

tion, d'une mince couche de platine (indication « quartz platiné »). Ce dépôt était obtenu en badigeonnant, avec une solution de chlorure de platine que l'on réduisait par chauffage dans la flamme d'un chalumeau; en répétant plusieurs fois cette opération, on obtenait un dépôt suffisamment régulier. 3<sup>o</sup> le recouvrement du quartz sur la surface en contact avec l'air en circulation était constitué par une couche mince de 50% d'oxyde de calcium et 50% d'oxyde de strontium (indication « quartz recouvert d'oxyde »); les deux oxydes étant mélangés avec de l'eau, on recouvrait le tube de cette pâte, que l'on calcinait ensuite au chalumeau. Nous avons procédé à ces recouvrements, afin d'examiner si la présence de platine, dont l'activité catalytique est connue, exerçait une influence; de même pour le mélange d'oxyde alcalino-terreux, qui comme on le sait, possède un pouvoir émissif électronique élevé.

Comme on le voit par ces chiffres, les rendements enregistrés sont loin d'atteindre ceux qui ont été obtenus avec l'arc, surtout en haute fréquence; ces derniers sont en effet de l'ordre de 120 gr. d'acide nitrique au kwh à la pression ordinaire<sup>1)</sup>, et de 200 gr. au kwh<sup>2)</sup> en associant la dépression à la haute fréquence. Mais si l'effluveur ne paraît pas approprié à l'obtention de rendements élevés, on n'en saurait conclure que le régime de décharge en effluve est défavorable. En effet, le régime d'effluve se distingue par une caractéristique ascendante, a souvent été reconnu<sup>3)</sup> dans l'arc à haute fréquence en même temps que des rendements énergétiques relativement élevés.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève. Décembre 1940.

---

## 12. Chemische Nachweismethoden des Vitamin F (I)

von G. Woker und P. Bernhard.

(30. XII. 40.)

Das zu den physiologisch „ungenügend definierten“ Vitaminen gezählte Vitamin F, dessen bisher am besten bekannte und in der Kosmetik nutzbar gemachte Eigenschaft durch die „belebende“ Wirkung auf die Haut repräsentiert wird, lässt sich chemisch als Linolsäure und andere mehrfach ungesättigte Fettsäuren bzw. deren Glyceride erfassen. Dementsprechend können die Mangelerscheinungen<sup>4)</sup>, nach der Prüfung durch die Untersuchungsabteilung des

<sup>1)</sup> B. Siegrist, Ch. H. Wakker et E. Briner, Helv. **19**, 287 (1936).

<sup>2)</sup> E. Briner, J. Desbailllets, F. Richard et H. Paillard, Helv. **22**, 1096 (1939).

<sup>3)</sup> B. Siegrist, C. H. Wakker et E. Briner, loc. cit.; E. Briner et J. Desbailllets, Helv. **21**, 478 (1938). Rappelons que la caractéristique ascendante est réalisée lorsque l'intensité du courant croît en même temps que la tension; dans le régime d'arc, au contraire, l'accroissement de l'intensité correspond à une diminution de la tension.

<sup>4)</sup> Laut Feststellung der Untersuchungsabt. des physiol.-chem. Instituts in Basel an Ratten sind die Vitamin-F-Mangelerscheinungen wie folgt definiert: „Hyperämie der Konjunktiven, fettige, feuchte Schuppung an den Ohren, an der Schnauze und Pfoten, ringförmig eingeschnürter Schwanz und Haarausfall an den mit Schuppen befallenen Hautstellen. „Die Mangelkrankheit trat vom 70. bis 100. Tag nach der Verfütterung des Vitamin-F-freien Futters auf.“

Physiol.-chem. Instituts der Universität Basel, durch Verfütterung der Tagesdosis von 0,1 g Linolsäure oder 0,2 g Vitamin F-Konzentrat (hergestellt durch die *Hamol A.G.* in Zürich) an die Versuchsratten behoben werden.

Wie die physiologische Wirkung dieser Körper nur in den konjugierten C=C-Bindungen und deren typischen Reaktionen — so den im folgenden besprochenen Wasserstoffakzeptoreigenschaften — verankert sein dürfte, so stellt dieser Bindungstypus auch die Grundlage dar für die Auffindung chemischer Nachweismethoden für das Vitamin F bzw. der mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Glyceride gleicher Wirkung.

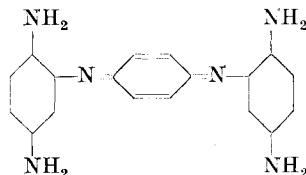
Eine 1. Gruppe von Reaktionen gründet sich dementsprechend auf die Wasserstoffakzeptoreigenschaften des Vitamin F und verwandter Körper. Als Wasserstoffdonatoren wählten wir geeignet erscheinende aromatische Amine, teils allein, teils im molekularen Gemisch mit Phenolen, sowie in physiologischer Hinsicht interessierende Phenole allein. In allen Fällen wurden je 2 cm<sup>3</sup> der alkoholischen Lösung des Amins oder des Amin-Phenolgemisches zu je 1 cm<sup>3</sup> der in der üblichen Weise (jedoch unter Verwendung von 95-proz. Alkohol statt Wasser als Verdünnungsmittel) hergestellten, von Gläschen zu Gläschen hälftig abgestuften Verdünnungen der alkoholischen Vitamin F-Lösung gesetzt und die erhaltenen Färbungen, nach bestimmten Zeiten, mit der vitaminfreien Kontrolle verglichen. Das Endresultat wurde im allgemeinen nach 24 Stunden notiert. Am Schluss dieser Arbeit finden sich die Ergebnisse in Tabelle I, Ia, Ib und Ic zusammengestellt.

Als Substrat bewährte sich in jeder Hinsicht das p-Phenyldiamin. Unter seinen Gemischen mit Phenolen steht, in bezug auf die hohe Empfindlichkeitsgrenze, an erster Stelle dasjenige mit Thyroxin, was im Hinblick auf die physiologische Bedeutung des letzteren, in seiner Eigenschaft als Schilddrüsenhormon, besonders betont sei. Für den praktischen Gebrauch am geeignetesten erwies sich unter den p-Phenyldiamin-Phenolgemischen dasjenige mit o-Kresol.

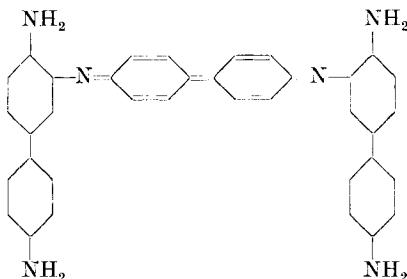
Vergleicht man die auf ihre Eignung als Substrat geprüften drei aromatischen Amine: p-Phenyldiamin, Benzidin und Leukomalachitgrün untereinander, so vermag in bezug auf die Empfindlichkeitsgrenze nur das Leukomalachitgrün mit dem p-Phenyldiamin zu konkurrieren. Beim längeren Stehen (24 Stunden) ist es sogar dem p-Phenyldiamin überlegen, während bei kurzer Versuchsdauer (1 Stunde) die Grenze beim p-Phenyldiamin, unter den angeführten Bedingungen, weitergeht.

Während die Akzeptorwirkung des Vitamin F beim Leukomalachitgrün naturgemäß nur zum Malachitgrün führt, ist die Frage

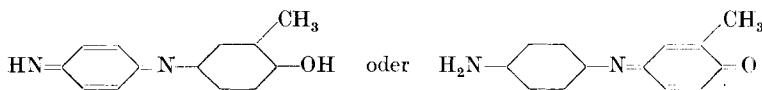
des Reaktionsproduktes beim p-Phenyldiamin allein nicht so einfach. Am wahrscheinlichsten dürfte auch heute noch die Bildung der „Bandrowski'schen Base“ anzunehmen sein, der die folgende Konstitution zugeschrieben wird<sup>1)</sup>:



Für das Benzidin könnte eine analoge, durch braun-rote Töne charakterisierte und damit von der Blaufärbung durch Oxydasen abweichende Reaktion um so eher angenommen werden, als sich das entsprechende Oxydationsprodukt von den merichinoid gebauten Körpern, welche nach Willstätter<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> im Benzidinblau vorliegen, nur durch einen geringen Mindergehalt an Wasserstoff unterscheidet:



Was die Reaktionsprodukte der p-Phenyldiamin-Phenolgemische betrifft, so dürften sie wohl eindeutig als Farbstoffe der Indophenolgruppe aufzufassen sein. Dementsprechend käme dem Reaktionsprodukt des Vitamin F mit dem molekularen p-Phenyldiamin-o-Kresolgemisch folgende Konstitution zu; wobei zwei Isomere<sup>4)</sup> in Betracht zu ziehen sind:



Der Indophenolfarbstoff, der sich aus dem p-Phenyldiamin-Guajacolgemisch bilden würde, wenn dasselbe der Akzeptorwirkung

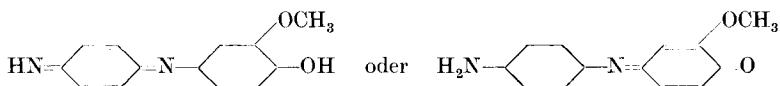
1) Bandrowski, M. **10**, 123 (1889); B. **27**, 480 (1894); s. ferner Erdmann, Z. angew. Ch. **1894**, 424; sowie Willstätter und Mayer, B. **37**, 1494 (1904); Heiduschka und Goldstein, Arch. Pharm. **254**, 584 (1916).

2) Willstätter, B. **38**, 2244 (1905); **41**, 1462 (1908).

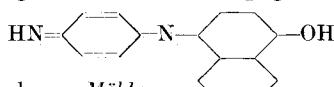
3) Derselbe und Kalb, B. **37**, 3761 (1904); **38**, 1232 (1905); **39**, 3474 (1906); Kalb. Diss. München (1905); Derselbe und Piccard, B. **41**, 1458, 1473 (1908); Piccard, Farbe und Konstitution der Chinonimine, z. B. S. 55; Schlenk, A. **363**, 313 (1908); s. ferner Kehrmann, B. **41**, 2340 (1908).

4) Siehe Heller und Mitarbeiter, A. **392**, 16; **418**, 259; B. Lütt, Ferment-Forschung **8**, 374 (1925).

des Vitamin F unterliegt, kann ebenfalls in zwei isomeren Formeln wiedergegeben werden:

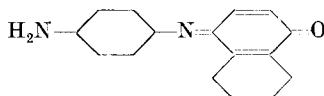


Für das Indophenol aus p-Phenyldiamin und  $\alpha$ -Naphthol ist von Möhlau<sup>1)</sup> die folgende Formel angegeben worden, der ebenso

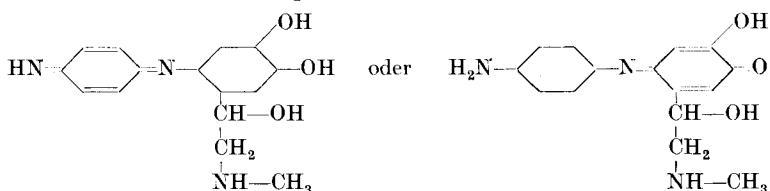


Formel von Möhlau.

wie bei den soeben angeführten Indophenolen ein Isomeres bzw. Tautomeres entspricht, das schon Röhm und Spitzer<sup>2)</sup> bei ihren klassischen Oxydase-Studien ins Auge fassten:



Diesen bekannten Indophenolfarbstoffen reiht sich ohne weiteres das aus p-Phenyldiamin und Adrenalin erhaltene Indophenol an, für welches die beiden folgenden Formeln anzunehmen wären:



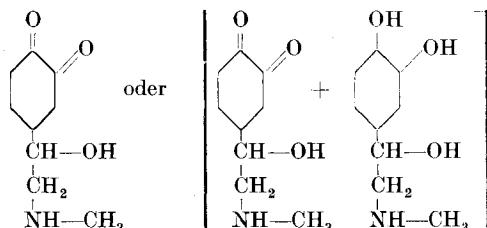
Die schon von B. Lätt<sup>3)</sup> hervorgehobene Tatsache, dass das aus o-Kresol und p-Phenyldiamin gebildete Indophenol bei sehr geringen Säurekonzentrationen anders gefärbte Lösungen liefert als bei höherer Säurekonzentration — eine Beobachtung, die alle unsere Indophenolversuche, entsprechend der Säurenatur des Vitamin F, bestätigen (s. die tabellarische Zusammenstellung der mit abgestuften Vitaminmengen angestellten Versuche) — tritt gerade auch bei der p-Phenyldiamin-Adrenalin-Versuchsreihe mit ihren dunkelroten Farbtönen in den hohen Vitamin-F-Konzentrationen, ihren bräunlichvioletten Nuancen bei den starken Verdünnungen und in der vitaminfreien Kontrolle, sehr deutlich zu Tage.

Dasselbe ist übrigens auch der Fall bei der Versuchsreihe mit Adrenalin allein, bei welcher die gelben Färbungen in den hohen Vitamin-F-Konzentrationen scharf mit den salmroten der weitgehenden Verdünnungen und der Kontrolle ohne Vitamin kon-

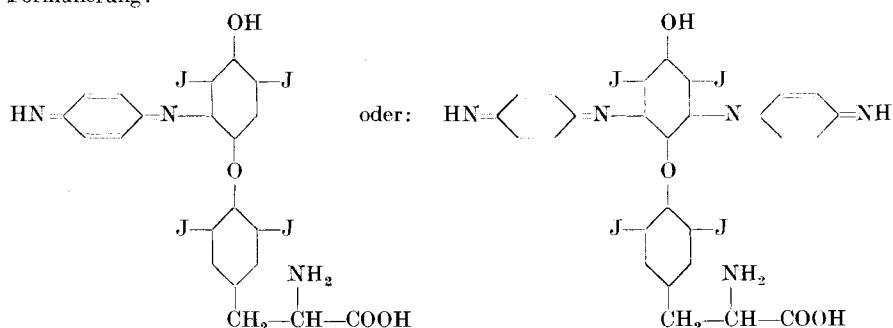
<sup>1)</sup> Möhlau, B. 16, 2849 (1885). <sup>2)</sup> Röhm und Spitzer, B. 28, 567 (1895).

<sup>3)</sup> B. Lätt, Fermentforschung 8, 374 (1925); Diss. Bern, Die Reaktionen des p-Phenyldiamins mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd (1926); vgl. auch Woker, Die Katalyse, II. Spezieller Teil, 2. Abt.: Biologische Katalysatoren. 2. Hälfte: Atmungsfermente: Verlag Ferdinand Enke Stuttgart (1931) S. 232.

trastieren. Das Oxydationsprodukt aus Adrenalin allein dürfte als substituiertes o-Chinon oder Chinhhydrion anzusprechen sein:



Schwieriger ist die Frage, welche Konstitution dem aus Thyroxin und p-Phenyldiamin gebildeten, höchstwahrscheinlich auch indophenolartigen Oxydationsprodukt zugeschrieben werden muss, da hier die bei den übrigen Phenolen freie p-Stellung besetzt ist. Man könnte daher in diesem Fall vielleicht an den einfachen oder doppelten Eintritt des Iminrestes in m-Stellung zum freien Hydroxyl denken, z. B. entsprechend folgender Formulierung:



Eine 2. Gruppe von Reaktionen wurde für p-Phenyldiamin und seine Gemische mit Phenolen sowie Benzidin, unter Wasserstoffperoxydzusatz durchgeführt. So wurden bei den p-Phenyldiamin-Versuchen, mit und ohne äquimolekularen phenolischen Zusatz, 95 cm<sup>3</sup> der, wie in Tab. I—Ib angegeben, zusammengesetzten alkoholischen Lösung (0,11-proz. = 0,01-m. an p-Phenyldiamin und 0,01-m. an dem betreffenden Phenol) mit 5 cm<sup>3</sup> 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Bei den mit Benzidin und Adrenalin angestellten Versuchen erhielten ebenfalls 95 cm<sup>3</sup> der gesättigten alkoholischen Benzidin- oder Adrenalinlösung einen Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 3-proz. Wasserstoffperoxyd. Der Zusatz bewirkte in allen Fällen eine sehr starke Verkürzung der Reaktionszeit, so dass die Versuche im allgemeinen schon nach 1 Stunde abgebrochen werden konnten. Wurde die Beobachtung, wie bei den p-Phenyldiamingemischen mit o-Kresol, bis zu 24 Stunden ausgedehnt, so zeigten die Versuchsserien dementsprechend, gegenüber den Versuchsreihen ohne Wasserstoffperoxyd, starke Farbverschiebung und Farbvertiefung, die gleichbedeutend ist mit einem oft sehr erheblichen Heraufdrücken der Empfindlichkeitsgrenze. Eine Zusammenstellung der Versuchsserien dieses Reaktionstyps findet sich in Tabelle II und IIIa.

Was den Mechanismus der mit Wasserstoffperoxyd angestellten Reaktionsgruppe betrifft, so dürfte es sich wohl zunächst um eine Addition des Wasserstoffperoxyds an die Doppelbindungen handeln, wodurch Peroxyde entstehen, die sich in zweierlei Richtung gegenüber den Substraten auswirken könnten: Entweder liegt eine Oxydation durch Sauerstoffübertragung vor, oder aber das Peroxyd fungiert prinzipiell analog, aber noch intensiver als die freien Doppelbindungen als Wasserstoffakzeptor. Die qualitativ sehr ähnlichen, aber quantitativ ungleich stark ausgebildeten Färbungen in den korrespondierenden Reihen mit und ohne Wasserstoffperoxyd deuten eher darauf hin, dass in beiden Fällen dasselbe Prinzip, — dasjenige eines Wasserstoffakzeptors wirksam ist.

Wir haben auch versucht, Peroxyde vermittelst Durchleiten von Luft durch Vitamin-F-Konzentrat zu erhalten, wobei wir jedoch erst Dunkelversuche und Versuche ohne Katalysatoren angestellt haben. Diesem Umstand dürfte es zuzuschreiben sein, dass wir, im Gegensatz zu den Wasserstoffperoxyd-Additions-Serien, gegenüber den Serien mit ausschliesslicher Wasserstoffakzeptorwirkung lediglich eine Abschwächung der Wirkung erkennen konnten, die in einer Zerstörung des Vitamin F (z. B. durch Decarboxylierung) ihre Ursache haben dürfte. Es bleibt zu prüfen, ob sich, wie nach den Erfahrungen bei den trocknenden Ölen zu erwarten ist, die Addition von Sauerstoff an die Doppelbindungen in Gegenwart von Mangan- und andern Schwermetallverbindungen realisieren lässt. In ihrer Wirkung auf die untersuchten Substrate würden dann die durch direkte Addition von Sauerstoff erhaltenen Peroxyde zu den durch Wasserstoffperoxydanlagerung gewonnenen in derselben Beziehung stehen, wie bestimmte Direktoxydasen zu den entsprechenden Peroxydasen; ja, man kann sich fragen, ob nicht mehrfach ungesättigte Fettsäuren, wie sie im Vitamin F vorliegen, als prosthetische Gruppe solcher Oxydasen, bzw. Peroxydasen, fungieren könnten. Dem Manganbestandteil der Laccase würde dann z. B. die Aufgabe zufallen, die Sauerstoffanlagerung an die konjugierten C=C-Bindungen dieser mehrfach ungesättigten Säuren zu katalysieren. Wird Wasserstoffperoxyd zugesetzt, so erfolgt die Peroxydbildung ohne Vorhandensein eines Schwermetallkatalysators.

Wie man sich auch zur Auffassung des Vitamin F als prosthetischer Gruppe bestimmter Oxydasen, resp. Peroxydasen, stellen mag, so sind ihm jedenfalls Modelleigenschaften dieser Fermente nicht abzusprechen. Dasselbe von andern Fermentmodellen, wie den niedrigeren Gliedern der Aldehyde<sup>1)</sup> der Fettreihe: Formaldehyd, Acetaldehyd etc., sowie frisch destilliertem Benzaldehyd<sup>2)</sup> und echten Peroxydasen dieses Typs abzugrenzen, dürfte auf Grund der ungleichen Oxydationswirkung gegenüber verschiedenen Substraten möglich sein. So wirkt das System Vitamin F + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, im Gegensatz z. B. zu Formaldehyd + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder der Pseudo-peroxydase des Blutes (Hämoglobin) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nicht auf Guajaktinktur, unter Bildung von Guajakblau, ein. Dieser Umstand kann, wie die ungleiche Benzidinreaktion, für die Differenzierung des Vitamin F von gewöhnlichen guajakblauen Peroxydasen in natürlichen Materien von Bedeutung sein.

Ein 3. *Reaktionstypus des Vitamin F*, der ebenfalls als Doppelbindungsreaktion zu betrachten ist, verdient in physiologischer Hinsicht nicht minder ins Auge gefasst zu werden, wie seine Wasserstoffakzeptor- und Peroxydasereaktionen: es ist das Additionsvermögen gegenüber Jod.

Um die Reaktion farbkräftiger zu gestalten, haben wir die Jodbindung durch die Entfärbung von Jodstärke und Jodglykogen nachgewiesen, wobei der Wechselwirkung zwischen dem Vitamin und dem letzteren zugleich Modelleigenschaften für entsprechende Reaktionen im tierischen Organismus zukommen könnten.

Dem Glykogen und eventuell andern jodbindenden Kohlehydraten, deren Spalt- und Umbauprodukten, vor allem den Dextrinen, sowie der Ascorbinsäure usw., könnte

<sup>1)</sup> Woker, B. 47, 1024 (1914).

<sup>2)</sup> Gestandener Benzaldehyd wirkt, infolge der Peroxydbildung durch Sauerstoffaufnahme an der Luft, als Direktoxydasemodell. (Woker, l. c. vorige Fussnote.)

dabei die Rolle von Jodüberträgern zufallen, die freies und im Thyroxin gebundenes Jod an sich reissen und an Vitamine mit konjugierten C=C-Bindungen, wie das Vitamin F, abgeben würden. (Auch der umgekehrte Fall wäre realisierbar, wobei Vitamine dieses Typs in Reaktion mit freiem Jod oder Thyroxin treten und als Jodtransporteure das aufgenommene Jod an die gewissermassen als Jodspeicher fungierenden Kohlehydrate, ihre Abbau- und Umbauprodukte (Ascorbinsäure) sowie andere Jodakzeptoren übertragen würden). Unabhängig von der Frage nach dem Jodüberträger, weisen die auffallenden Wirkungen des Thyroxins auf die Haut<sup>1)</sup> auf eine Beziehung des Schilddrüsenhormons zum Vitamin F hin.

Während das Thyroxin in jedem Fall als Joddonorator in Funktion tritt, dürften sich die Jodakzeptoren bis zu einem, von den gerade herrschenden Bedingungen abhängigen Gleichgewichtszustand, in das verfügbare Jod teilen, bzw. untereinander austauschen. Da das Jodglykogen wohl, wie die Jodstärke, nicht, oder nur sehr gehemmt, abbaufähig ist, vermöchte also jeweilen nur derjenige Kohlenhydratanteil vom Organismus ausgenutzt zu werden, dem das Jod durch Kontakt mit solchen Vitaminen entzogen worden ist. Dieselben könnten somit gewissermassen als Antagonisten des jodabgebenden Thyroxins regulatorisch in den Kohlenhydratstoffwechsel eingreifen. Eine solche Auffassung würde dadurch gestützt, dass dasjenige Vitamin, das als ausgesprochenster Träger konjugierter Doppelbindungen figuriert, das Vitamin A, bei der durch Hyperproduktion des Schilddrüsenhormons (Thyroxin) gekennzeichneten Basedow'schen Krankheit als Heilmittel verwendet wird.

Dass sich Vitamin und Provitamine A ähnlich verhalten wie das Vitamin F zeigen die Vergleichsversuche, die mit Vitamin A (Vogan) und Carotin angesetzt wurden und deren Ergebnisse sich ebenfalls in der tabellarischen Zusammenstellung wiedergegeben finden. Alle drei Präparate unterscheiden sich von den Carotinoiden (Lycopin, Crocetin) durch ein viel stärkeres Bindungsvermögen gegenüber Jod, das sich durch die Entfärbung von Jodstärke oder Jodglykogen verfolgen lässt. Die Entfärbung findet in den höheren Vitaminkonzentrationen beim Schütteln schon in der Kälte statt, nimmt jedoch mit steigender Temperatur erheblich zu.

Aber auch durch Zusatz jodbindender Substanzen kann das gebläute System eine Entfärbung erfahren, gleichgültig wie der Modus der Jodbindung ist. Betrachtet man das erwähnte System als Modell physiologischen Geschehens, so besitzen besonders solche Stoffe Interesse, die als natürliche Begleitkörper von hormonalem oder Vitamincharakter in das Gleichgewicht der Jodbindung durch die einzelnen Akzeptoren aktiv einzutreten vermögen. Von den geprüften Stoffen besass die Ascorbinsäure eine ausgesprochene jodbindende und damit entfärbende Wirkung gegenüber dem Vitamin F-Jodstärkegemisch. Ferner entfärbten, was in Bezug auf behauptete endokrine Wirkungen des Vitamin F hervorgehoben sei, das Androsteron und das Androstan-3 $\alpha$ -17-t-diol. Die Untersuchung weiterer Hormone und Vitamine in dieser Hinsicht ist in Angriff genommen.

In noch ausgesprochenerem Masse als beim Vitamin F tritt das stärkere Jodbindungsvermögen bei höherer Temperatur beim Carotin zutage. Es zeigt dies der in Tabelle III wiedergegebene Vergleich

<sup>1)</sup> Über die Wirkung des Thyroxins und des Thyroxinmangels auf die Haut sagt Asher, Physiologie der inneren Sekretion, Leipzig und Wien (Deuticke) 1936, S. 115: „Der Zustand der Hyperthyreose am Menschen weist vor allem auf die Haut als einen Ort, dessen Wachstumsverhältnisse von der Schilddrüse mitbedingt sind. Bei Tieren ist dies eher noch ausgeprägter, wenn man die Integumentbestandteile Haare und Federn heranzieht. (Haare): Bei Ziegen, Schafen und auch bei andern Versuchstieren wird bei Schilddrüsenlosigkeit das Haarkleid struppig, die Haare bzw. Wolle fällt an vielen Stellen aus.“ (Vgl. damit die Mangelerscheinungen bei Vitamin F in dieser Arbeit, S. 98, Fussnote 4.)

einer absteigenden Verdünnungsreihe des Vitamin F und des Carotins, wobei überdies berücksichtigt werden muss, dass als Stammkonzentration beim Carotin eine 0,01-m. Lösung, beim Vitamin F dagegen das übliche biologisch standardisierte Konzentrat, beide in Mengen von je 1 cm<sup>3</sup> der unverdünnten und verdünnten Proben verwendet wurde. Jede Probe erhielt einen Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> einer 1-proz. Stärkelösung, die durch einige Tropfen 0,005-n. Jodlösung tiefblau gefärbt war. Während nach 24 Stunden die 11 absteigenden Verdünnungen des Vitamin-F-Konzentrats alle vollständige Entfärbung der Jodstärkelösung, schon in der Kälte, bewirkt hatten, war dies beim Carotin nur in den höheren Konzentrationen der Fall. Nach dem Erwärmen auf 50° im Wasserbad trat jedoch vollständige Entfärbung bei allen Carotinproben ein.

Auch in bezug auf die Wasserstoffakzeptorwirkung zeigten Vitamin-F-Konzentrat und Vitamin A ausgesprochene Analogien, wie der in Tabelle Ia wiedergegebene Parallelversuch der beiden Vitamine gegenüber p-Phenyldiamin zeigt. Die Farbenunterschiede beider Reihen dürften in der Hauptsache darin begründet sein, dass im Gegensatz zum Vitamin F, beim Vitamin A (Vogan) wegen der Löslichkeitsverhältnisse von einer viel weitergehenden Stammverdünnung (0,002) ausgegangen werden musste. Immerhin zeigte sich beim Vergleich korrespondierender Verdünnungen eine Verschiebung der Farbtöne bei den Vitamin A-Versuchen nach Braun, gegenüber den grauen Nuancen, die entsprechenden Konzentrationen des Vitamin-F eigentlich sind. Doch könnte dies auch eine Wirkung des Öls bzw. Trans sein, das im Vogan das Vitamin A gelöst enthält. Auch gekochtes Leinöl zeigte im Akzeptorversuch gegenüber p-Phenyldiamin bräunliche Nuancen (vgl. Tabelle I).

Da der Dorschlebertran, infolge seines Gehaltes an mehrfach ungesättigten Säuren, bzw. deren Glyceriden, als Vitamin-F-Träger betrachtet werden muss, so könnte, auf Grund des analogen chemischen Verhaltens, die Frage aufgeworfen werden, ob und in welchem Grade das Vitamin F auch physiologische Vitamin-A-Wirkungen bedingen, ja damit eventuell identifiziert werden könnte. Wie dem auch sei, jedenfalls ist beim Akzeptorversuch mit p-Phenyldiamin, wie ein Vergleich der betreffenden Reihen zeigt, zwischen den höheren Verdünnungen (schon von Gläschen 7 an) des Vitamin-F-Konzentrats und dem unverseiften und mit Lipase verseiften Dorschlebertran und seinen Verdünnungen kein grösserer Unterschied festzustellen. Dasselbe kann, trotz der ungleichen Versuchszeit für die entsprechenden Versuche mit p-Phenyldiamin und Wasserstoffperoxyd angenommen werden.

Versuche mit einem aus Vitamin F hergestellten Massageöl der *Hamol A.G.*, von dem 1 g der physiologischen Wirkung von 0,2 cm<sup>3</sup> Vitamin-F-Konzentrat entspricht, zeigen zum mindesten beim p-Phenyldiamin-o-Kresolgemisch + Wasserstoffperoxyd grössere Unterschiede als der Dorschlebertran und die Verdünnungen des Vitamin-F-Konzentrats. Im folgenden sind die Versuchsergebnisse in tabellarischer Übersicht wiedergegeben.

Die verwendeten Vitamin-F-Präparate (Konzentrat und Massageöl) verdanken wir der Güte der *Hamol A.G.*, Zürich. Ausserdem danken wir der chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La-Roche & Co.* in Basel für die freundliche Überlassung von Ascorbinsäure, Carotinoiden und Carotin und der *Ges. für chem. Industrie* in Basel für das u. a. in dieser Arbeit verwendete Androsteron und Androstan-3 $\alpha$ -17-t-diol.

**Tabelle I.**

## Versuch I.

## Untersuchungsmaterial:

Vitamin F-Konzentrat der *Hamol A.G.* in Zürich. Das Konzentrat wurde in einer Serie von Reagenzgläsern, die  $1 \text{ cm}^3$  96-proz. Alkohol enthielten, je zur Hälfte fortlaufend verdünnt.

## Substrat:

0,11 g p-Phenyldiamin werden in  $100 \text{ cm}^3$  96-proz. Alkohol gelöst. In jedes Reagenzglas wurden je  $2 \text{ cm}^3$  des gelösten Substrates gegeben:

## Befund:

Nr. des Reagenz-gla-ses	nach $\frac{1}{4}$ Stunde	nach 1 Stunde	nach 6 Stunden	nach 24 Stunden
Kontrolle	blass, Stich ins Lila	blasslila	blass bräunlich mit Stich ins Violette	bräunlich violett
1	burgunderrot	tief bur- gunderrot	dunkelbur- gunderrot	dunkelrot undurchsichtig
2	burgunderrot- braun	dunkel- burgunderrot	dunkelburgunder- rot-braun	dunkelrot, durchscheinend
3	dunkelbraun	dunkelbraunrot	dunkelrotbraun	dunkelrotbraun, durchscheinend
4	braun	braunrot	dunkelbraunrot	dunkelbraunrot, durchsichtig
5	braun-olive	braun	braunrot	dunkelbraunrot
6	olive	braun-olive	braun	braunrot
7	olive-hellgrün	olive	olive-braun	braun, Stich ins Olive
8	hellgrün-grau	hellgrün	olive mit Stich ins Grüne	dunkelolive
9	hellgrün-grau dunkler als 8	hellgraugrün	grünolive	olive
10	grau mit Stich ins Grüne	hellgrau	hellgrau mit Stich ins Olive	grünolive
11	grau	grau mit Stich ins Stahlblaue	graublaugrün	grüngrau
12	hellgrau	Stahlblau Stich ins Graue	dunkelgrau	dunkelgraugrün
13	hellgrau-blassgrau	bläulich grau	bläulich graugrün	dunkelgrau
14	blassgrau	hellgrau	grau-hellgrau	grau
15	kaum dunkler als Kontrolle	grau-hellgrau	hellgrau	grau-hellgrau
16	—	blassgrau	grau-hellgrau	hellgrau
17	—	blassgrau mit Stich ins Lila, von Kontrolle kaum mehr zu differenzieren	hellgrau- bräunlich	hellgrau- bräunlichviolett
18	—	—	blassbräunlich- lila violett	blass bräunlich violett
19	—	—	kein Unterschied mehr gegenüber Kontrolle	bräunlich-violett, dunkler als Kontrolle

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach $\frac{1}{4}$ Std. bis zum 14. Gläschen	nach 6 Std. bis zum 18. Gläschen
nach 1 Std. bis zum 16. Gläschen	nach 24 Std. bis zum 19. Gläschen = 0,37 γ

Tabelle I.

Versuch II.

Untersuchungsmaterial:

Leinöl, gekocht. Verdünnung auf die gleiche Weise wie beim Vitamin F-Konzentrat.

Substrat: wie bei I.

Nr. des Reagenz-glaes	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden	Nr. des Reagenz-glaes	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
Kontrolle	eben wahrnehmbar blassbraun-lila	hellbraun- blasslila	6 7	blasslive blassolive- blassgelb schwach blassgelb	hellbraun-braun hellbraun
1	braun	undurchsichtig tief burgunder- rot	8	abnehmend blassgelb	blassbraun- hellbraun
2	hellbraun	tiefdunkelrot- braun	9	abnehmend blassgelb	hellbraun
3	dunkelgelb	undurchsichtig tief dunkelrot- braun, eben durchscheinend	10	abnehmend blassgelb	blassbraun sukzessive abnehmend, Stich ins Lila
4	hellolive	dunkelbraun, durchsichtig	11	eben wahrnehmbar	hellbraun- blassbraunlila
5	blassolive- hellolive	braun		dunkler als Kontrolle	

Das Leinöl vermag zu reagieren:

nach 1 Stunde bis zum 10. Gläschen

nach 24 Stunden bis zum 11. Gläschen (0,92 mg)

Versuch III.

Untersuchungsmaterial:

Dorschlebertran, Verdünnungsreihe gleich wie beim Vitamin F-Konzentrat. Eine Versuchsreihe wurde mit Dorschlebertran, der mit Lipase verseift worden war, angesetzt.

Substrat: wie bei I.

Nr. des Reagenz-glaes	unverseifter Lebertran nach 12 Stunden	verseifter Lebertran	Nr. des Reagenz-glaes	unverseifter Lebertran nach 12 Stunden	verseifter Lebertran
Kontrolle	blassgrau	blassgrau	6	blassgrau, etwas heller als 5	blassgrau,
1	bräunlicholive	hellolive			dunkler als Kontrolle
2	hellolive	blassolive- hellolive	7	sukzessive der Kontrolle nähernd	blassgrau,
3	blassolive- hellolive	blassolive- hellgrau	8	—	etwas heller
4	hellgrau- blassgrau	blassgrau- hellgrau			blassgrau, nähert sich Kontrolle
5	blassgrau, etwas dunkler als Kontrolle	blassgrau, dunkler als Kontrolle	9	—	noch eben wahrnehmbar dunkler als Kontrolle

**Tabelle Ia.**

**Versuch IV.**

Untersuchungsmaterial:

Parallelversuch zwischen Vitamin F-Konzentrat und Vitamin A (Vogan). 1 cm<sup>3</sup> Vogan  
500 mal verdünnt wurde gleich 1 cm<sup>3</sup> Vitamin F-Konzentrat gesetzt.

Substrat: Wie bei I.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	Vitamin A nach 1 Stunde	Vitamin F	Nr. des Reagenz-glaes	Vitamin A nach 1 Stunde	Vitamin F Stunde
Kontrolle	blasslila	blasslila	6	hellbraun-braun	braun-olive
1	hellgraubraun	tief burgunderrot	7	hellbraun	olive
2	blassgraubraun	dunkelburgunderrot	8	hellbraun-braun	hellgrün
3	braun-hellbraun	dunkelbraunrot	9	hellbraun-braun	hellgraugrün
4	hellbraun-braun	braunrot	10	braun, heller als K.	hellgrau
5	hellbraun	braun	11	hellbraun-lila	grau, Stich ins Stahlblaue

Bei Parallelversuchen ergab die Reaktion von Vitamin F und Vitamin A sehr starke, wohl hauptsächlich durch die Konzentrationsdifferenz bedingte, Unterschiede.

**Versuch V.**

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

Wie bei XIII. Nur wurde noch in jedes Reagenzglas 2 cm<sup>3</sup> einer 0,01-m. p-Phenyldiaminlösung gegeben.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	nach 1 Stunde	nach 3 Stunden	Nr. des Reagenz-glaes	nach 1 Stunde	nach 3 Stunden
Kontrolle	blasslila	blass bräunlich-violett	6	hellolive	undurchsichtig dunkelburgunderrot
1	durchscheinend tief burgunderrot	durchscheinend dunkelrot	7	hell bräunlich-violett	tief purpurrot
2	tief dunkelbraunrot	durchscheinend dunkelrot	8	braunlila	bräunlich-violett
3	dunkelbraun-olive	undurchsichtig dunkelburgunderrot	9	hellbraunlila	hellbräunlich-violett
4	olive	undurchsichtig dunkelburgunderrot	10	lila, Stich ins Rötliche	blass bräunlich-violett
5	hellolive-olive	undurchsichtig dunkelburgunderrot	11	lila, etwas dunkler als Kontrolle	blass bräunlich-violett, kaum dunkler als Kontrolle

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach 1 Stunde bis zum 10.—11. Gläschen

nach 3 Stunden bis zum 10.—11. Gläschen (0,92 mg)

Tabelle Ia.

Versuch VI.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

0,05 g Thyroxin werden in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst. Da nach einer Stunde keine sichtbare Reaktion auftrat, wurde in jedes Reagenzglas 2 cm<sup>3</sup> einer 0,01-m. p-Phenyldiaminlösung gegeben.

Befund nach 2 Stunden: Kontrolle: ganz blass bräunlich, mit Stich ins Lila. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. undurchsichtig dunkelbraunrot; 2. durchscheinend dunkelburgunderrot; 3. durchsichtig dunkelburgunderrot; 4. burgunderrot-braun; 5. dunkelbraunrot; 6. braun, Stich ins Olive; 7. olive-braun; 8. olive-hellolive; 9. hellolive, Stich ins Grüne; 10. hellgraugrün; 11. hellgrau, Stich ins Grüne; 12. grau; 13. hellgrau; 14. hellgrau, Stich ins Bräunliche; 15. hellgrau-bräunlichlila; 16. blass bräunlich mit Stich ins Lila; 17. dgl. etwas dunkler als Kontrolle.

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach 2 Stunden bis zum 16. Gläschen (2,9 %)

Tabelle Ib.

Versuch VII.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

o-Kresol + p-Phenyldiamin (je 0,11 g in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst). In jedes Reagenzglas wurden je 2 cm<sup>3</sup> des gelösten Substrates gegeben.

Befund:

Nr. des Reagenzglases	nach ¼ Stunde	nach 1 Stunde	nach 6 Stunden	nach 24 Stunden
Kontrolle	ganz blass violett	kaum wahrnehmbar verändert	blass violett bräunlich	blass violett
1	tief braunrot-burgunderrot	tieburgunderrot	undurchsichtig tief braunrot	undurchsichtig, tief dunkelbraunrot
2	rotbraun	rotbraunkirschrot	dunkelburgunderrot, noch eben durchscheinend	undurchsichtig tief dunkelbraunrot
3	orange-tieforange	orange-hellbraun	durchsichtig braunrot-burgunderrot	durchscheinend tief-burgunderrotbraun
4	gelborange	dunkelorange	braun	durchsichtig dunkelrotbraun
5	gelb	gelb-dunkelgelb	hellbraun	braun
6	grüngeiß	grüngeiß	hellolive-olive	olive
7	hellgrüngeiß	hellgrüngeiß	hellolive	hellolive-olive
8	blass gelbgrün	blassgrün-hellgrün	blassolive-hellgrün	olive-graugrün
9	schwach blassgrün	blassgrün-graugrün	—	hellolive-graugrün
10	spurenweise blassgrün	spurenweise blassgrün	hellgraugrün	blassolive-graugrün
11	spurenweise dunkler als Kontrolle	spurenweise dunkler als Kontrolle	hellgrau	dunkelgrau
12	—	—	hellgrau-blassgrau	grau-dunkelgrau

Tabelle Ib (Fortsetzung).

Nr. des Reagenz-glaes	nach 1/4 Stunde	nach 1 Stunde	nach 6 Stunden	nach 24 Stunden
13	kaum wahrnehmbar dunkler als Kontrolle	—	blassgrau mit Stich ins Violette	grau mit Stich ins Lila
14	kaum wahrnehmbar dunkler als Kontrolle	—	blassgrau, heller als vorgängige Probe, nähert sich Kontrolle	grau-bräunlich mit Stich ins Lila
15	kaum wahrnehmbar dunkler als Kontrolle	—	—	bräunlich mit Stich ins Lila
16	—	—	—	an Intensität noch stärker als Kontrolle
17	—	—	—	Farbenverschiebung nach grau-bräunlich, bräunlicher als Kontrolle
18	—	—	—	bräunlich-violett, nähert sich Kontrolle
19	—	—	—	von Kontrolle nicht mehr deutlich zu unterscheiden

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach 1/4 Std. bis zum 10. Gläschen	nach 6 Std. bis zum 13. Gläschen
nach 1 Std. bis zum 10. Gläschen	nach 24 Std. bis zum 18. Gläschen (0,7 γ)

### Versuch VIII

Untersuchungsmaterial: Leinöl, gekocht.

Substrat: Wie bei VII.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden	Nr. des Reagenz-glaes	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
Kontrolle	leicht blass-bräunlich lila braun	bräunlich lila eben durchscheinend tief burgunderrot	6 7	blassolive blassolive-hellgelb blassgelb	braun schwach braun
1	hellbraun	tief dunkelrotbraun, eben durchscheinend	8 9 10	abnehmend blassgelb abnehmend blassgelb	braun-hellbraun hellbraun
2	dunkelgelb	tief dunkelbraun, durchsichtig	11	eben wahrnehmbar dunkler als Kontrolle, Stich ins Bräunlichlila	hellbraun-blassbraun Stich ins Lila
3	hellolive blassolive-hellolive	dunkelbraun dunkelrotbraun		nähert sich Kontrolle, etwas dunkler	
4					
5					

Das Leinöl vermag zu reagieren:

nach 1 Std. bis zum 9./10. Gläschen; nach 24 Std. bis zum 11. Gläschen (0,92 mg)

**Tabelle Ib.**

**Versuch IX.**

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

0,11 g p-Phenyldiamin + 0,144 g  $\alpha$ -Naphtol in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst.

Befund nach 24 Stunden: Kontrolle: violettblau. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. undurchsichtig schwarzbraun; 2. undurchsichtig braunschwarz; 3. dunkelrotbraun-tiefbraunrot; 4. dunkelrotbraun-braunrot; 5. dunkelbraun, mit Stich ins Rotbraune; 6. braun; 7. hellbraun; 8. hellbraun, Stich ins Graulila; 9. blassbraun-lila, Intensität: heller als Kontrolle; 10. rosalila, Intensität geringer als Kontrolle; 11. Intensität geringer als Kontrolle, Farbe blaulilaviolett.

Das Vitamin F-Konzentrat vermag mit Farbverschiebung zu reagieren:  
nach 24 Stunden bis zum 10. Gläschen (181  $\gamma$ ).

**Versuch X.**

Untersuchungsmaterial: Dorschlebertran, wie bei III.

Substrat:

0,11 g p-Phenyldiamin + 0,18 g Gujacol werden in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst.

Befund nach 12 Stunden: Kontrolle: blassgrün-grau. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. hellolive-blassolive; 2. blassgraugrün; 3. blassgraugrün; 4. blassgrau, mit Stich ins Grüne; 5. von Kontrolle nicht mehr deutlich zu differenzieren.

**Tabelle Ic.**

**Versuch XI.**

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

0,5 g Leukomalachitgrün werden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol von 96% gelöst. 2 cm<sup>3</sup> pro Reagenzglas.

Befund:

Nr. des Reagenzglases	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden	Nr. des Reagenzglases	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
Kontrolle	ganz blass gelb	blassgelb mit Stich ins Grüne	7	blassgrün, etwas heller	hellgrün
1	grün, Stich ins Gelbe	dunkelgrün, Stich ins Blaue, klar durchsichtig	8	schwach blassgrün	hellgrün-blassgrün
2	heller grün, Stich ins Gelbe	grün, Stich ins Blaue	9	blassgrün, Stich ins Gelbe	blassgrün
3	hellgrün	grün-hellgrün, etwas nach Blau verschoben	10	blassgrün gelb	blassgrün-hellblau
4	hellgrün-blassgrün	grün-hellgrün-blau	11	blassgrün gelb, heller als Nr. 10	schwach grün
5	hellgrün-blassgrün, etwas heller	hellgrün-grünblau	12	blassgelb, mit Stich ins Grüne	schwach grün-gelb
6	blassgrün	hellgrün, Stich ins Blaue	13	blassgelb, mit Stich ins Grüne, etwas heller als Nr. 12	schwach gelb-grün
			14	—	schwach gelb mit Stich ins Grüne

Tabelle Ie (Fortsetzung).

Nr. des Reagenz-glasses	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden	Nr. des Reagenz-glasses	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
15	—	schwach gelbgrüngrau	18	—	schwach blass-gelbgrau-hellgrün
16	—	schwach gelb-grau mit deutl. Stich ins Grüne	19	—	nähert sich Kontrolle, noch dunkler
17	—	schwach gelb-grau-hellgrün	20	—	dgl. noch dunkler als Kontrolle

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach 1 Std. bis zum 12. Gläschen; nach 24 Std. bis zum 20./21. Gläschen (0,18 γ)

Versuch XII.

Untersuchungsmaterial: Wie bei Versuch I.

Substrat:

Es wurde eine Lösung von Benzidinbase in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol hergestellt, bis sich kein Benzidin mehr in Alkohol löste.

Befund:

Nr. des Reagenz-glasses	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden	Nr. des Reagenz-glasses	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
Kontrolle	farblos	farblos	8	hellgelb-blassgelb	hellorange-orange
1	burgunderrot	tief burgunderrot	9	blassgelb-hellgelb	hellorange
2	braunrot	burgunderrot-braunrot	10	blassgelb, deutlich dunkler als die farblose Kontrolle	blassorange-hellorange
3	hellbraun-braun	braunrot			
4	hellbraun-dunkel-orange	braun	11	eben wahrnehmbar dunkler als Kontrolle	hellorange-blassorange
5	dunkelorange	hellbraun-braun	12	Spur dunkler als Kontrolle	blassorange
6	gelb mit Stich ins Gelbgrüne	hellbraun	13		eben dunkler als Kontrolle
7	hellgrün	orange			

Das Vitamin F-Konzentrat reagiert:

nach 1 Std. bis zum 11. Gläschen; nach 24 Std. bis zum 12. Gläschen (45 γ)

Versuch XIII.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

Eine gesättigte Lösung von Adrenalin in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol.

Befund nach 24 Stunden: Kontrolle: ganz blass salmrot. Jeweils Nummer des Reagenzglasses, Farbe: 1. hellgelb mit Stich ins Grüne; 2. citronengelb mit Stich ins Grüne; 3. blassgelb-hellgelb; 4. hellgelb-blassgelb; 5. blassgelb; 6. eben wahrnehmbar blassgelb; 7. fast farblos; 8. farblos; 9. farblos; 10. ganz blass salmrot; 11. blass salmrot.

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu wirken:

nach 24 Stunden bis zum 10. Gläschen (181 γ)

Tabelle II.

Versuch XIV.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

0,11 g p-Phenyldiamin werden in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst. In jedes Reagenzglas gibt man 2 cm<sup>3</sup> der Substratlösung, die auf 95 Teile 5 Teile 3-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	nach ¼ Stunde	nach 1 Stunde	Nr. des Reagenz-glaes	nach ¼ Stunde	nach 1 Stunde
Kontrolle	bräunlich, Stich ins Lila burgunderrot	bräunlichlila tief burgunderrot	9 10	dunkelgrau-blau dunkelgrau	grüngrau dunkelgrau- bläulich
1	burgunderrot- braun	dunkelburgun- derrot-braun	11 12	dunkelgrau- hellgrau grau	stahlblaugrau graublaub- räulich
2			13	grau, Stich ins Bräunliche	bräulich grau
3	braun	burgunderrot- braun	14	bräunlich, Stich ins Lila	bräunlich mit Stich ins Lilaviolette
4	braun-olive	dunkelbraun	15	von Kontrolle nicht mehr zu differenzieren	bräunlichlila, dunkler als Kontrolle
5	olive	braunolive			
6	dunkelolive- grün	olive			
7	grün Stich ins Graue	dunkelolive			
8	graugrün	grünolive	16	—	nähert sich der Kontrolle

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach ¼ Stunde bis zum 14. Gläschen

nach 1 Stunde bis zum 16./17. Gläschen (1,4 γ)

Versuch XV.

Untersuchungsmaterial: Wie bei III.

Substrat: Wie bei XIV.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	unverseifter Lebertran nach 12 Stunden	verseifter Lebertran	Nr. des Reagenz-glaes	unverseifter Lebertran nach 12 Stunden	verseifter Lebertran
Kontrolle	bräunlichlila	bräunlichlila	6	hellbräunlich- grau	hellgrau- blassgrau
1	olive	olive	7	rein hellgrau	grau, Stich ins Bräunlich- lila
2	olive, Stich ins Blaue	hellolive-grau			
3	grauolive	olive-grau	8	blaugrau-hell- grau, Stich ins Bräunlichlila	—
4	olive-grau	hellolive-grau, Stich ins Blaue			
5	olive- bräunlichgrau	blassgrau- hellgrau		nähert sich sukzessive der Kontrolle	

**Tabelle II.**

## Versuch XVI.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

*o*-Kresol + *p*-Phenylendiamin + 3-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (von *o*-Kresol + *p*-Phenylendiamin je 0,11 g in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst). Vor dem Beimischen des Substrates zu den Vitamin F-Verdünnungen werden zu 95 Teilen Substratlösung 5 Teile 3-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugefügt.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	nach ¼ Stunde	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
Kontrolle	ganz schwach grau	schwach grau	blassbraun mit Stich ins Violette
1	kirschrot-braunrot	dunkelburgunderrot	schwarz, undurchsichtig
2	rotbraun	burgunderrot	schwarz-violett, undurchsichtig
3	hellbraun-tieforange	braun	schwarz-violett, durchsichtig
4	orange-dunkelgelb	hellbraun	violett-schwarz
5	gelb, mit Stich ins Grüne	olive, mit Stich ins Braune	braunolive
6	hellolive-grünelb	olive	braunolive-braun
7	hellolivegrün-grün	olivegraugrün	braun-dunkelbraun
8	graugrün	grüngrau	braun
9	hellgraugrün	hellgrüngrau mit Stich ins Stahlblaue	hellbraun-braun
10	hellgrau mit Stich ins Bläuliche	hellgrau mit Stich ins Grünliche	hellbraun, wenig dunkler als Kontrolle
11	hellgrau mit Stich ins Olive	hellgrau	hellviolett-braun
12	hellgrau-blassgrau	blassgrün-hellgrau	hellbraun
13	blassgrau	hellgrau-blassgrau	braunrot
14	spurenweise blassgrau	blassgrau	braunrot-burgunderrot
15	spurenweise blassgrau dunkler als Kontrolle	hellgrau-blassgrau	dunkel burgunderrot
16	dgl. noch dunkler als Kontrolle	bräunlichgrau, mit Stich in Violette	burgunderrot
17	dgl. stark abnehmend	dgl. grauer als Kontrolle, Intensität stärker als bei Kontrolle	hell burgunderrot
18	dgl. abnehmend	grau, Stich ins Bräunliche	braunrot
19	nach Intensität und Farbverschiebung von Kontrolle kaum zu unterscheiden	spurenweise dunkler als Kontrolle	hellbraunrot
20	—	spurenweise dunkler als Kontrolle	rotbraun-hellbraunrot

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr. des Reagenzglases	nach $\frac{1}{4}$ Stunde	nach 1 Stunde	nach 24 Stunden
21	—	spurenweise dunkler als Kontrolle, Unterschied kaum noch festzustellen	rotbraun
22	—	—	hellbraun
23	—	—	blassbraun-hellbraun
24	—	—	blassbraun, kaum dunkler als Kontrolle nach Intensität und Farbverschiebung sind in den nachfolgenden Reagenzgläsern kaum wesentliche Unterschiede gegenüber der Kontrolle festzustellen, die als eine für das Vitamin F spezifische Reaktion gelten könnten

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach  $\frac{1}{4}$  Stunde bis zum 18. Gläschen

nach 1 Stunde bis zum 20. Gläschen

nach 24 Stunden bis zum 23./24. Gläschen (0,012 γ)

#### Versuch XVII.

Untersuchungsmaterial:

Ein Vitamin F enthaltendes Massageöl der *Hamol A.-G.* in Zürich. Laut Tierversuch des physiol.-chem. Instituts der Universität Basel an Ratten entspricht 1 g Massageöl 0,2 cm<sup>3</sup> Konzentrat. Verdünnungsreihe gleich wie bei I.

Substrat: Wie bei XVI.

Befund nach 12 Stunden: Kontrolle: blassbräunlich-violett. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. tiefolive-schwarz, undurchsichtig im nichtölichen Teil; 2. grauschwarz-olive, durchscheinend; 3. grau, durchsichtig; 4. hellgrau; 5. blassgrau-hellgrau; 6. dgl. abnehmend; 7. hellgrau-bräunlich, nähert sich Kontrolle; 8. hellbräunlich, mit Stich ins Violette; 9. von Kontrolle kaum mehr zu differenzieren.

#### Tabelle IIa.

#### Versuch XVIII.

Untersuchungsmaterial: Wie bei III.

Substrat:

0,11 g p-Phenyldiamin + 0,18 g Guajacol werden in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst. 95 Teile dieser Lösung werden mit 5 Teilen 3-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemischt.

Befund nach 12 Stunden: Kontrolle: blassgrau-lila. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. lila, mit Stich ins Graue; 2. hellschiefergrau mit Stich ins Lila; 3. bräunlichlila; 4. hellbräunlichlila; 5. schiefergrau, intensiver als alle vorherigen und nachfolgenden Gläschen; 6. bräunlichlila mit Stich ins Graue; 7. hellschiefergrau-lila mit Stich ins Graue; 8. bräunlichlila mit Stich ins Schiefergrau; 9. gräulichlila; 10. blassgrau-lila, dunkler als Kontrolle; 11. nähert sich Kontrolle.

**Tabelle IIa.**

Versuch XIX.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

Eine gesättigte Lösung von Adrenalin in  $100 \text{ cm}^3$  96-proz. Alkohol. 95 Teile dieser Substratlösung wurden mit 5 Teilen 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gemischt.

Befund nach einer Stunde: Kontrolle: ganz blass lila. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. hellrohraun; 2. citronengelb; 3. hellgelb; 4. blassgelb-hellgelb; 5. hellgelb-blassgelb; 6. blassgelb; 7. eben wahrnehmbar blassgelb; 8. fast farblos; 9. fast farblos; 10. blass salmrot; 11. ganz blass salmrot; 12. ganz blass salmrot mit Stich ins Lila, von Kontrolle fast nicht mehr zu unterscheiden.

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu wirken:

nach 1 Stunde bis zum 11. Gläschen (0,92 mg)

Versuch XX.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

Es wurde eine Lösung der Benzidinbase in  $100 \text{ cm}^3$  96-proz. Alkohol hergestellt, bis sich kein Benzidin mehr in Alkohol löste. 95 Teile dieser Benzidinlösung wurden mit 5 Teilen 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gemischt.

Befund nach 1 Stunde: Kontrolle: fast farblos, mit Stich ins Gelbe. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. tief burgunderrot; 2. rotbraun-braunrot; 3. braun-rotbraun; 4. braun; 5. hellbraun; 6. orange-hellbraun; 7. orange; 8. orange, Stich ins Graue; 9. hellorange; 10. blassorange-hellorange; 11. hellorange-blassorange; 12. hellorange-blassorange; 13. blassorange, etwas dunkler als Kontrolle; 14. nahezu gleich wie Kontrolle; 15. gleich wie Kontrolle.

Das Vitamin F-Konzentrat vermag zu reagieren:

nach 1 Stunde bis zum 14. Gläschen (11 γ)

**Tabelle III.**

Versuch XXI.

Untersuchungsmaterial: Wie bei I.

Substrat:

Eine 1-prom. Lösung von Glykogen, der 3—4 Tropfen einer 0,1-n. Jodlösung zugefügt wurden. In jedes Reagenzglas wurde  $1 \text{ cm}^3$  dieser Lösung gegeben.

Befund nach 1 Stunde: Kontrolle: orangegegelb. Jeweils Nummer des Reagenzglases, Farbe: 1. farblos; 2. farblos; 3. farblos; 4. spurenweise gelb; 5. blassgelb; 6. hellgelb; 7. gelb. Vom 8.—23. Gläschen ganz allmählich gegen gelb abnehmend. Alle Gläschen zeigen auch eine Trübung im Gegensatz zu der orange-gelben klaren Kontrolle.

Nach 24 Stunden:

Alle 23 Gläschen sind entfärbt. Die Kontrolle ist ganz blass hellgelb koloriert.

Versuch XXII.

Untersuchungsmaterial:

Vitamin F-Konzentrat und Carotin. Parallelversuch. Von Carotin wurde eine 0,01-m. Lösung hergestellt und  $1 \text{ cm}^3$  dieser Lösung gleich  $1 \text{ cm}^3$  Vitamin F-Konzentrat gesetzt.

Substrat:

1-proz. Stärkelösung, der einige Tropfen 0,005-n. Jodlösung zugefügt wurden, bis tiefblaue Farbe auftrat. Die zu untersuchenden Lösungen wurden wie immer je hälftig in einer Serie von Reagenzgläsern verdünnt. Von der Jodstärkelösung wurde  $1 \text{ cm}^3$  zugefügt.

Befund:

Nr. des Reagenz-glaes	Vitamin F nach 1 Stunde	Carotin	Nr. des Reagenz-glaes	Vitamin F nach 1 Stunde	Carotin
Kontrolle	tief dunkelblau	tief dunkelblau	5	violett-lila	blau-dunkelblau
1	farblos	farblos	6	blau-hellblau	blau-dunkelblau
2	lila	blassblau-violett	7	blau	blau-dunkelblau
3	lila, dunkler	hellblau	8	dunkelblau-blau	blau-dunkelblau
4	lila, Stich ins Violette	blau	9	dunkelblau-blau	blau-dunkelblau
			10	dunkelblau-blau	blau-dunkelblau
			11	dunkelblau-blau	blau-dunkelblau

Nach 24 Stunden war die Reihe, die das Vitamin F enthielt, vollständig entfärbt. Die Reihe mit dem Carotin wurde in einem Wasserbad auf 50° erhitzt, wobei sich ebenfalls Entfärbung einstellte. Die Kontrolle blieb dunkelblau.

Bern, Institut für phys.-chem. Biologie der Universität.

### 13. Über das Vorkommen der Diamin-oxydase im menschlichen Sperma.

9. Mitteilung über den enzymatischen Abbau von Poly-aminen<sup>1)</sup>  
von E. Albert Zeller.  
(30. XII. 40.)

Die Diamin-oxydase (DO) ist aufs engste mit der Fortpflanzung und mit dem Geschlechtsapparat verknüpft. Eines ihrer Substrate, das Spermin<sup>2)</sup>, kommt im Sperma verschiedener Säuger in grösserer Menge vor. Der gleiche Körper bewirkt beim kastrierten Bitterlingsmännchen das Auftreten des bunten Hochzeitskleides<sup>3)</sup>. Das Enzym selbst findet sich in der Placenta in grosser Konzentration<sup>4)</sup> und ist im Serum schwangerer Frauen<sup>5)</sup> und in der Leber gravider Ratten stark vermehrt<sup>1)</sup>. Es lag deshalb nahe, auch das Sperma auf seinen DO-Gehalt zu untersuchen.

#### Methodik.

Das menschliche Sperma stammte aus frischen Proben, die vorher im Hinblick auf Fragen der Sterilität und Morphologie untersucht worden waren. Im allgemeinen wurde das Material auf das Vierfache

<sup>1)</sup> E. A. Zeller, Helv. **23**, 1502 (1940).

<sup>2)</sup> E. A. Zeller, Naturwiss. **26**, 578 (1938); Helv. **21**, 1645 (1938).

<sup>3)</sup> H. A. Müller und Giersberg, zitiert nach R. Amman und W. Dirscherl, Fermente, Hormone, Vitamine, 1938, S. 267.

<sup>4)</sup> E. A. Zeller, B. Schär und S. Staehlin, Helv. **22**, 837 (1939).

<sup>5)</sup> E. A. Zeller, Helv. **23**, 1509 (1940).