

## 270. Oskar Glemser: Über den Nachweis von Blut mit Benzidin bei Gegenwart von Eisenoxyden und -hydroxyden.

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]  
(Eingegangen am 19. Juli 1939.)

Das Hämoglobin des Blutes besitzt die Wirkung des Ferments Peroxydase, aus Peroxyden Sauerstoff freizumachen und ihn auf andere Stoffe zu übertragen. Diese Peroxydasewirkung beschränkt sich in der Hauptsache auf aromatische Verbindungen, aus denen durch Dehydrierung Chinone gebildet werden können. So wird Benzidin<sup>1)</sup> in Gegenwart eines Peroxydes durch Hämoglobin zu einem grünen bzw. blauen Farbstoff, dem sogenannten Benzidinblau oxydiert. Nach Schlenk<sup>2)</sup> ist dieser Farbstoff eine merichinoide Verbindung, die definitionsgemäß aus einem Mol. Amin und Imin und zwei Äquivalenten einer einbasischen Säure besteht.



Diese peroxydatische Wirkung des Hämoglobins dient zum Nachweis von Blut im Harn, Fäces usw. Auch in kriminalistischen Fällen werden die Vorproben auf Blutspuren mit Benzidin bzw. mit Leukomalachitgrün durchgeführt<sup>3)</sup>. Da es sich aber in diesen Fällen herausstellte, daß Leukomalachitgrün mit Rost gelegentlich Grünfärbungen zeigte und dieselbe Wirkung auch beim Benzidin vermutet wurde<sup>3)</sup>, waren deshalb Untersuchungen über die Peroxydase-Wirkung verschiedenster Eisenoxyde von Interesse, besonders von solchen, die beim Rostprozeß entstehen.

Nach Schikorr<sup>4)</sup> können beim Rosten von Eisen je nach den Bedingungen Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) oder Rubinglimmer ( $\gamma$ -FeOOH) entstehen, die mehr oder weniger mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verunreinigt sind. Bei rasch entstandenem Rost ist der Wassergehalt der entstandenen Produkte geringer als dem theoretischen von FeOOH entspricht; u. U. kann sich also EisenIII-oxyd bilden.

Zur Anwendung kamen amorphes EisenIII-oxydhydrat<sup>5)</sup> und ein daraus bei 150° hergestelltes Präparat;  $\alpha$ -FeOOH (Goethit)<sup>6)</sup> und  $\gamma$ -FeOOH<sup>7)</sup> (Rubinglimmer) sowie aus diesen bei 300° unter strömender, trockner Luft (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) hergestelltes  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, außerdem zwei synthetische Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Präparate, eines nach Lefort<sup>8)</sup> mit 14.0% FeO-Gehalt, das andere nach Kaufmann-Haber<sup>9)</sup> mit 27.2% FeO-Gehalt. In der folgenden Tafel sind die Ergebnisse verzeichnet.

<sup>1)</sup> K. Nosaka, Mikrochim. Acta **1**, 78 [1937].

<sup>2)</sup> W. Schlenk, A. **363**, 313 [1908].

<sup>3)</sup> Nach Mitteilung von Hrn. Dr. A. Widmann, Reichskriminalpolizeiamt Berlin (Kriminaltechn. Institut der Sicherheitspolizei), auf dessen Veranlassung die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde.

<sup>4)</sup> G. Schikorr, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **191**, 322 [1930].

<sup>5)</sup> Dargestellt nach R. Fricke u. L. Klenk, Ztschr. Elektrochem. **41**, 617 [1935].

<sup>6)</sup> Dargestellt nach O. Glemser, B. **70**, 2117 [1937].

<sup>7)</sup> Dargestellt nach O. Glemser, B. **71**, 158 [1938].

<sup>8)</sup> I. Lefort, Compt. rend. Acad. Sciences **69**, 179 [1869].

<sup>9)</sup> A. Kaufmann u. F. Haber, Ztschr. Elektrochem. **7**, 733 [1900/1901].

Tafel.

Präparat	Röntgenaufnahme	Herstellung	Benzidinblaureakt. <sup>10)</sup>
1	amorph (amorphes Eisen-III-oxydhydrat)	—	+ +
2	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aus 1 bei 150°	+ + +
3	$\alpha$ -FeOOH	—	—
4	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aus 3 bei 300°	1/2 + (grünl. Färbung)
5	$\gamma$ -FeOOH	—	—
6	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aus 5 bei 300°	+ +
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Lefort	+ +
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Kaufmann-Haber	+ +

Wie man sieht, gaben die krystallisierten EisenIII-hydroxyde keine Benzidinblauraktion, wohl aber, in der Intensität allerdings abgestuft, die aus ihnen hergestellten aktiven Oxyde (Präp. 4 und 6). Das amorphe EisenIII-oxydhydrat sowie das aus ihm bei 150° hergestellte Produkt gaben eine intensive Blaufärbung. Vielleicht hängt dieses Verhalten mit seinem Aufbau zusammen, da kürzlich festgestellt wurde, daß amorphes EisenIII-oxydhydrat zum größten Teil als großoberflächiges amorphes EisenIII-oxyd zu betrachten sei<sup>11)</sup>.

Da die Eisenoxyde 7 und 8 sowie u. U. auch 4 und 6 im Rost enthalten sein können, ist der Nachweis von Blut mit Benzidin bei Gegenwart von Rost nicht einwandfrei.

## 271. Adolf Butenandt, Luigi Mamoli und Alex Heusner: $\Delta^{16}$ -*allo*-Pregnen-dion-(3.20).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 19. Juli 1939.)

Versuche zur Darstellung von  $\Delta^{16}$ -einfach-ungesättigten Derivaten der Pregnanreihe sind bereits vor längerer Zeit von uns angekündigt worden<sup>1)</sup>. Nachdem L.-W. Masch<sup>2)</sup> in unserem Arbeitskreis das  $\Delta^{16}$ -Pregnen-dion-(3.20) (Schmp. 196°;  $[\alpha]_D^{25}$ : + 84° in CHCl<sub>3</sub>) (III) aus Pregnandiol (I) über das 17-Brom-pregnan-ol-(3)-on-(20) (II) als Zwischenprodukt darstellen konnte, beschreiben wir in der vorliegenden Mitteilung einen Weg zur Bereitung des  $\Delta^{16}$ -*allo*-Pregnen-dions-(3.20) (VIII) aus Androsteron.

Androsteron-acetat (IV) läßt sich mit Kaliumcyanid in Eisessiglösung zu seinem 17-Cyanhydrin (V) umsetzen<sup>3)</sup>. In Analogie zum Verhalten des aus Dehydroandrosteron-acetat darstellbaren  $\Delta^5$ -ungesättigten 17-Cyanhydrins<sup>4)</sup> spaltet auch das vorliegende Derivat (V) des Androsterons beim Erwärmen mit Pyridin und Phosphoroxchlorid 1 Mol. Wasser ab und geht in das  $\Delta^{16}$ -ungesättigte Acetoxy-nitril VI vom Schmp. 198° über. Setzt man dieses Nitril mit Methylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung um, so gelangt man zum  $\Delta^{16}$ -*epi-*allo**-Pregnenol-(3)-on-(20) (VII),

<sup>10)</sup> Das verwendete Benzidin war von Merck, das Bariumperoxyd enthält. Nach der von Merck beigegebenen Vorschrift wurde die Reaktionslösung angesetzt.

<sup>11)</sup> O. Glemser, Ztschr. Elektrochem. **44**, 341 [1938].

<sup>1)</sup> A. Butenandt u. L. Mamoli, B. **68**, 1853 [1935].

<sup>2)</sup> L.-W. Masch, Über Bromierungen in der Pregnanreihe. Dissertat. Danzig 1938.

<sup>3)</sup> vergl. S. Kuwada u. M. Miyasaka, C. **1939** I, 1372.

<sup>4)</sup> A. Butenandt u. J. Schmidt-Thomé, B. **71**, 1487 [1938].