

Citronensäure in Essigsäureanhydrid und erwärmen auf dem Wasserbad. Die Reaktion wird von aliphatischen, alicyclischen, aromatisch-alicyclischen und aromatischen tertiären Aminen gegeben. Alkali- und Erdalkalisalze organischer und anorganischer Säuren stören, andere Salze stören nicht. Wegen der Empfindlichkeit der Reaktion muß eine Blindprobe durchgeführt werden. H. PLUSKAL

Zur Reinheitsprüfung und Identifizierung der phosphororganischen Säuren ist nach T. WEIL¹ die papierchromatographische Trennung am besten geeignet. Untersucht wurden Phosphin-(R₂POOH)-, Phosphon-(R · PO[OH]₂)- und Phosphinig-(R · P[OH]₂)-säuren. Mit Hilfe von Durchlaufchromatogrammen lassen sich auch Isomeregemische trennen. — *Ausführung.* Es wird auf Whatman Nr. 1-Papier (28 × 30 cm) aufsteigend mit Collidin-Wasser etwa 40 Std oder mit Butanol-2-n-Ammoniak etwa 16 Std chromatographiert, dann im ersten Fall 1 Std bei 40° C und 1 Std bei 110° C, im zweiten Fall 1 Std bei 40° C getrocknet. Das Entwickeln erfolgt entweder mit 0,1% iger Lösung von Phenolrot in Alkohol (mit wenig 2 n NaOH auf violett eingestellt) oder mit gesättigter alkoholischer Lösung von AgNO₃ und nachfolgendem Belichten an der Sonne. Im ersten Fall entstehen gelbe Flecken auf violetterm Grund (können nach dem Verschwinden wieder mit NH₃-Gas sichtbar gemacht werden), im zweiten weiße auf braunem Grund. — Es werden je 50 µg Substanz, in Alkohol gelöst, aufgetragen. 20 µg der Stoffe sind noch nachweisbar. Zur Trennung von o- und p-Tolylphosphinigsäure wird die absteigende Technik angewandt (Butanol-2 n NH₃-Lösung, 24 Std). Das p-Isomere wandert schneller. Im Original sind die R_F-Werte von 15 phosphororganischen Verbindungen in einer Tabelle zusammengestellt. W. DEWALD

Eine spektralphotometrische Untersuchung der Reaktion des Formaldehyds mit Leukomethylenblau haben S. N. BHATTACHARYA und A. GHOSE² vorgenommen. Die durch Reduktion von Methylenblau erhaltene Leukobase wird von Luftsauerstoff mehr oder weniger rasch, je nach der Art des Reduktionsmittels, wieder zum Farbstoff oxydiert. Nach Reduktion mit Natriumthiosulfat in salzsaurer Lösung bleibt sie bis zu 12 Std stabil. Die Stabilisatorwirkung wird der —S-SO₃H-Gruppe zugeschrieben. Formaldehyd, der normalerweise Methylenblau reduziert, vermag in Gegenwart von Luftsauerstoff die stabilisierende Wirkung unter Bildung einer blauen Färbung ganz oder teilweise aufzuheben. Verff. zeigten an Hand der mit einem Beckman-Spektralphotometer gemessenen Absorptionsspektren, daß dabei wieder Methylenblau entsteht; und zwar fanden sie um so höhere Extinktionen, je geringer der Thiosulfat-Überschuß war, während die Reaktionszeiten bis zum Erreichen der maximalen Extinktion abnahmen. Darüber hinaus fanden sie, daß die Reaktion sensibilisiert, d. h., daß die maximale Extinktion erhöht werden kann durch Zusätze von Äthanol, Aceton, Diäthylketon oder Methyläthylketon. Methanol ist ohne Einfluß, während Aceton die Extinktion um etwa 10% erhöht. Die Wirkung dieses Sensibilisators ist bei kleinen Zusätzen konzentrationsabhängig, erreicht aber schon bei etwa 2,5 Vol.-% einen Grenzwert. Die Reaktionszeiten werden durch die Zusätze auf das Doppelte bis Dreifache verlängert. Die Deutung aller dieser Vorgänge steht noch aus. H. SPECKER

Chromatographie von Fettsäuren an Holzkohle. J. CASON und G. A. GILLIES³ nahmen die Adsorptionsisothermen an Darco G 60-Holzkohle mit 95% Äthanol als Lösungsmittel für eine Serie von gesättigten, ungesättigten und verzweigten Fettsäuren auf. Die Anwendung dieser Isothermen für die Beurteilung der Trennbarkeit

¹ Helv. chim. Acta **38**, 1274—1276 (1955). Inst. of Technol. Haifa (Israel) u. Univ. Basel (Schweiz).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 562—566 (1954). Bose Inst., Calcutta (Indien).

³ J. org. Chemistry **20**, 419—427 (1955). Univ. of California.