

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°, λ_{max} 262, 270, 282, 292, ϵ 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 β -Sitosterol übereinstimmten, wurde die Identität des gefundenen Stoffes mit diesem Steroid angenommen. Auch das Benzoat und das 3,5-Dinitrobenzoat gaben die erwarteten Daten.

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

N-Nitroso-N-methylharnstoff (I) ist nach F. JANČÍK, B. KAKÁČ, V. VANÍČEK und M. VRUBLOVSKÁ¹ 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 pH -Bereich von 2–8 (McIlvain-Puffer) untersucht. I liefert im ganzen Bereich eine einzige, gut definierte Reduktionsstufe, deren Halbstufenpotential eine Funktion des 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 pH 7–8 wäre die Form der Reduktionskurve zur Messung der Stufenhöhe am bequemsten, aber schon bei pH 7 beginnt die I-Zersetzung. Es wird eine Pufferlösung von 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- (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 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 pH -Wert abhängt. — Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung der Stabilität und der Lagerfähigkeit von N-Nitroso-N-methylharnstoff.

¹ 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. SRÖVER¹ 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