

## 161. Über Farbreaktionen des Benzaldehyds mit Sterinen und Steroiden beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure

von I. Scherrer.

(30. VIII. 39.)

*G. Woker* und *I. Antener* haben verschiedentlich<sup>1)</sup> über Farbreaktionen von Sterinkörpern mit Furfurol und konz. Schwefelsäure berichtet und in zur Zeit noch nicht abgeschlossenen Versuchen der genannten Autoren, sowie *M. Leemann* und mir selbst wurde geprüft, in welchem Umfange auch andere Aldehyde, Ketone und verwandte Körper befähigt sind, im Prinzip wohl meistens analoge Farbenreaktionen mit Sterinkörpern zu geben.

Im folgenden sind die Farbreaktionen tabellarisch zusammengestellt, die ich bei der Schwefelsäureunterschichtung der Gemische von Benzaldehyd mit einigen Sterinen und Gallensäuren erhalten habe, die die Firma *Hoffmann-La Roche* in Basel dem Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt hatte. Im Anschluss daran habe ich ebenfalls tabellarisch die Farbreaktionen wiedergegeben, welche eine grosse Zahl von Steroiden mit und ohne hormone oder Vitaminwirkung unter analogen Bedingungen zu geben vermögen. Dieses wertvolle Material verdankte das Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Güte des Hrn. Direktor Dr. *Miescher* von der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel.

Als Kontrollen sind ausserdem die Farbreaktionen der betreffenden Substanzen beim Unterschichten ihrer alkoholischen Lösungen mit konz. Schwefelsäure allein unter den von mir selbst und den von *G. Woker* und *I. Antener* eingehaltenen Bedingungen in den Tabellen I und II angeführt. Unterschiede zwischen den Reaktionen der geprüften Sterinkörper mit Benzaldehyd + konz. Schwefelsäure und mit konz. Schwefelsäure allein sind in den Kolonnen durch anderen Druck hervorgehoben.

Herzlich danke ich Fräulein Prof. *Woker* für ihre Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für ihre gütige Mithilfe bei deren Ausführung.

---

<sup>1)</sup> Helv. **21**, 1345 (1938); **22**, 47 (1939); **22**, 511, 666, 1309 (1939).

Tabelle I.

Farbreaktionen<sup>1)</sup> von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Sterinlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Sterine (heiss gesättigte Lösungen in 96-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von G. Woker und I. Antener <sup>2)</sup> )	mit Benzaldehyd <sup>3)</sup> (0,05 bis 0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkoholische Lösung) und konz. Schwefelsäure
Cholesterin	violettlich, orange mit Stich ins Rote, orange bis oliv.	Unter weisser Sterinausscheidung folgende orange.	hellgrasgrün <sup>4)</sup> , dunkelorange.
Ergosterin (Provitamin D <sub>2</sub> ); frische kalt gesättigte alkoholische Lösung Desgleichen 4 Monate alte, bei Zimmerbeleuchtung in heller Flasche gestandene Lösung	dunkelorange, gelb. Fluoreszenz grün. kirschrot bis dunkelbraun. Fluoreszenz olivgrün.	orange mit grüner Fluoreszenz.	gegenüber der Reaktion mit Schwefelsäure allein Verstärkung ohne Farbverschiebung. wie frische Lösung.
Sitosterin	gelb (olive Saum), orange, Fluoreszenz grasgrün.	gelb bis orangegelb. Fluoreszenz grün.	dunkelorange, von violettem Ring durchzogen. Fluoreszenz grün.
Stigmasterin	orange, gelb. Fluoreszenz grün.	gelborange.	violett, dunkelorange, gelb. Fluoreszenz schwach grün.
Cholsäure	grüngelb (Fluoreszenz grün-blau), hell olive (olive Fluoreszenz), leuchtend orange (grüner Saum), grüngelb (Fluoreszenz blaugrün).	orange, grüngelb (Fluoreszenz grün).	mit 0,05 cm <sup>3</sup> Benzaldehydlösung: intensiv orange Zone (Fluoreszenz grün, besonders unter der Farbzone). Beim Stehen tritt ein violetter Streifen in der Farbzone auf. Mit 0,2 cm <sup>3</sup> Benzaldehydlösung: orange bis braun (Fluoreszenz darunter intensiv grün).

Glykocholsäure	wie Cholsäure.	wie Cholsäure.	wie Cholsäure.	wie Cholsäure, aber schwächere Ausprägung der Farben und stärkere der Fluoreszenz.
3-Acetoxy-cholensäure	violettstichiges Orange, grünlichgelb, gelb. Nach 24 Stdn.: lila, rosalia, orange, gelb. Fluoreszenz olive.	orange, grüngelb. Nach 4 Tagen: lila, schmutzigviolett, orange.	violett, orange, gelb. Fluoreszenz grasgrün, in d. Mittelzone orange. Nach 24 Stdn.: salm- bis hellviolette Mischfarbe, hellrotbraun. Fluoreszenz olive.	

<sup>1)</sup> Die Aufeinanderfolge der Farbringe ist in allen Fällen von oben nach unten angegeben (gilt für diese wie auch für die nächsten Tabellen).

<sup>2)</sup> Helv. 22, 47—59 (1938): Cholesterin, Ergosterin, Sitomasterin, Stigmasterin, Cholsäure, Glykocholsäure.

<sup>3)</sup> Benzaldehyd allein gibt keine Reaktion mit konz. Schwefelsäure (gilt für diese wie auch für die andern Tabellen).

<sup>4)</sup> Die durch besonderen Druck hervorgehobenen Farben dürften den Unterschied darstellen zwischen der Reaktion des Gemischtes und derjenigen mit konz. Schwefelsäure allein (gilt für diese wie auch für die übrigen Tabellen).

Tabelle II.

Farbreaktionen von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Steroidlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Steroide (gelöst in 70-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von <i>G. Woker</i> und <i>I. Anteaer</i> ) <sup>1)</sup>	mit Benzaldehyd (0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkohol. Lösung) und konz. Schwefelsäure	Bemerkungen
Calciferol (Vitamin D <sub>2</sub> )	rötlicher Ring, farblose Überlagerungszone (möglicherweise durch die Fluoreszenz bedingt), hellrötlicher Ring.	orange mit Stich ins Violette, orange. Fluoreszenz schwach gelbgrün.	gelbgrüne Mischfarbe, farblose Überlagerungszone, intensiv karmिनrot.	Unterschied der Benzaldehyd + Schwefelsäure-Reaktion gegenüber der Schwefelsäure-Reaktion in der Intensität. Verglichen mit dem alten Lösung des Provitamins D <sub>2</sub> , des Ergosterins also, macht sich eine gewisse Verwandtschaft der beiden Reaktionen geltend, aus der vielleicht auf einen Calciferolgehalt der alten, schwach behalteten Ergosterinlösung geschlossen werden kann.

<sup>1)</sup> Helv. 22, 511—529, 1309 (1939).

Tabelle II (Fortsetzung).  
Farbreaktionen von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Steroidlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Steroide (gelöst in 70-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von G. Woker und I. Antener <sup>1)</sup> )	mit Benzaldehyd (0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkohol. Lösung) und konz. Schwefelsäure	Bemerkungen
Desoxy-corticosteron (-acetat)	himbeer- bis zinnoberrot, purpur (Fluoreszenz graugrün bis hell olivgrün). Nach 17 Stdn.: im auf-fallenden Licht olive, lila, grasgrün; im durchfallenden Licht orange, gelbgrün.	grün fluoreszierende, von gelbem Ring durchzogene Zone.	braunrot, violett. Nach 17 Stdn.: bräunlich-lila, graue Überlagerungszone, grauviolett.	
Androstan-3c-17c-diol	ganz blassgrün, orange. Fluoreszenz olive. Nach 24 Stdn.: lilagrau (Fluoreszenz blassviolett), grünlichgelb, gelborange. Fluoreszenz grün.	3-teiliger Farberring: grauviolett, hellgrün, hellorange bis karmin (schwach grüne Fluoreszenz). Nach 16 Stdn.: hellorange, grün fluoreszierende Zone.	violett, orange, blassgrün (Fluoreszenz orange). Nach 24 Stdn.: graublau, lila bis hellviolett (Fluoreszenz blauviolett), grün, orange (Fluoreszenz grasgrün), gelb.	
Androstan-3c-17c-diol	rötlichviolett, olive, hellgrün, gelb. Nach 2½ Stdn.: lila, violett, oliv, hellgrün, gelbgrün (Fluoreszenz schwach olive). Nach 16 Stdn.: grauviolett, oliv, hellorange, gelbgrün (Fluoreszenz olive bis blau-grün).	graugrün bis gelbgrün. Fluoreszenz schwach grün. Nach 1 Side.: gelblichgrün, grün. Nach 16 Stdn.: blass orangestichiges Grün, grün.	violettstäblich, schwach olive, grüngelb, gelb. Nach 2½ Stdn.: blassblau, braunviolett, orange, gelb. Fluoreszenz grasgrün. Nach 16 Stdn.: grauviolett, dunkelorange Mischfarbe, grüngelb.	anfangs keine charakteristische Reaktion mit Benzaldehyd + Schwefelsäure, eher Abschwächung gegenüber der Schwefelsäurereaktion allein. Die Unterschiede bilden sich erst beim Stehen der Mischungen aus.
Androstan-3c-17c-diol	granilla, blassgrüne Überlagerungszone, leuchtend orange (Fluoreszenz olive), sahm bis orange.	3-teiliger Farberring: hellblauviolett, hellgrün, orange (Fluoreszenz sehr schwach grün).	blassblauer Saum, violett, blaugrün, leuchtend orange, ganz blass sahm.	

	<p>Nach 24 Stdn.: grau bis hellolive, fast farblose blassgraue Überlagerungszone, intensiv gelb, orange (Fluoreszenz sehr schwach olive bis blaugrün), salm.</p>	<p>Nach 16 Stdn.: hellorange, Fluoreszenz grün.</p>	<p>Nach 24 Stdn.: blau, lila bis hellviolett, olive (Fluoreszenz violett), orange, gelb (Fluoreszenz grasgrün).</p>	
<p>Androstan-3<i>t</i>-17<i>t</i>-diol</p>	<p>lila, blass-gelb. Nach 16 Stdn.: lila, hellolive (Fluoreszenz blaugrün).</p>	<p>blass blau, blass gelbgrün bis grün (sehr langsam sich entwickelnd). Nach 16 Stdn.: im wesentlichen unverändert.</p>	<p>helloliv, blass grüngelb. Nach 16 Stdn.: lila bis hellblauviolett, orange, grün-gelb (Fluoreszenz olive).</p>	
<p>Androsteron</p>	<p>hellorange, darunter grüne Fluoreszenz. Nach 48 Stdn.: orange-hellbraun. Schwach olivegrüne Fluoreszenz.</p>	<p>grünlichgelb.</p>	<p>braunorange mit Stich ins Violette, darunter Fluoreszenz grün. Nach 48 Stdn.: rosa bis braun, rotbraun, gelbgrün (Fluoreszenz olive).</p>	
<p>Iso-androsteron (cis) (Präparat <i>Ciba</i>)</p>	<p>orange. Fluoreszenz gelbgrün. Nach 24 Stdn.: geringe Verstärkung der Reaktion.</p>	<p>violett, gelb. Nach 48 Stdn.: lila bis hellviolett, hellgelbe Überlagerungszone, olive (Fluoreszenz schwach olive).</p>	<p>dunkelorange mit violetten Schlieren, orange (Fluoreszenz schwach grün). Nach 24 Stdn.: braunorange, dunkel grauviolett (Fluoreszenz dunkel violett)</p>	
<p>Iso-androsteron (trans) (Präparat <i>Ciba</i>)</p>	<p>violett, gelb. Nach 48 Stdn.: rosaila, violettgrau, braun, hellbraun bis orange Mischfarbe (Fluoreszenz schwach olive).</p>	<p>Präparat <i>Roche</i>: 3-teiliger Ring: violett, gelb, orange.</p>	<p>violett gelb. Nach 48 Stdn.: rosaila, violettgrau, braun, hellbraun bis orange Mischfarbe (Fluoreszenz schwach olive).</p>	

<sup>1)</sup> Helv. 22, 511—529, 1309 (1939).

Tabelle II (Fortsetzung).  
 Farbreaktionen von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Steroidlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Steroide (gelöst in 70-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von G. Woker und I. Antener <sup>1)</sup> )	mit Benzaldehyd (0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkohol. Lösung) und konz. Schwefelsäure	Bemerkungen
Dihydro-c-testosteron	blaugrün, farblose Zone, blass gelb. Nach 16 Stdn.: blass blaugraue Mischfarbe, hell olive (Fluoreszenz olive). Schwache Opaleszenz.	grün (Fluoreszenz violett), violett bis olivgrün (Fluoreszenz grün). Nach 16 Stdn. bei schwacher Lsg.: blassolive, blassgrün, blasslila bis karmin. Bei starker Lösung: hellolive, blassgrüne Überlagerungszone, helllila b. orangekarmin Mischfarbe. Fluoreszenz schwach grün b. beiden Lsg.	violettrot, kirschrot, orange, intensiv gelb. Nach 16 Stdn.: salm, blaurot (Fluoreszenz violett) braunorange, orange (Fluoreszenz olive). Opaleszenz.	
Dihydro-t-testosteron	blassgelb, blassgrün (kaum wahrnehmbar). Nach 16 Stdn.: blassgrün. Fluoreszenz blaugrün bis dunkelgrün.	Bis 1 Stde. negativ. Nach 16 Stdn.: kaum wahrnehmbar blass gelbgrün. Fluoreszenz sehr schwach grünlich.	lila, blassgelb, blassgrün. Nach 16 Stdn.: lila, helloliv, blass gelbgrün. Fluoreszenz blaugrün. Mit 0,5 cm <sup>3</sup> Benzaldehydlösung erscheint die Reaktion nur wenig stärker.	
Androstan-3,17-dion	äußerst schwacher, 3-teiliger Ring: lila, farblose Überlagerungszone, olive. Nach 24 Stdn.: gelb, blassorange (Fluoreszenzolive mit Stich ins Orange).	negativ.	wie Schwefelsäurereaktion. Nach 24 Stdn.: wie Schwefelsäurereaktion.	
Δ <sup>4</sup> -Androsten-3,17-dion	kaum wahrnehmbar: lila, farblose Überlagerungszone, Fluoreszenz orange.	hellblaugrün, olive bis grasgrün (Fluoreszenz intensiv orange), gelb.	blaugrau, farblose Überlagerungszone, karmin bis lila.	

Dehydro-androsteron (cis)	Nach 24 Stdn.: ganz blass blau, ganz blass salm. Fluoreszenz sehr schwach grün.	Nach 16 Stdn.: grün, orange. Fluoresz. in d. Mitte orange, darüber und darunter grün. N. 22 Stdn.: olivgrün (Fluoresz. orange), orange, blasslila.	Nach 24 Stdn.: sahm bis gelb, graublau, hellbraunviolette Mischfarbe, rotorange. Fluoreszenz olive. Opaleszenz bläulich.	
Dehydro-androsteron (trans)	purpur bis violettrot, orange, grasgrün bis olive. Die Flüssigkeit oberh. der Farbzone ist intensiv rubinrot gefärbt. Nach 48 Stdn.: einheitlich purpurrote Farbe des ganzen Gemisches.	hellviolett, intensiv orange, gelb mit schwach grüner Fluoreszenz. Nach 4 Tagen: lila, rotviolett, Überlagerungszone, orange, olive mit schwach grüner Fluoreszenz.	Meniskus rot. Flüssigkeit dunkelviolett. Farbzone: dunkelorange, schwarzbraun, olive. Nach 48 Stdn.: einheitlich undrehsichtig braun olive.	
Testosteron (Hoffmann-La Roche)	braunorange mit Stich ins Violette, grüngelb. Nach 48 Stdn.: hellpurpur, hellrotviolett, blutrot, blassbraune Überlagerungszone, violettgrau, blau, hellblau.	hellgrüne, stark fluoreszierende Zone, durchzogen von einem lila bis violetten Ring.	violett, orange, grüngelb. Nach 48 Stdn.: hellrotbraun, dunkelbraunrot, violette Überlagerungszone, olive, blaugrün, hellgrün.	
Testosteron (cis)	Reaktion tritt sofort ein: lila, rötlichlila. Fluoreszenz gelbgrün. Nach 17 Stdn.: violettrot mit bräunlichen Schlieren, gelb (Fluoreszenz grasgrün).	blauviolett.	rosa, graue Überlagerungszone, violett. Nach 17 Stdn.: rosalila, blaurot.	Das Farbenbild ist hier auf fallend rasch variierend.
	grün, orange bis kirschrot, hellgrün. Nach 20 Stdn.: blau, grasgrün (kirschrot bis orange fluoreszierend), orange (Fluoreszenz blaugrün).	blassblau, grün, gelbgrün (Fluoreszenz intensiv grün). Nach 24 Stdn.: blassviolett, grasgrün (Fluoreszenz orange), gelb (Fluoreszenz gelbgrün), blass- bis hellviolett.	blau mit Stich ins Violette, blutrot, rein grün. Nach 20 Stdn.: blau, blaurot, rotviolett, purpur (Fluoreszenz intensiv rot), braunviolett (Fluoreszenz rotbraun), olive, hellbraun.	

<sup>1)</sup> Helv. 22, 511—529 (1939).

Tabelle II (Fortsetzung).  
 Farbreaktionen von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Steroidlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Steroide (gelöst in 70-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von G. Woker und I. Antener <sup>1)</sup> )	mit Benzaldehyd (0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkohol. Lösung) und konz. Schwefelsäure	Bemerkungen
Testosteron (trans)	leuchtend grüngelb (Fluoreszenz intensiv grasgrün). Nach 48 Stdn.: oliv (Fluoreszenz leuchtend gelb bis gelbgrün), lila.	gelbgrün (Fluoreszenz grün bis grasgrün). Nach 24 Stdn.: Doppeling: grüngelb (Fluoreszenz intensiv grasgrün), lila.	dunkelgrün (Fluoreszenz orange), leuchtend gelb (Fluoreszenz grasgrün). Nach 48 Stdn.: hellgraugrün, rotviolette Mischfarbe (Fluoreszenz orange bis braun), graublau, braun bis hellbraun.	
Methyltestosteron	leuchtend gelb, lila. Nach 20 Stdn.: leuchtend gelb (Fluoreszenz hellgrün), lila. Nach 48 Stdn.: gelbgrün (Fluoreszenz gelb), hellgrün (Fluoreszenz grün), lila.	helllila, leuchtend gelb (Fluoreszenz intensiv grün bis grasgrün). Nach 4 Stdn.: helllila, leuchtend gelb (Fluoreszenz prächtig grün bis grasgrün), lila. Nach 20 Stdn.: blautila, leuchtend gelb (Fluoreszenz intensiv grün), rötlichlila.	grün, leuchtend gelb (Fluoreszenz gelb bis blaugrün), lila. Nach 48 Stdn.: lila, Mischfarbe helloliv bis violett (Fluoreszenz gelbgrün), hell olivgrün (Fluoreszenz blaugrün).	Die Konzentration 0,2 cm <sup>3</sup> Benzaldehyd ist die Grenzkonzentration, unterhalb welcher der Benzaldehyd hier wie in andern Fällen nicht mehr reagiert. Die höheren Konzentrationen (bis zu 5 cm <sup>3</sup> der 1-proz. alkoholischen Benzaldehydlösung) sind gegenüber den Kontrollen mit Schwefelsäure allein durch das Auftreten der violetten Töne und deren Mischfarben mit gelb (Oliv) schon gleich nach der Mischung gekennzeichnet.



<p><math>\Delta^5</math>-Androstens-3<math>\beta</math>-17<math>\alpha</math>-diol</p>	<p>hellblau, kirschrot, intensiv violett, leuchtend salm bis orange. Nach 24 Stdn.: lilablau, dunkelorange mit Stich ins Rote, hellolive Überlagerungszone, dunkel braunviolette Mischfarbe, braun, hellbraun, gelb. Fluoreszenz in der Überlagerungszone grasgrün, darüber orange, darunter grünviolett.</p>	<p>hellila, bis blauschwarz, karmin, hellviolett, hellorange (Fluoreszenz schwach). Nach <math>\frac{1}{2}</math> Stde.: blauschwarz bis hellila, karmin, braunviolett, orange. Nach 16 Stdn.: mehrteiliger Farberregung: blauschwarz, violett, hellolive Überlagerungszone (Fluoreszenz grün), olive, hellbraun (Fluoreszenz in den beiden letzten Ringen grün).</p>	<p>braunoliv, rotbraun, lila, intensiv violett, orange (Fluoreszenz braunolive). Nach 24 Stdn.: grauoliv, hellbraun, dunkelviolette breite Zone, braun (Fluoreszenz oliv), orange, gelb.</p>	<p>Die anfangs vorhandenen Unterschiede gegenüber der Reaktion mit Schwefelsäure allein scheinen sich beim Stehen zu verwischen.</p>
<p><math>\Delta^5</math>-Androstens-3<math>\beta</math>-17<math>\beta</math>-diol</p>	<p>kirschrot, gelbgrüne Überlagerungszone, olive, blauviolett, purpur, hellviolett. Von oben gesehen violette und kirschrote Schlieren in salmfarbenem bis hellbraunem Grund. Nach 24 Stdn.: blauviolett, rotviolett, hellbraun bis orange, grasgrün bis olive (Fluoreszenz rotviolett), in braune Mischfarbe auslaufend.</p>	<p>blauschwarz bis lila, braunstichiges intensives dunkelorange, gelbgrün bis hellgrün (Fluoreszenz dunkelgrün), blau, karmin bis hellviolett. Nach <math>\frac{1}{2}</math> Stde.: braunstichiges intensives Dunkelorange, grüngelb, blau lila bis hellviolett. Nach 4 Stdn.: karmin bis violettrot, gelb, olive, lila bis hellviolett. Nach 20 Stdn.: violett, gelborange, grün, olive, hellbraun mit Stich ins Violette.</p>	<p>braunrot, gelbgrün, oliv, salm. Fluoreszenz violettbraun. Nach 24 Stdn.: karmin bis lila, braunviolette Überlagerungszone (Fluoreszenz violett), olive, braun, hellbraun.</p>	<p>Unterschied gegenüber den Schwefelsäurekontrollen un deutlich ausgeprägt. In Übereinstimmung mit den Befunden von Hrn. Dr. <i>Miescher</i> ist die trans-Form in Stellung 17 von einem Ausbleiben der spezifischen Farbreaktion begleitet, im Gegensatz zur cis-Form in Stellung 17, wie dies im Protokoll des <math>\Delta^5</math>-Androstens-3<math>\beta</math>-17<math>\alpha</math>-diols durch an dem Druck bezeichnet worden ist.</p>

Tabelle II (Fortsetzung).  
 Farbreaktionen von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Steroidlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Steroide (gelöst in 70-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von G. Woker und I. Anzener <sup>1)</sup> )	mit Benzaldehyd (0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkohol. Lösung) und konz. Schwefelsäure	Bemerkungen
Δ <sup>5</sup> -17-Methyl-androsten-3 $\beta$ -17 $\beta$ -diol	blauschwarz, blauviolett, rotviolett (Fluoreszenz violett) gelb, gelbgrün (Fluoreszenz blaugrün). Nach 24 Stdn.: leuchtend violett, hellviolett (Fluoreszenz violett), leuchtend orange, gelb, grüngelb (Fluoreszenz blaugrün). Nach 48 Stdn.: hell karmin bis purpur, violettblau, lila, blässliche Überlagerungszone (Fluoreszenz violett), orange, gelb, gelbgrün (Fluoreszenz gelb).	blauschwarz, karmin, gelbgrün (Fluoreszenz grün). Nach 1/2 Stde.: hellviolett bis violett, gelbgrün (Fluoreszenz grasgrün). Nach 4 Stdn.: wenig verändert. Nach 20 Stdn.: violett, lila, orange, gelb (Fluoreszenz grasgrün).	lila, violett (Fluoreszenz blauviolett), gelb, orange (Fluoreszenz grün). Nach 3 Stdn.: lilakarmin, violett (Fluoreszenz violett) braun, orange, grüngelb (Fluoreszenz grünblau). Nach 24 Stdn.: violett, olivbraun (Fluoreszenz violett), hellbraun, grüngelb (Fluoreszenz blaugrün). Nach 48 Stdn.: blaugelb, hell rotviolett, violettblau, lila Überlagerungszone (Fluoreszenz violett), gelb.	Unterschied der Benzaldehyd + Schwefelsäure-Reaktion gegenüber der Reaktion mit Schwefelsäure allein ist unsicher, da die geringen Nuancedifferenzen in beiden Fällen durch Überlagerung verschiedener Farbbrünge verursacht sein können.
Progesteron	negativ, auch noch nach 16 Stdn.	negativ.	lila, gelborange mit Stich ins Grüne. Nach 48 Stdn.: lila, gelbgrün. (Mit 0,5 cm <sup>3</sup> Benzaldehyd nach 2 Stdn. völlig negativ, nach 16 Stdn. sehr schwache Reaktion, nach 48 Stdn.: lila, grün-gelb, blaugelb).	
Pregnenolon-acetat	hellviolett bis hellrotviolett, hellolive, orange, hellgelb.	blässliche, orange, gelb.	violett, rotviolett, olive, dunkelorange, gelb.	Über den Farbringen zeigt sich eine schwache Opaleszenz, die vom Ausfällen des Steroids herrührt.

	Nach 16 Stdn.: lila, rotviolett, lila, intensiv orange, grüngelb. Schwach grüne Fluoreszenz.	Nach 4 Tagen lediglich Verstärkung der Nuancen.	Nach 2 Stdn.: bläulila, violett, orange, gelb bis gelbgrün. Nach 16 Stdn.: blass bräunlich, rotviolette Mischfarbe, orange, blassbraun (Fluoreszenz olive).	Der Unterschied der Benzaldehydschwefelsäure gegenüber der Schwefelsäurereaktion allein scheint lediglich in einer geringen Verstärkung, nicht aber in einer Nuancenverschiebung zu liegen.
$\beta$ -Oestradiol (cis)	lila, intensiv grün. Nach 24 Stdn.: orange, hellviolettliche Mischfarbe.	lila (Fluoreszenz grün), leuchtend orange (Fluoreszenz gelbgrün), hellgrün, blau (Fluoreszenz gelbgrün) Nach 16 Stdn.: lila bis karmין (Fluoreszenz grün), gelborange (Fluoreszenz grün), gelbgrün.	blassrosa, lila mit Stich ins Karmin, intensiv orange, hellgrün (Fluoreszenz grünblau). Nach 24 Stdn.: braun (starke Fluoreszenz), olive bis violett, orange, gelbgrün (Fluoreszenz blaugrün).	Unterschied zwischen der Reaktion mit Benzaldehyd + Schwefelsäure und derjenigen mit Schwefelsäure allein unsicher.
$\alpha$ -Oestradiol (trans)	gelb (Fluoreszenz grün), blass karmין.	lila Saum, leuchtend hellgrün, gelb (Fluoreszenz blaugrün). Nach 16 Stdn.: lila, orange (Fluoreszenz beider Ringe grün), hellgrün, gelbgrün (Fluoreszenz grünblau).	blass bläulichlila, bläulila, gelbgrün.	desgleichen.
Oestron	lila, intensiv grün. Nach 24 Stdn.: lila, gelbgrün (Fluoreszenz blaugrün).	orange, gelb, gelbgrün (Fluoreszenz gelbgrün). Nach 16 Stdn.: orange, gelbgrün (Fluoreszenz blaugrün).	blassrosa, lila mit Stich ins Karmin, intensiv orange, hellgrün (Fluoreszenz grünblau). Nach 24 Stdn.: braunlila Mischfarbe, violettbraun, orange, gelbgrün (Fluoreszenz grün).	

Tabelle II (Schluss).

Farbreaktionen von mit konz. Schwefelsäure unterschichteten je 3 cm<sup>3</sup> Steroidlösungen allein und im Gemisch mit Benzaldehyd.

Geprüfte Steroide (gelöst in 70-proz. Alkohol)	mit konz. Schwefelsäure nach den hier angegebenen Reaktionsbedingungen	mit konz. Schwefelsäure (Reaktionsbedingungen von <i>G. Wöcker</i> und <i>I. Antener</i> ) <sup>1)</sup>	mit Benzaldehyd (0,2 cm <sup>3</sup> 1-proz. alkohol. Lösung) und konz. Schwefelsäure	Bemerkungen
Equilin	gelb, orange, olive, gelb.	hell salmfarbig, olive, hellorange, orange, gelb. Fluoreszenz intensiv grün.	gelb, orange, gelbgrün (Fluoreszenz grasgrün).	Auch hier ergab sich bei Verwendung von 0,2 cm <sup>3</sup> Benzaldehydlösung keine nennenswerte Differenz. Es soll hier und bei den andern Fällen mit negativem oder unsicheren Resultat versucht werden, ob sich mit stärkeren Benzaldehyd-konzentrationen eine Differenz gegenüber den Reaktionen mit Schwefelsäure allein erzielen lässt.
Oestrin	blassgrün, gelb (Fluoreszenz hellgrün), intensiv grün-gelb (Fluoreszenz blaugrün). Nach 16 Stdn.: leuchtend grün, breite orange Zone, grüngelb. Fluoreszenz leuchtend grasgrün.	im auffallenden Licht: gelb (in stärkerer Konzentration orangegelb), orange (in stärkerer Konzentration violettstichig), grüngelb. Nach 48 Stdn.: grün fluoreszier. breite Zone, von orange gefärbtem Band durchzogen. Im durchfallenden Licht: gelbgrün bis grasgrün (in stärkerer Konzentration orange bis grasgrün), Fluoreszenz sehr stark grün. Nach 48 Stdn.: salmfarbig, orange, gelb. Fluoreszenz sehr stark grün.	gelborange, dunkelorange bis olive (Fluoreszenz hellgrün), hell olivgrün (Fluoreszenz blaugrün). Nach 16 Stdn.: intensiv orange mit Stich ins Rote (Fluoreszenz hellgrün), lila Überlagerungszone, gelbgrün (Fluoreszenz blaugrün).	

<sup>1)</sup> Helv. 22, 511—529 (1939).