Rhamphocelus*, *Passer*, *Parus*, *Turdus*, *Lanius*), vielfach jedoch zweifelhaft. Wohl aber zeigen die sprossenden Federn junger Höhlenbrüter (untersucht wurden Blaumeise, Kohlmeise und Feldspatz) blutrote Fluoreszenz. Besonders die Federn der ventralen und lateralen Fluren heben sich dabei als leuchtend rote Streifen von ihrer Umgebung ab. Durch die Entfaltung der Federfahnen bedeckt allmählich der fluoreszierende Farbstoff die ganze Gefiederoberfläche, sodaß diese Jungvögel schließlich im UV.-Licht völlig rot aufleuchten. Doch ist diese Eigenschaft schon wenige Stunden nach dem Ausfliegen durch die Einwirkung des Tageslichts verschwunden. Auch die Kiele der Schwingen und der Körperfedern flügger Eichelhäher, Rotrückwürger und Bachstelzen zeigen im Gegensatz zu den Alten deutlich rote Fluoreszenz.

Konnte in 13 Ordnungen Rotfluoreszenz an Teilen des Gefieders nachgewiesen werden, so ließen die folgenden Ordnungen, von denen

ebenfalls zahlreiche Vertreter untersucht wurden, diese Eigenschaft bis jetzt völlig vermissen: *Struthiones*, *Apteryges*, *Galli*, *Pterocletes*, *Cariamae*, *Grues*, *Laro-Limicolae*, *Alcae*, *Colymbi*, *Podicipedes*, *Sphenisci*, *Tubinares*, *Steganopodes*, *Phoenicopteri*, *Grossores*, *Psittaci*, *Coraciae*, *Meropes*, *Upupae*, *Macrochires*, *Pici*.

Zur Ergänzung wurde auch hier frisches Material untersucht. Von mausernden Vögeln: Wendehals, Fasan, Haushuhn, Birkhuhn, von Nestjungen: Wendehals, Grünspecht (gerade flügge), Wellensittich.

Nirgends konnte in diesen Fällen auch nur andeutungsweise Rotfluoreszenz beobachtet werden. Dies ist besonders bei den jungen Höhlenbrütern recht bemerkenswert!

Eine chemische Untersuchung verlangt noch die bekannte, sehr vergängliche (lichtempfindliche?) lachsrote Tönung des Bauchgefieders beim Gänsesäger, vergl. E. SCHÜZ (22), und bei einigen Seeschwalbenarten, von denen ich noch kein geeignetes Material in Händen hatte. — Die schwache Rosafärbung der Unterseite von Rotrücken- und Schwarzstirn-Würger beruht nicht auf Porphyrin. Auch das merkwürdige rosarote Federpigment der Kopfregion von *Rhodonessa caryophyllacea* (Rosenkopffente) gehört nicht hierher.

Die aufgeführten Fälle, in denen Rotfluoreszenz an den Federn nachgewiesen werden konnte, lassen in ihrem Auftreten keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen. Weder systematische noch biologische Gesichtspunkte können m. E. vorläufig zur Erklärung dieser offenbar sporadisch in den verschiedensten Kategorien auftretenden Erscheinung herangezogen werden. Dieses Verhalten findet jedoch seine Analogie in der Verbreitung anderer Pigmentklassen, z. B. der Lipochrome, deren Vorkommen im Integument der Vögel auch keineswegs an systematische oder biologische Gruppen gebunden zu sein braucht.

b) Allgemeines über die Porphyrinablagerung in Federn.

Porphyrin kann allen Federn und Federelementen: Schaft, Fahne, Basaldune, Afterschaft, Scheide und Puder eingelagert werden. Dabei ist der Farbstoff in der Hornsubstanz der Feder diffus verteilt und liegt, wofür die Rotfluoreszenz spricht, offenbar in echter Lösung vor, da Porphyrine ja nur in gelöstem Zustand fluoreszieren. Daneben beobachtet man bei Trappen an Dünen und Basaldunen in beachtlicher Menge porphyrinhaltigen Puder. Merkwürdigerweise fluoresziert hier das Porphyrin erst beim Behandeln des Puders mit schwachem Alkali oder Säure. Offenbar liegt es in diesem Falle in anderer Form vor. Vielleicht ist aber auch die Dichte der Ablagerung für das Fehlen der Fluoreszenz verantwortlich zu machen.

Entsprechend der Porphyrinmenge der einzelnen Federn ist die Zeitdauer des Ausbleichens des Pigments am Tages- und Sonnenlicht verschieden. Sie beträgt bei mäßiger Porphyrineinlagerung (Eulen, Nachtschwalben, Tauben) etwa 1 bis 2 Tage, bei starker (Trappen) bis zu mehreren Wochen. Erst dann lassen auch diese Federn im U. V.-Licht keinerlei Rotfluoreszenz mehr erkennen, obgleich die Rotfärbung am Sonnenlicht bereits nach mehreren Stunden verschwunden ist (vergl. HEINROTH 16, 17). Bemerkenswerterweise bleichen auch die nichtfluoreszierenden weinroten Schopffedern von *Lophotis r. ruficrista* bei entsprechender Behandlung fast ebenso rasch aus wie jede andere Trappenfeder. Hier bleibt also die Frage offen, welchen Umständen das lichtunbeständige Porphyrin, dem an dieser Stelle doch zweifellos die Rolle einer Schmuckfarbe zukommt, am lebenden Vogel seine Erhaltung verdankt!

Wie bereits erwähnt, sind die weitgehend vor Licht geschützten Gefiederregionen die Orte bevorzugter Porphyrineinlagerung. Man gewinnt daher den Eindruck, als sei ihre Verteilung lediglich eine Funktion der Lichteinwirkung. Bei gewissen Jungvögeln, z. B. der Blau- meise, trifft dies zweifellos zu. Dagegen lassen frisch nachwachsende Federn verschiedener Regionen von Trappen und Nachtschwalben deutlich erkennen, daß deren distale Enden keine Fluoreszenz aufweisen und, wie die Behandlung mit Lösungsmittel ergibt, auch kein Porphyrin enthalten, obwohl sie, noch völlig vor Licht geschützt, im fluoreszierenden Bereich der Nachbarfedern stehen. Die Porphyrin- einlagerung dürfte somit in diesen Fällen nicht regellos über die ganze Feder verteilt, sondern auf deren basale Zone beschränkt sein. Um festzustellen, ob bei Eulen und anderswo dieselben Verhältnisse vor- liegen, sind Versuche im Gang. Als weiteres Argument für die An- nahme einer fixierten Porphyrinablagerung in der Feder sprechen alle die Fälle, in denen im vor Licht geschützten Bereich entweder nur die Balsaldune oder nur der Schaft fluoreszieren. Die Selektions- fähigkeit der Feder, die sich bei jeder Pigmentierung äußert, gilt dem- nach auch für die Porphyrine. Frisch vermauserte Federn zeichnen sich häufig durch stärkere Fluoreszenzintensität aus als ältere der gleichen Federflur. Die Unterschiede sind jedoch nur graduell.

Hinsichtlich ihres Porphyringehaltes sind die Gefiederregionen bei den verschiedenen Ordnungen nicht gleichwertig. Während bei den Trappen wie in den meisten übrigen Ordnungen das dorsale und das ventrale Kleingefieder Regionen maximaler Ablagerung darstellen, sind es bei den Eulen die Axillaren und Weichen.

Bei keiner anderen Ordnung ist die Menge des in den Federn abgelagerten Porphyrins so großen Schwankungen unterworfen wie bei den *Eulen*. Hier sind Fälle, wo rote Fluoreszenz eben noch erkannt werden kann (Schneeule, helle Rassen der Schleiereule) durch alle Uebergänge verbunden mit solchen, bei denen durch reichliche Ablagerung zarte Rosafärbung im Tageslicht resultiert (*Ninox*-Arten). Ganz allgemein zeigt sich bei den Eulen, daß dunkel pigmentierte Formen mehr Porphyrin einlagern als helle, und dieses Prinzip gilt selbst innerhalb derselben Großart, bei der der Pigmentgehalt stark wechselt, etwa bei der Schleiereule. Bezeichnend ist daher auch der zu erwartende hohe Porphyringehalt einer melanistischen Mutante von *Strix aluco* (aus dem Kaukasus). Die Porphyreneinlagerung geht also hier parallel der übrigen Pigmentierungstendenz des Vogels. Ähnliche Verhältnisse zeigen die *Trappen*, bei denen dunkel pigmentierte Formen im allgemeinen ebenfalls einen höheren Porphyringehalt aufzuweisen haben als helle. Selbst innerhalb des Gefieders eines Individuums ist dieses Prinzip zu erkennen: so fluoreszieren bei einer Mohrenkopftaube die Kiele der schwarzen Federn deutlich rot, während die Kiele der weißen äußerst schwache oder keine Fluoreszenz erkennen lassen. Freilich gibt es auch Fälle, in denen der Feder trotz weitgehendster Reduktion anderer Pigmente die Fähigkeit mäßiger Porphyrinablagerung erhalten geblieben ist, wie dies deutlich die weißen, praktisch melaninfreien Federn der Unterseite von *Otis tarda* und *Chlamydotis undulata* ♀ erkennen lassen.

Niemals beteiligen sich Porphyrine bei der Entstehung eines Zeichnungsmusters der Feder. Sie können entweder allein in Federn oder Federabschnitten auftreten oder, wie dies meist der Fall ist, neben anderen Pigmenten (Melaninen), die sie dann gleichmäßig überlagern.

III. Physikalische und chemische Eigenschaften des Federporphyrins.

a) Messung der Absorptionsbanden bei verschiedenen Arten.

Nur bei Trappen und Eulen ist es infolge der reichlicheren Porphyrinmengen, die hier in den Federn abgelagert werden, möglich, chemische und physikalische Untersuchungen durchzuführen. Da die Trappen dabei die günstigsten Verhältnisse bieten, liegt bei ihnen der Schwerpunkt der Messungen.

Beobachtet man eine porphyrinreiche, weinrote Trappenfeder bei auffallendem oder durchfallendem Licht im Spektroskop, so erkennt

man deutlich vier Absorptionsbanden, deren Schwerpunkte bei folgenden Wellenlängen in $m\mu$ liegen:

	I	II	III	IV	
<i>Lophotis r. ruficrista</i>	623	576	537	505	E. A. ¹⁾
<i>Lissotis melanogaster</i> ♀	622	574	537	504	E. A.

Dieses vierbandige „alkalische Spektrum“ ist das Kennzeichen für die Anwesenheit eines freien Porphyrins. Um die Lage der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln messen zu können, wird das Pigment mit Säuren oder Alkalien der Feder entzogen. Dies geschieht am besten mit Salzsäure verschiedener Konzentration oder mit gesättigtem Methanol-Chlorwasserstoff. Unter diesen milden Bedingungen ist der Farbstoff leicht aus der Feder herauszulösen. Das extrahierte Porphyrin geht beim Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat quantitativ in Aether über. Die Anwesenheit von Uroporphyrin scheidet damit aus, da dieses in Aether unlöslich ist. Der spektroskopische Befund der Säure- und Aetherlösung des Farbstoffes spricht für das Vorliegen von Koproporphyrin, weiterhin sein Verhalten bei der Verteilung zwischen 0.1%iger Salzsäure und Chloroform, wobei der gesamte Farbstoff in der Säure bleibt. Genau dieselben Eigenschaften zeigen die Porphyrinlösungen aus Federn von Eulen und einer Nachtschwalbe²⁾ (siehe Tabelle 1).

Bemerkenswert ist das Vorliegen von Koproporphyrin in allen untersuchten Fällen. Nur in einem einzigen Fall, beim Waldkauz (*Strix a. aluco*), konnte neben Koproporphyrin auch Protoporphyrin beobachtet werden. Dieses ist, wenn vorhanden, im Spektrum der Aetherlösung neben Koproporphyrin leicht zu erkennen. Die maßgebenden beiden ersten Streifen des typischen Doppelspektrums liegen bei 631,7 und 622,9 $m\mu$. Im Gegensatz hierzu will E. DERRIEN (3, 4) in den Federn von Eulen (*Asio flammeus* und *Athene noctua*) und Nachtschwalben spektroskopisch in überwiegender Menge Protoporphyrin nachgewiesen haben. Dieser Befund ist umso auffallender, als die in der Tabelle angeführten Spektren in allen Einzelheiten übereinstimmen mit dem des reinen Koproporphyrins, das zum Vergleich herangezogen wurde.

1) Bedeutet Endabsorption.

2) Die Porphyrinmengen in Nachtschwalbenfedern sind sehr gering. Es gelang nur in einem Fall eine zur spektroskopischen Messung geeignete Lösung zu erhalten.

Tabelle I.

Spektroskopische Messung der Salzsäure- und Aetherlösungen einiger Federporphyrine. Beobachtet mit Gittermeßspektroskop nach Löwa-SCHUMM (CARL ZEISS, JENA). Die angegebenen Streifenmitten (Absorptionsmaxima) in $m\mu$ sind das Mittel aus mehreren Ablesungen. Spaltbreite bei allen Messungen 0,12 mm. Die Hauptbanden der Aetherlösung sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Vogelart	Spektrum in 25%iger Salzsäure			Spektrum in Aether							
	I	II	III	I	II	III	IV	V	VI		
<i>Lophotis r. ruficrista</i>	593,4	573,1	550,4	E. A.	623,6	597,4	577,3	568,3	528,7	497,1	E. A.
<i>Lászotis melanogaster</i> ♀	593,0	572,0	550,0	"	623,2	596,4	576,0	568,1	529,4	497,1	"
<i>Chlamydotis uncalata</i> ♀	592,5	574,1	549,5	"	623,0	596,9	576,2	568,2	529,5	497,8	"
<i>Heterotetrax rüppelli</i>	593,4	573,5	551,3	"	623,1	596,5	576,0	568,2	528,5	498,1	"
<i>Asio f. flammeus</i> ♀	593,5	573,5	550,5	"	623,2	597,1	576,1	568,3	529,5	497,7	"
<i>Asio o. otus</i> ♂	593,5	574,5	551,0	"	623,0	596,8	576,8	568,2	529,3	497,1	"
<i>Athene n. noctua</i> ♂, ♀	593,5	574,1	550,6	"	623,6	597,1	576,4	568,2	528,1	497,0	"
<i>Katupa flavipes</i> ¹⁾	593,5	²⁾	550,5	"							
<i>Podargus papuensis</i> ♂	593,8	²⁾	550,8	"	623,4	597,5	576,4	568,2	529,1	497,1	"

1) Wegen Mangel an Material konnte nur das „saure Spektrum“ gemessen werden.

2) Die Bande II des „sauren Spektrums“ ist nur bei Lösungen höherer Konzentration hinreichend genau ablesbar.

b) Isolierung von Koproporphyrin III als Tetramethylester aus den Federn von *Lophotis r. ruficrista*.

Der spektroskopische Befund und die übrigen Eigenschaften des Federporphyrins genügen nicht zur einwandfreien Feststellung, ob es sich wirklich um das Vorliegen von Koproporphyrin handelt. Nur die Isolierung des Farbstoffes kann hier Klarheit bringen. Sie ist umso wichtiger, als 4 Isomere des Koproporphyrins bekannt sind, von denen bis jetzt die Isomeren I und III in biologischem Material nachgewiesen wurden, während die Koproporphyrine II und IV Kunstprodukte darstellen. Die Isomerie kommt zustande durch die verschiedene Stellung der Seitenketten am Porphinkern. Spektroskopisch sind die 4 Koproporphyrine völlig identisch, unterscheiden sich aber scharf durch den Schmelzpunkt sowohl ihrer Methylester als auch der dazu gehörigen Kupfersalze. Am häufigsten wurde bis jetzt Koproporphyrin I in der Natur gefunden, während Koproporphyrin III nur in einigen pathologischen Fällen beim Menschen und Wirbeltier nachgewiesen wurde.

Die Isolierung des Porphyrins aus den Federn eines Balges von *Lophotis r. ruficrista* gestaltet sich in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von H. FISCHER (6) folgendermaßen: die porphyrinhaltigen Federregionen werden von den porphyrinfreien sorgfältig getrennt und zunächst zur Entfernung von Schmutz und Fett je 12 Stunden bei Zimmertemperatur mit Alkohol und Aether gewaschen. Hierauf wird abgesaugt¹⁾, und nach flüchtigem Trocknen werden die Federn in einer Stöpselflasche mit einem Liter gesättigtem Methanol-Chlorwasserstoff bei gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Nach 48 Stunden wird die dunkelrote Lösung abgesaugt. Die nach der ersten Extraktion noch deutlich roten Federn werden zu einem zweiten Ansatz, der getrennt aufgearbeitet wird, verwandt. Durch Zufügen von Natriumacetat bis zur essigsäuren Reaktion läßt sich der gesamte Farbstoff in Aether überführen. Nach dem Waschen mit Wasser entzieht man der Aetherlösung das Porphyrin mit 5% iger Salzsäure, überschichtet mit frischem Aether und treibt durch Zusatz von Na-Acetate das Porphyrin erneut in den Aether über. Zur Entfernung indifferenten Begleitstoffe wird dieser Prozeß mehrere Male wiederholt. Hierauf wird die Aetherlösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Methanol auf-

1) Dabei bleibt die Hauptmenge des porphyrinhaltigen Puders der Federn als rotbraune Masse auf dem Filter zurück.

genommen und zur Ueberführung des Porphyrins in seinen Methylester¹⁾ unter Feuchtigkeitsabschluß und Eiskühlung trockenes Salzsäuregas in die Methanollösung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2—3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur bis zur quantitativen Veresterung wird die Lösung bei 30—35° im Vakuum zur Trockne gebracht. Den Rückstand führt man mit Hilfe von etwas konzentrierter Sodalösung in Chloroform über. Nach dem Waschen wird die Chloroformlösung stark eingengt und mit etwa demselben Volumen heißen Methanols versetzt.

Die an dieser Stelle zu erwartende Krystallisation des Porphyrinesters gelang jedoch trotz aller Bemühungen nicht. Zu einem durchschlagenden Erfolg führte erst die zweimalige Adsorption der Aetherlösung des Esters (27) an einer 25 cm hohen Säule von Aluminiumoxyd. Beim Entwickeln des Chromatogramms mit Aether-Methanol wandert der größere Farbstoffanteil als einheitliche rote Zone nach unten. Das zunächst farblose Filtrat wird verworfen, der gefärbte Anteil für sich aufgefangen, wobei solange mit Methanol nachgewaschen wird, bis das Filtrat farblos zu werden beginnt²⁾. Durch Zugeben von Wasser wird der gesamte Farbstoff in den Aether übergeführt, den man im Vakuum zur Trockne eindampft. Abermals wird der Rückstand wie zuvor mit wenig Chloroform aufgenommen und heißes Methanol zugegeben. Nach einiger Zeit krystallisiert aus der konzentrierten Lösung der Porphyrinester aus in Form schöner sternförmig angeordneter prismatischer Nadeln von rotbrauner Farbe, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 172—174° (unkorr.) schmelzen. Ausbeute aus einem Vogel etwa 12 mg. Erstmals ist hiermit aus Federn die Krystallisation eines freien Porphyrins in Form seines Methylesters gelungen. Neben dem Turacin ist dies der einzige Fall der Isolierung und Reindarstellung eines Federpigmentes überhaupt.

Das Präparat wird zunächst spektroskopisch mit den Estern der synthetischen Koproporphyrine I, III und IV verglichen. Beim Ueber-einanderprojizieren der Spektren ergibt sich nicht die geringste Differenz. Eine Identität des Federporphyrinesters mit den Kopro-estern I und

1) Zur Identifizierung stellt man Porphyrine im allgemeinen als Ester dar, weil diese Substanzen krystallisationsfreudiger sind als freie Porphyrine und im Gegensatz zu diesen einen scharf definierten Schmelzpunkt besitzen.

2) Der am oberen Ende der Säule adsorbierte Farbstoffanteil ist nur schwer mit Ammoniak eluierbar. Offenbar handelt es sich bei diesem Pigment, das noch Porphyrinbanden erkennen läßt, um zersetztes Porphyrin. Koproporphyrin I-tetramethylester wird unter denselben Bedingungen nicht adsorbiert.

II ist jedoch wegen der hohen Schmelzpunkte von 251 bzw. 287° von vornherein ausgeschlossen. Auch mit Koproporphyrin IV-ester vom Schmelzpunkt 186° kommt eine Identität nicht in Frage, da der Mischschmelzpunkt mit dieser Substanz bei 148° liegt, also ausgeprägte Depression zeigt. Dagegen ergibt der Mischschmelzpunkt des Esters mit einem synthetischen Präparat von Koproporphyrin III-ester vom



Abb. 1.

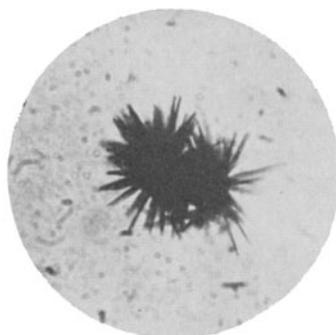


Abb. 2.



Abb. 3.

Abb. 1—3. Koproporphyrin III-tetramethylester aus Federn von *Lophotis r. ruficrista*. Schmelzpunkt 172—174°. Krystallisiert aus Chloroform-Methanol.

Schmelzpunkt 158° keine Depression. Das Gemisch schmilzt bei 162°. Der Federporphyrinester ist also identisch mit Koproporphyrin III-tetramethylester von der Zusammensetzung $C_{40}H_{46}O_8N_4$, dem er auch in der Krystallform gleicht (siehe Abb. 1—3).

Veränderliche Schmelzpunkte wurden nicht beobachtet. Dies ist bemerkenswert, da Koproporphyrin III-ester auch in einer labileren Form mit niedrigerem Schmelzpunkt (bei etwa 142°) auftreten kann.

Offenbar ist aus Federn nur die stabilere Form mit dem höheren Schmelzpunkt (bei 172—174°) zu erhalten.

Die Elementaranalyse stimmt auf den Tetramethylester eines Koproporphyrins. 3,775 mg Substanz: 9,370 mg CO₂, 2,270 mg H₂O, 0,035 mg Rückstand. — 3,056 mg Substanz: 0,224 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{40}H_{46}O_8N_4$ (710,4) Ber.	C 67,57 %	H 6,53 %	N 7,89 %
Gef. *) „	67,69	6,73	8,33

*) unter Berücksichtigung des Aschegehaltes:

C 68,32 %	H 6,79 %	N 8,39 %
-----------	----------	----------

Aehnliche Differenzen der C- und N-Werte gegenüber der Theorie beobachteten H. FISCHER (8, 13) und W. GROTEPASS (15) an Koproporphyrin III-tetramethylester.

Zum Vergleich wurde Koproporphyrin I-tetramethylester (synthetisch. H. FISCHER) analysiert. Das Ergebnis war:

$C_{40}H_{46}O_8N_4$ (710,4) Ber.	C 67,57 %	H 6,53 %	N 7,89 %
Gef.	„ 67,24	„ 6,60	„ 8,30.

Zur weiteren Charakterisierung der Substanz wurde noch ihre Kupferverbindung hergestellt. Etwas Ester wird in wenig heißem Eisessig gelöst, mit essigsaurer Kupferacetatlösung versetzt und kurz aufgekocht. Zur heißen Lösung gibt man Wasser, sodaß eben noch keine bleibende Trübung entsteht. Beim Erkalten kristallisiert das Kupferkomplexsalz aus, das nach öfterem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 205—206° (Mikro, nach KOFLER) schmilzt, in völliger Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt der Kupferverbindung des Koproporphyrin III-tetramethylesters. Die Schwerpunkte der Absorption in Chloroform liegen bei 562,3 und 525,1 m μ .

Auf Grund der Elementaranalyse, des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes des Esters sowie des Schmelzpunktes seiner Kupferverbindung ist das aus den Federn von *Lophotis r. ruficrista* isolierte Porphyrin mit Koproporphyrin III identisch. — Ob außer Koproporphyrin III noch andere Porphyrine in Trappenfedern enthalten sind, sollen weitere Untersuchungen mit einer größeren Menge Ausgangsmaterial entscheiden.

IV. Weiteres Vorkommen von Porphyrin bei Vögeln.

a) In Eischalen.

Das Vorkommen von Koproporphyrin in den Federn der Trappen und wahrscheinlich auch in allen den Fällen, in denen spektroskopisch Koproporphyrin nachgewiesen wurde, führt zu der Frage, ob sich dieses

Porphyrin lediglich in der Feder oder auch anderen Ortes bei diesen Vögeln findet. Der Verdacht fällt in erster Linie auf das mögliche Vorkommen in der Eischale, da hier bei vielen Vögeln in nennenswerter Menge Protoporphyrin gefunden wurde. Untersucht wurden daher Eischalen von Großtrappe, Nachtschwalben und Eulen. Die Eulen haben als Höhlenbrüter rein weiße Eier, die im U.V.-Licht auch in frischem Zustand nur äußerst schwache Rotfluoreszenz zeigen und sich bei der Extraktion als praktisch porphyrinfrei erweisen¹⁾. Aus den gefleckten Eischalen der Trappe und Nachtschwalben läßt sich Porphyrin extrahieren, dessen spektroskopische Werte auf Protoporphyrin stimmen (siehe Tabelle 2). Dieses wurde zuerst von H. FISCHER und F. KÖGL (10, 11) aus Möwen- und Kiebitzeierschalen in reiner Form isoliert und außerdem von diesen Autoren in den Schalen zahlreicher anderer Vogelarten spektroskopisch nachgewiesen.

Tabelle 2.

Spektroskopische Messung der Salzsäure- und Aetherlösungen einiger Eischalenporphyrine. Meßbedingungen vgl. Tabelle 1.

Vogelart	Spektrum in 25 %iger Salzsäure			Spektrum in Aether				
	I	III	E. A.	I	IV	V	VI	
<i>Otis tarda</i>	602,3	557,2	E. A.	632,5	575,1	535,8	501,7	E. A.
<i>Chordeiles rupestris</i>	602,5	556,6	"	632,2	574,5	536,8	501,8	"
<i>Nyctidromus albicollis</i> ²⁾	602,1	556,2	"					

Wie aus der Tabelle hervorgeht, erkennt man nur die typischen Absorptionsbanden des Protoporphyrins. Daneben ist kein Koproporphyrin vorhanden, wie die Beobachtung des Aetherspektrums deutlich erkennen läßt. Die angeführten Fälle zeigen also gegenüber den bereits bekannten keinerlei Besonderheit. Hier muß noch erwähnt werden, daß Protoporphyrin nicht nur ein Bestandteil der Schale, sondern auch des Eies selbst ist. H. KÄMMERER und J. GÜRSCHING (18) fanden dieses Porphyrin im Dotter des Hühnereies und weiter fand es B. GOUZON (14) in den Eiern von Silbermöwe (*Larus argentatus*) und

1) Daß Porphyrin keineswegs ein Bestandteil jeder Eischale zu sein braucht, beweisen z. B. die frischen Eier von *Melopsittacus undulatus*, *Psephotus dissimilis* und *Sturnus vulgaris*. Sie erweisen sich bei der Extraktion als völlig porphyrinfrei, ein primärer Zustand, der nicht etwa sekundär durch Zerstörung des Porphyrins am Licht entstanden ist.

2) Wegen Mangel an Material konnte nur das „saure Spektrum“ gemessen werden.

Ente. Nachgewiesen wurde das hier in geringer Menge vorhandene Protoporphyrin durch die Bestimmung der Lage des Emissionsstreifens im Fluoreszenzspektrum. Sicherlich kommt dem Protoporphyrin eine viel weitere Verbreitung in Eiern zu.

b) Im Kot.

Bei den Vögeln, die die Fähigkeit besitzen, Porphyrin in den Federn abzulagern, ist als weitere Möglichkeit das Auftreten von Porphyrin im Kot in Erwägung zu ziehen. Die Untersuchung des Kotes ist von besonderem Interesse, vor allem im Hinblick auf die Frage, ob hier Porphyrine in nennenswertem Maße ausgeschieden werden, ihnen also die Bedeutung von Exkreten zukommt.

Dank dem Entgegenkommen des *Actien-Vereins des Zoologischen Gartens zu Berlin* war es mir möglich, Kot von zwei Trappenarten (*Otis tarda* und *Otis heuglini*) zu untersuchen. Ferner wurde der Kot von Waldkäuzen und Tauben untersucht. Der Eulenkot wurde unter Bedingungen gesammelt, die seine mögliche Vermischung mit dem Blut der Beutetiere ausschlossen. Eine Entstehung von Protoporphyrin aus beigemengtem faulem Blut scheidet also aus. Zunächst werden je 10 g Kot mit Eisessig-Aether zwei Tage extrahiert, hierauf wird durch Zugeben von Wasser der Extrakt in den Aether übergeführt. Nach dem Waschen Durchschütteln der Aetherlösung mit 5%iger Salzsäure, wobei das Porphyrin in die Säure geht. Hieraus wird dann durch Versetzen mit Na-Acetat das Porphyrin wieder in frischen Aether hineingetrieben und die Lösung spektroskopisch geprüft.

Die Trappen und Eulen lassen deutlich ein typisches Doppelspektrum, Protoporphyrin und Koproporphyrin nebeneinander, erkennen. Maßgebend sind die beiden ersten Streifen bei 631,9 und 623,3 $m\mu$. Der Streifen bei 631,9 entspricht Protoporphyrin, der bei 623,3 Koproporphyrin. Im Taubenkot ist jedoch jeweils nur die für Protoporphyrin typische Bande bei 631,8 $m\mu$ zu beobachten. Proto- und Koproporphyrin gehören somit zu den normalen Ausscheidungsprodukten dieser Vögel. Im *Turacus*- und Lachmöwenkot fand H. FISCHER (6, 10) ebenfalls ein Doppelspektrum, dessen Zahlen auf Proto- und Koproporphyrin stimmen.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen also im Kot der Trappen und Eulen das Vorkommen von Proto- und Koproporphyrin nebeneinander, während in Federn fast ausschließlich nur Koproporphyrin und in Eiern nur Protoporphyrin vorliegt.

Schließlich wurden noch die Oberarmknochen einer *Lophotis v. ruficrista* untersucht, die sich als porphyrinfrei erwiesen.

V. Schluß.

Durch das Auffinden von Koproporphyrin in Federn ist für die Klasse der Vögel nunmehr auch das dritte natürliche Porphyrin in krystallisiertem Zustand nachgewiesen. Es nimmt hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften (4 Carboxylgruppen) eine Mittelstellung ein zwischen dem Protoporphyrin der Eischalen (2 Carboxylgruppen) und dem im Turacin als Kupferkomplexsalz vorliegenden Uroporphyrin (8 Carboxylgruppen). Aus mehreren Gründen ist das Vorkommen von Koproporphyrin III in den Federn von besonderem Interesse. Es zeigt die Fähigkeit des normalen Organismus, diesen Stoff zu bilden, der bis jetzt in krystallisierbarer Menge nur in einigen pathologischen Fällen, bei kongenitaler (13), besonders aber bei akuter Porphyrie des Menschen (15, 21), ferner von H. FISCHER und R. DUESBERG (7) im Harn bleivergifteter Kaninchen beobachtet wurde¹⁾. Weiter ist das Auftreten des Koproporphyrins III bedeutsam, da diese Isomere in ihrer Struktur der Farbkomponente des normalen Blutfarbstoffes entspricht und daher als deren direkter Abkömmling zu betrachten ist. Schließlich gehört auch das Protoporphyrin, das sich in Eischalen, Eiern und im Kot bei Vögeln findet, derselben Isomerenreihe an. Die Entstehung von Koproporphyrin III kann formal hergeleitet werden durch Anlagerung von Ameisensäure an Protoporphyrin, der eisenfreien Stammverbindung des Hämins. Ob allerdings im Vogelorganismus die Synthese des Koproporphyrins III nach diesem Schema erfolgt, ist noch ungewiß. Eine Entscheidung darüber, ob das in den Federn der Eulen und Nachtschwalben und im Kot der Trappen und Eulen spektroskopisch nachgewiesene Koproporphyrin ebenfalls der Isomerenreihe III angehört, ist erst nach der Isolierung dieser Porphyrine möglich. Diese Feststellung wäre wichtig zur Prüfung der Frage, ob auch bei den Vögeln ein Dualismus der Porphyrine existiert. Darunter versteht man nach H. FISCHER die grundsätzliche Fähigkeit des Organismus, nebeneinander isomere Porphyrine zu erzeugen, wie dies für den Menschen und Säuger nachgewiesen wurde.

Die mannigfachen Fälle von Porphyrinablagerung in Federn lassen sich vorläufig unter keinerlei einheitlichen Gesichtspunkten betrachten. Man findet diese Eigenschaft in den verschiedensten systematischen

1) Soeben konnte W. GROTEPASS zeigen, daß das im normalen Harn des Menschen nur in Spuren vorhandene Koproporphyrin zu etwa gleichen Teilen aus den Isomeren I und III besteht, vergl. Hoppe Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie 253, p. 276—280 (1938). Anmerkung bei der Korrektur.

Kategorien ebenso wie bei Vögeln der verschiedensten Lebensweise und Ernährung. Die Voraussetzungen für die Entstehung von Porphyrin sind offenbar bei Pflanzenfressern (Trappen) und Fleischfressern (Eulen) gleich günstig. Auch spielt die von E. DERRIEN (4) so betonte nächtliche Lebensweise keine entscheidende Rolle, wie gerade die Trappen als ausgesprochene Tagvögel am schönsten erkennen lassen. Das oft selbst innerhalb einer Ordnung verblüffend sporadische Auftreten von Porphyrin steht nicht ohne Analogie in der übrigen Tierreihe da. So besitzen nach den Untersuchungen H. FISCHERS (12) bei Muscheln nur wenige Arten die Fähigkeit, in ihren Schalen Porphyrine abzulagern, und der Nachweis von Porphyrin in Igelstacheln durch E. DERRIEN (5) ist bis heute der einzige bekannte Fall eines normalen Porphyrinvorkommens im Integument der Säuger überhaupt.

Offenbar stellt die Ablagerung von Porphyrin in Federn in gewissem Sinne einen Exkretionsvorgang dar, der allerdings nur auf die Dauer des Federwachstums beschränkt ist. Diese Annahme wird bestärkt durch den spektroskopischen Nachweis von Koproporphyrin im normalen Trappen- und Eulenkot. Die verhältnismäßig starke Porphyrinanreicherung in den Federn der Trappen und Eulen ist vielleicht zu erklären mit einer vorübergehend erhöhten Porphyrinproduktion während der Mauser, bedingt durch eine veränderte Stoffwechsellage des Organismus. Außerdem aber kommt der Porphyrineinlagerung in der Feder auch pigmentbildende Bedeutung zu. Diese Pigmentierung beschränkt sich jedoch fast ausschließlich, entsprechend der Lichtempfindlichkeit der freien Porphyrine, auf Gefiederregionen, die weitgehend vor Licht geschützt sind. Nur in wenigen Fällen — bei den Schopftrappen — und hier besonders auffallend an den weinroten Genickfedern von *Lophotis r. ruficrista*, tritt Koproporphyrin als ausgesprochene Schmuckfarbe auf. Die mannigfachen Möglichkeiten der Federpigmentierung sind damit um einen neuen Weg bereichert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. E. STRESEMANN für sein lebhaftes Interesse und für seine fortgesetzte Mithilfe bei der Durchführung der vorliegenden Untersuchungen, verbunden mit der bereitwilligsten Ueberlassung wertvollen Materials, herzlich zu danken. Herrn Prof. Dr. R. KUHN danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und manchen Rat, ebenso Herrn Geh. Rat HANS FISCHER, der mir in lebenswürdigster Weise auch Porphyrinpräparate überließ. Weiter sage ich Herrn Dr. E. MAYR, New York, für die Entleihung von Material und schließlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Ueberlassung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit Dank.

VI. Literatur.

1. BORST, M. und H. KÖNIGSDÖRFFER, Untersuchungen über Porphyrine. Leipzig 1929, 281 pp.
2. CARRIÉ, C., Die Porphyrine. Ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik. Leipzig 1936, 103 pp.
- 2 a. CHURCH, A. H., Researches on Turacin, an Animal Pigment containing Copper; Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London **159**, II, p. 627—636 (1870), **183**, p. 511—530 (1893).
3. DERRIEN, E., Sur la biologie des porphyrines naturelles; Bull. Soc. Chim. Biol. **8**, p. 218—219 (1926).
4. — et CH. BENOIT, Sur les porphyrines des phanères de certains vertébrés homéothermes; Bull. Soc. Chim. **45**, p. 689—690 (1929).
5. — et J. TURCHINI, Nouvelles observations de fluorescences rouges chez les animaux; Compt. rend. Soc. Biol. **92**, p. 1030—1031 (1925).
6. FISCHER, H., Neuere Methoden der Isolierung und des Nachweises von Porphyrinen. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abtlg. I, Teil 11, I, p. 169—216 (1926).
7. — und R. DUESBERG, Ueber Porphyrine bei klinischer und experimenteller Porphyrin; Archiv f. exper. Pathol. und Pharmakol. **166**, p. 95100 (1932).
8. — und J. HIERNEIS, Neue Synthese von Koproporphyrin III und Koprorhodin; Hoppe Seyler's Zeitschr. für physiol. Chemie **196**, p. 155—168 (1931).
9. — und J. HILGER, Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. 8. Mitteilung. Ueber das Vorkommen von Uroporphyrin (als Kupfersalz, Turacin) in den Turakusvögeln und den Nachweis von Koproporphyrin in der Hefe; Ebd. **138**, p. 49—67 (1924).
10. — und F. KÖGL, Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine (IV). Ueber das Ooporphyrin; Ebd. **131**, p. 241—261 (1923).
11. — — Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine IX. Ueber Ooporphyrin aus Kiebitzeierschalen und seine Beziehungen zum Blutfarbstoff; Ebd. **138**, p. 262—275 (1924).
12. — und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols. II. 1. Hälfte. Porphyrine, Hämin, Bilirubin und ihre Abkömmlinge. Leipzig 1937, 764 pp.
13. —, K. PLATZ und K. MORGENROTH, Synthese von Koproporphyrin III und IV, ein Beitrag zur Kenntnis der Porphyrine; Hoppe Seyler's Zeitschr. für physiol. Chemie, **182**, p. 265—288 (1929).
14. GOUZON, B., Sur la présence de protoporphyrine dans le jaune d'oeuf des oiseaux; Compt. rend. Soc. Biol. **116**, p. 925—926 (1934).
15. GROTEPASS, W., Zur Kenntnis des im Harn auftretenden Porphyrins bei Bleivergiftung; Hoppe Seyler's Zeitschr. für physiol. Chemie **205**, p. 193 bis 197 (1932).
16. HEINROTH, O., Die Farbe der Trappendaunen; Sitz. Ber. d. Ges. Naturforsch. Freunde Berlin. Jahrg. **1926**, p. 34.
17. — und M. HEINROTH, Die Vögel Mitteleuropas (1924—1928) Bd. II, p. 37 (*betr. die Rosafärbung junger Sumpfhöhren*). Bd. III, p. 128 (*betr. die Rosafärbung der Dunenbasis bei der Großtrappe*).

18. KÄMMERER, H. und J. GÜRSCHING, Vergleichende Untersuchungen über den Porphyringehalt tischfertiger Nahrungsmittel als der möglichen Quellen der Körperporphyrine; Verhandlungen der Deutsch. Ges. f. innere Med. **41**, p. 486—494 (1929).
 19. MAYR, E., Birds collected during the Whitney South Sea Expedition XVII. The Birds of Malaita Island (British Solomon Islands); American Museum Novitates Nr. **504**, p. 14 (1931).
 20. MEISE, W., Alte Sumpfohreule, *Asio f. flammeus*, mit Rosafärbung; Mitt. des Ver. sächs. Ornith. **5**, p. 89—90 (1936).
 21. MERTENS, E., Ueber die bei akuter Porphyrie auftretenden Porphyrine; Hoppe Seyler's Zeitschr. für physiol. Chemie **250**, p. 57—79 (1937).
 22. SCHÜZ, E., Zur Kenntnis der Lachsfarbe des Gänsesägers, *Mergus merganser*; Mitt. des Ver. sächs. Ornith. **2**, p. 211—213 (1927/29).
 23. STRESEMANN, E., Aves. KÜKENTHAL-KRUMBACH, Handbuch der Zoologie, **VII**, 2. Hälfte, Berlin und Leipzig 1927—1934.
 24. VÖLKER, O., Ueber fluoreszierende, gelbe Federpigmente bei Papageien, eine neue Klasse von Federfarbstoffen; Journ. f. Ornith. **85**, p. 136—146 (1937).
 25. — Die künstliche Gelbfärbung lipochromhaltiger und pigmentfreier Federn; Ornith. Monatsber. **45**, p. 155—157 (1937).
 26. VANNOTTI, A., Porphyrine und Porphyrikrankheiten. Berlin 1937, 286 pp.
 27. WALDENSTRÖM, J., Untersuchungen über Harnfarbstoffe, hauptsächlich Porphyrine, mittels der chromatographischen Analyse; Deutsch. Archiv f. klin. Medizin **178**, p. 38—49 (1936).
-