

160. Beitrag zur Kenntnis der Farbenreaktionen der Sterine und Steroide, ihrer Bedeutung zur Erforschung konstitutiver Fragen und von Problemen hormonaler Wechselwirkung

von G. Woker und I. Antener.

(30. VIII. 39.)

In vier früheren Beiträgen¹⁾ in dieser Zeitschrift haben wir uns mit einer Anzahl Furfurolreaktionen der Sterine, der Gallensäuren, des Vitamins D₂ und der demselben verwandten Hormone befasst. Durch die Zuvorkommenheit der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel und der Firma *Hoffmann-La Roche* in Basel war es uns möglich, die betreffenden Arbeiten nach der Zahl der untersuchten Substanzen, der konstitutiven Seite und der Wechselwirkung vorläufig insbesondere mit dem Vitamin C, zu erweitern.

Wir geben zunächst im folgenden das Verhalten der einzelnen Substanzen bei der Schwefelsäureunterscheidung, einerseits der Gemische von je 1 cm³ Alkohol + 1 cm³ der alkoholischen Steroidlösungen²⁾ + 0,1 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Furfurolösung³⁾, andererseits der alkoholischen Steroidlösungen allein, in tabellarischer Übersicht wieder.

Im Gebiet der Sterinkörper mit vollständig hydrierten Ringen hatten wir durch die Freundlichkeit von Hrn. Direktor Dr. *Miescher (Ciba)* Gelegenheit, die vier stereoisomeren Androstandiole, das Androstan-3-on-17c-ol (cis-Dihydro-testosteron), sein trans-Stereoisomeres, ferner das Androstan-3,17-dion und das Cholestanon zu prüfen. Es zeigte sich dabei ein starker Einfluss der cis-trans-Isomerie auf die Farbenreaktionen der Androstandi- und monole. Vollkommene Übereinstimmung mit dem von Herrn Dr. *Miescher* und *Kägi*⁴⁾, bei den von ihnen gefundenen Reaktionen, festgestelltes Verhalten zeigten die hydrierten Testosterone. Während das Androstan-3-on-17c-ol (cis-Dihydro-testosteron) sowohl mit Furfurol + konz. Schwefelsäure wie mit Schwefelsäure allein intensiv reagiert, bleibt beim Andro-

¹⁾ Helv. **21**, 1345 (1938); **22**, 47 (1939); **22**, 511 und 666 (1939).

²⁾ Ohne besondere Angabe handelt es sich immer um Lösungen, die mit 96-proz. Alkohol hergestellt wurden.

³⁾ Wo sich im folgenden keine nähere Angabe über die verwendete Furfurolmenge findet, ist immer die nämliche Konzentration von 0,1 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Lösung angewandt worden.

⁴⁾ Helv. **22**, 683ff. (1939).

stan-3-on-17 *t*-ol die Reaktion mit konz. Schwefelsäure ebenso vollkommen aus, wie dies im folgenden für das Androstan-3,17-dion und für das Cholestanon, mit nur einem C=O (in Stellung 3) und fehlenden OH-Gruppen beschrieben worden ist. Die entsprechenden Farbreaktionen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure zeigen nur eine ganz langsame Entwicklung und sind von sehr geringer Intensität¹⁾.

Auch die gegenüber den übrigen, auffallend schwache Reaktion des trans-trans-Androstandiols mit Furfurol + konz. Schwefelsäure entspricht dem völligen Ausfallen, das *Miescher* und *Kägi*²⁾ bei ihrer Farbenreaktion I³⁾ bei der nämlichen Verbindung festgestellt haben. Dagegen verhalten sich das cis-trans- einerseits, das cis-cis- und trans-cis-Androstandiol andererseits, abweichend gegenüber den beiden Farbreaktionen. Während bei derjenigen von *Miescher* und *Kägi* nur die cis-cis- und 3-trans-17-cis-Form reagieren, das 3-cis-17-trans-Stereoisomere sich dagegen ebenso indifferent verhält wie das trans-trans-Androstandiol, unterscheiden sich bei der Furfurol-Schwefelsäurereaktion die 3-cis-17-trans- und die 3-trans-17-cis-Form nur wenig voneinander. Die Furfurolreaktion kann daher im Fall der Androstandiole nicht, wie die Farbenreaktion I von *Miescher* und *Kägi*, einem cis-ständigen Hydroxyl in Stellung 17 zugeschrieben werden. Ein cis-ständiges Hydroxyl in Stellung 3 zeigt vielmehr bei der Furfurol-Schwefelsäurereaktion denselben auxochromen Effekt wie in Stellung 17. Sind die Hydroxyle in Stellung 3 und 17 beide cis-ständig, so zeigt — im Gegensatz zum Minimaleffekt der trans-Stellung beider Hydroxyle — die auxochrome Wirkung der Hydroxyle ein Maximum.

Verglichen mit dem Ausfall der *Liebermann-Burchard*-Reaktion⁴⁾, die *Miescher* und *Kägi* (l. c.) unter anderm auch bei den 4 Androstandiolen ausgeführt und zugleich mit ihren Farbreaktionen I und II⁵⁾ studiert haben, teilen die Furfurol-Schwefelsäurereaktion und die

1) Vgl. die Angaben in den folgenden Tabellen und auf S. 1311 unten dieser Arbeit.

2) loc. cit. vorletzte Fussnote.

3) Kurzes Kochen der Eisessiglösung der Substanz + 1 Tr. konz. Schwefelsäure und tropfenweiser Zusatz einer 1-proz. Bromlösung in Eisessig, nach dem Erkalten.

4) Ausgeführt mit konz. Schwefelsäure in Chloroform und Zusatz von Essigsäureanhydrid.

5) Die letztere, die in kurzem Kochen der Substanz mit 0,2 cm³ des Gemisches von ein Volumteil Phosphoroxychlorid + 3 Volumteilen Chinolin, Lösen in 2—3 cm³ Eisessig nach dem Abkühlen und Zusatz von 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure besteht, zeigt, wie es scheint, keine Beeinflussung der Farbstärke durch die cis- oder trans-Ständigkeit des in Stellung 17 befindlichen Hydroxyls. Das 3*t*-17*t*- und das 3*c*-17*t*-Androstandiol reagieren mit rotvioletter, die beiden andern Androstandiole (mit cis-ständigem OH in Stellung 17) mit blauvioletter Farbe.

Schwefelsäurereaktion allein mit jener die intensive Reaktion des cis-cis-Isomeren¹⁾ und das Färbungsminimum des trans-trans-Isomeren²⁾. Die cis-trans- und die trans-cis-Form verhalten sich insofern abweichend, als sich bei der Reaktion mit Furfurol und konz. Schwefelsäure und mit konz. Schwefelsäure allein keine wesentliche Differenz in der Farbstärke des 3 *t*-17 *c*-Diols und des 3 *c*-17 *t*-Diols des Androstans geltend macht, während bei der *Liebermann-Burchard*-Reaktion das erstere nach den Angaben von *Miescher* und *Kägi*³⁾ zwar im Gegensatz zum cis-cis-Isomeren eine Verzögerung des zeitlichen Eintritts der Farbenreaktion zeigt, nach einigem Stehen jedoch wie dieses mit zunächst schwach blaugrüner, nach 1 Stunde mit blaugrüner Farbe reagiert. Das 3 *c*-17 *t*-Androstandiol reagiert demgegenüber, wie die trans-trans-Form, sofort mit einem schwachen Gelbrosa, das beim Stehen zunächst wieder bis zur Farblosigkeit abklingt, um nach 1 Stunde einen gelben Farbton zu erreichen. Das 3 *c*-17 *t*-Androstandiol steht also der trans-trans-Form, das 3 *t*-17 *c*-Androstandiol dagegen, wie bei der Reaktion I von *Miescher* und *Kägi*, der cis-cis-Form näher.

Die von uns mit konz. Schwefelsäure allein und mit konz. Schwefelsäure + Furfurol untersuchten Reaktionen, die, wie gesagt, beim cis-trans- und trans-cis-Isomeren sehr ähnlich ausfallen, halten dagegen die Mitte zwischen dem Androstandiol mit 2 cis-ständigen und demjenigen zwischen 2 trans-ständigen Hydroxylen. Alles weitere ergibt sich aus Tabelle 1.

Wie aus dem soeben Dargelegten hervorgeht, ist der Übergang beider CH-OH-Gruppen der 3,17-Androstandiole in Ketogruppen, also der Übergang in das 3,17-Androstandion, wie auch das Vorhandensein von nur einer CO-Gruppe, bei fehlendem Hydroxyl, im Ringsystem (wie das Cholestanon in der vorausgegangenen Tabelle und das früher besprochene Progesteron⁴⁾ zeigen) von der Sistierung der Farbenreaktion beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure und der mehr oder weniger ausgeprägten Abschwächung der Furfurol-H₂SO₄-Reaktion begleitet. Mit dem Eintritt einer Doppelbindung in das Steroidskelett wird jedoch der farbgebende Cha-

¹⁾ Sofortige hellrote Färbung bei der *Liebermann-Burchard*-Reaktion, die beim Stehen über schwach blaugrün in dunkelgrün (nach 1 Stunde) übergeht.

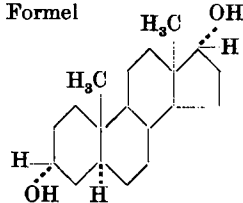
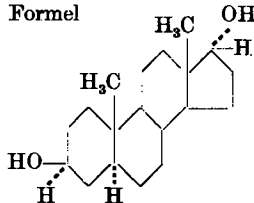
²⁾ Auf ein der trans-trans-Form eigentümliches Färbungsminimum, auch bei der *Liebermann-Burchard*-Reaktion, weist die schwach hellgelbe Farbenreaktion nach 1-stündigem Stehen hin, gegenüber dem Gelb des 3 *c*-17 *t*-Androstandiols und dem Dunkelgrün des 3 *t*-17 *c*-Androstandiols und der cis-cis-Form nach der nämlichen Zeit.

³⁾ l. c. s. Tabelle auf S. 687 der Arbeit von *Miescher* und *Kägi*.

⁴⁾ *Helv.* **22**, 518 (1939).

Tabelle I.

Reaktionen von Sterinkörpern mit vollkommen hydrierten Ringen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein¹⁾.

Zeitdauer nach der Mischung	Formel  Androstan-3c-17c-diol. a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄ Ringfolge ²⁾		Formel  Androstan-3t-17c-diol. a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄ Ringfolge	
	5 Min. und weniger	blassblau, intensiv blauviolett, fast weiße Überlagerungszone komplexer Farbringe, hellorange. Kontaktfläche von oben gesehen: violette Schlieren in rotviolettem Grund.	grauviol., hellgrün, hellorange bis karmin. Fluoreszenz schwach grün.	hellblau, intensiv viol., gelb, orange.
½ Std.	Hellblau, violett-schwarz, hellorange.	unverändert.	hellblau, grau- bis schwarzviol., orange.	unverändert.
1 Std.			hellblau, blau bis schwarzviolett, orange.	
16 Stdn.	blauschwarze breite Zone, rotviolett, schwach orange.	hellorange Zone, Fluoreszenz grün.	blauschwarze breite Zone, rotviolett.	hellorange, Fl. grün.

Bemerkungen zu allen Teiltabellen.

Vergleich der Abhängigkeit von Intensität und Nuance bei Farbe und Fluoreszenz der cis-trans-Isomeren-Androstandiole.

Relative Breite der Gesamtfarbzone bei der Furfurol + konz. H₂SO₄-Reaktion nach 16 Stunden:



Farbenverschiebung der Furfurol-H₂SO₄-Reaktion von 3c-17c nach 3t-17t:

3c-17c: blauschwarz, rotviolett, orange; 3t-17c: blauschwarz, rotviolett; 3c-17t: blauschwarz; 3t-17t: blauschwarz.

Reihenfolge der Fluoreszenzstärke bei der Reaktion mit H₂SO₄: 3c-17c > 3t-17c = 3c-17t > 3t-17t.

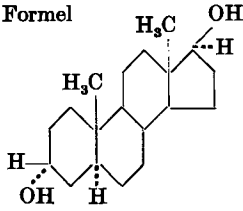
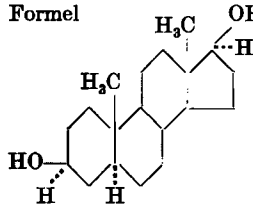
Fluoreszenzfarbe von 3c-17c bis 3c-17t von gelbgrün bis grasgrün nach blaugrün bis grün verschoben. 3t-17t negativ.

¹⁾ Die typischen Unterschiede beider Reaktionen sind durch ändern Druck hervorgehoben.

²⁾ Reihenfolge der Ringe in allen Tabellen von oben nach unten.

Tabelle I (Fortsetzung).

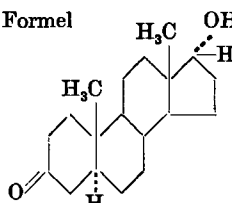
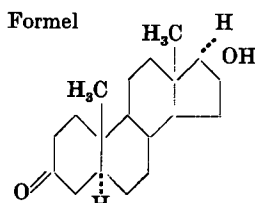
Reaktionen von Sterinkörpern mit vollkommen hydrierten Ringen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein¹⁾.

Zeitdauer nach der Mischung	Formel  Androstan-3 c-17 t-diol. a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄ Ringfolge		Formel  Androstan-3 t-17 t-diol. a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄ Ringfolge	
	5 Min. und weniger	hellblau, violett, karmin. <i>Die Hälfte der Kontaktfläche (von oben gesehen) rotviolett, bzw. blaviolette Schliere in rotem Grund.</i>	graugrün bis gelbgrün. Fl. schwach grün.	ganz blassblau, rotviolett.
1 Std.	hellblau, blau bis schwarzviolett, karmin.	gelblichgrün.	rotviolett bedeutend schwächer und rotstichiger als bei den übrigen.	unverändert.
16 Stdn.	blauschwarze breite Zone.	blass orange-stichiges Grün, grün.	blauschwarze Zone schmaler als bei den übrigen.	unverändert.
	Androstan-3 c-ol-17-on. (Androsteron) a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄		Androstan-3 t-ol-17-on. (Isoandrosteron) a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄	
Siehe die betreffenden Protokolle in Helv. 22, 515 (1939).				

¹⁾ Die typischen Unterschiede beider Reaktionen sind durch andern Druck hervorgehoben. Dies gilt auch für die folgenden Tabellen.

Tabelle I (Fortsetzung).

Reaktionen von Sterinkörpern mit vollkommen hydrierten Ringen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein¹⁾.

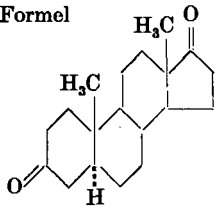
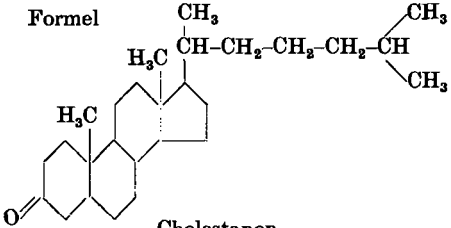
Zeitdauer nach der Mischung	Formel		Formel	
	 <p>Androstan-3-on-17 c-ol. (cis-Dihydro-testosteron)</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) nur mit H₂SO₄</p> <p>Ringfolge</p>		 <p>Androstan-3-on-17 l-ol. (trans-Dihydro-testosteron)</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) nur mit H₂SO₄</p> <p>Ringfolge</p>	
5 Min. und weniger	blau, violett bis olive ²⁾ , karmin. Kontaktfläche von oben gesehen: hellbraun mit schwarz-violetten Schlieren.	grau (Fl. violett), violett bis olive, Fluoreszenz grün.	erst nach einigem Stehen: hellblau, karmin.	negativ.
1 Std.	starke Lsg. grünblau, violett-schwarz, karmin. schwache Lösung: hellblau, karmin, olive, karmin.	schwache Lösung: blassgrau (Fl. violett) violett bis olivegrün (Fluoreszenz grün).	grünblau, olive, karmin.	negativ.
16 Stdn.	schwache Lösung: gelborange, grasgrün, violett-schwarz, violett. starke Lsg.: hellbraun, braunschwarz, violett.	schwache Lösung: blassolive, blassgrün, blasslila bis karmin. starke Lsg.: hellolive, blassgrüne Überlagerungszone, hell-lila bis orangekarmin.	gelborange, grasgrün, dunkelgrünblau, grüngraue Überlagerungszone, olive, karmin.	blassgelbgrün, eben wahrnehmbar. Fl. sehr schwach grünlich.
22 Stdn.	schwache Lsg.: unverändert. starke Lsg.: breites schwarzes Band, beidseitig von Viol. umsäumt.	Beide Lösungen schwachgrüne Fl., unverändert in den Farben, jedoch Zonen breiter.	Farbzone breiter, Farben unverändert.	unverändert.

¹⁾ Die typischen Unterschiede beider Reaktionen sind durch ändern Druck hervorgehoben.

²⁾ Bei sehr geringen Substanzmengen fällt der mittlere Ring fort, wahrscheinlich weil er der an sich weniger farbkraftigen Reaktion mit konz. H₂SO₄ allein zugehört.

Tabelle I (Schluss).

Reaktionen von Sterinkörpern mit vollkommen hydrierten Ringen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein¹⁾.

<div style="text-align: center;"> Formel  Androstan-3,17-dion. a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) mit konz. H₂SO₄ allein Ringfolge </div>		<div style="text-align: center;"> Formel  Cholestanon. a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) mit konz. H₂SO₄ allein Ringfolge </div>	
nach ¼ Std.: <i>hellgrün, grasgrün, orange, lila²⁾.</i>	negativ.	<i>hellgraugrün bis hellgrün, olive, blassblau bis lila.</i>	negativ.
nach 16 Stdn.: hellbraun bis blassbraun, dunkelgrasgrün, tiefschwarze breite Zone.	negativ.	nach 20 Stdn.: lila bis blasskarmin, grasgrün, olive bis hellbraun.	negativ.
		nach 44 Stdn.: blassbraun, grün, dunkelgrün, olivebraun bis graubraun mit Stich ins Violett, blass bis hellolivebraun.	negativ.

rakter so verstärkt, dass auch die Reaktion mit Schwefelsäure allein positiv wird. Es zeigt dies das in der folgenden Tabelle angeführte Verhalten des Δ^4 -Androsten-3,17-dions.

Der farbgebende Charakter wird noch mehr verstärkt, wenn eine oder beide Ketogruppen reduziert sind. Zugleich ist die Stellung des oder der Hydroxyle von Einfluss. Auch hier zeigt sich, wie wir an Hand der uns von Herrn Dr. *Miescher* freundlich zur Verfügung gestellten Präparate feststellen konnten, eine ausgesprochene Wirkung der cis-trans-Isomerie sowie anderer konstitutiver Faktoren

¹⁾ Die typischen Unterschiede beider Reaktionen sind durch andern Druck hervorgehoben.

²⁾ Allmählich nach salmfarben sich verschiebend durch Überlagerung des orange und lila Rings.

auf das Farben- und Fluoreszenzbild. Es geht dies aus dem Verhalten des cis- und trans-Testosterons und anderer Derivate mit der Doppelbindung in Δ^4 hervor, wie die folgende Tabelle zeigt.

Der Ersatz eines H in Stellung 17 durch die Methylgruppe drückt sich z. B. im Farben- und Fluoreszenzbild der Reaktionen des Testosteronringsystems in einer Farbvertiefung und in Farbänderungen aus, wie ebenfalls aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Wie zu erwarten, ist es auch nicht gleichgültig, in welcher Stellung bzw. in welchem Ring sich die Doppelbindung befindet. Dies zeigt deutlich der Vergleich der in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Reaktionen der Testosterongruppe mit dem schon in einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebenen Verhalten der entsprechenden Reaktionen des Dehydro-androsterons und der zugehörigen cis- und trans-Diole, sowie ihrer Substitutionsprodukte. Zur Ergänzung des früher über die Reaktionen des Dehydro-androsterons (*Roche*) Gesagten, seien in der folgenden Tabelle auch die Angaben über die sofort auftretenden Reaktionen des trans-Dehydro-androsterons (*Ciba*) angeführt, sowie über den Einfluss eines Ersatzes von Wasserstoff (aller Wahrscheinlichkeit nach in Stellung 17) durch die Methylgruppe, wie sich dies aus dem Verhalten des Δ^5 -17-Methyl-androsten-3 t-17 ?-diols ergibt (s. folgende Tabelle).

Auch bei den Gallensäuren²⁾ dürfte sich, mit der Einführung einer Doppelbindung, eine Verstärkung der Farbreaktionen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit konz. Schwefelsäure allein geltend machen. Auf alle Fälle bedingt sie eine Änderung des Farnebildes. Leider konnten wir bisher nur die 3-(Acetoxy)-cholensäure (*Ciba*) zum Vergleich heranziehen, deren gesättigte Partnerin, die Lithocholsäure, resp. die 3-(Acetoxy)-cholansäure wäre, die wir uns noch nicht beschaffen konnten.

Endlich seien noch die sofort eintretenden Reaktionen eines wichtigen Corpus-luteum-Hormons, des Pregnenolons, bzw. seines Acetates, als Beweis für den starken Einfluss der Einführung der Doppelbindung in das Ringsystem der Sterine, angeführt. Zugleich macht sich hier die auxochrome Wirkung der in 3-Stellung befindlichen OH-Gruppe, im Vergleich zu dem früher von uns untersuchten Progesteron³⁾, deutlich geltend.

Auch hier sind alle näheren Angaben in Tabelle II verzeichnet:

¹⁾ Ebenda, S. 515.

²⁾ Helv. **22**, 47 (1939).

³⁾ Helv. **22**, 518 (1939).

Tabelle II.

Reaktionen der Sterinkörper mit einer Doppelbindung in den Ringen A oder B mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

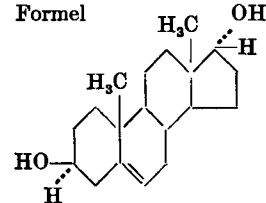
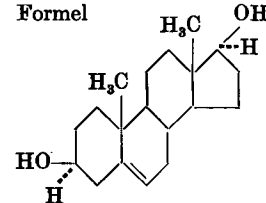
Zeitdauer nach der Mischung	<p>Formel</p>  <p>Δ^6-Androsten-3-t-17 c-diol</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) nur mit H₂SO₄</p> <p>Ringfolge</p>		<p>Formel</p>  <p>Δ^5-Androsten-3-t-17 t-diol.</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) nur mit H₂SO₄</p> <p>Ringfolge</p>	
5 Min. und weniger			<i>dunkelindigoblau, (dunkelblaue Schlieren in hellblauem Grund), lila bis karmin.</i>	blassblau bis lila, braunstichiges intensives dunkelorange, gelbgrün bis hellgrün (Fl. dunkelgrün), blau, karmin bis hellviolett.
¼ Std.	hellblau, <i>dunkelviol. bis schwarzviol.</i> , lila bis karmin, orange.	hell-lila bis blassblau, <i>karmin</i> , hellviol., <i>hellorange</i> (Fl. schwach).		
½ Std.	hellblau bis grünblau, sonst unverändert.	blassblau bis helllila, <i>karmin</i> , braunviol. orange.	grün bis blaugrün, tief indigoblau bis schwarzblau, <i>karmin</i> bis lila.	braunstichiges, intensives dunkelorange, grüngelb, blau, lila bis hellviolett.
4 Stdn.			dunkelblaugrün, blassschwarz, viol.	<i>karmin</i> bis violettrot, gelb, olive, lila bis hellviolett.
16 Stdn.	grünblau, breite, tiefschwarze Zone, violett, hellbraun.	blassblau, viol., hellolive Überlagerungszone mit grüner Fl., olive, hellbraun mit grüner Fluoreszenz.		
20 Stdn.			hellbraun, tiefschwarze, breite Zone, violett.	violett, gelborange, grün, olive, hellbraun mit Stich ins Violett.

Tabelle II (Fortsetzung).

Reaktionen der Sterinkörper mit einer Doppelbindung in den Ringen A oder B mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

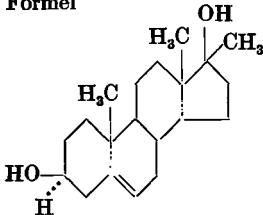
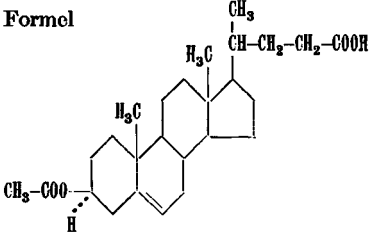
Zeitdauer nach der Mischung	<p align="center">Formel</p>  <p align="center"> Δ^5-17-Methyl-Androsten-3,17 ?-diol. a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) nur mit H₂SO₄ Ringfolge </p>		<p align="center">Formel</p>  <p align="center"> 3-Acetoxy-choleensäure. a) mit Furfurol + konz. H₂SO₄ b) nur mit H₂SO₄ Ringfolge </p>	
5 Min. und weniger	hellgrünblau, dunkelolive bis grasgrün, karmin, hellgrün.	blassblau, karmin, gelbgrün mit grüner Fl.	blaugrün, tief indigo, karmin bis viol., gelb.	orange, grüngelb. Nach 4 Tagen: lila, schmutzig viol., orange.
¼ Std.	hellblau, dunkelblaugrün, karmin, hellgrün.	blassblau, karmin bis lila, gelbgrün mit grüner Fluoreszenz.		
½ Std.	hellblau, dunkelgrünblau, karmin, gelbgrün mit grüner Fluoreszenz.	hellviolett bis violett, gelbgrün mit grasgrüner Fluoreszenz.		
4 Stdn.	grünblau, blauschwarz, lila bis hellviolett, blassgelb mit grüner Fluoreszenz.	hellviol., gelb mit grasgrüner Fluoreszenz.		
20 Stdn.	blassbraun, grünblau, dunkelgrünblau, blau, violett, gelb; alle Ringe Fluoreszenz grün.	violett, lila, orange, gelb mit grüner Fluoreszenz.		

Tabelle II (Fortsetzung).

Reaktionen der Sterinkörper mit einer Doppelbindung in den Ringen A oder B mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

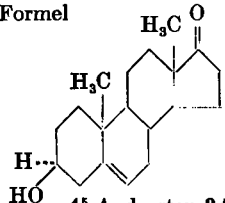
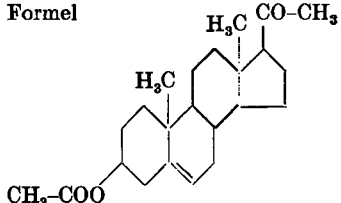
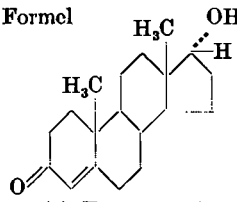
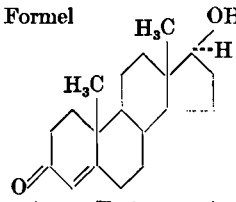
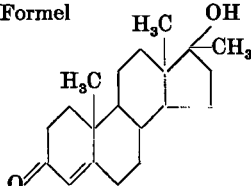
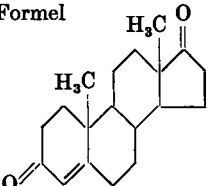
Zeitdauer nach der Mischung	<p>Formel</p>  <p>Δ^5-Androsten-3-t-ol-17-on. (trans-Dehydro-androsteron)</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H_2SO_4 b) nur mit H_2SO_4.</p> <p>Ringfolge</p>		<p>Formel</p>  <p>Δ^5-Pregnenolon-20-(acetat).</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H_2SO_4 b) nur mit H_2SO_4.</p> <p>Ringfolge</p>	
	5 Min. und weniger	<i>tief dunkelblau, violett (sehr schmal), gelb.</i>	hellviol., intensiv orange, gelb, Fl. schwach grün.	<i>grünblau bis blau, violett, gelb.</i>
Nach 4 Tagen		lila, rotviol. Überlagerungszone, orange, olive mit schwach grüner Fl.		Verstärkung der Nuancen.
Zeitdauer nach der Mischung	<p>Formel</p>  <p>(cis-Testosteron) Δ^4-Androsten-3-on-17-c-ol.</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H_2SO_4 b) nur mit H_2SO_4.</p> <p>Ringfolge</p>		<p>Formel</p>  <p>(trans-Testosteron) Δ^4-Androsten-3-on-17-t-ol.</p> <p>a) mit Furfurol + konz. H_2SO_4 b) nur mit H_2SO_4.</p> <p>Ringfolge</p>	
	5 Min. und weniger	blass blauviol., orange bis hellkarmin, Fl. grasgrün. Kontaktfläche von oben gesehen: blauviol. Schlieren in Karmingrund.	blassblau, grün, gelbgrün (Fl. intensiv grün).	blassgrün, karmin, Fl. schwach grün.
4 Stdn.	graublauviolett, intensive Fl., Mischfarbe, viol.	grasgrün (Fl. orange), gelb (Fl. grasgrün).	gelborange, karmin, hellviolett, (Fl. grün).	grüngelb, (Fl. intensiv grasgrün), sehr blasser Ring.
24 Stdn.	Farbfolge und Nuance unverändert, aber intensiver.	blassviol., grasgrün, (Fl. orange), gelb, (Fl. gelbgrün), blass bis hellviol.	schmutzig orange (Fl. grasgrün).	grüngelb, (Fl. intensiv grasgrün), lila.

Tabelle II (Schluss).

Reaktionen der Sterinkörper mit einer Doppelbindung in den Ringen A oder B mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

Zeitdauer nach der Mischung	Formel  (Methyl-testosteron)		Formel  4-Androsten-3,17-dion.	
	a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄		a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄	
	Ringfolge			
5 Min. und weniger	hellgraublau bis blassolive, olive bis violett, (Fluoreszenz dunkelgrün), leuchtend orange (Fluoreszenz grasgrün).	hell-lila, leuchtend gelb mit leuchtend grün bis grasgrüner Fluoreszenz.	hellkarmin, blau, hellkarmin.	hellblaugrün, olive bis grasgrün (Fluoreszenz orange), gelb.
½ Std.	violett, grün (Fluoreszenz dunkelgrün), leuchtend orange (Fluoreszenz intensiv grasgrün).	lila, im übrigen gleich wie oben.		
1 Std.			karmin, blau, karmin.	unverändert.
4 Stdn.	hellbraun, braunviolett, violett-schwarz, karmin.	lila, leuchtend gelb mit prächtig grün bis grasgrüner Fluoreszenz, lila.		
16 Stdn.			graubraun, violettbraun, blaugrau, orange, violett und violett fluoreszierend.	grün, orange, Fluoreszenz in der Mitte orange, darüber und darunter grün.
20 Stdn.	hellbraun, braunschwarze, breite Zone, braun mit Stich ins Rötliche.	blaulila, leuchtend gelb mit prächtig grüner Fluoreszenz, rötlich lila.		
22 Stdn.			hellbraun, dunkelgraubraun, hellgraubraune Mischfarbe, braunviol. Violett (violett fluoreszierend).	olivegrün (orange fluoreszierend), orange, blasslila.

Über das Verhalten der noch stärker ungesättigten Steroide haben wir zum Teil schon früher¹⁾ berichtet. Doch war es uns inzwischen durch die Güte der chemischen Fabriken *Hoffmann-La-Roche* und *Ciba* möglich, die Oestronversuche²⁾ an einheitlichem Material auszuführen und die Oestradiolversuche, durch Berücksichtigung der von Herrn Dr. *Miescher* auch in dieser Gruppe festgestellten Bedeutung der cis-trans-Isomerie, zu ergänzen. (Mit Rücksicht auf die früher angeführten Resultate über die Farbreaktionen des Equilins und Equilenins³⁾ kann in Tabelle III auf deren Wiedergabe verzichtet werden.)

Wir haben Einflüssen dieser Art deswegen besondere Beachtung geschenkt, weil wir das Oestradiol als Ausgangsmaterial für eine besondere Versuchsreihe gewählt haben, zur Prüfung einer, evtl. auch unter physiologischen Verhältnissen in Frage kommenden Wechselwirkung zwischen verschiedenen Hormonen.

Ausgangspunkt hierfür bildete eine, mit Hrn. *Alleman*, agr. ing., festgestellte Beobachtung über das Verhalten bestimmter Sterinfraktionen der Milch bei Ausführung der Furfurol-Schwefelsäurereaktion. Das hierbei erhaltene, sehr prägnante Farbenbild entsprach keinem der vermuteten Sterine oder Steroide oder deren Gemischen. Es lag nahe, diesen Umstand der Wechselwirkung eines primär vorhandenen Milchsteroids mit einem andern Milchbestandteil zuzuschreiben. Als solcher kam in erster Linie das so überaus reaktionsfähige Vitamin C, die Ascorbinsäure⁴⁾ und ihre reduzierende Wirkung gegenüber den ungesättigten Steroiden in Betracht, wie sie die Gruppe der weiblichen Sexualhormone darstellt.

Ganz allgemein musste eine solche Wechselwirkung zwischen der Gruppe der weiblichen Keimdrüsenhormone, wo immer sich dieselben im Organismus finden, in Betracht gezogen werden, da ja die Ascorbinsäure reguläres hormonales Produkt der Nebennierenrinde ist und die Beziehungen zwischen Nebenniere und Keimdrüsen ausserordentlich enge sind. Mit Rücksicht darauf, dass das Oxydationsprodukt der Ascorbinsäure, die Dehydro-ascorbinsäure, von nicht minder grosser physiologischer Bedeutung sein dürfte, wie die Ascorbinsäure selbst, lag es weiter nahe, als Gegenstück zu der Wechselwirkung zwischen dieser und den weiblichen Sexualhormonen die umgekehrte, also dehydrierende Wirkung der Dehydro-ascorbinsäure anzunehmen, die sich an den vollständig oder nahezu vollständig hydrierten männlichen Sexualhormonen manifestieren würde. Das hormonale Ascorbinsäure-Dehydro-ascorbinsäure-System bzw. dessen Bildungszentrum, die Nebenniere, würde damit regulierend auf die Art der Keimdrüsenhormone einzuwirken vermögen, was sich während des embryonalen Lebens geschlechtsbestimmend auswirken könnte. Im übrigen dürfte eine Wechselwirkung des Ascorbinsäure-Dehydro-ascorbinsäure-Redoxsystems mit den Keimdrüsenhormonen, wobei Ascorbinsäure und männliche Keimdrüsenhormongruppe als Wasserstoffdonatoren, Dehydro-ascorbinsäure und weibliche Keimdrüsenhormongruppe als Wasserstoffacceptoren fungieren würden, eine wesentliche Rolle im Getriebe der Atmungsprozesse des Organismus spielen. Diese Wechselwirkung könnte für alle seine Zellen als oxydationsteigernder Faktor in ähnlicher Weise in Frage kommen, wie vielleicht bei der befruchteten Eizelle diejenige zwischen den männlichen Hormonen mit vollständig oder fast vollständig hydrierten Ringen A und B und den weiblichen Hormonen mit vollständig⁵⁾ oder partiell⁶⁾ dehydriertem Ring A⁷⁾.

¹⁾ Helv. **22**, 56 (1939).

²⁾ Fussnote 2) unserer Arbeit in Helv. **22**, 511 (1939).

³⁾ Helv. **22**, 57—58 (1939).

⁴⁾ Evtl. das ihm nahestehende *Schardinger*-Enzym.

⁵⁾ Bei der Follikelhormon-(Oestron)gruppe. ⁶⁾ Beim Progesteron.

⁷⁾ Wie früher erwähnt, ist bei andern weiblichen Hormonen auch der Ring B von der Dehydrierung betroffen, und zwar vollständig beim Equilenin, partiell u. a. beim Equilin.

Nicht nur für die Keimdrüsenhormone der verschiedenen Gruppen unter sich und mit dem Ascorbinsäure-Dehydro-ascorbinsäure-Redoxsystem stellt sich die in Diskussion gezogene Frage einer Wechselwirkung, sondern ausserdem für eine Reihe anderer Hormone¹⁾. Das Insulin z. B. könnte durch seinen, die Disulfid-Gruppe enthaltenden Cystin-Baustein befähigt sein, als Wasserstoffacceptor gegenüber der vollkommen hydrierten Androsteron-Iso-androsteron-Gruppe zu fungieren. Man könnte erwarten, dass sich dies auf das Gleichgewicht zwischen männlichen und weiblichen Keimdrüsenhormonen, wie man es im noch undifferenzierten embryonalen Zustand annehmen dürfte, im Sinne einer Verschiebung nach den weiblichen Hormonen hin auswirken würde, und zwar gleichgültig, ob dabei das Insulin in einem echten katalytischen Kreisprozess regeneriert oder durch eine irreversible Zersetzung in die entsprechenden Cysteinkomplexe mit freien Sulphydrylgruppen zerfallen würde. Im letzteren — wahrscheinlicheren — Fall könnte dadurch eine Insulinsuffizienz im mütterlichen Organismus erzeugt werden, die möglicherweise eine Erklärung für die häufige Beobachtung bieten würde, dass diabetische Mütter ausschliesslich weibliche Nachkommenschaft besitzen oder, mit andern Worten, dass eine hier ins Auge gefasste, zur Zerstörung des Insulins führende Reaktion mit den hochhydrierten männlichen Keimdrüsenhormonen zugleich das Vorwiegen der weiblichen Hormone — damit weibliche Nachkommenschaft — und ein aetiologisches Moment für den Diabetes schaffen könnte.

Vor allem könnten aber die Nebennierenrindenhormone selbst, wie das von uns früher in bezug auf sein Verhalten bei der Furfurol-Schwefelsäure-Reaktion untersuchte Desoxy-corticosteron²⁾, und die Ascorbinsäure miteinander in Wechselwirkung treten und so eine wichtige Rolle im Kreis der Atmungsprozesse des Organismus darstellen.

Zum Studium der hier aufgeworfenen Fragen können wir an dieser Stelle erst einen bescheidenen Beitrag liefern, der lediglich der Abklärung der prinzipiellen Frage einer Reduktionsfähigkeit reiner ungesättigter Sterinkörper durch Ascorbinsäure bei der Temperatur des menschlichen Organismus dienen soll. Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu haben, wurde als Reduktionsobjekt das Oestradiol gewählt, ein Steroid, bei dem ausschliesslich eine Reduktion der Doppelbindungen $-\text{CH}=\text{CH}-$ im Ringsystem selbst in Frage kommt³⁾.

Die Oestradiol-Reduktionsversuche mit Ascorbinsäure, zu deren Beurteilung wiederum die Reaktionen mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit konz. Schwefelsäure allein herangezogen wurden, sind in Tabelle IV wiedergegeben. Die Tabelle III bezieht sich auf die Reaktionen der beiden von Hrn. Dr. *Miescher* freundlich zur Verfügung gestellten stereoisomeren Oestradiole (cis-Form = β -Oestradiol, trans-Form = α -Oestradiol), deren Gemisch, sowie des durch die Firma *Hoffmann-La Roche* erhaltenen Oestradiolpräparates⁴⁾.

Der Vergleich der beiden Tabellen lässt in der Tat für das nach 22-stündigem Stehen bei 37° untersuchte Gemisch von Ascorbinsäure und Oestradiol eine sehr erhebliche Farbvertiefung der Furfurolversuche, gegenüber den entsprechenden Versuchen mit den verschiedenen Oestradiolpräparaten erkennen. Schon nach ½ Stunden treten bei dem mit Furfurol + konz. Schwefelsäure versetzten Ascorbinsäure-Oestradiolgemisch violett-schwarze Töne auf, die bei dem, offenbar auch hier farbkraftigsten cis-Oestradiol erst nach 16 Stunden beobachtet worden sind⁵⁾. Es ist um so weniger anzunehmen, dass so grosse Differenzen in der Farbstärke durch zufällige, quantitative Unterschiede bedingt

¹⁾ Sowie Vitaminen, z. B. Lactoflavin (Vit. B₂), gelbes Oxydationsferment u. a.

²⁾ Helv. **22**, 518—519 (1939).

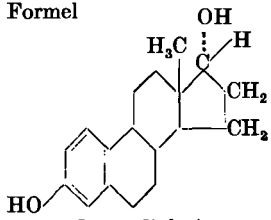
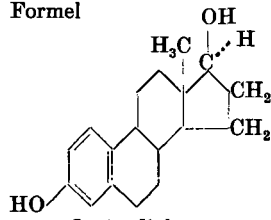
³⁾ Andererseits haben wir im Cholestanon einen Sterinkörper gewählt, bei dem ausschliesslich eine C=O-Gruppe reduziert werden kann. Hierüber wird die eine von uns (*Antener*), im Zusammenhang mit anderen Reduktionen der Sterinkörper durch Ascorbinsäure und in Verfolgung der Wechselwirkung zwischen Dehydro-ascorbinsäure und total oder nahezu total hydrierten Steroiden, nach Abschluss der betreffenden Versuche berichten.

⁴⁾ s. hierüber auch die von uns in Helv. **22**, 58 (1939) gemachten Angaben, die sich ebenfalls auf Oestradiol-(*Roche*) beziehen.

⁵⁾ Das Gemisch der Oestradiole cis und trans zeigt erst nach 40 Stunden etwa gleich tiefe Töne, wenn auch von anderer Nuance. Das Oestradiol *Roche* — unser Ausgangsmaterial für die Reduktionsversuche — ist nur bis zu 4 Stunden verfolgt worden. Die Färbungen gingen in dieser Zeit nicht über dunkelgrau hinaus.

Tabelle III.

Reaktionen von Steroiden mit vollkommen ungesättigtem (aromatischen) Ring A mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

Zeitdauer nach der Mischung	Formel		Formel	
	 Oestradiol cis. a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄ Ringfolge		 Oestradiol trans a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄ b) nur mit H ₂ SO ₄ Ringfolge	
5 Min. und weniger	blaugrün, gelb ¹⁾ (Fl. grasgrün).	lila, orangegelb bis intensiv orange (Fl. grasgrün).	Mischfarbe violett, gelbgrün (Fl. grünblau).	lila Saum, leuchtend hellgrün, gelb (Fl. blaugrün).
½ Std.	lila bis hellkarmin, orange (Fl. beider Ringe gelbgrün), grasgrün, viol., gelb.	lila (Fl. grün), leuchtend orange (Fl. gelbgrün), hellgrün, blau (Fl. gelbgrün).		
½–¾ Std.	karmin, intensiv grasgrün, violett, gelb.	karmin, leuchtend gelb-orange, hellgrün.	blassblau, olive mit Stich ins Viol., hellgrün (Fl. blaugrün).	lila Saum, gelb-orange, hellgrün.
3 ½ Stdn.	graublau, hellkarmin (Fl. grasgrün).	lila, gelb, grüngelb (Fl. grasgrün).		
16 Stdn.	violett bis olive (Fl. gelbgrün), dunkelviolettgrüne bis violetschwarze Mischfarbe, olivegrün bis hellbraun, gelb, (Fl. der beiden untersten Ringe blaugrün bis grasgrün).	lila bis karmin (Fl. grün) gelb-orange (Fl. grün), gelbgrün.	hellgraublau, graublau, blau, rötlich viol., olive bis graugrün, gelb (Fl. grünblau).	lila, orange (Fl. bei beiden Ringen grün), hellgr., gelbgrün (Fl. grünblau).
40 Stdn.	lila (Fl. olive), schwarzviolett, viol., blauviol., (Fl. grasgrün), olive bis hellbraun, gelb (Fl. blaugrün bis grasgrün).	rosa, leuchtend orange (Fl. beider Ringe gelbgrün), viol., gelb bis orange, gelbgrün (Fl. der beiden letzten Ringe grün).	stahlblau, (ebenso überstehende Flüssigkeit), olive b. viol., dunkelviolettblau, grauviolettblau, hellolive bis gelb (Fl. schwach grünblau).	lila, lilaorange, (Fl. beider Ringe grün), lila, orange, gelbgrün (Fl. grünblau).
48 Stdn.	unverändert.	orange bis salm (Fl. gelbgrün), viol., gelb bis orange, gelbgrün (Fl. der beiden untersten Ringe grün).		

¹⁾ Bei unvorsichtiger Unterschichtung kommt es durch Übereinanderlagerung der Farbringe zur Ausbildung von Mischfarben: bräunlich grauviolett, olive. Fluoreszenz grasgrün.

Tabelle III (Fortsetzung).

Reaktionen von Steroiden mit vollkommen ungesättigtem (aromatischen) Ring A mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

Zeitdauer nach der Mischung	Oestradiol cis + trans		Oestradiol (Roche)	
	a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄	b) nur mit H ₂ SO ₄	a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄	b) nur mit H ₂ SO ₄
	Ringfolge		Ringfolge	
5 Min. und weniger	lila, grasgrün (Fl. grasgrün), violett, gelbgrün (Fl. grünblau) (in der Kontaktfläche schmutzig violette und grasgrüne Schlieren).	blassblau, hellviol., leuchtend orange-gelb (Fl. grasgrün), hellgrün (Fl. grünblau).		
10 Min.			blaugrün, Mischfarbe violett bis olive, gelb (Fl. grünblau).	orange, gelbgrün (Fl. intensiv gelbgrün bis blaugrün).
½ Std.			grasgrün bis blaugrün, Mischfarbe olive bis violett, blau, gelb (Fl. grünblau).	unverändert.
1 Std.	lila, grasgrün, viol., orange-gelb, gelbgrün (Fl. grünblau).	blassblau, hellkarmin bis hellviolett, leuchtend orange (Fl. gelbgrün), gelb, hellgrün (Fl. grünblau).	hellgraublau, Mischfarbe olive bis viol., blau, gelb bis grün-gelb (Fl. grünblau).	unverändert.
3½ Stdn.			blaugrau, dunkelgrau, grüngrau, grüngelb (Fl. blaugrün).	rosaorange (Fl. grasgrün), gelb (Fl. grünblau). Kontaktfläche gelb mit rosa-lila Saum.
4 Stdn.			hellgrau, dunkelgrau, blaugrau, grüngelb (Fl. grünblau).	rosaorange (Fl. grasgrün), gelb, grün (Fl. grünblau)
16 Stdn.	hellolive, blauviolett violettgrau, violettolive, olive bis hellbraun, gelbgrün (Fl. grünblau).	lila bis blassblau, hellviolett (Fl. orange bis grün), olivegrün, orange-gelb bis grüngelb (Fl. grünblau).		
40 Stdn.	hellstahlblau bis graugrün (bis zum Meniskus), olive bis oliveschwarz, violblau, violettgrau, oliveviolett, olivebraun, grüngelb (Fl. grünblau).	orangekarmin (Fl. gelbgrün), violettstichiges orange, hellere Überlagerungszone, gelbgrün (Fl. grünblau).		

Tabelle III (Schluss).

Reaktionen von Steroiden mit vollkommen ungesättigtem (aromatischen) Ring A mit Furfurol + konz. Schwefelsäure und mit Schwefelsäure allein.

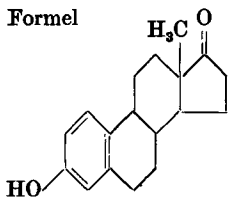
Zeitdauer nach der Mischung	Formel		Oestron (Ciba)	
	 <p>Oestron (Roche)</p>		<p>Oestron (Ciba)</p>	
	a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄	b) nur mit H ₂ SO ₄	a) mit Furfurol + konz. H ₂ SO ₄	b) nur mit H ₂ SO ₄
	Ringfolge		Ringfolge	
5 Min. und weniger	braunviolett, grün-gelb bis grün (Fl. des letztern grasgrün bis bläulichgrün).	orange-gelb, gelbgrün (Fl. grüngelb).		
¼ Std.			blasslila (Fl. viol.), braunviolett, hellolive, gelbgrün (Fl. grasgrün bis blaugrün).	blasslila (Fl. viol.), orange, leuchtend gelb (Fl. grasgrün).
16 Stdn.	grau bis olive schwarz, braun, gelb (Fl. bläulichgrün).	orange, gelbgrün (Fl. blaugrün).		
22 Stdn.		stärkste Konz.: mittlere Konz.:	olive, tiefschwarze breite Zone, rotbraun, braun (Fl. olive). Mischfarben: grünblaugrau, dunkelgrau bis viol., graubraun bis hellviol. (Fl. schwarzviol.), braunolive, hellbraun, gelb (Fl. der 3 untersten Ringe grasgrün bis blaugrün).	grasgrün (Fl. blaugrün), hellgr. (Fl. blau). dunkelorange, gelb gelbgrün, Fl. der unteren Ringe blaugrün, sehr intensiv.
	schwächste Konz.:	lila bis hellviol. (Fl. viol.), orange, gelbgrün (die beiden untersten Ringe fluoresz. grasgrün bis graugrün).		

Tabelle IV.
 Reaktionen der bei 37° gestandenen Gemische¹⁾ von Oestradiol + Ascorbinsäure
 mit 0,1 cm³ Furfurol + konz. H₂SO₄ und mit H₂SO₄ allein.

Zeitdauer nach der Mischung	Oestradiol Roche + Ascorbinsäure		
	22 Std. gestanden. a) mit Furfurol + H ₂ SO ₄ Ringfolge	70 Std. gestanden. a) mit Furfurol + H ₂ SO ₄ Ringfolge	120 Std. gestanden. a) mit Furfurol + H ₂ SO ₄ Ringfolge
5—10 Min.	tiefgrasgrün bis blaugrün, violett, orange gelbgrün. gelb, leuchtend orange, grüngelb. Fluoreszenz des gelben und grün- gelben Ringes in- tensiv grün bis grünblau.	grünblau (Fl. dün- kelgrün), violette- orange, gelb (Fl. blaugr.), Kontakt- fläche olive.	grasgrün, violett, orange. gelbgrün, mischfar- biges orange, gelb- grün (Fl. intensiv grün).
½ Std.	dunkelgrasgrün, violettschwarz, braunviolett, grün- gelb (Fl. blau- grün).	gelb, violett- stichiges orange, grüngelb. Fl. un- verändert.	grasgrün, violett, orange, grüngelb, Fl. blaugr. gelb, orange, gelb- grün. Fl. im oberen Teil hellgr., im un- teren grünblau.
1 Std.	unverändert (Kon- taktfläche grau blau mit viol. Schlieren in olive Grund).	Farben und Fl. un- verändert.	
1 ½ Std.	grünblau, tief blau- schwarz, orange, gelb (Fl. grünblau).	gelb (Fl. grasgrün), orange (Fl. gras- grün), violett (Fl. orange), orange, gelb bis grüngelb (Fl. grünblau).	

3 Stdn.	grün, oliveviolett-schwarz, olivebraun, grüngelb (Fl. grünblau).	gelb (Fl. grasgrün), violett (Fl. orange), orange, gelb bis grün-gelb (Fl. grünblau). Kontaktfläche leuchtend orange mit rosa Saum.	grünblau, oliveviolett. Mischfarbe, orange bis hellbraun, gelb (Fl. grünblau).	leuchtend orange, gelb (Fl. gelbgrün bis blaugrün).	
4 Stdn.	graugrün, sonst unverändert.	orange (Fl. grün), viol. Saum, orange-gelb bis grüngelb (Fl. grünblau).			
5 Stdn.			blaugrün, dunkelgrau, olive bis hellbraun, gelb (Fl. grünblau). Kontaktfläche olive.	lilaorange, gelb, gelbgrün (Fl. blaugrün).	
16 Stdn.					olivegrün, dunkelbraunviol. bis olive-schwarz, viol. braun bis braun, gelb (Fl. schwach grünblau).
40 Stdn.					intensiv orange mit Stich ins olivebraun, lila bis violstichiges orange, gelbgrün. Fl. der 3 unteren Ringe schwach grünblau.
48 Stdn.					olive bis hellbraun, braun, hellviolettstich. Orange, gelbgrün (grünbl. Fl. der 3. unt. Ringe).
					3teiler Farbring in orange Grund: olive bis hellbraun, hellviolstichiges orange, violstichiges orange.

¹⁾ Auch hier wurden je 1 cm³ Lösung des Gemisches + 1 cm³ Alkohol, und zwar 70-proz. verwendet.

sein könnten¹⁾, als die nämlichen Gemische nach längerem Stehen weniger farbkräftig reagieren. Nachdem die Mischungen etwa 120 Stunden sich selbst überlassen worden sind, wurden, nach Zusatz von Furfurol²⁾ erst 16 Stunden nach dem Unterschichten mit konz. Schwefelsäure schwärzliche Farbtöne, etwa von der Farbstärke³⁾ des cis-Oestradiols nach derselben Zeit erhalten. Das ungleiche Verhalten der Oestradiol-Ascorbinsäure-Gemische, nach verschieden langem Stehen, legt die Auffassung nahe, dass eine Reduktion von CH=CH-Gruppen eingsetzt hat, wobei die der kürzeren Reduktionszeit entsprechenden partiellen Hydrierungsprodukte (von Ring A), infolge des Vorhandenseins von einer oder zwei chromophoren Gruppen CH=CH, intensivere Farbenreaktionen zu geben vermögen als die, von den Androstan-diolen sich nur durch den Wegfall der Methylgruppe zwischen Ring A und B unterscheidenden Reduktionsprodukte mit total hydriertem Ringsystem.

Wir haben in dieser und in den früheren Publikationen (l. c.) lediglich den mit Furfurol beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure erhaltenen Reaktionen unsere Beachtung geschenkt. Da hierbei die Aldehydgruppe Voraussetzung der zu charakteristischen Farbstoffen führenden Kondensationsreaktionen der Sterinkörper ist, so war zu erwarten, dass auch andere Aldehyde, Ketone und verwandte Körper zu analogen Reaktionen befähigt sind. Bei der grossen Zahl der in Frage kommenden Stoffe haben wir uns mit *M. Leemann* und *I. Scherrer* in diese Untersuchungen geteilt, die jedoch, wegen der Fülle des Materials, erst zum kleineren Teil abgeschlossen sind. Von den bisher behandelten Stoffen sind erst die von *I. Scherrer* ausgeführten Versuche mit Benzaldehyd abgeschlossen und in der folgenden Arbeit wiedergegeben. Die Versuche mit Vanillin (*Woker*), Piperonal (*Leemann*), o-Nitrobenzaldehyd (*Antener*), Ketonen (*Leemann*) wie Alloxan, Hypnon, Naphtyl-methyl-ke-ton, Gallacetophe-non, p-Amino-acetophenon, Tetramethyl-diamino-benzophenon, Benzil, Benzoin, Anthrachinon, Isatin, Ninhydrin usw. sind teilweise abgeschlossen. Auch hat *I. Scherrer* die Barbitursäurepräparate in Angriff genommen. Wir bitten daher um Reservierung dieses Arbeitsgebietes.

Laboratorium für physikalisch-chemische
Biologie der Universität Bern.

¹⁾ Noch weniger kommt die Möglichkeit in Betracht, dass infolge des Ascorbinsäuregehalts der Gemische, durch den Zusatz von konz. Schwefelsäure, Furfurol gebildet wird, das sich zum zugesetzten Furfurol hinzuaddieren und dadurch eine Farbverstärkung bedingen würde. Eine solche Reaktion findet zwar, wie schon früher von uns gezeigt, statt und zwar in zunehmendem Masse beim längeren Stehen der mit konz. Schwefelsäure versetzten Gemische. Das Kriterium dafür dürfte das Auftreten violetter, der Reaktion mit Furfurol + konz. Schwefelsäure eigentümlicher Töne sein (und durch Beimengung von solchen, insbesondere zum orange, sich ausbildender Mischfarben, wie olive) bei den nur mit konz. Schwefelsäure angestellten Versuchen. Dieser Störungsfaktor durch Konzentrationsvermehrung des Furfurols in den ascorbinsäurehaltigen Gemischen bedingt jedoch nur Farbverschiebungen, die erst nach längerem Stehen in Betracht fallen. Unter unsern Versuchsbedingungen führen sie jedoch niemals, innerhalb der ersten Stunden, zu den schwärzlichen Farbtönen, die wir schon nach ½ Stunde beim 22-stündigen Oestradiol-Ascorbinsäuregemisch feststellen konnten.

²⁾ 0,1 cm³ 1-proz. Lösung.

³⁾ Die Farbnuance war jedoch verschieden (vgl. Tabellen).