

7. Die *Watkins*'schen Entwicklungsfaktoren bestehen in einem bestimmten p_H -Bereich zu Recht. Die bekannten Faktoren für Brenzcatechin = 10 und für Hydrochinon = 5 werden bestätigt, der Faktor für Pyrogallol wurde zu 8 bestimmt.

8. Die Entwicklungsgeschwindigkeiten bei gleichem p_H folgen der Reihe: Hydrochinon < Brenzcatechin < Pyrogallol und gehen parallel mit der Reihenfolge der Dissoziationskonstanten.

9. Alle drei Entwicklersubstanzen entwickeln bereits in sulfithaltiger Lösung ohne Alkalizusatz, was durch hydrolytische Spaltung des Natriumsulfits und Bildung von Phenolaten erklärt wird.

10. Es werden Versuche beschrieben über die Verwendung von Pyrogallol-Sulfit-Lösungen als langsame Entwickler:

a) Die Entwicklungsgeschwindigkeit wird von der Temperatur stark beeinflusst.

b) Das γ_∞ wächst mit steigender Temperatur linear.

c) Durch Zusatz von Kalium-metabisulfit wird das p_H der Lösung weiter herabgesetzt. Die relative Entwicklungsgeschwindigkeit fügt sich in das allgemeine Bild ein.

Basel, Physikal.-chem. Anstalt der Universität.

5. Zur Kenntnis der Farbreaktionen von Sterinen

von G. Woker und I. Antener.

(30. XI. 38.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir, in Verfolgung der Furfurolreaktionen der Ascorbinsäure, Vergleichsproben über das Verhalten einer Anzahl Sterinkörper mit Furfurolhandelspräparaten unter analogen Bedingungen (Schwefelsäureunterschichtung) angestellt und zugleich die Farbenreaktionen, welche die betreffenden Sterine mit Schwefelsäure allein geben, geprüft. Wie wir schon in der letzten Arbeit betonten, bedurften die betreffenden Versuche einer Erweiterung in verschiedener Hinsicht. Zunächst interessierte uns, in welcher Weise die einzelnen Gallensäuren an dem in der zitierten Arbeit erwähnten Gesamtverhalten eines Gallensäurepräparates des Handels beteiligt waren. Dank dem freundlichen Entgegenkommen der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* war es uns möglich, die Schwefelsäure- und Schwefelsäure-Furfurolreaktionen reiner Präparate von Cholsäure, Desoxy-cholsäure, Glykocholsäure und Taurocholsäure zu untersuchen. Entsprechend unserer damaligen Arbeitsweise, für welche der Vergleich mit dem Verhalten der Ascorbinsäure mass-

¹⁾ Helv. 20, 732 (1937); 21, 1345 (1938).

gebend war, stellten wir ausserdem Versuche mit Ascorbinsäure an Stelle von Furfurol an. Infolge der allmählichen Bildung des Furfurols aus Ascorbinsäure, unter den vorliegenden Bedingungen, ergaben jedoch die Versuche mit dieser Substanz erst nach längerem Stehen ähnliche Farbenreaktionen, in bezug auf Nüance und Intensität. Die einzelnen Gallensäuren ergaben, bei den erwähnten Versuchen, die folgenden Farbenreaktionen:

1. Reaktionen mit Cholsäure.

Verwendet wurde eine bei 18,5^o gesättigte alkoholische Lösung.

a) Ascorbinsäure + Cholsäure + konz. Schwefelsäure:

Grünelber, der Cholsäure-Schwefelsäurereaktion allein zugehöriger Ring; darüber ein zunächst himbeerfarbener, dann in Violett übergehender Ring.

Nach 48 Stunden: im unteren Teil ist das Reaktionsgemisch rosa-orange gefärbt, darüber farblose Lösung.

Nach 120 Stunden: blassgrün-weissliche Ausscheidung.

b) Furfurol (0,5 cm³ 1-proz. alkoholische Lösung) + Cholsäure + konz. Schwefelsäure, blauer Ring, darunter bräunliche, wohl durch Verkohlung bedingte Färbung.

b') Furfurol (0,25 cm³ 1-proz. alkoholische Lösung) + Cholsäure + konz. Schwefelsäure, blauvioletter Ring, darunter grünlicher, der Schwefelsäure-Cholsäure allein zukommender Ring.

b'') Furfurol (0,1 cm³ 1-proz. alkoholische Lösung) + Cholsäure + konz. Schwefelsäure, violetter Ring, darunter ist die Flüssigkeit rosa gefärbt.

c) Cholsäure + konz. Schwefelsäure, grünelber, darüber orange gefärbter Ring.

Nach 48 Stunden: grünelber Farbenring, starke Fluoreszenz, besonders in der Kuppe des Reagensglases. Darüber orange gefärbte Zone.

Nach 120 Stunden: tief orange gefärbt, stark opaleszierend, namentlich im oberen Teil ausgeprägte grüne Fluoreszenz.

d) Furfurol (0,5 cm³ 1-proz. alkoholische Lösung) + konz. Schwefelsäure, ganz schwach bläulichgrauer Ring.

2. Reaktionen mit Desoxy-cholsäure.

Verwendet wurde, wie bei Cholsäure, eine bei 18,5^o gesättigte, alkoholische Lösung.

a) Ascorbinsäure + Desoxy-cholsäure + konz. Schwefelsäure:

Nach 48 Stunden: besonders in der Kuppe des Reagensglases gelbrosa bis Orangefärbung, darüber gelbgrün fluoreszierende Zone. Die Reaktion dürfte der Desoxy-cholsäure-Schwefelsäurereaktion allein zukommen (s. im folgenden ad c). Auch nach 120 Stunden, ausser

einer starken weissen Ausscheidung, keine wesentliche Veränderung. Die aus der Ascorbinsäure, unter diesen Versuchsbedingungen, gebildete Furfurolmenge scheint demnach zu gering zu sein, um noch eine Färbung mit der Desoxy-cholsäure zu geben.

b) Furfurol (1 cm³ 1-proz. Lösung) + Desoxy-cholsäure + konz. Schwefelsäure, himbeerfarbener, darüber blauer, sich allmählich ausbildender Ring.

b') Gleich wie b) zusammengesetzt, jedoch nur 0,5 cm³ Furfurol-lösung. Himbeerfarbener, sich allmählich ausbildender Ring.

c) Desoxy-cholsäure + konz. Schwefelsäure, orangefarbener Ring, weniger fluoreszierend als bei der entsprechenden Cholsäurereaktion. Nach 48 Stunden: unten hellorange Zone, darüber gelbgrün fluoreszierende Zone. (Schwächer als bei Cholsäure.)

Nach 120 Stunden: unterer Teil des Reaktionsgemisches hellorange, oberer Teil grün fluoreszierend.

Da sich Cholsäure und Desoxy-cholsäure, wie Formel 1) und 2) zeigen, nur durch eine Hydroxylgruppe in Kern B unterscheiden, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die im übrigen geringen Unterschiede zwischen den Farbenreaktionen der beiden Verbindungen hierin begründet sind.

3. Reaktionen der Glykocholsäure.

Verwendet wurde eine, mit einem hälftigen Gemisch von Wasser und Alkohol hergestellte 1-proz. Lösung von glykochol-saurem Natrium.

a) Ascorbinsäure + Glykocholsäure + konz. Schwefelsäure:
Nach 48 Stunden: gelbgrün fluoreszierende, der Schwefelsäure-Glykocholsäurereaktion zukommende Zone, darüber intensiv himbeerrot gefärbte, für Ascorbinsäure (Furfurol) charakteristische Zone.
Nach 120 Stunden: Hauptteil des Reaktionsgemisches tief himbeerrot gefärbt.

b) Furfurol (0,1-1 cm³ 1-proz. alkoholische Lösung) + Glykocholsäure + konz. Schwefelsäure. In den konzentrierteren Lösungen tritt sofort der blaue Ring auf, während in den mittleren Konzentrationen zunächst ein himbeerfarbener Ring entsteht, der je nach der Konzentration rascher oder langsamer in Blau übergeht. Auch die darüber befindliche Flüssigkeit kann blau gefärbt erscheinen. In den verdünntesten Lösungen ist nur ein himbeerfarbener Ring wahrnehmbar.

c) Glykocholsäure + konz. Schwefelsäure, gelbgrün fluoreszierender und darüber schmaler orange gefärbter Ring.

Nach 48 Stunden: der untere Ring ist unverändert. An Stelle des oberen ist die Flüssigkeit tief orange gefärbt.

Nach 120 Stunden: keine wesentliche Veränderung.

4. Reaktionen mit Taurocholsäure.

Verwendet wurde eine mit einem häßlichen Gemisch von Wasser und Alkohol hergestellte 1-proz. Lösung von taurocholsaurem Natrium.

a) Ascorbinsäure + Taurocholsäure + konz. Schwefelsäure:

Nach 48 Stunden: himbeerfarbene Zone, etwas schwächer und weniger breit wie bei Glykocholsäure, darüber schwach gelbgrüne Zone. Die letztere kommt der Taurocholsäure-Schwefelsäurereaktion allein zu. Nach 120 Stunden: Grundton blassgrün, durchzogen von schmutzig-himbeerfarbener Zone, viel schwächer als bei der entsprechenden Reaktion der Glykocholsäure.

b) Taurocholsäure + Furfurol (0,1—1 cm³ 1-proz. alkoholische Lösung) + konz. Schwefelsäure.

Die Reaktionen sind wesentlich schwächer als bei der Glykocholsäure, was darin zum Ausdruck kommt, dass zwar, je nach der Konzentration, ein mehr oder weniger stark ausgeprägter himbeerfarbener Ring auftritt, der sich aber nicht mehr in Blau umzuwandeln vermag. Es soll noch weitergeprüft werden, ob sich eventuell eine Differenzierung von Glyko- und Taurocholsäure auf dieses Kriterium gründen lässt.

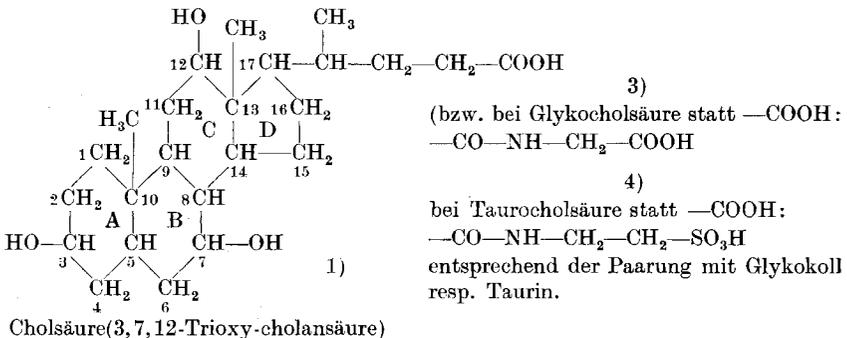
c) Taurocholsäure + konz. Schwefelsäure.

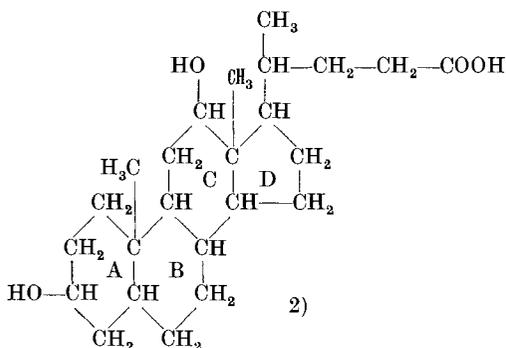
Die Reaktion tritt nicht sofort auf.

Nach 48 Stunden: gelbgrün fluoreszierende, darüber orangefarbene Zone.

Nach 120 Stunden: grün fluoreszierende Zone, oben in Grau übergehend. Vermutlich ist der beobachtete graue Farbenring einer nach längerer Zeit sich bemerkbar machenden Furfurol-Schwefelsäurereaktion zuzuschreiben.

Während sich die verschiedenen Gallensäuren in ihren sofort auftretenden Reaktionen nicht wesentlich voneinander unterscheiden, bilden sich beim Stehen mehr oder weniger starke Unterschiede aus. Am auffallendsten, und die übrigen Gallensäuren weit übertreffend, ist die Reaktion der Glykocholsäure mit Ascorbinsäure und Schwefelsäure. Im folgenden seien die Formelbilder der vier untersuchten Gallensäuren angeführt:





Desoxy-cholsäure(3,12-Dioxy-cholansäure)

Des weiteren verdanken wir der chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co.* die Möglichkeit, die folgenden Sterine untereinander und mit dem schon in unserer vorigen Arbeit (l. c.) untersuchten Cholesterin in bezug auf ihre Farbenreaktionen mit Furfurol-Schwefelsäure und Schwefelsäure allein, zu vergleichen und, soweit möglich, in konstitutiver Hinsicht auszuwerten: Ergosterin, Sitosterin, Stigmasterin, Oestron, Equilin und Equilenin.

Bei den drei erstgenannten wurde, ausser freiem Furfurol, auch Ascorbinsäure zur Ausführung der Farbenreaktionen verwendet, jedoch Stigmasterin mit vollkommen negativem, Ergosterin und Sitosterin, wegen des protrahierten Auftretens, der geringen Färbungsintensität und der Unsicherheit, ob es sich nicht um eine Reaktion des betreffenden Sterins mit Schwefelsäure allein handelt, nur wenig befriedigendem Resultat. Charakteristische Farbenreaktionen sind nur dann zu erwarten, wenn man den in der früheren Arbeit eingeschlagenen Weg verfolgt und, an Stelle der Ascorbinsäure selbst, ihr mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 hergestelltes Destillat verwendet. Die Furfurolbildung, als Trägerin auch dieser Ascorbinsäurereaktionen, gewinnt hierdurch den zeitlichen Vorsprung, der der Furfurol-Sterin-Schwefelsäurereaktion, bei ihrer Konkurrenz mit der Sterin-Schwefelsäurereaktion allein, das Übergewicht garantiert.

Es seien hier zunächst, aus konstitutiven Gründen, die Farbenreaktionen des Ergosterins, Sitosterins und Stigmasterins nebeneinandergestellt und mit denjenigen des auch schon früher untersuchten Cholesterins verglichen:

Es ergab sich das folgende Bild:

5. Reaktionen mit Cholesterin.

Die Farbreaktionen des Cholesterins, die mit 1, 2 und 4 Tropfen einer 1-proz. alkoholischen Furfurollösung + konz. Schwefelsäure und mit dieser allein ausgeführt wurden, ergaben sofort nach der

Mischung das schon früher beschriebene Verhalten¹⁾, wobei das am wenigsten Furfurol (1 Tropfen) enthaltende Gemisch sich gleich verhielt, wie der mit dem Ascorbinsäuredestillat + Cholesterin + konz. Schwefelsäure angestellte Versuch a) der früheren Versuchsreihe (l. c.). Entsprechend der geringeren Konzentration an Furfurol tritt hier der blaue Ring, über dem sofort entstehenden violetten, erst allmählich auf, während die höheren Konzentrationen an Furfurol eine sofortige Bildung des blauen Ringes bedingen.

Nach dreiviertelstündigem Stehen war das Farbenbild das folgende:

b) Cholesterin + 1 Tropfen Furfurol + konz. Schwefelsäure, mehrteiliger Farbenring, von unten nach oben in der Reihenfolge: Gelb-orange²⁾, Violettbraun, Hellviolett bis Grau, Blau.

b') Cholesterin + 2 Tropfen Furfurol + konz. Schwefelsäure, mehrteilige Farbenzone in der Reihenfolge: orangestichiges Violett, Schwarz, Blau.

b'') Cholesterin + 4 Tropfen Furfurol + konz. Schwefelsäure, Braunviolett, Schwarz, Blau.

c) Cholesterin + konz. Schwefelsäure, orangefarbener Ring. Bei anderen Mengenverhältnissen dreiteiliger Farbenring: Braunorange, darüber Hellorange und zuoberst Grüngelb (Fluoreszenz).

6. Reaktionen mit Ergosterin.

a) Ascorbinsäure + Ergosterin + konz. Schwefelsäure, tief orange-farbener Ring³⁾.

Nach 48 Stunden: blassbraun-lila Zone, wahrscheinlich von der Reaktion des Ergosterins mit dem aus der Ascorbinsäure gebildeten Furfurol herrührend.

b) Furfurol (1 cm³ 1-proz. gesättigte alkoholische Lösung) + Ergosterin + konz. Schwefelsäure. Beim Entstehen violetter Ring, der sich zu Schwarzblau vertieft. Darüber ein rein blauer, darunter ein orangefarbener Ring, der der Schwefelsäure-Ergosterinreaktion allein zukommt. Es besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der Ergosterin-Furfurol-Schwefelsäure- und der Cholesterin-Furfurol-Schwefelsäurereaktion.

b') Furfurol (0,5 cm³) + Ergosterin + konz. Schwefelsäure. Farbenreaktion analog wie bei b).

Nach 48 Stunden: die Ergosterin-Furfurol-Proben verhielten sich übereinstimmend, und zwar ergaben sie einen violetten Ring und darüber eine tiefschwarze breite Zone.

¹⁾ Helv. 21, 1347 (1938).

²⁾ Der gelb-orangefarbige Ring, sowie die orange bis braune Tönung im untersten Teil der Farbzone bei den Versuchen b und b' sind auf das Konto der Cholesterin-Schwefelsäurereaktion allein zu setzen.

³⁾ Wahrscheinlich der Ergosterinreaktion mit konz. Schwefelsäure allein zugehörig.

c) Ergosterin + konz. Schwefelsäure, orangefarbener, grünfluoreszierender Ring.

Nach 48 Stunden: dreiteilige Farbzone, dadurch erzeugt, dass die orange Zone von einem helleren, mehr gelblichen Ring durchzogen ist. Über der orange Zone grün fluoreszierende Lösung.

Im durchfallenden Licht erscheint der Teil der Zone, der sich über dem helleren Band befindet, lila verfärbt.

7. Reaktionen mit Sitosterin.

a) Ascorbinsäure + Sitosterin + konz. Schwefelsäure, gelb bis orangegelber Ring¹⁾.

Nach 48 Stunden: blassbraun bis lila gefärbte Zone.

b) Furfurol + Sitosterin + konz. Schwefelsäure:

Bei den schwächsten Furfurolkonzentrationen war die Farbzone zuunterst braunviolett, in der Mitte tief schwarzblau und zuoberst tiefblau gefärbt. Bei konzentrierteren Lösungen war auch das Blau der obersten Schicht einer tiefschwarzen, breiten Zone gewichen, und in den konzentriertesten Lösungen erschien die ganze Flüssigkeit tief schwarzblau bis braunschwarz, vollkommen undurchsichtig.

c) Sitosterin + konz. Schwefelsäure.

Gelb bis orangegelber, grün fluoreszierender Ring.

Der Ring ist wesentlich heller (gelbstichiger) als der mit Ergosterin-Schwefelsäure erhaltene.

8. Reaktionen mit Stigmasterin.

a) Ascorbinsäure + Stigmasterin + konz. Schwefelsäure.
Auch nach 48 Stunden keine Reaktion.

b) 0,2 cm³ Furfurollös. (1-proz.) + Stigmasterinlös. (ges. alkohol.) + konz. Schwefelsäure: braunviolette, darüber schwarzblaue, zuoberst rein blaue Zone.

b') 0,05 cm³ Furfurollös. (1-proz.) + Stigmasterinlös. (ges. alkohol.) + konz. Schwefelsäure: gleicher Ausfall wie bei b).

b) und b') nach 48 Stunden: Der unterste Ring ist violett, darüber tief schwarzblaue Zone, die zuoberst etwas durchsichtiger, dunkelblau, erscheint.

c) Stigmasterin + konz. Schwefelsäure.

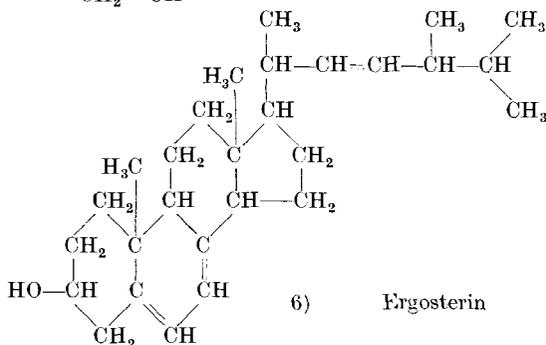
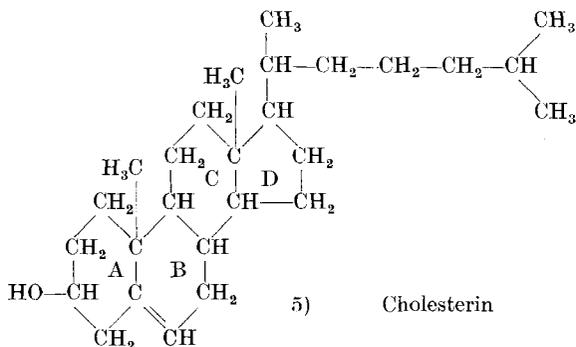
Gelborangefarbener Ring.

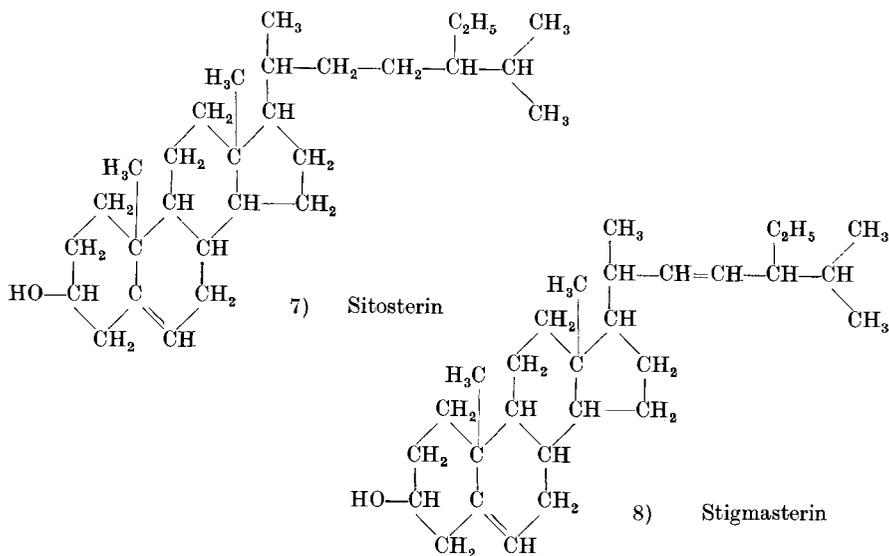
Nach 48 Stunden: dreiteilige Farbzone. Zwischen der untersten gelborange und der obersten lila gefärbten Schicht, befindet sich ein wahrscheinlich durch Übereinanderlagerung der beiden Farben, fast farblos erscheinender Ring. Das Bild ist ähnlich dem beim Ergo-

¹⁾ Wahrscheinlich der Sitosterinreaktion mit konz. Schwefelsäure allein zugehörig.

sterin mit Schwefelsäure erhaltenen, jedoch etwas heller. Auch ist die über der Farbzone befindliche Lösung beim Stigmasterin farblos, während beim Ergosterin die oberste Schicht gelbgrün erscheint.

Von den drei Sterinen: Ergosterin, Sitosterin und Stigmasterin ergibt das letztere, namentlich mit der verdünntesten Furfurollösung das reinste Blau. Demselben am nächsten steht das Gemisch des Sitosterins mit der schwächsten Furfurollösung. Ergosterin zeigt auch dort, wo die tiefschwarze Zone an die darüberstehende farblose Lösung angrenzt, ein schmutziges Braunolive. Den drei Sterinen gemeinsam ist der, unter der schwarzen Zone befindliche violette Ring. Wie die im vorigen (unter Absatz 5) beschriebenen und die bei den früheren Versuchen erhaltenen Farbenreaktionen des Cholesterins zeigen, besteht zwischen denselben und den Farbenreaktionen des Ergosterins, Sitosterins und Stigmasterins, bei vergleichbaren Konzentrationen, kein wesentlicher Unterschied. Bei der Ähnlichkeit der aus den im folgenden angeführten Formeln sich ergebenden Konstitution der vier Sterine war ein solcher von vornherein auch nicht gerade wahrscheinlich. Wie die Formeln 5, 6, 7 und 8 zeigen, unterscheiden sich Cholesterin, Sitosterin und Stigmasterin nur durch Verzweigung und ungleichen Sättigungsgrad der langen Seitenkette. Das Ergosterin allerdings besitzt nicht nur in der Seitenkette, sondern auch im Kern B, eine Doppelbindung:





Grösser ist schon, trotz der zweifellos weitgehenden Analogie, der Unterschied in den Farbenreaktionen der soeben erwähnten Sterin-
gruppe mit denjenigen der Gallensäuren. Der Unterschied macht
sich besonders geltend bei den Reaktionen mit Schwefelsäure allein,
sowie bei der auffallend starken direkten Ascorbinsäure-Reaktion,
wie sie vor allem bei der Glykocholsäure zutage tritt.

Die konstitutiven Unterschiede sind, parallelgehend den Diffe-
renzen in den Farbreaktionen, hier auch wesentlich grösser. Sie be-
stehen in dem gesättigten Charakter des Ringes B bei den Gallen-
säuren, ihrer oxydierten Seitenkette und ihrem Mehrgehalt an min-
destens einer Hydroxylgruppe. Wie sich die erwähnten Faktoren im
einzelnen auswirken, lässt sich schwer beurteilen. Die Prüfung des Ein-
flusses der OH-Gruppen nach Zahl und Stellung verlangt mindestens
die Heranziehung von Cholansäure, Lithocholsäure und Anthropo-
desoxy-cholsäure, die wir uns bisher noch nicht beschaffen konnten.

Günstiger liegen in dieser Hinsicht die Verhältnisse bei den vier
geprüften weiblichen Sexualhormonen: Oestron, Oestradiol, Equilin
und Equilenin, die wir ebenfalls der Güte der Firma *F. Hoffmann-
La Roche & Co.* verdanken. Bei allen vier Hormonen ist, wie die
wiedergegebenen Formeln zeigen, die lange Seitenkette vollkommen
wegoxydiert, und die Hydroxyle in den Ringen C und B, bzw. C allein,
fehlen. Oestron, Equilin und Equilenin sind einzig durch die Zahl
der Doppelbindungen in Ring B, Oestron und Oestradiol nur durch
den in der letzteren Verbindung bestehenden Mehrgehalt an zwei
Wasserstoffatomen in Ring D voneinander zu unterscheiden. Bei
allen diesen vier Verbindungen besitzt der Ring A, im Gegensatz zu

den sämtlichen bisher besprochenen Sterinkörpern mit vollkommen hydriertem Ring A, rein aromatischen Charakter. Die bei den genannten Hormonen beobachteten Farbenreaktionen sind die folgenden:

9. Reaktionen mit Oestron.

Die Ascorbinsäurereaktion wurde nicht ausgeführt mit Rücksicht auf die wenig befriedigenden Resultate bei der Ergosterin-Stigmasteringruppe.

Die Furfurolversuche wurden mit vier verschiedenen Konzentrationen angestellt, und zwar mit 0,05, 0,1, 0,2 und 0,5 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Furfurollösung.

b) 0,05 cm³ Furfurol + 0,5 cm³ Oestron (gesättigte alkoholische Lösung) + konz. Schwefelsäure.

Im auffallenden Licht:

grüner Ring, darüber violett-olivegrüner Ring.

b') Dreiteiliger Farbenring, von unten nach oben: Olivegrün, Violett, Grasgrün.

b'') Gleich wie b'), nur ist der grasgrüne Ring etwas dunkler.

b''') unten gelbgrüner Ring, der der Schwefelsäure-Oestronreaktion allein zukommt, darüber braunvioletter Ring.

Nach 48 Stunden: unten grün fluoreszierende, der Schwefelsäure-Oestronreaktion allein zugehörnde Zone, darüber die breite violettbraun bis tiefschwarze Zone der Furfurol-Oestron-Schwefelsäurereaktion.

Im durchfallenden Licht: die beiden verdünnteren Konzentrationen b) und b') sind olive gefärbt, b'') olive-Violettbraun, b''') Violettbraun. Mit Verstärkung der Furfurolkonzentration verschiebt sich also die Färbung nach Violettbraun.

Nach 48 Stunden: b) und b') mehrfache Farbzone; von unten nach oben: Gelb, Orange, Violettorange, Olive-Grauschwarz. b'') gleich wie vorige, aber noch stärkere Ausbildung der tief schwarzen Zone; über derselben, bis zur Oberfläche, olivefarbene Flüssigkeit. b''') mehrfache Farbzone; violettbraune, darüber breite oliveschwarze undurchsichtige Zone.

c) Oestron + konz. Schwefelsäure. Im auffallenden Licht: dreiteiliger Ring, von unten nach oben Grüngelb, Orange (in stärkeren Konzentrationen violettstichiges Orange), Gelb (in stärkeren Konzentrationen Orange gelb).

Nach 48 Stunden: grünfluoreszierende breite Zone, von orange gefärbtem Band durchzogen.

c') Oestron + konz. Schwefelsäure. Im durchfallenden Licht: mehrteiliger Farbenring, gelbgrün-grasgrün (in stärkerer Konzentration: orangefarbig-grasgrün). Sehr starke grüne Fluoreszenz.

Nach 48 Stunden: mehrfarbige Zone, von unten nach oben: Gelb, orange, salmfarbig. Sehr starke grüne Fluoreszenz.

10. Farbenreaktionen mit Equilin.

Auch hier wurde die Versuchsreihe a) mit Ascorbinsäure selbst, aus den vorhin erwähnten Gründen, nicht ausgeführt.

Mit einer 1-proz. alkoholischen Furfurollösung wurden die Versuche b), b') und b''), entsprechend den Furfurolkonzentrationen 0,05, 0,1 und 0,5 cm³ mit 0,5 cm³ einer gesättigten alkoholischen Equilinlösung angestellt. Die sofort nach der Mischung erhaltenen Farbenreaktionen unterschieden sich, im Gegensatz zu ihrem Aussehen nach einigem Stehen, nicht von den entsprechenden des Oestrone.

Nach 48 Stunden: b) braunviolette Zone, starker Unterschied gegenüber der beim Oestron nach dieser Zeit erhaltenen olive bis schwarz gefärbten Zone. b') Der schon bei b) beobachtete, über dem Violett gebildete, graue Ring (wahrscheinlich von der Furfurol-Schwefelsäurereaktion allein herrührend), hat sich zu einer grauschwarzen, das Violett teilweise überdeckenden Zone vertieft.

b'') Das Violett ist vollkommen von tief Braunschwarz überdeckt, das bis zur Flüssigkeitsoberfläche reicht.

Bei allen Furfurolversuchen macht sich unter der tiefgefärbten eine orange Zone bemerkbar, die der Equilin-Schwefelsäurereaktion allein zukommen dürfte. Sie zeigt auch die auffallend grüne Fluoreszenz derselben.

c) Equilin (0,5 cm³ gesättigte alkoh. Lös.) + konz. Schwefelsäure, mehrfache Farbzone, von unten nach oben: Gelb, Orange, Hellorange, Graugrün, hellsalmfarbig; intensiv grün fluoreszierend, aber schwächer als Oestron und Oestradiol.

11. Farbenreaktionen mit Equilenin.

Die Equilenin-Furfurol-Schwefelsäurereaktion und die Equilenin-Schwefelsäurereaktion allein wurden mit den nämlichen Konzentrationen angestellt wie beim Equilin, also Furfurollösung (l. c.) 0,05 cm³ (b), 0,1 cm³ (b') und 0,5 cm³ (b'') und bei allen drei Versuchen mit Furfurol Zusatz von 0,5 cm³ gesättigter alkoholischer Equileninlösung und ebensoviel bei der Equilenin-Schwefelsäurereaktion allein.

b) Sofort nach der Mischung leicht Bräunlich-lila.

Nach 2—3 Minuten: Unter der bräunlich-lilafarbenen Zone tritt der der Equilenin-Schwefelsäurereaktion allein zugehörige schwach gelbe Ring auf.

b' und b'') Lila (bei b'' Lila bis Hellviolett).

Nach 2—3 Minuten: oben rein Violett (bei b'' stärker als bei b'), auch fehlt hier der der Schwefelsäurereaktion allein zugehörige untere gelbliche Farbenring).

Nach 48 Stunden: b, b' und b'' waren durch eine prachtvolle, breite, dreischichtig abgetönte himbeerfarbene Zone ausgezeichnet. Die mittlere Partie erschien wesentlich heller. Bei b befand sich unter der himbeerfarbenen Zone ein schmaler bräunlicher, bei b' darüber ein intensiv bräunlichgrauer Ring. Bei b'' wurde die himbeerfarbene Zone teilweise von einer breiten grauschwarzen Zone überdeckt, die wahrscheinlich der Furfurol-Schwefelsäurereaktion allein zukommen dürfte.

c) Equilenin + konz. Schwefelsäure, blassorange fluoreszierende Zone.

12. Farbenreaktionen mit Oestradiol.

Unter Weglassung des Versuches a) mit Ascorbinsäure, wie bei den im vorigen angeführten Hormonen, wurden auch hier wiederum drei Versuche b, b' und b'', und zwar mit den Furfurolmengen 0,1, 0,2 und 0,5 cm³ der 1-proz. alkoholischen Lösung und je 0,5 cm³ gesättigter, alkoholischer Oestradiollösung angestellt. Sofort nach der Mischung war kein Unterschied gegenüber den entsprechenden Oestronversuchen wahrzunehmen. Ein solcher trat erst beim Stehen der Reaktionsgemische zutage.

Nach 48 Stunden: im auffallenden Licht, bei b, b' und b'' blaugrün fluoreszierende Zone, darüber bei b) bräunlichgraue, bei b' und b'' breite, undurchsichtige, grauschwarze Zone, die bei b'' bis zur Flüssigkeitsoberfläche reicht.

Im durchfallenden Licht: b und b' mehrschichtige Farbzone, b'') vollkommen undurchsichtig, schwarz. b) zeigt von unten nach oben die folgenden Farben: Gelborange, Lila, Blaugrau, b') Orange, Graubraun; die hierauf folgende breite schwarze Zone ist von einem grauen Band durchzogen. Die gelborange gefärbte Zone dürfte der Oestradiol-Schwefelsäurereaktion allein zukommen.

c) Oestradiol + konz. Schwefelsäure.

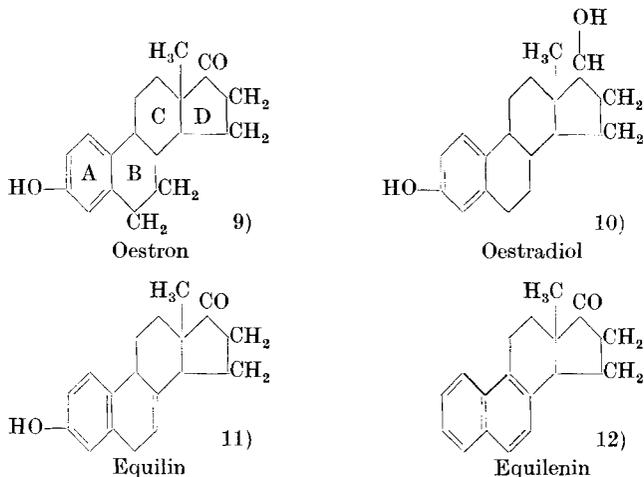
0,5 cm³ gesättigte alkoholische Oestradiollösung + konz. Schwefelsäure.

Nach 48 Stunden: im auffallenden Licht: blaugrüne, darüber gelbgrüne, sehr stark fluoreszierende Zone.

Im durchfallenden Licht: gelbgrüne, darüber orange fluoreszierende Zone.

Von den vier genannten Hormonen fluoreszieren Oestradiol und Oestron am stärksten. Oestradiol zeigt ausserdem eine bläuliche Opaleszenz, die dem Oestron fehlt. Weitaus am schwächsten fluoresziert Equilenin; doch ist diese Verbindung durch die sehr charakteristische, je nach der Zeitdauer violett bis tief himbeerfarbige, prächtige Farbenreaktion mit Furfurol ausgezeichnet, die offenbar konstitutiv mit dem Übergang des Ringes B aus dem ganz oder teilweise hydrierten in den aromatischen Zustand zusammenhängt.

Der Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbenreaktion geht in diesem Falle eindeutig aus den folgenden Formelbildern 9, 10, 11, 12 der vier genannten weiblichen Sexualhormone hervor.



Es wird besonders interessant sein, zu prüfen, welche Verschiebung die erwähnten Farbenreaktionen durch die vollständige oder teilweise Hydrierung des Ringes A erfahren. Wir behalten uns vor, in dieser Hinsicht die Körper der Androsteron-, Testosteron- und Progesterongruppe in der angegebenen Weise zu untersuchen und die Auswertbarkeit der betreffenden Reaktionen in Körperflüssigkeiten usw. zu prüfen.

Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie
der Universität Bern.

6. Les celluloses régénérées.

(Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose VII)¹⁾

par Kurt H. Meyer, Lore Misch et N. P. Badenhuizen.

(10. XII. 38.)

1. Forme et arrangement des chaînes dans les modifications de la cellulose.

Comme Herzog et Jancke l'ont démontré en 1920, la cellulose, régénérée à partir de l'alcali-cellulose, ne montre pas le même diagramme de rayons X que la cellulose native. On appelle la cellulose qui fournit ce diagramme, l'*hydrate de cellulose*, bien qu'il ne s'agisse

¹⁾ VI^{me} communication Helv. **20**, 232 (1937).