

umkristallisiert und dann (130 mg) an 4 g Aluminiumoxyd „Woelm, nicht alkalisch, fast neutral“ chromatographiert. Die Elution mit Petroläther ergab 3,2 mg einer Substanz mit einem Fp 50–58° C. Die Hauptfraktion (118 mg) erhielt man durch Elution mit Benzol-Chloroform (60:40). Nach 2maliger Rekristallisation aus Methanol hatte die so dargestellte Substanz einen Fp 135–136° C,  $[\alpha]_D^{20}$  –32,5°,  $\lambda_{\text{max}}$  262, 270, 282, 292,  $\epsilon$  118, 160, 170, 100, was etwa 1% 5,7-Dien entspricht. Das mit Pyridin-Eisessig dargestellte Acetat hatte nach Umkristallisation aus Methanol einen Fp 127–128° C,  $[\alpha]_D^{20}$  –39,1°. Da diese Daten, sowie die Elementaranalysen mit denen von  $\beta$ -Sitosterol übereinstimmten, wurde die Identität des gefundenen Stoffes mit diesem Steroid angenommen. Auch das Benzoat und das 3,5-Dinitrobenzoat gaben die erwarteten Daten.

<sup>1</sup> J. Indian chem. Soc. **35**, 210–211 (1958). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA). — <sup>2</sup> Res. Bull. Panjab Univ. **48**, 63 (1954). H. PELZER

**N-Nitroso-N-methylharnstoff (I)** ist nach F. JANČÍK, B. KAKÁČ, V. VANÍČEK und M. VRUBLOVSKÁ<sup>1</sup> titrimetrisch und polarographisch mit großer Genauigkeit bestimmbar. Die Titration beruht auf der Zersetzung von I nach der Reaktion  $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO})\text{CONH}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{NaCNO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . — *Titration*. 150 bis 200 mg I wägt man in einen 150 ml-Meßkolben ein und fügt 25 ml 0,1 n Natronlauge aus der Bürette zu. Man schwenkt bis zur völligen Auflösung und zum völligen Sistieren der Diazomethan-Entwicklung (Abzug!). Nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man die unverbrauchte Lauge mit 0,1 n Schwefelsäure zurück. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 10,3086 mg I. — Das *polarographische Verhalten* von I wird im  $\text{pH}$ -Bereich von 2–8 (McIlvain-Puffer) untersucht. I liefert im ganzen Bereich eine einzige, gut definierte Reduktionsstufe, deren Halbstufenpotential eine Funktion des  $\text{pH}$ -Wertes ist. Hauptsächlich in sauren Bereichen ist die Reduktionsstufe von einer kleineren, negativeren Stufe vermutlich katalytischen Charakters begleitet, die sich leicht durch Zusatz von wenig Gelatine beseitigen läßt. Bei  $\text{pH}$  7–8 wäre die Form der Reduktionskurve zur Messung der Stufenhöhe am bequemsten, aber schon bei  $\text{pH}$  7 beginnt die I-Zersetzung. Es wird eine Pufferlösung von  $\text{pH}$  5 benutzt, da in ihr I genügend lange haltbar ist. Man reduziert bei einem Halbstufenpotential von –0,98 V. — Zur *Ausführung* löst man 40 mg I in 100 ml Wasser. 0,2–1,0 ml dieser Lösung versetzt man im 10 ml-Meßkolben mit 5 ml Puffer- ( $\text{pH}$  5) und 0,5 ml 0,2%iger Gelatinelösung sowie Wasser bis zur Marke. Man läßt Wasserstoff oder Stickstoff durchströmen und registriert die Kurve bei kathodischem Anschluß an einen 4 Volt-Akkumulator ab –0,4 V. Unter diesen Bedingungen ist die Stufenhöhe von der I-Konzentration vollkommen linear abhängig. Die Bestimmung ist wegen der geringen Stabilität verdünnter I-Lösungen binnen 30 min vorzunehmen. Man beugt dieser Zersetzung durch Benutzung eines 1:5 mit Wasser verdünnten  $\text{pH}$ -Puffers zur Bereitung auch solcher Stammlösungen vor. — Alle Stabilitätsuntersuchungen ergeben, daß die Zersetzung von I im festen Zustand hauptsächlich von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt, in Lösung vom  $\text{pH}$ -Wert abhängt. — Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung der Stabilität und der Lagerfähigkeit von N-Nitroso-N-methylharnstoff.

<sup>1</sup> Chem. Listy **52**, 909–914 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharmazie, Biochemie, Prag (ČSR). H. FREYTAG

**Den Hydroxygruppen-Gehalt von Polyoxypropylenglykolen (P-G)** bestimmt man nach einem von E. H. VOGELZANG und D. J. SRÖVER<sup>1</sup> ausgearbeiteten Verfahren. — *Arbeitsweise*. In einen trockenen Erlenmeyer-Schliffkolben wägt man etwa  $\frac{1}{2}$  Millimol des P-G genau ein (*a* g), dann fügt man 200 ml einer Lösung von