

Dünnschichtchromatographie primärer aromatischer Amine. I

VON A. BASSL, H.-J. HECKEMANN und E. BAUMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Primäre aromatische Amine der Anilin-, Phenylendiamin- und Benzidinreihe werden durch Dünnschichtchromatographie auf mit Natriumacetat gepuffertem Kieselgel unter Verwendung von Fließmitteln der allgemeinen Zusammensetzung Essigsäure/organisches Lösungsmittel getrennt. Für die Trennung von Monoaminen und Benzidinen eignet sich am besten das System Benzol:Butylacetat:Essigsäure 65:20:15, für Phenylendiamine benutzt man besser Butylacetat:Essigsäure 90:10. Die Amine werden durch Besprühen mit einer salzsauren alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminozimtaldehyd nachgewiesen. R_f -Werte und Farben der Flecken von 67 Aminen sind tabellarisch wiedergegeben.

Über die Identifizierung von primären aromatischen Aminen mit Hilfe der Papierchromatographie liegen in der Literatur eine Reihe von Veröffentlichungen vor. Mehrere Autoren¹⁾²⁾³⁾ benutzten hierfür das bekannte Partridge-Gemisch Butanol:Eisessig:Wasser 4:1:5, doch sind die damit erzielten Ergebnisse besonders für die sulfogruppenfreien Monoamine wenig überzeugend. Anilin und seine Chlor-, Methyl- und Methoxysubstitutionsprodukte weisen zu hohe R_f -Werte auf, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Gleiches gilt auch für Mischungen von Methanol, Amylalkohol, Benzol und Wasser als Fließmittel⁴⁾. Das Gemisch Äthanol:Ammoniak 95:5⁵⁾ eignet sich für die Trennung von Di- und Triaminen, ist jedoch zur Chromatographie der Monoamine nicht brauchbar. J. GASPARIČ und Mitarbeiter chromatographierten nicht die Amine selbst, sondern entweder

1) J. BERTETTI, Ann. Chim. (Roma) **44**, 495 (1959).

2) C. J. TURI, Rend. Isti. super. Sanita **21**, 748 (1958).

3) L. SASSI, Arch. Inst. Pasteur Tunis **33**, 461 (1956).

4) B. EKMAN, Acta chem. scand. **2**, 383 (1948).

5) V. ETTTEL, J. POSPISIL u. Z. DEYL, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **24**, 234 (1959).

deren 3,5-Dinitrobenzoylderivate⁶⁾ oder die nach Diazotierung und Kuppelung erhaltenen Azofarbstoffe⁷⁾). Die an sich schon geringen strukturellen Unterschiede der hier zur Diskussion stehenden Amine werden durch die Überführung in die genannten Derivate noch weiter verringert, so daß die erzielten Trennungen bei isomeren Verbindungen oft schlecht sind. Günstiger erscheint in dieser Hinsicht das Verfahren von J. LATINÁK⁸⁾, die Trennung isomerer Amine durch Umwandlung in ihre Di- und Tribromderivate zu verbessern. Die Methode hat außerdem den Vorteil, die Flüchtigkeit gewisser Amine zu beseitigen, besitzt aber nur eine beschränkte Anwendungsbreite. Bemerkenswert sind schließlich die Versuche, mit imprägnierten Papieren zum Ziele zu kommen. Durch Imprägnieren des Papiers mit Formamid gelangen gute Trennungen von aromatischen Aminen, wobei Cyclohexan⁹⁾, Heptan oder Benzol¹⁰⁾ als Fließmittel dienten. Andererseits lassen sich die Benzidine auf mit 1-Bromnaphthalin getränktem Papier bei Verwendung von wäßriger Essigsäure als Laufmittel trennen¹¹⁾. Über die Trennung der isomeren Toluidine auf acetyliertem Papier berichten F. MICHEEL und H. SCHWEPPE¹²⁾, wobei als Fließmittel ein Gemisch aus Butylacetat:Pyridin:Wasser 1:5:10 diente.

Die Dünnschichtchromatographie wurde bisher nur in wenigen Fällen zur Identifizierung primärer aromatischer Amine herangezogen. G. PASTUSKA und H.-J. PETROWITZ¹³⁾ benutzten als Laufmittel Benzol, Benzol:Methanol oder Benzol:Dioxan:Eisessig, während M. GILLO-TOS u. a.¹⁴⁾ n-Butanol:Eisessig:Wasser und Gemische aus Dibutyläther, Eisessig, Essigester und Hexan einsetzten. J. PERKAVEČ und M. PERPAR¹⁵⁾ prüften die Trennung einiger Echtfärbesubstanzen mit Hilfe der Papier- und Dünnschichtchromatographie, wobei sie im ersten Falle Äthanol:Pyridin:Wasser, im zweiten n-Butanol:Wasser:Essigsäure bzw. n-Butanol:Wasser:Pyridin vorschlugen.

Die genannten Arbeiten wurden von uns besonders daraufhin geprüft, inwieweit sie sich zur Identifizierung solcher aromatischer Amine eignen, die bei der Reduktion von Azopigmenten auftreten. Hierbei handelt es sich vorwiegend um relativ einfache Substitutionsprodukte des Anilins und

⁶⁾ J. GASPARIČ u. J. BORECKÝ, *J. Chromatogr.* **5**, 466 (1961).

⁷⁾ J. GASPARIČ, M. JURČEK u. M. NOVOTNÁ, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **25**, 2757 (1960).

⁸⁾ J. LATINÁK, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **23**, 442 (1958).

⁹⁾ J. LATINÁK, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **24**, 2939 (1959).

¹⁰⁾ J. GASPARIČ u. B. KLUČEK, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **31**, 108 (1966).

¹¹⁾ J. GASPARIČ u. M. MATRKA, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **24**, 643 (1959).

¹²⁾ F. MICHEEL u. H. SCHWEPPE, *Microchim. Acta* **1954**, 53.

¹³⁾ G. PASTUSKA u. H.-J. PETROWITZ, *Chem.-Ztg.* **88**, 311 (1964).

¹⁴⁾ M. GILLO-TOS, S. A. PREVITERA u. A. VIMERCATI, *J. Chromatogr.* **13**, 571 (1964).

¹⁵⁾ J. PERKAVEČ u. M. PERPAR, *Microchim. Acta* **1964**, 1029.

Benzidins, sowie um substituierte Phenylendiamine, entstanden durch die Reduktion der zur Synthese der Pigmente verwendeten Nitraniline. Wir mußten feststellen, daß die bisher für diesen Zwecke verwendeten chromatographischen Systeme für unsere Erfordernisse nicht ausreichten. Vor allem die folgenden Mängel traten in Erscheinung:

a) In den meisten Systemen ist die Trennung der einfachen isomeren Amine schlecht. Die R_f -Werte liegen durchschnittlich über 0,8 und unterscheiden sich nur wenig voneinander.

b) Anilin und eine Reihe seiner einfachen Substitutionsprodukte sind trotz ihrer relativ hohen Siedepunkte noch so flüchtig, daß sie während der Laufzeit eines normalen Papierchromatogramms mitunter restlos vom Papier verdunsten.

c) Die Oxydationsempfindlichkeit der Diamine macht sich auch noch in sauren Systemen unangenehm bemerkbar. Außerdem neigen gewisse Diamine im System n-Butanol:Eisessig:Wasser zur Bildung von Doppelflecken.

Nach unseren eigenen Untersuchungen ist die Dünnschichtchromatographie auf Kieselgelplatten zur Identifizierung der uns interessierenden Amine weit besser geeignet als die Papierchromatographie. Die Amine können hierbei als solche ohne Überführung in Derivate chromatographiert werden. Von Vorteil sind vor allem die bessere Trennschärfe und besonders im Falle der oxydationsempfindlichen Diamine die kürzeren Laufzeiten.

Fließmittel

Für die Chromatographie der aromatischen Amine auf Kieselgelschichten fanden wir als Fließmittel Gemische der allgemeinen Zusammensetzung Eisessig/organisches Lösungsmittel bestens geeignet. Als letztere wurden Cyclohexan, Benzol, Butylacetat und Methyläthylketon verwendet, allerdings meistens in Mischung, weil die Polaritätsunterschiede der reinen Stoffe zu groß waren. Wir erhielten so eine eluotrope Reihe von Fließmitteln, deren Einfluß auf die R_f -Werte für die beiden verwendeten Pufferungen der Schicht in Abb. 1 dargestellt ist.

Die hier angegebenen Amine dienten bei unseren Untersuchungen als äußerer Standard, ihre R_f -Werte sind statistisch aus etwa 50 Versuchen gemittelt.

Mit zunehmendem Polaritätsunterschied der Lösungsmittel in der Mischung verringert sich die nutzbare Laufstrecke. So liegen die höchsten R_f -Werte für Cyclohexan:Eisessig bei etwa 0,5. Das ist vermutlich auf eine adsorptive Entmischung des Fließmittels an der Kieselgelschicht zurückzuführen. Daher bevorzugten wir für den Normalfall ein Gemisch mittlerer

Polarität. Das System S 2, Benzol:Butylacetat:Eisessig 65:20:15 wurde in den meisten Fällen benutzt. Seine gute Trennwirkung ist aus der Tabelle zu ersehen. Besonders sei auf die erheblichen Unterschiede in den R_f -Werten isomerer Amine, wie der Toluidine und Monochloraniline verwiesen.

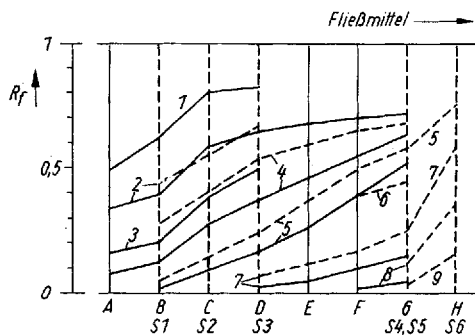


Abb. 1. Abhängigkeit der R_f -Werte von der Fließmittelzusammensetzung und der Pufferung der Schicht.

Fließmittel: A Essigsäure:Cyclohexan:Benzol 15:40:45, B Essigsäure:Benzol 15:85, C Essigsäure:Benzol:Butylacetat 15:65:20, D Essigsäure:Benzol:Butylacetat 10:60:30, E Essigsäure:Benzol:Butylacetat 10:45:45, F Essigsäure:Benzol:Butylacetat 10:25:65, G Essigsäure:Butylacetat 10:90, H Essigsäure:Methyläthylketon 10:90.

Pufferung: ——— 0,2 mMol Acetat/g Kiesegel, - - - - 1,0 mMol Acetat/g Kiesegel.

Amine: 1 = 2-Chloranilin, 2 = 2,6-Dimethylanilin, 3 = 2-Methylanilin, 4 = Anilin, 5 = 3-Aminophenol, 6 = 1,2-Phenylendiamin, 7 = 4-Aminophenol, 8 = 1,4-Phenylendiamin, 9 = 1,2,4-Triaminobenzol

Als Folge der erwähnten unvollständigen Ausnutzung der gesamten zur Verfügung stehenden Laufstrecke bei stärkerem Polaritätsunterschied der Lösungsmittel lassen sich die Di- und Trichloraniline mit den höchsten R_f -Werten nicht mehr voneinander trennen. Für ihre Trennung verweisen wir auf die folgende Arbeit. Andererseits muß man für die Chromatographie der Phenylendiamine und Aminophenole stärker polare Lösungsmittelgemische einsetzen. Am besten geeignet dürften dafür die Systeme Butylacetat-Eisessig 90:10 oder Butylacetat:Äthanol:Eisessig 93:2:5 sein. In einigen Fällen schien der Zusatz von Äthanol die Oxydationsempfindlichkeit mancher Amine herabzusetzen. Mit diesen Systemen war auch die Unterscheidung der 4-Methyl-, 4-Chlor- und 4-Methoxy-1,2-phenylendiamine möglich, die bei der Spaltung der verschiedenen Hansagelbpigmente anfallen.

Erhöht man die Polarität des Fließmittels noch über das letztgenannte hinaus, so erreicht man insofern rasch eine Grenze, als damit auch die Oxydationsneigung einiger Amine beträchtlich zunimmt. Besonders gilt dies für die substituierten o-Phenylendiamine.

Pufferung der Schicht

Bei der Herstellung der Schichten hat sich ein Zusatz von Natriumacetat als günstig erwiesen. Einmal bewirken $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Natriumacetat auf ein Gramm Kieselgel gleichmäßigere Schichten und damit gerade Fließmittelfronten. Das ist besonders dann von Vorteil, wenn die Platten nicht mit einem Streichgerät, sondern durch Aufgießen der Kieselgelsuspension beschichtet werden. Andererseits kann man durch die Pufferung die R_f -Werte der Amine direkt beeinflussen. Mit zunehmendem Acetatgehalt werden die Unterschiede zwischen den R_f -Werten geringer, wie aus der Abb. 1 hervorgeht. Dadurch sind einerseits Substanzen mit R_f -Werten um 0,5 schlechter trennbar, auf der anderen Seite kann man aber mehr Substanzen mit dem gleichen Fließmittel erfassen. Letzteres ist besonders von Vorteil bei den sehr oxydationsempfindlichen Phenylendiaminen, deren zum Teil sehr niedrig liegende R_f -Werte allein durch Erhöhung des Acetatgehaltes ohne Verwendung eines stärker polaren, die Oxydation mehr begünstigenden Laufmittels vergrößert werden können.

Beziehungen zwischen Struktur und R_f -Werten

Über den Zusammenhang zwischen der Struktur der Amine und ihren R_f -Werten lassen sich zwar allgemeine Regeln aufstellen, doch ist es bisher nicht gelungen, quantitative Gesetzmäßigkeiten darüber abzuleiten. Unsere Untersuchungen ergaben, daß sowohl die Art als auch die Stellung und Zahl der Substituenten den R_f -Wert in charakteristischer Weise beeinflussen. Bei nicht zu komplizierter Substitution sind diese Einflüsse vollkommen regelmäßig. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei gleicher Stellung der Substituenten zur Aminogruppe werden in folgender Reihe zunehmende R_f -Werte beobachtet:



2. Bei gleicher Art der Substituenten nehmen die R_f -Werte in der Reihenfolge p—m—o ihrer Stellung zur Aminogruppe zu.

3. Bei mehrfacher Substitution addieren sich die Einflüsse auf den R_f -Wert.

In der Reihe der methylsubstituierten Aniline besteht eine deutliche Parallele zwischen den beobachteten R_f -Werten und den Dipolmomenten der Amine.

Nachweisreagenz

Als Sprühreagenz benutzten wir ausschließlich eine salzsaure alkoholische Lösung des p-Dimethylaminozimtaldehyds¹⁶⁾. Dieser liefert gegenüber dem leichter zugänglichen p-Dimethylaminobenzaldehyd wesentlich stärkere Unterschiede der Fleckenfarben. Die Färbungen treten erst deutlich hervor, nachdem man die besprühten Platten 10 Minuten auf 85–100° erwärmt hat. Das Intensitätsmaximum wird gewöhnlich eine halbe Stunde danach erreicht, worauf die Flecken allmählich wieder verblassen. Besonders bei Lichteinwirkung sind viele derselben am folgenden Tag kaum noch zu erkennen.

Die auftretenden Farben liegen zwischen orange und blau. In der Anilinreihe bewirkt eine Methylgruppe einen hypsochromen Effekt. Daher lassen sich Anilin und m-Toluidin trotz des gleichen R_f -Wertes noch gut unterscheiden. Chloratome im Molekül ergeben dagegen eine bathochrome Verschiebung des Farbtones nach rubin bis rotviolett.

In der Reihe der Diamine wird die Fleckenfarbe von den genannten Substituenten jedoch kaum beeinflusst. Sie wird vielmehr durch die gegenseitige Stellung der Aminogruppen bestimmt. Man kann daher o-, m- und p-Phenylendiamine leicht an der Farbe der Flecken unterscheiden. In der angegebenen Reihenfolge sind sie grauviolett, rotviolett und blau gefärbt. Im letzten Falle muß allerdings ein deutlicher Reagenzüberschuß vorhanden sein, sonst wird an Stelle der blauen eine rotviolette Färbung beobachtet. Sehr intensive Flecken erscheinen daher mit einem rotvioletten Kern und einer blauen Randzone. Offenbar reagieren diese Amine bei einem Mangel an Reagenz nur halbseitig.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die R_f -Werte derjenigen Amine, die wir in den jeweiligen Fließmittelsystemen als äußeren Standard benutzten, sind unterstrichen. Im einzelnen halten wir die verschiedenen Systeme in den folgenden Fällen als besonders geeignet:

- S 1 für halogenierte Aniline und Benzidine,
- S 2 als Standardsystem für sonstige substituierte Aniline,
- S 3 für substituierte Aniline mit niedrigen R_f -Werten,
- S 4, S 5 für o-Phenylendiamine und alle halogenierten Diamine,
- S 6 für halogenfreie m- und p-Phenylendiamine.

¹⁶⁾ I. M. HAIS u. K. MACEK, Handbuch der Papierchromatographie, Band I, S. 923, 2. Auflage, Jena 1963.

Tabelle 1
Übersicht über die R_f -Werte der untersuchten Amine

Amin Substituenten	R_f -Werte · 100						Fleckenfarbe
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	
Anilin	13	28	38	64	68		rot
2-CH ₃	21	39	50	68			scharlach
3-CH ₃	12	25	35	62	67		gelblich rot
4-CH ₃	06	16	23	49	63		rot
2,4-Di-CH ₃	14	23	33	55	68		scharlach
2,5-Di-CH ₃	18	35	46	65			scharlach
2,6-Di-CH ₃	40	59	65	72			orange gelb
2,4,6-Tri-CH ₃	23	41	52	68			orange gelb
4-C ₆ H ₅	21	44	54	69			bordo
2-Cl	62	80	83				carmin
3-Cl	45	67	67				carmin
4-Cl	30	51	58	69			carmin
4-Br	31	59	61	69			bordo
2,4-Di-Cl	62	79	80				rotviolett
2,5-Di-Cl	67	83					rotviolett
2,4,5-Tri-Cl	67	82					rotviolett
2-CH ₃ , 3-Cl	47	67	69				gelblich rot
2-CH ₃ , 4-Cl	38	59	62	69			rubin
2-CH ₃ , 5-Cl	50	70	70				rubin
2-CH ₃ O	17	35	50	65			carmin
4-CH ₃ O	04	09	16	23	42		rubin
2-C ₂ H ₅ O	20	40					rubin
4-C ₂ H ₅ O	06	09					rubin
2,5-Di-CH ₃ O	20	41	50	69	71		rotviolett
2-CH ₃ O, 5-CH ₃	13	31	46	66			rotviolett
2-CH ₃ O, 5-Cl	49	71	76				rotviolett
2-CH ₃ , 4-Cl, 5-CH ₃	36	58	60	72	72	84	braunviolett
4-CH ₃ O, 2-CH ₃	02	07	12	32	50	75	gelblich rot
4-CH ₃ O, 3-Cl	09	30	34	58	65		carmin
2,4-Di-CH ₃ O, 5-Cl	10	27	34	57			braunviolett
2,5-Di-CH ₃ O, 4-Cl	39	58	62	68			violett
2-NO ₂	45	67					bräunl. violett ¹⁾
3-NO ₂	30	47					carmin
4-NO ₂	21	40					rotviolett
2-OH	03	11	17	56	59	77	rubin
3-OH	02	10	17	58	58	76	rubin
4-OH			03	07	25	59	rubin
2-COOH					72		carmin
3-COOH					64		rubin
4-COOH					69		carmin
2-NH ₂	04	10	16	35	45		schwach violett
3-NH ₂	00	02	05	18	29	71	rotviolett
4-NH ₂			00	05	12	37	blau ²⁾
2,4-Di-NH ₂				00	04	16	rotviolett

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Amin Substituenten	R _F -Werte · 100						Fleckenfarbe
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	
2-NH ₂ , 4-CH ₃	08	14	15	26	36	*)	grauviolett
2-NH ₂ , 4-Cl	15	31	36	54	61	*)	grauviolett
2-NH ₂ , 4-CH ₃ O	06	11	13	21	27	*)	grauviolett
3-NH ₂ , 4-CH ₃		02	07	13	25	64	rotviolett
3-NH ₂ , 4-Cl	08	17	25	61		84	rotviolett
3-NH ₂ , 4-CH ₃ O		02	03	09	18	46	rotviolett
3-NH ₂ , 4,6-di-CH ₃		02	03	11	25	62	rotviolett
4-NH ₂ , 2-CH ₃				07	14	40	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2-Cl		08	10	30	49	78	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2-CH ₃ O				03	12	39	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2,5-di-CH ₃		02	03	06	17	46	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2,6-di-CH ₃	20	40	51	69	70	83	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2-CH ₃ O, 5-CH ₃				04	13	42	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2-CH ₃ O, 5-Cl		05		25	52	76	blau ²⁾
4-NH ₂ , 2,5-di-CH ₃ O				09	26	58	blau ²⁾
1-Naphthylamin	34	54	67	74			bräunlich rot
2-Naphthylamin	21	42	54	70			bordo
1-Amino-2-naphthol	36	58					hellbraun ³⁾
Benzidin		05	10		59	78	violett
3,3'-Di-CH ₃		11	20				rotviolett
3,3'-Di-Cl	56	73					violett
3,3'-Di-CH ₃ O	01	09	18	56	64	79	blauviolett
2,2'-Di-Cl, 5,5'-di-CH ₃ O	44	65	75				blauviolett

Erläuterungen:

System	Fließmittelzusammensetzung	Pufferung mMol Acetat/g Kieselgel
S 1	Benzol:Essigsäure 85:15	0,2
S 2	Benzol:Butylacetat:Essigsäure 65:20:15	0,2
S 3	Benzol:Butylacetat:Essigsäure 60:30:10	0,2
S 4	Butylacetat:Essigsäure 90:10	0,2
S 5	Butylacetat:Essigsäure 90:10	1,0
S 6	Methyläthylketon:Essigsäure 90:10	1,0

¹⁾ geht nach oliv und verschwindet rasch.

²⁾ meist rotvioletter Kern mit blauem Rand.

³⁾ der unbesprühte Fleck fluoresziert im UV hellblau.

*) nicht nachzuweisen, wird oxydiert.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Schicht

Zur Beschichtung einer Platte von der Größe 10 × 20 cm verwendeten wir 1 g Kieselgel G (E. Merck, Darmstadt), dem wir zur Pufferung 0,2 (bzw. 1,0) mMol Natriumacetat zu-

setzten. Nachdem die Schicht matt geworden war, blieben die Platten noch eine halbe Stunde an der Luft liegen und wurden dann eine weitere halbe Stunde auf 85° erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlten Platten wurden anschließend sofort verwendet.

Einteilung der Platten

Um ein Schräglaufen der Substanzen zu verhindern, wurde die Schicht mit einer Reißnadel in 1 cm breite Streifen unterteilt. Die Amine wurden als 1proz. Lösungen in Äthanol, Benzol oder Äther 2,5 cm vom unteren Rand der Platte entfernt aufgetragen. Ein Fleckendurchmesser von 3 mm entspricht bei Einhaltung der oben angegebenen Kieselgelmengen pro Platte etwa 10–20 g des Amins. Da die R_f -Werte eine gewisse Streuung aufweisen ließen wir auf den Randstreifen und dem Mittelstreifen diejenigen Amine als Bezugssubstanzen mitlaufen, deren Werte in der Tabelle halbfett sind.

Die Lösungen der oxydationsempfindlichen Diamine stellten wir uns unmittelbar vor Gebrauch durch Reduktion der entsprechenden Nitraniline mit Dithionit/Natronlauge und Ausäthern der wäßrigen Lösungen her.

Entwickeln und Nachweis

Nachdem die Lösungsmittelfront 10 cm über die Startlinie hinaus fortgeschritten war, wurden die Platten sofort mit einer Lösung von 0,1 g p-Dimethylaminozimtaldehyd in 95 ml Äthanol und 5 ml konz. Salzsäure besprüht und anschließend 10 Minuten auf 85 bis 100° erwärmt. Die deutlichsten Farbunterschiede beobachtet man etwa eine halbe Stunde nach dem Besprühen, wonach die Flecken allmählich wieder verblassen.

Dresden und Coswig, Institut für Farbenchemie der Technischen Universität und VEB Lack- und Druckfarbenfabrik Coswig.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1967.