

4. Aus 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure wurde das Diazoniumsalz hergestellt und dieses durch Kuppeln mit verschiedenen bekannten Komponenten zu Farbstoffen vereinigt.

5. Beim Vergleich dieser Farbstoffe mit den entsprechenden aus Naphtionsäure dargestellten wurde gefunden, dass sich die Farbstoffe aus der 1-Amino-2-methyl-4-sulfosäure und 1-Naphtol-4-sulfosäure oder 1-Naphtol-5-sulfosäure mit Bichromat nicht nachchromieren lassen. Der Grund hierfür besteht darin, dass bei der Nachchromierung der entsprechenden Naphtionsäure-farbstoffe in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Oxydation stattfindet, welche durch das Vorhandensein der Methylgruppe verunmöglicht wird.

6. Der Nachweis für die oben beschriebene Oxydation wurde dadurch erbracht, dass es gelang, aus dem in Substanz mit Chromsäure nachchromierten Farbstoff aus diazotierter Naphtionsäure und 1-Naphtol-5-sulfosäure durch Reduktion die 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure zu isolieren. Damit sind die Angaben von *Rosenhauer* (loc. cit.) streng bewiesen.

Der *Schweiz. Volkswirtschaftstiftung* und dem *Jubiläumsfond E.T.H. 1930* danken wir für einen Beitrag zur Durchführung obiger Untersuchung.

Chem.-Techn. Laboratorium der E.T.H.

### 134. $\Delta^5$ -3-Oxy-ätio-cholensäure und einige ihrer Umwandlungsprodukte

von Marguerite Steiger und T. Reichstein.

(26. VIII. 37.)

Für die Herstellung von Desoxy-cortico-steron wurde 3-Oxy-ätio-chol-5-ensäure (I) benötigt. Die Säure wurde durch Abbau der  $\Delta^5$ -3-Oxy-bis-nor-cholensäure (II) gewonnen, analog wie die Ätio-cholensäure von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*<sup>1)</sup> aus der entsprechenden Bis-nor-cholensäure. Dass auch hydroxylhaltige Säuren diesem Abbau mit Erfolg unterworfen werden können, ist von *Dalmer*, *Werder*, *Honigmann* und *Heyns*<sup>2)</sup> anlässlich der Bereitung der 3-Oxy-allo-ätio-cholensäure gezeigt worden. Dagegen ist unseres Wissens noch keine ungesättigte Säure auf diesem Wege gewonnen worden.

Die  $\Delta^5$ -3-Oxy-bis-nor-cholensäure (II) ist nach *Fernholz*<sup>3)</sup> aus Stigmasterin relativ leicht zugänglich. Da Stigmasterin inzwischen

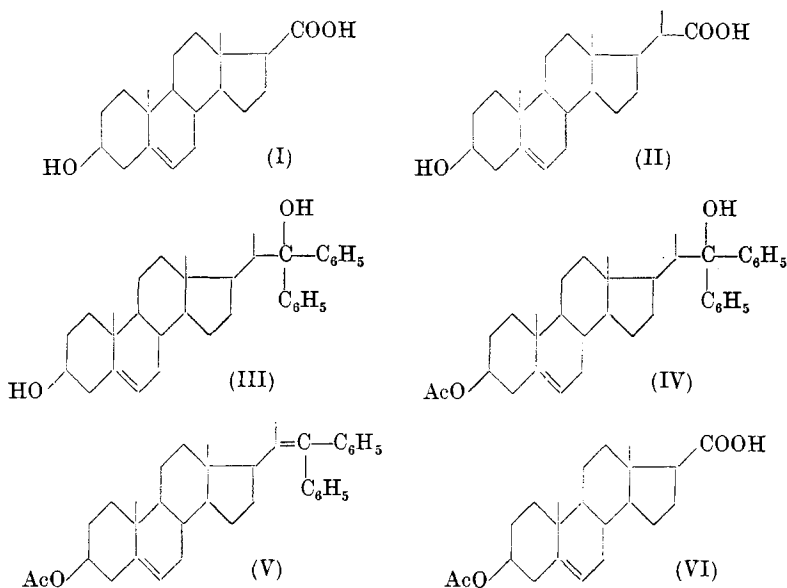
<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **161**, 80 (1926).

<sup>2)</sup> B. **68**, 1814 (1935).

<sup>3)</sup> A. **507**, 128 (1933).

aus dem Handel verschwunden ist, so hat ein anderer Weg an Interesse gewonnen, nämlich der Abbau des Cholesterins oder eines geeigneten Phytosterins zu 3-Oxy-cholensäure<sup>1)</sup> resp. 3-Oxy-nor-cholensäure<sup>2)</sup> und weiterer systematischer Abbau nach *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*, wie er von *K. Fujii* und *T. Matsukawa*<sup>3)</sup> beschrieben ist. Wir haben trotzdem den kürzeren Weg aus Stigmasterin gewählt und das nötige Stigmasterin daher aus Soja-Bohnenöl selbst bereitet.

Aus dem Methylester der 3-Oxy-bis-nor-chol-5-ensäure (II) wird nach *Butenandt* und Mitarbeitern<sup>4)</sup> mit Phenyl-magnesiumbromid das Diphenyl-( $\Delta^5$ -3-oxy-ter-nor-cholenyl)-carbinol (III) gewonnen,



aus diesem durch Acetylierung das Mono-acetat (IV) und daraus durch Wasserabspaltung das 1,1-Diphenyl-2-( $\Delta^5$ -3-acetoxy- $\Delta^5$ -cholestenyl)-äthylen (V). *Butenandt* und Mitarbeiter haben von (II) ausgehend, ohne Isolierung von (III) und (IV), direkt auf die Gewinnung von (V) hingearbeitet. Wir haben es für zweckmässig gefunden, die Zwischenprodukte (III) und (IV) zu isolieren. Beide krystallisieren gut. Sowohl (IV) wie (V) lassen sich nun durch Bromierung, Oxyda-

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka*, *A. Wettstein*, *Helv.* **18**, 986 (1935); *E. S. Wallis*, *E. Fernholz*, *Am. Soc.* **57**, 1504 (1935); *A. Butenandt*, *H. Dannenbaum*, *G. Hanisch*, *H. Kucszus*, *Z. physiol. Ch.* **237**, 57 (1935); *C.* **1936**, I. 1430.

<sup>2)</sup> *O. Dalmer*, *F. v. Werder*, *H. Honigmann*, *K. Heyns*, *B.* **68**, 1817, Anm. 11 (1935); *Engl. Patent 453773 (Schering-Kahbaum A.-G.)*; *C.* **1937**, I. 4265.

<sup>3)</sup> *K. Fujii*, *T. Matsukawa*, *J. pharmac. Soc. Japan* **56**, 93 (1936); *C.* **1936**, II. 3305.

<sup>4)</sup> *A. Butenandt*, *U. Westphal*, *H. Cobler*, *B.* **67**, 1611 (1934); *A. Butenandt*, *G. Fleischer*, *B.* **70**, 96 (1937).

tion mit Chromsäure und anschliessende Entbromung zu der acetylierten Säure (VI) abbauen. Dabei scheint die Verwendung von (V) genau so vorteilhaft wie diejenige von (IV); jedoch wird eine bessere Ausbeute an (V) erhalten, wenn man die Zwischenprodukte isoliert. Aus diesem Grunde wurde auch die Umsetzung mit Phenyl-magnesium-bromid unter weniger energischen Bedingungen durchgeführt, als sie von *Butenandt* und Mitarbeitern beschrieben sind. In mehreren Versuchen wurde aus je 10 g (II) durchschnittlich ca. 9 g (III) erhalten, die weitere Überführung in (IV) und (V) verläuft fast quantitativ. Bei den im experimentellen Teil erwähnten Bedingungen wurde weiter aus 10 g (V) ca. 1 g reine acetylierte Säure (VI) erhalten, entsprechend 14% der Theorie. Im Vergleich zu den von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi* sowie von *Tschesche*<sup>1)</sup> erhaltenen Ausbeuten an Ätio-cholansäure ist das Resultat als relativ gut zu bezeichnen. Allerdings haben *Dalmer*, *Werder*, *Honigmann* und *Heyns* bei der analogen Herstellung der gesättigten 3-Oxy-ätio-allo-cholansäure eine Ausbeute von 19,5% erhalten, wobei es freilich nicht ganz deutlich ist, ob es sich um Rein- oder Rohausbeute handelt. Die alkalische Verseifung liefert aus (V) leicht die freie Oxyssäure (I).

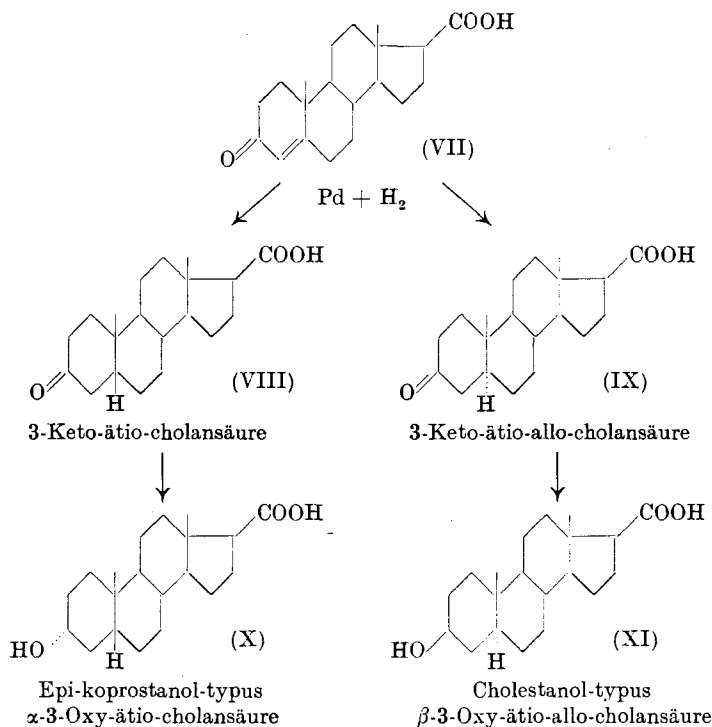
Anschliessend wurden noch einige weitere Umformungen der Säure durchgeführt. Durch Hydrierung erhält man die  $\beta$ -3-Oxy-ätio-allo-cholansäure (XI) (Cholestanol-typus). Durch Bromierung, Oxydation mit Chromsäure, Entbromung und Umlagerung in Eisessig wird die  $\Delta^4$ -3-Keto-ätio-cholensäure (VII) erhalten. Diese wurde in Form ihres Methylesters hydriert, und zwar zuerst mit Palladium, wobei ein Gemisch der Methylester der 3-Keto-ätio-cholansäure (VIII) und der 3-Keto-ätio-allo-cholansäure (IX) entstand. Dieses wurde nicht getrennt, sondern mit Platin gleich weiter hydriert. In Übereinstimmung mit den früher bei der Hydrierung von Cholestanon und Koprostanon gefundenen Regeln<sup>2)</sup> entstand hier vornehmlich (X) und (XI), die mit Hilfe von Digitonin getrennt werden konnten. Aus dem mit Digitonin nicht fällbaren Anteil wurde der Methylester der Ätio-lithocholsäure (X) gewonnen und daraus durch Verseifung die freie Säure (X), die sich mit einer kürzlich von *Sawlewicz* und *Reichstein*<sup>3)</sup> durch Abbau von Lithocholsäure bereiteten Probe als identisch erwies. Aus dem mit Digitonin fällbaren Anteil wurde der Methylester der  $\beta$ -3-Oxy-ätio-allo-cholansäure (XI) (Cholestanol-typus) erhalten und daraus die freie Säure, die sich als identisch mit der durch direkte Hydrierung von (I) erhaltenen erwies. Die erwähnte, von *Dalmer*, *Werder*, *Honigmann* und *Heyns* bereitete Säure vom Epi-cholestanol-typus wäre dann als  $\alpha$ -3-Oxy-ätio-allo-cholansäure zu bezeichnen. Diese Säure, sowie das vierte

<sup>1)</sup> B. **68**, 9 (1935).

<sup>2)</sup> Vgl. *L. Ruzicka*, *H. Brüngger*, *E. Eichenberger* und *J. Meyer*, *Helv.* **17**, 1415 (1934).

<sup>3)</sup> *J. Sawlewicz* und *T. Reichstein*, *Helv.* **20**, 949 (1937).

noch mögliche Isomere vom Koprosterin-typus (die  $\beta$ -3-Oxy-ätio-cholansäure) entstehen bei der Hydrierung offenbar nur in untergeordneter Menge. Durch vorsichtige Oxydation der Säuren (X) und (XI) mit Chromsäure können die reinen Ketosäuren (VIII) und (IX) leicht erhalten werden. Durch Reduktion nach *Clemmensen* wurden sie in Ätio-cholansäure und Ätio-allo-cholansäure übergeführt.



Wir verdanken die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Haco-Gesellschaft*, Gümligen, und die *N. V. Organon*, Oss. Ferner danken wir der Firma *Strüvli & Co.*, Winterthur, und besonders den Herren *E. und H. Müller* für die Hilfe bei der Gewinnung von Stigmasterin aus Sojabohnenöl.

### Experimenteller Teil.

#### *Stigmasterin aus Sojabohnenöl.*

30 kg Kaliumhydroxyd wurden in 30 Liter kalkfreiem Wasser gelöst, mit 200 Liter Alkohol und 100 kg Sojabohnenöl versetzt und 1½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 270 Liter kalkfreiem Wasser versetzt und mit ca. 400 Liter destilliertem Benzol ausgeschüttelt. Von diesen lösen sich ca. 300 Liter in der Seifenlösung auf. Man trennt die Benzolschicht nach längerem Stehen ab und schüttelt die Seifenlösung noch 10mal mit je 30 Liter Benzol aus, die sich gut abtrennen.

Die ersten fünf Auszüge werden vereinigt, sowie die letzten sechs. Zur Entfernung der noch in der Benzollösung verbliebenen Seifen werden die vereinigten ersten 5 Auszüge mit der Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 7 Liter Wasser und 3 bis 3,5 Liter Alkohol gut durchgewaschen. Die abgelassene Waschlösung wird zum Waschen der vereinigten zwei-

ten Benzolauzüge benützt. Dann wäscht man 3 mal mit 30-proz. Alkohol ohne Laugezusatz und wiederholt die Operation solange als nötig. Die so gereinigten Benzollösungen werden auf dem Dampfbad vollständig eingedampft und der in einen Glaskolben übergespülte Rückstand im Vakuum vollständig von allen Lösungsmittelresten befreit. Es verbleiben 700—800 g gereinigtes „Unverseifbares“. Aus den Seifenlösungen kann durch Destillation der Alkohol und das Benzol zurückgewonnen werden. Zum Ausschütteln liess sich auch mit gutem Erfolg Trichlor-äthylen verwenden.

Zur Gewinnung der rohen Phytosterine wurde das rohe „Unverseifbare“, ein orange-braunes dickes Öl, in 1 Liter tiefsiedendem Petroläther gelöst, mit 40 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und längere Zeit energisch geschüttelt. Dabei scheidet sich das Hydrat der Phytosterine rasch in krystalliner Form ab. Die Krystallisation wird durch Stehen über Nacht bei 0° vervollständigt. Dann wird der Brei abgenutscht und mehrmals mit kaltem Petroläther, dann mit Methanol gewaschen. Man erhält durchschnittlich 150 g leicht bräunlich gefärbte Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus viel kochendem Alkohol unter Zusatz von Kohle können sie leicht rein weiss erhalten werden, was aber für die weitere Verarbeitung nicht nötig ist.

Zur Acetylierung wurde das Produkt durch Lösen in kochendem Toluol und Eindampfen im Vakuum von Wasser befreit und 30 Minuten mit 3 Teilen Essigsäure-anhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Kolbeninhalt zerdrückt, scharf abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen wurden aus 150 g Phytosterin durchschnittlich 160 g Acetat erhalten, das fast farblose Krystalle vom Smp. ca. 115—128° bildete. Diese gaben nach *Windaus* und *Haut*<sup>1)</sup> ca. 25 g reines Stigmasterin-acetat-tetrabromid vom Smp. ca. 203—205° korr. unter Zersetzung und aus diesen durch Entbromung 13,5 g Stigmasterin-acetat vom Smp. 139—141°, das nicht weiter gereinigt wurde.

Im ganzen wurden ca. 1000 kg Sojabohnenöl verarbeitet, von denen wir allerdings nur einen kleinen Teil selber verseiften. Die Hauptmenge wurde von den genannten Firmen verarbeitet, die uns das fertige Unverseifbare zur Verfügung stellten. Eine weitere Menge rohes Phytosterin wurde uns ebenfalls zur Verfügung gestellt.

Die Bereitung der 3-Acetoxy-bis-nor-cholensäure geschah nach den Angaben von *Fernholz*, die erhaltenen Ausbeuten entsprachen den angegebenen. Eine weitere Menge von ca. 30 g dieser Säure wurde uns ferner fertig von der *N. V. Organon* zur Verfügung gestellt, wofür auch hier verbindlichst gedankt werden soll.

### *Diphenyl-( $\Delta^5$ -3-oxyster-nor-cholenyl)-carbinol* (III).

In einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler wurden 12 g frisch mit Jod aktivierte Magnesiumspäne mit 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther (über Phosphorperoxyd destilliert) bedeckt und hierauf eine Mischung von 49 g frisch destilliertem Brombenzol und 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther langsam zufließen gelassen. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Inzwischen wurden 12 g 3-Oxy-bis-nor-cholen-5-säure-methylester (Nadeln aus Methanol vom Smp. 137—139°) in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Toluol gelöst und zur Entfernung von Krystalllösungsmittel auf 75 cm<sup>3</sup> eingengt. Diese Lösung wurde in die leicht siedende *Grignard*-Lösung langsam einfließen gelassen und mit etwas Toluol nachgespült. Die Mischung wurde zunächst 2½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Kühlwasser abgestellt,

<sup>1)</sup> B. 39, 4378 (1906).

sodass der Äther verdampfen konnte und der Rückstand noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde mit Eis und Ammoniumchlorid zerlegt, abgetrennt, die wässrige Schicht noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösungen mit wässriger Salzsäure und Natronlauge neutral gewaschen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Nach gutem Evakuieren verblieben 19 g Syrup. Dieser Syrup wurde in 5 Teilen absolutem Äther gelöst, wobei sehr rasch Krystallisation eintrat. In einem Falle konnte durch rasches Abtrennen ein schwer lösliches Nebenprodukt (Smp. 170—171°, keine Zersetzung) abgetrennt werden, das sich zuerst abschied; meist krystallisierte aber gleich das Hauptprodukt mit aus, sodass eine nachträgliche Reinigung angebracht war. In letzterem Falle wurde nach längerem Stehen abgenutscht und mit einer Mischung von Äther und Pentan nachgewaschen. Ausbeute an erster Fraktion 8,6 g; Smp. 110—112° korr. Die Mutterlauge wurde eingedampft, im Vakuum getrocknet, in etwas mehr als demselben Gewichtsteil Aceton gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Nach längerem Stehen schied sich noch eine zweite Portion von 2,4 g vom Smp. 109—111° ab, die eher noch reiner als die erste war. Zur Abtrennung der geringen Menge des schwer löslichen Nebenproduktes wird mit so viel heissem Benzol gekocht, dass die Krystalle in Lösung gehen, bis auf die schwer löslichen feinen Blättchen, die heiss abfiltriert und mit Benzol gewaschen wurden. Ausbeute ca. 0,1 g. Zur Analyse wurde aus viel kochendem Alkohol durch Einengen umkrystallisiert. Der Smp. war ca. 165° korr. unter Zersetzung.

4,611 mg Subst. gaben 12,85 mg CO<sub>2</sub> und 3,56 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 76,00      H 8,64%

Der Stoff wurde nicht weiter untersucht. Das Hauptprodukt, das durch Eindampfen der Benzollösung gewonnen wird, kann direkt so weiter verarbeitet werden. Zur Analyse wurde es aus Aceton durch Einengen umkrystallisiert und in schönen Nadeln erhalten. Es ist leicht löslich in warmem Benzol, krystallisiert aus viel Äther durch Einengen in Nadeln, ebenfalls aus sehr wenig Alkohol, aber wahrscheinlich mit Krystall-Lösungsmittel, denn die Nadeln sind in Äther viel leichter löslich als die aus Aceton erhaltenen. Der Smp. liegt bei 113° korr. Zur Schmelzpunktbestimmung muss sehr langsam erhitzt werden, da die sehr dicke Schmelze kaum fließt; auch so können um mehrere Grade abweichende Werte bei verschiedenen Bestimmungen gefunden werden. Zur Analyse wurde im Hochvakuum geschmolzen, wobei eine Abnahme von 7,53% beobachtet wurde.

3,624 mg Subst. (trocken) gaben 11,21 mg CO<sub>2</sub> und 3,00 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (484,35) Ber. C 84,24      H 9,18%  
 Gef. „ 84,40      „ 9,26%

*Diphenyl-( $\Delta^5$ -3-acetoxy-ter-nor-cholenyl)-carbinol (IV).*

Die 11 g benzollösliches Produkt (III) wurden mit 22 g Essigsäure-anhydrid und 33 g trockenem Pyridin vermischt (leicht wärmen) und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurden alle flüchtigen Teile im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wurde in Äther gelöst und mit Salzsäure und Sodalösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen erhält man das Acetat in quantitativer Ausbeute. Eine Probe wurde aus Aceton-Alkohol durch Einengen umkrystallisiert. Die farblosen wolligen Nadeln schmolzen bei ca. 177° korr., erstarrten hierauf wieder und schmolzen erneut bei 188—189° korr. Zur Analyse wurde eine Stunde bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,665 mg Subst. gaben 11,00 mg CO<sub>2</sub> und 2,90 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> (526,37) Ber. C 82,07 H 8,80%  
 Gef. „ 81,86 „ 8,88%

*1,1-Diphenyl-2-methyl-2-( $\Delta^5$ -3-acetoxy-cholenyl)-äthylen (V).*

Das Monoacetat (IV) aus 11 g Carbinol (III) wurde mit 55 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei schied sich schon in der Hitze die Hauptmenge krystallinisch aus. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht und mit etwas Methanol gewaschen. Ausbeute 9,7 g farbloser Blättchen vom Smp. 221—222° korr. Aus der Mutterlauge kann durch starkes Einengen nur noch ein sehr geringer Rest erhalten werden. Die Eigenschaften entsprechen den von *Butenandt* angegebenen. Eine Probe wurde mit alkoholischer Lauge verseift. Das erhaltene freie 1,1-Diphenyl-2-methyl-2-( $\Delta^5$ -3-oxy-cholenyl)-äthylen wurde entsprechend den Angaben von *A. Butenandt* und *G. Fleischer*<sup>1)</sup> aus Aceton, oder aus Äther-Aceton durch Einengen in fast quadratischen Blättchen vom Smp. ca. 106° korr. erhalten, die bei ca. 85° opak werden. Sie geben mit dem sehr ähnlich schmelzenden (III) keine Schmelzpunkt-Depression. (Allerdings ist die Krystallform ziemlich verschieden.) Die Verbindung wurde daher der Sicherheit halber verbrannt. Zur Analyse wurde im Hochvakuum geschmolzen.

3,968 mg Subst. gaben 12,71 mg CO<sub>2</sub> und 3,22 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O (466,33) Ber. C 87,45 H 9,05%  
 Gef. „ 87,36 „ 9,08%

*$\Delta^5$ -3-Acetoxy-ätio-cholensäure (VI).*

7,8 g des Produktes (V) wurden in 17 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform gelöst und in der Kälte mit der Lösung von 0,9 cm<sup>3</sup> Brom (entsprechend ca. 1,1 Mol) in 15 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt. Nach ca. 5 Minuten wurde 60 cm<sup>3</sup> reinsten, gegen Chromsäure beständiger Eisessig zugefügt und das Chloroform unter Schütteln im Vakuum voll-

<sup>1)</sup> B. 70, 96 (1937).

ständig entfernt. Das Dibromid scheidet sich dabei in sehr feinen Krystallen ab, was für die nachfolgende Oxydation wichtig ist. Eine Probe der Krystalle wurde durch Abnutschen und Nachwaschen mit Eisessig isoliert. Die farblosen Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 171—174° korr. Zur Hauptmenge wurden noch 160 cm<sup>3</sup> reinsten Eisessig zugesetzt. Hierauf wurde unter Rühren auf 45° aufgewärmt und bei dieser Temperatur eine Lösung von 9,1 g Chromtrioxyd in 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 125 cm<sup>3</sup> Eisessig innert einer Stunde zulaufen gelassen. Es wurde noch einige Stunden weiter gerührt, worauf die Dibromid-Krystalle verschwunden waren. Dann wurde ohne zu rühren noch 15 Stunden bei 42° belassen.

Die fast völlig grüne Lösung wurde hierauf im Vakuum bei 35° Badtemperatur auf ca. 60 cm<sup>3</sup> eingeengt, mit Wasser und etwas Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis sie keine grünen Chromsalze mehr abgaben; hierauf in einen Rundkolben gespült, mit 10 g Zinkstaub versetzt und der Äther unter Schütteln abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum von Wasserresten befreit, mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt, 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und anschliessend 1—2 Minuten auf freier Flamme gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt, filtriert und gut mit Äther und stark verdünnter wässriger Schwefelsäure nachgewaschen.

Die vereinigten Ätherlösungen wurden zunächst mit kleinen Mengen halbgesättigter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei am Anfang nur Essigsäure entfernt wurde; diese Teile gaben beim Ansäuern keine Trübung und wurden verworfen. Anschliessend gingen höhermolekulare Säuren in die Sodaschicht, und es bildete sich ein schwer lösliches Natriumsalz. Dieses blieb in der Zwischenschicht suspendiert, sodass die klare Sodalösung darunter abgelassen und mit frischem Äther gewaschen werden konnte. Es wurde so oft durchgeschüttelt, bis die Soda keine weitere Säure mehr aufnahm. Dann wurde das feste Natriumsalz abgenutscht, erst mit starker Sodalösung, dann gut mit Äther gewaschen. Das feste Natriumsalz wurde für sich mit wässriger Salzsäure und Äther zerlegt, ebenso wurden aus den sodalöslichen Natriumsalzen die Säuren mit Salzsäure abgeschieden und mit Äther gesammelt. Die mit Soda erschöpften Ätherlösungen wurden anschliessend mit 2-n. Natronlauge bei ständiger Gegenwart von Eis ausgeschüttelt, die Auszüge sofort angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Erhalten wurden durchschnittlich in mehreren Versuchen: 4,9 g Neutrales, 2,6 g Säuren aus festen Natriumsalzen, 0,5 Säuren aus sodalöslichen Natriumsalzen und 0,4 g Säuren aus Natronlaugeauszug.



Die Säuren aus den festen Natriumsalzen stellten eine von Krystallen durchsetzte Masse dar, sie wurden mit wenig Äther verflüssigt, abgenutscht und mit Äther-Pentan gewaschen. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum bei 0,05 mm und ca. 190° sublimiert und aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Die ersten Mutterlaugen wurden im Hochvakuum destilliert, solange bei 200—220° Badtemperatur noch etwas überging. Das Sublimat wurde wie oben gereinigt und gab noch eine weitere Menge derselben Reinheit. Die gereinigte Säure krystallisiert sehr schön aus Äther durch Einengen und Pentanzusatz in Blättchen, die meist einseitig zugespitzt sind und bei 241—242° korr. schmelzen. Auch Benzol-Petroläther ist geeignet. Für unreinere Proben nimmt man besser wenig Eisessig. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum frisch sublimiert.

3,798 mg Subst. gaben 10,17 mg CO<sub>2</sub> und 3,04 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (360,26) Ber. C 73,28 H 8,91%  
 Gef. „ 73,04 „ 8,96%

Durchschnittlich wurde bei obigem Ansatz 0,78 g der reinen Säure erhalten, bei grösseren Ansätzen jedoch konnte über 20% der Theorie gewonnen werden. Als spez. Drehung wurde  $[\alpha]_D^{19} = -19,9^\circ$  ( $c = 1$  in Aceton) gefunden.

Methylester. Dieser wurde aus der Säure mit überschüssigem Diazomethan in Äther durch halbstündiges Stehen bereitet. Nach Entfernung des überschüssigen Diazomethans wurde mit wässriger Salzsäure und Sodalösung neutralgewaschen, filtriert, stark eingengt und mit Pentan versetzt. Die ausfallenden Blättchen wurden im Hochvakuum bei 140° und 0,02 mm sublimiert. Aus wenig Methanol wurden schöne Nadeln vom Smp. 153—154° korr. erhalten. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum frisch sublimiert.

4,732 mg Subst. gaben 12,77 mg CO<sub>2</sub> und 3,81 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (374,27) Ber. C 73,74 H 9,15%  
 Gef. „ 73,61 „ 9,01%

Von den Nebenprodukten der Oxydation wurde bisher nur der Neutralteil oberflächlich untersucht. Durch Trennung mit *Girard*-Reagens<sup>1)</sup> werden aus den 4,9 g je ca. 2,5 g Ketofraktion und Ketonfreies erhalten. Die Ketofraktion lässt sich im Hochvakuum unzer setzt sublimieren und besteht hauptsächlich aus den Acetaten des Pregnenolons und des trans-Dehydro-androsterons. Nach der alkalischen Verseifung kann ein Teil des freien Pregnenolons durch Umkrystallisieren aus Toluol leicht rein gewonnen werden. Der ketonfreie Teil krystallisiert weitgehend. Aus Eisessig wurden feine Nadeln erhalten, die, nochmals aus Eisessig-Methanol umkrystallisiert, bei 171—173° schmolzen. Das Produkt wurde noch nicht weiter untersucht, und es ist unsicher, ob es einheitlich ist.

<sup>1)</sup> A. Girard, G. Sandulesco, Helv. 19, 1095 (1936).

*Δ<sup>5</sup>-3-Oxy-ätio-choleensäure (I).*

0,5 g der acetylierten Säure (VI) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit einer Lösung von 0,4 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser versetzt und ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, das Methanol im Vakuum abdestilliert und die wässrige Lösung bei ca. 50° mit starker Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Produkt wurde abgenutscht, gut mit Wasser, dann mit wenig Aceton und Äther gewaschen und aus reinstem Dioxan durch Einengen umkrystallisiert. Es wurden farblose Blättchen erhalten, die bei 280—281° korr. unter Zersetzung schmolzen.

Methylester. Der Methylester wurde wie bei der acetylierten Säure bereitet und aus Methanol in Nadeln vom Smp. 179—181° korr. erhalten. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,123 mg Subst. gaben 8,72 mg CO<sub>2</sub> und 2,65 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> (335,26)	Ber. C 75,84	H 9,70%
	Gef. „ 76,15	„ 9,50%

Sowohl der Methylester wie die freie Säure werden von Digintonin in 90-proz. Alkohol gefällt. Bei der freien Säure ist dies wegen ihrer geringen Löslichkeit weniger deutlich.

*β-3-Acetoxy-ätio-allo-choleensäure (Cholestanol-typus) (Acetat von XI).*

100 mg *Δ<sup>5</sup>-3-Acetoxy-ätio-choleensäure* (VI) wurden frisch im Hochvakuum sublimiert und mit Eisessig in eine frisch vorhydrierte Suspension von Platin in Eisessig aus 20 mg Platinoxid gespült. (Insgesamt 7 cm<sup>3</sup> Eisessig.) Beim Schütteln wurden insgesamt 8,4 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, während 6,2 cm<sup>3</sup> berechnet sind. Nach Filtration wurde die Eisessiglösung stark eingengt, worauf dünne Blättchen auskrystallisierten, die abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 247—249° korr. und gaben mit der Ausgangssäure (XI) keine Schmelzpunkts-Depression, unterschieden sich aber von dieser dadurch, dass sie kein Brom in Chloroformlösung entfärbten.

Der wie oben durch längeres Stehen mit Diazomethan bereitete und wie dort gereinigte Methylester krystallisierte aus wenig Methanol in gefiederten Blättchen vom Smp. 142—144° korr. Die Mischprobe mit dem ungesättigten Methylester (von VI) vom Smp. 153 bis 154° schmolz bei 121—148°, gab also eine Depression.

*β-3-Oxy-ätio-allo-choleensäure (Cholestanoltypus) (XI).*

80 mg der hydrierten Säure vom Smp. 246—249° wurden in 3 cm<sup>3</sup> Methanol mit 150 mg Kaliumhydroxyd in wenig Wasser versetzt und ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde das Methanol durch Destillation entfernt und die Säure durch Salzsäure ausgefällt, abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Aus viel Aceton durch starkes Einengen wurden gefie-

derte Nadeln erhalten, die bei 145—150° opak wurden und bei 256—258° korr. schmolzen. (Eine andere Probe schmolz bei 251 bis 253° korr.) Die Mischprobe mit der ganz ähnlich schmelzenden acetylierten Säure gab eine starke Depression.

Der Methylester wurde wie oben bereitet. Er krystallisierte aus Äther-Pentan in sehr feinen Nadeln vom Smp. 166—170° korr. oder als Hydrat, das bei ca. 90—100° schmilzt und sich in feine Nadeln umwandelt, die dann in breite prismatische Nadeln übergehen, welche endlich bei 166—170° korr. definitiv schmelzen. Nach Wiedererstarren wurde nur ein Schmelzpunkt bei 166—170° korr. gefunden. Aus Methanol wurden feine Nadeln erhalten, die direkt bei 168—171° korr. schmolzen unter teilweiser Umwandlung in breite prismatische Nadeln. Die Mischprobe mit dem ungesättigten Ester (von I) vom Smp. 179—181° schmolz bei 167—169°, also ohne merkbare Depression. Sowohl der Methylester wie die freie Säure geben mit Digonin in 90-proz. Alkohol eine Fällung.

### *3-Keto-ätio-allo-cholansäure (IX).*

80 mg  $\beta$ -3-Oxy-ätio-allo-cholansäure (XI) wurden in 2 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig gelöst und mit der Lösung von 80 mg Chromtrioxyd, in einer Spur Wasser und 4 cm<sup>3</sup> Eisessig vermischt, 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung der Hauptmenge des Eisessigs bei tiefer Temperatur im Vakuum wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen Ätherlösungen wurden mit Sulfat getrocknet und stark eingeengt. Bald begann die Abscheidung von derben Krystallen, die nach einigem Stehen abgetrennt und mit Äther gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde zweimal aus Aceton-Pentan umkrystallisiert, wobei 3- und 4-eckige Blättchen vom Smp. 253—256° korr. erhalten wurden. Die Mischprobe mit der fast gleichhoch schmelzenden, als Ausgangsmaterial benützten Oxysäure schmolz bei 229—234°, gab also eine starke Depression.

Der Methylester wurde wie oben mit Diazomethan bereitet und aus wenig Äther mit viel Pentan als Blättchen, aus wenig Methanol als filzige Krystallmasse erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 176—179°. Derselbe Ester wird leichter rein erhalten, wenn man den Methylester von (XI) mit Chromsäure in der Kälte oxydiert und das Reaktionsprodukt in Ätherlösung neutralwäscht.

Überführung in Ätio-allo-cholansäure. 3 g Zinkwolle wurden mit der 5-proz. Lösung von 3 g Quecksilberchlorid unter leichtem Schwenken während 15 Minuten amalgamiert. Dann wurde das Wasser abgossen, 50 mg 3-Keto-ätio-allo-cholansäure (IX), 5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 7 cm<sup>3</sup> reine konz. Salzsäure zugegeben und 3½ Stunden unter Rückfluss (aufgeschliffener Kühler) auf dem

kochenden Wasserbad erhitzt. Dabei wurde ein leichter Strom von Salzsäuregas eingeleitet. Hierauf wurde die Hauptmenge der Salzsäure im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und die gewaschene und getrocknete Lösung eingedampft. Der Rückstand krystallisierte sofort, war aber durch Lösungsmittel schwer zu reinigen. Es wurde daher die ganze Masse im Molekularkolben bei 0,002 mm und 180—185° Badtemperatur sublimiert. Das Sublimat gab aus Aceton 20 mg Prismen, die bei 221—229° korr. schmolzen. Diese wurden aus wenig Eisessig umkrystallisiert, wobei Blättchen vom Smp. 229—231° korr. erhalten wurden, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *R. Tschesche*<sup>1)</sup>.

*Δ<sup>4</sup>-3-Keto-ätio-cholensäuren* (VII).

850 mg *Δ<sup>5</sup>-3-Oxy-ätio-cholensäure* (I) wurden in Chloroform gelöst (ca. 250 cm<sup>3</sup> reinstes frisch destilliertes Chloroform) und mit der Lösung von 400 mg Brom in etwas Chloroform versetzt, wobei am Schluss eine bleibende Färbung eintrat. Dann wurde im Vakuum eingedampft und der Syrup mit 30 cm<sup>3</sup> einer 2-proz. Lösung von Chromtrioxyd in reinstem Eisessig (= 600 mg CrO<sub>3</sub>) vermischt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Hauptmenge des Eisessigs wurde hierauf im Vakuum bei 30° Badtemperatur entfernt, der Rückstand mit Wasser und wenig Schwefelsäure versetzt und zunächst 3 mal mit Äther, dann noch zweimal mit Essigester ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit Wasser erschöpfend gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 cm<sup>3</sup> frischem Äther gelöst, mit 1 g Zinkstaub und 3 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad allmählich unter Umschwenken erwärmt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde noch eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Eisessig im Vakuum zur Hauptsache entfernt, der Rückstand mit Wasser und etwas Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen Ätherlösungen wurden ganz eingedampft und der Rückstand zur Vervollständigung der Umlagerung noch mit 5 cm<sup>3</sup> Eisessig 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Aceton unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Es wurden leicht gelbliche Tafeln vom Smp. 236—242° korr. erhalten, ferner aus der Mutterlauge noch eine zusätzliche Menge, die um wenige Grade tiefer schmolz. Durch Sublimation im Hochvakuum liess sich eine Probe leicht farblos erhalten. Die Ausbeute betrug total 600 mg. Die ganze Menge wurde in den Methylester verwandelt, der durch halbstündige Einwirkung von Diazomethan und Neutralwaschen bereitet wurde.

<sup>1)</sup> B. 68, 7 (1935).

Er wurde im Hochvakuum bei 0,001 mm und 170° Badtemperatur sublimiert und aus Methanol umkrystallisiert. Es wurden farblose, grosse Stäbchen erhalten, die bei 130—131° schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde noch eine kleine Menge vom Smp. 126—129° erhalten. Total 560 mg.

*Hydrierung des Methylesters von (VII).*

550 mg  $\Delta^4$ -3-Keto-ätio-cholensäure-methylester wurden in 8 cm<sup>3</sup> Methanol mit ca. 50 mg Palladium hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war sehr träge. Nach 3 Tagen waren 37,8 cm<sup>3</sup> aufgenommen, während sich für ein Mol Wasserstoff 37 cm<sup>3</sup> berechnet. Das Palladium wurde abfiltriert und nach Zusatz von Platinoxid weiter hydriert. Es wurden noch 29,5 cm<sup>3</sup> aufgenommen, worauf die Hydrierung still stand.

(Die Aufnahme von 29,5 cm<sup>3</sup> war sicherlich zum Teil durch den Selbstverbrauch des Platins bedingt; denn die Aufarbeitung nach Trennung mit Digitonin gab aus dem nicht fällbaren Teil nach mühsamer Trennung schliesslich einen Methylester, der aus Äther-Pentan in scharfkantigen Nadeln krystallisierte, die bei 148—149° schmolzen. Dieser Ester blieb nach halbstündigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid unverändert, enthielt somit keine freie Oxygruppe in 3-Stellung. Er gab nach dieser Behandlung sowie nach Sublimation im Hochvakuum die folgenden Analysenwerte: Gef. C 75,47 H 9,35%. Diese passen auf den Methylester der 3-Keto-ätio-cholensäure, für den sich C 75,84 H 9,73% berechnen. Die Identität konnte durch die Mischprobe sichergestellt werden, ferner durch Verseifung zur freien Ketosäure und Mischprobe mit derselben.)

Alle noch vorhandenen Mengen wurden daher vereinigt und nochmals mit Platinoxid in Methanol, aber diesmal unter Zusatz einer Spur Eisessig nachhydriert, wobei noch eine relativ rasche und erhebliche Wasserstoffaufnahme stattfand. Nach Abfiltrieren des Platins wurde mit 2 g Digitonin in Methanol sowie mit 15 Tropfen Wasser versetzt, wobei eine leichte Fällung entstand. Es wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand zehnmal mit frisch destilliertem Äther gründlich ausgeschüttelt.

Der in Äther unlösliche Teil wurde zur Spaltung mit Pyridin gelöst und mit viel frisch destilliertem Äther gefällt. Die Fällung wurde noch zweimal analog umgefällt. Die erhaltenen Ätherlösungen wurden mit verdünnter Salzsäure und dann mit Soda und Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Der Rückstand, ca. 100 mg, wurde im Hochvakuum sublimiert (0,001 mm und 180° Badtemperatur) und aus wenig Methanol umkrystallisiert. Es wurden Nadeln erhalten, die bei 167—173° korr. schmolzen und offenbar noch nicht ganz rein waren, aber im Gemisch mit dem bei 168—172° korr. schmelzenden  $\beta$ -3-Oxy-ätio-allo-cholensäure-methylester keine Schmelzpunkts-Depression gaben.

Der in Äther lösliche Teil, der also kein Digitonid bildet, wurde ebenfalls neutral gewaschen, getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Der krystallisierte Rückstand wurde im

Hochvakuum sublimiert und zweimal aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Es wurden schöne Nadelbüschel erhalten, die bei 143 bis 144° korr. schmolzen und mit Ätio-lithocholsäure-methylester (aus Lithocholsäure) keine Schmelzpunkts-Depression gaben.

Ätio-litho-cholsäure. 35 mg des obigen Methylesters wurden mit 70 mg Kaliumhydroxyd in 1 cm<sup>3</sup> Methanol 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung ergab neben wenig Neutralbestandteilen eine feste, in Äther schwer lösliche Säure, die aus Aceton durch Einengen krystallisiert wurde. Erhalten wurden 22 mg feine Nadeln, die bei 274—276° korr. schmolzen, analog wie eine durch Abbau aus Lithocholsäure erhaltene Probe. Das Gemisch gab keine Depression.

### 3-Keto-ätio-cholansäure (VIII).

35 mg Ätio-lithocholsäure wurden, wie bei der isomeren allo-Säure beschrieben, mit 35 mg Chromtrioxyd in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig 15 Stunden bei Zimmertemperatur oxydiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 0,001 mm und 180° Badtemperatur vorgereinigt, wobei eine geringe Menge höher destillierende Säure als Rückstand verblieb. Das Sublimat krystallisierte aus Aceton-Äther in farblosen Blättchen, die bei 246—249° korr. schmolzen. Die Mischprobe mit der bei 253 bis 256° korr. schmelzenden 3-Keto-ätio-allo-cholansäure (IX) schmolz bei 228—243°, diejenige mit der bei 225—226° korr. schmelzenden Acetyl-ätio-lithocholsäure bei 200—228° korr. Auch (VI) gibt starke Depression.

Methylester. Dieser wurde einerseits aus der freien Keto-säure (VIII) durch halbstündige Einwirkung von Diazomethan bereitet und wie oben gereinigt. Noch besser erhält man ihn sofort rein durch Oxydation des Methylesters der Ätio-lithocholsäure, da alle sauren Nebenprodukte gewaschen werden können. Nach Sublimation im Hochvakuum wurde aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 147—149° korr. Die Analyse wurde schon oben mitgeteilt. Die Mischprobe mit dem bei 143—144° korr. schmelzenden Ätio-lithocholsäure-methylester schmolz bei 121—138° korr.

Reduktion nach *Clemmensen*. 35 mg 3-Keto-ätio-cholansäure wurden, wie bei der isomeren Säure beschrieben, aber mit 4 g amalgamierter Zinkwolle reduziert. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt im Hochvakuum sublimiert, wobei ein relativ erheblicher Rückstand verblieb. Das Sublimat gab aus Äther-Pentan Nadeln vom Smp. 220—222° korr., die aus Eisessig feine Blättchen lieferten, welche noch etwa 2° höher schmolzen unter teilweiser Umwandlung in Nadeln. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*, die als Schmelz-

punkt der Ätio-cholansäure 219<sup>0</sup> (unkorr.) finden. Die Mischprobe mit der Ätio-allo-cholansäure vom Smp. 230<sup>0</sup> korr. gab eine deutliche Depression, sie schmolz bei 193—218<sup>0</sup> korr.

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) von Hrn. Dr. H. Gysel ausgeführt.

Laboratorium für organische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

### 135. Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse wässriger Lösungen

von F. Rohner.

(26. VIII. 37.)

Zur spektralanalytischen Untersuchung wässriger Lösungen unter Verwendung elektrischer Anregungsmethoden sind seit längerer Zeit bekannt die Flammenbogenmethode mit Tellerelektrode nach *Wa. Gerlach*<sup>1)</sup> und die Tauchfunkenmethode mit Kohle-elektroden nach *H. Lundegårdh*<sup>2)</sup>. Vor einiger Zeit wurde von *G. Scheibe* und *A. Rivas*<sup>3)</sup> eine neue Methode mitgeteilt, nach der allerdings nicht die Lösungen direkt angeregt, sondern auf Kohle-elektroden aufgebracht, eingetrocknet und dann abgefunkt werden.

In unserm Laboratorium hat sich zur Untersuchung wässriger Lösungen die oben erwähnte Tellerelektrode nach *Wa. Gerlach* sehr gut bewährt. Daneben benutzen wir seit einiger Zeit ein Verfahren, das sich in bezug auf Anwendbarkeit und Leistung mit der Methode von *Scheibe* und *Rivas* vergleichen lässt. Dieses Verfahren wurde von uns unter Anlehnung an die Hochfrequenzmethode zur Untersuchung organischer Gewebe von *Wa. Gerlach*<sup>4)</sup> entwickelt.

Wir gingen von ähnlichen Überlegungen aus wie *Scheibe*, *Schönntag* und *Rivas*<sup>5)</sup>. Die Verwendung des Untersuchungsmaterials in Form von Lösungen bietet den Vorteil, dass Ungleichmässigkeiten in der Elementverteilung ausgeschaltet werden. Als weitere Vorteile ergeben sich leichte Herstellung von Standardproben zu quanti-

<sup>1)</sup> *W. Gerlach* und *E. Schweitzer*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, I. Teil, S. 34. Leipzig 1930.

<sup>2)</sup> *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil, S. 75. Jena 1934.

<sup>3)</sup> *G. Scheibe* und *A. Rivas*, Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936).

<sup>4)</sup> *Wa. und We. Gerlach*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 9. Leipzig 1933.

<sup>5)</sup> *G. Scheibe* und *A. Schönntag*, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 533 (1935); *G. Scheibe* und *A. Rivas*, Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936).