

IDENTIFIZIERUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN\*  
LV. PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG UND  
IDENTIFIZIERUNG VON NITRO- UND NITROSOPHENOLEN

JIŘÍ GASPARIČ

*Forschungsinstitut für Organische Synthesen,  
Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 18. Juni 1963)

Im Zusammenhang mit dem ausführlichen Studium der Farbreaktion der Phenole mit salpetriger Säure<sup>1</sup> waren wir vor die Aufgabe gestellt, verschiedenste Nitro- und Nitrosophenole in komplizierten Gemischen zu identifizieren. Wir versuchten das Problem durch Anwendung der bisher in der Literatur beschriebenen papierchromatographischen Methoden zu lösen, fanden jedoch, dass das Verhalten dieser Klasse von Verbindungen komplizierter ist, als es auf den ersten Blick zu sein scheint und dass es grössere Aufmerksamkeit erfordern wird.

In den bisherigen Arbeiten<sup>2-22</sup> wurde das papierchromatographische Verhalten nur einiger einfacher Nitrophenole beschrieben, grösstenteils im Zusammenhang mit Verbindungen von anderem Charakter. Es wurde meist auf unvorbehandeltem Papier unter Anwendung von sauren (Benzol-Essigsäure-Wasser, Petroläther-Benzol-Ameisensäure, Butanol-Essigsäure-Wasser, usw.) oder basischen Lösungsmittelsystemen (Butanol-Ammoniak, Butanol-Ammoniumcarbonat-Ammoniak, Äthanol-Ammoniak-Wasser, usw.) oder Salzlösungen chromatographiert, oder man hat von umgekehrten Phasen Gebrauch gemacht, indem man das Lösungsmittelsystem Petroleum/Äthanol-Wasser, Diäthylanilin/Wasser, acetyliertes Papier/Butanol-Methanol-Ameisensäure oder Olivenöl/Pufferlösungen angewendet hat; weiter wurde auch auf mit Formamid imprägnierten Papieren chromatographiert.

In dieser Mitteilung sollen die Resultate und Erfahrungen zusammengefasst werden, die wir bei der Reproduktion der bisherigen Methoden und beim Ausarbeiten unserer neuen Methode, bei der das Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/80 % Essigsäure angewendet wird, sammeln konnten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Nitrophenole wurden auf die Chromatogramme in Form ihrer benzolischer oder alkoholischer Lösungen aufgetragen. Es wurden Mengen bis 50  $\mu\text{g}$  chromatographiert, bei Anwendung des Lösungsmittelsystems 1-Bromnaphthalin/80 % Essigsäure können verlässlich auch viel grössere Mengen aufgetragen werden, ohne dass es auf die Qualität der Chromatogramme oder die  $R_F$ -Werte einen Einfluss hat.

Bei Anwendung der mit 1-Bromnaphthalin imprägnierten Papiere wurde das

\* LIV. Mitteilung: *J. Chromatog.*, 12 (1963) 385.

TABELLE I

*R<sub>F</sub>*-WERTE DER NITRO- UND NITROSOPHENOLE IM LÖSUNGSMITTELSYSTEM 1-BROMNAPHTHALIN/  
80% ESSIGSÄURE

<i>Verbindung</i>	<i>Färbung</i>	<i>R<sub>F</sub>-Wert</i>	<i>R<sub>M</sub>-Wert</i>
2-Nitrophenol	ockergelb	0.49	+ 0.017
2-Nitro-6-methylphenol	ockergelb	0.31	+ 0.347
2-Nitro-5-methylphenol	ockergelb	0.36	+ 0.250
2-Nitro-4-methylphenol	ockergelb	0.34	+ 0.288
2-Nitro-4,6-dimethylphenol	orange	0.22	+ 0.545
2-Nitro-4- <i>tert.</i> -butylphenol	ockergelb	0.26	+ 0.454
2-Nitro-4-methyl-6- <i>tert.</i> -butylphenol	gelb	0.11	+ 0.908
2-Nitro-4- <i>tert.</i> -butyl-6-methylphenol	orange	0.14	+ 0.788
2-Nitro-4-chlorphenol	ockergelb	0.34	+ 0.288
2-Nitro-4-bromphenol	ockergelb	0.27	+ 0.432
2-Nitro-4-jodphenol	ockergelb	0.20	+ 0.602
2-Nitro-4,6-dichlorphenol	orangegelb	0.18	+ 0.659
2-Nitro-4-chlor-6-bromphenol	orangegelb	0.14	+ 0.788
2-Nitro-4,6-dibromphenol	orange	0.09	+ 1.005
2-Nitro-4,6-dijodphenol	rotbraun	0.04	- 1.380
2-Nitro-4-chlor-5-methylphenol	ockergelb	0.24	+ 0.501
2-Nitro-4-brom-6-methylphenol	orange	0.13	+ 0.825
2-Nitro-4-methyl-6-bromphenol	orange	0.16	+ 0.720
3-Nitrophenol	ockergelb	0.77	
4-Nitrophenol	gelb	0.76	
4-Nitro-3-methylphenol	gelb	0.76	
4-Nitro-2,5-dimethylphenol	gelb	0.76	
4-Nitro-2-chlorphenol	gelb	0.73	
4-Nitro-2,6-dichlorphenol	gelb	0.60	
4-Nitro-2-chlor-6-bromphenol	gelb	0.53	
4-Nitro-2,6-dibromphenol	gelb	0.45	
4-Nitro-2,6-dijodphenol	gelb	0.21	
2,4-Dinitrophenol	gelb	0.39	+ 0.194
2,4-Dinitro-6-methylphenol	gelb	0.20	+ 0.602
2,4-Dinitro-5-methylphenol	gelb	0.28	+ 0.410
2,4-Dinitro-6- <i>tert.</i> -butylphenol	gelb	0.10	+ 0.954
2,4-Dinitro-6-chlorphenol	gelb	0.22	+ 0.545
2,4-Dinitro-6-bromphenol	gelb	0.16	+ 0.720
2,4-Dinitro-6-jodphenol	gelb	0.09	+ 1.005
2,5-Dinitrophenol	orange	0.39	+ 0.194
2,6-Dinitrophenol	ockergelb	0.48	+ 0.035
2,6-Dinitro-4-methylphenol	orange	0.32	+ 0.327
2,6-Dinitro-3,4-dimethylphenol	orangegelb	0.22	+ 0.545
2,6-Dinitro-4- <i>tert.</i> -butylphenol	orange	0.25	+ 0.477
2,6-Dinitro-4-chlorphenol	orange	0.27	+ 0.432
2,6-Dinitro-4-bromphenol	rotbraun	0.22	+ 0.545
2,6-Dinitro-4-jodphenol	rotbraun	0.15	+ 0.753
2,6-Dinitro-3-methyl-4-chlorphenol	gelborange	0.19	+ 0.630
2,4,6-Trinitrophenol	ockergelb	0.55	- 0.087
4-Nitrosophenol	grüngelb	0.76	
4-Nitroso-3-methylphenol	grüngelb	0.76	
4-Nitroso-2,5-dimethylphenol	gelb	0.76	
2,4-Dinitroresorzin	gelb	0.73	
2,4,6-Trinitroresorzin	gelb	0.75	

Whatmanpapier Nr. 3 durch eine 10 % 1-Bromnaphthalinlösung in Chloroform durchgezogen und 15 Min. an der Luft im Digestorium hängen gelassen. Nach dem Aufbringen der chromatographierten Verbindungen wurden die Chromatogramme mit 80 % Essigsäure absteigend entwickelt. Diese mobile Phase musste stets mit 1-Bromnaphthalin sorgfältig gesättigt werden, um das Auswaschen der stationären Phase während der Chromatographie zu vermeiden. Nachdem die Lösungsmittelfront die nötige Entfernung vom Start (30–35 cm) erreicht hat, wurden die Chromatogramme der Kammer entnommen und im Digestorium bei Raumtemperatur getrocknet.

Bei Verwendung der mit Formamid vorbehandelten Papiere wurde das Whatmanpapier Nr. 3 durch eine 20 % alkoholische Formamidlösung durchgezogen und auf der Luft zum Abdunsten des Alkohols hängen gelassen. Nach dem Auftragen der Probelösungen wurden die Chromatogramme absteigend entwickelt. Als bewegliche Phase wurde Hexan, Benzol oder Chloroform, oder Gemische dieser Lösungsmittel mit Essigsäure im Verhältniss 95:5 angewendet. Das Trocknen der Chromatogramme geschah wieder im Digestorium bei Zimmertemperatur.

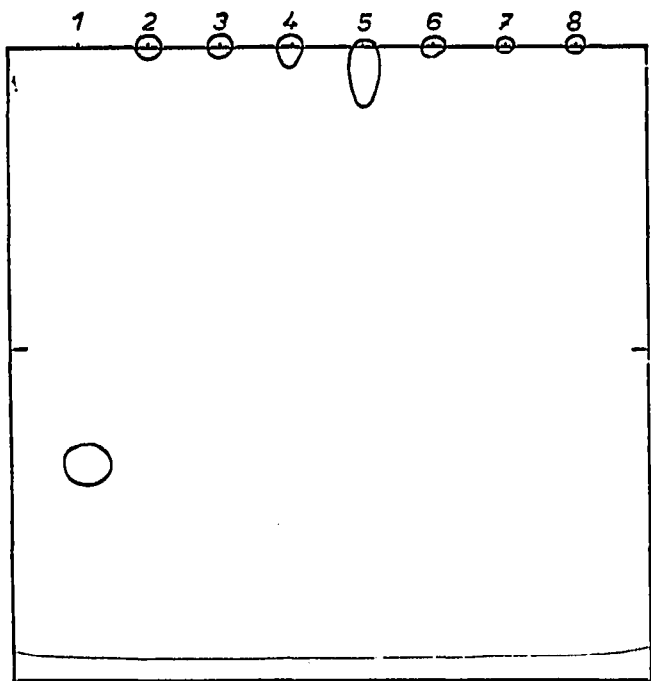
Die Sichtbarmachung der Flecken geschah durch Besprühen mit einer 1 % wässrig-alkoholischen (1:1) KalilaugeLösung, wobei die Nitro- sowie Nitrosoverbindungen als zitronengelbe bis rotorangefarbige Flecken erschienen. Ihre Fleckenfarbe, sowie die  $R_F$ -Werte im System 1-Bromnaphthalin/80 % Essigsäure sind in der Tabelle I angeführt, die Trennmöglichkeiten auf mit Formamid imprägnierten Papieren sind den Fig. 1(a–f) zu entnehmen. Ein spezifischer Nachweis der Nitrosoverbindungen wurde durch Besprühen mit einer 0.5–1 % wässrigen Lösung von Natriumpentacyanoaminoferrat(II) durchgeführt<sup>23</sup>. Die Nitrosophenole erschienen als blaue Flecken.

## RESULTATE UND DISKUSSION

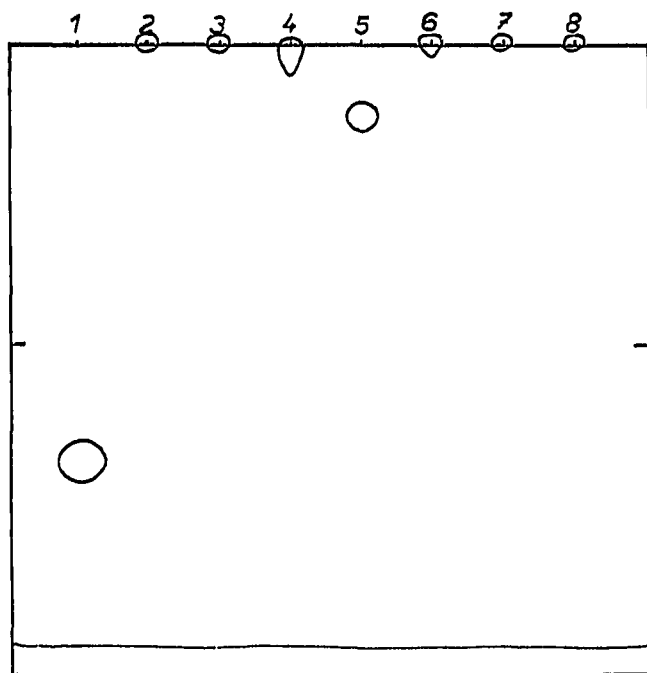
### *Wahl der Lösungsmittelsysteme*

Wenn wir die Löslichkeitsverhältnisse der Nitrophenole in Betracht nehmen<sup>24</sup> ist es verständlich, dass auf unvorbehandelten Papieren unter Anwendung saurer Lösungsmittelsysteme die Nitrophenole sehr hohe  $R_F$ -Werte aufweisen werden, da sie in Wasser wenig löslich sind. Wird auf unvorbehandelten Papieren ammoniakalisches Medium angewendet, so liegen die Nitrophenole in Form ihrer intensiv gefärbten Nitrophenolate vor, deren Wasserlöslichkeit schon grösser ist; auch hier liegt jedoch bei den einwertigen Phenolen die Verteilung noch zu Gunsten der organischen Phase und die Nitrophenole weisen auch hier höhere  $R_F$ -Werte auf; diese Lösungsmittelsysteme, z.B. *n*-Propanol–Ammoniak (2:1) können zur Auftrennung der Nitroderivate der zweiwertigen Phenole Anwendung finden, wie aus dem Beispiel der Nitroderivate des Resorzins ersichtlich ist (Whatmanpapier Nr. 3, T = 20°): 2,4-Dinitroresorzin  $R_F = 0.26$ ; 2,4,6-Trinitroresorzin  $R_F = 0.38$ .

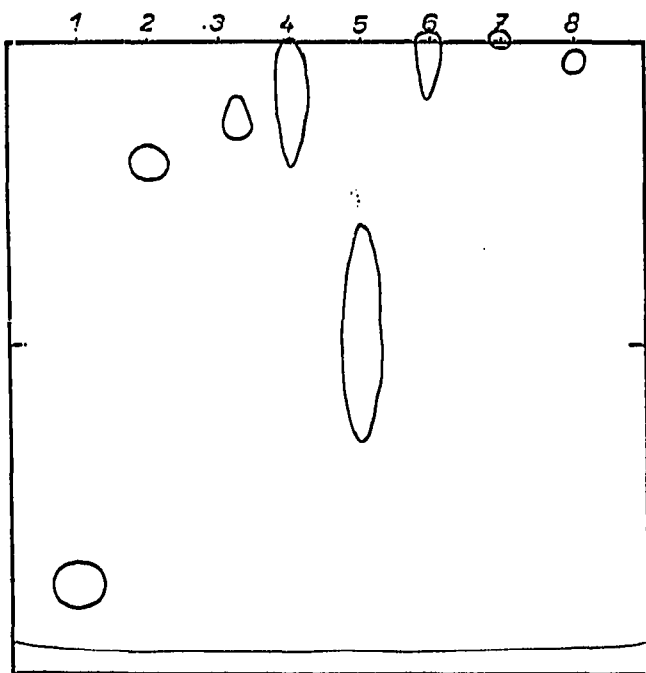
Die Lösungsmittelsysteme mit wenig polaren stationären Phasen weisen bessere Trennfähigkeit einzelner Phenole auf, es hat sich jedoch gezeigt, dass das Verhalten der Nitrophenole von dem pH-Wert der mobilen Phase abhängig ist. Wie schon erwähnt wurde, sind die Nitrophenole Verbindungen von saurem Charakter, die im bestimmten pH-Bereich, das für die einzelnen Typen der Nitrophenole charakteristisch ist, in Nitrophenolate übergeführt werden. Man kann also durch eine richtige Wahl des geeignetsten pH-Wertes der mobilen Phase das erzielen, dass die stärker sauren Nitrophenole als tieffarbige Anionen wandern, die schwach sauren Nitro-



(a)

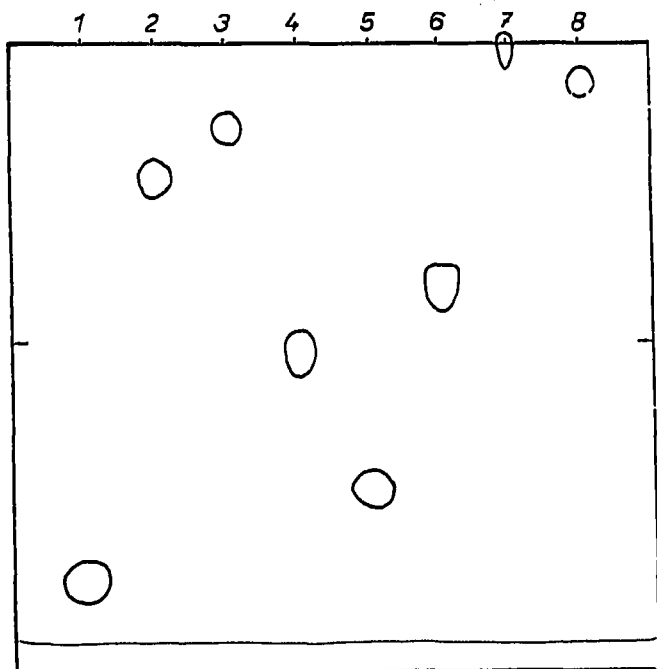


(b)

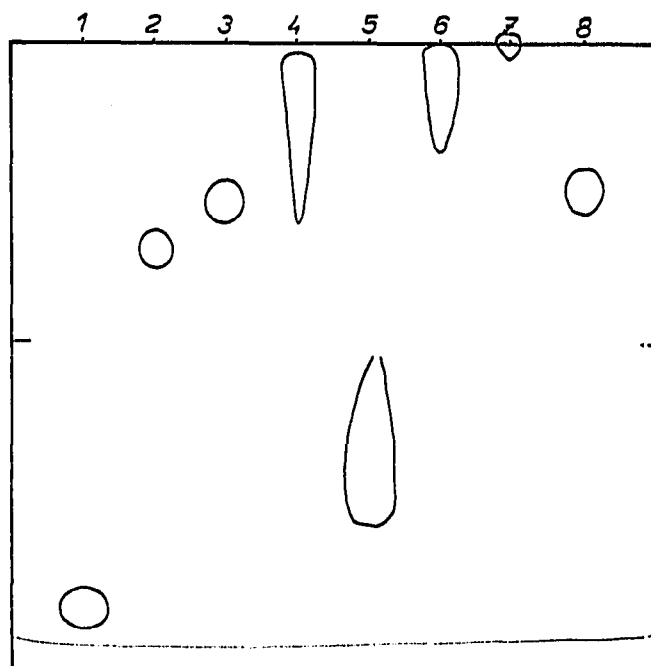


(c)

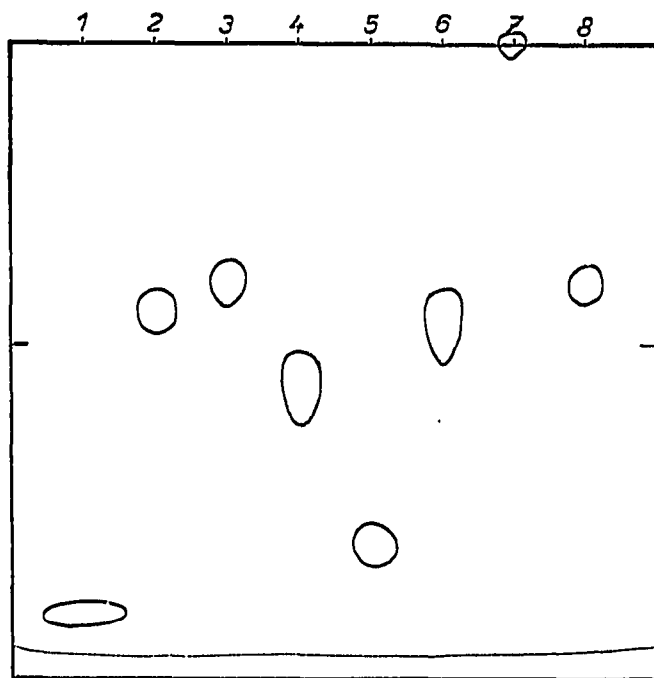




(d)



(e)



(f)

Fig. 1. Schema der Chromatogramme der Nitrophenole in Lösungsmittelsystemen: (a) Formamid/Hexan; (b) Formamid/Hexan-Essigsäure (95:5); (c) Formamid/Benzol; (d) Formamid/Benzol-Essigsäure (95:5); (e) Formamid/Chloroform; (f) Formamid/Chloroform-Essigsäure (95:5). (1) 2-Nitrophenol; (2) 3-Nitrophenol; (3) 4-Nitrophenol; (4) 2,4-Dinitrophenol; (5) 2,5-Dinitrophenol; (6) 2,6-Dinitrophenol; (7) 2,4,6-Trinitrophenol; (8) 4-Nitrosophenol.

phenole dagegen in der undissoziierten Form vorliegen, was zu gewünschten Trennungen führen kann. In anderen Fällen kann aber die Dissoziation während der Chromatographie eintreten, was eine Streifenbildung zur Folge hat. Es ist also auch möglich die möglichst höchste Säurekonzentration in der mobilen Phase zu wählen, damit alle Nitrophenole in der undissoziierten Form vorliegen. Unter diesen Bedingungen ist es uns gelungen im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/80% Essigsäure ein sehr geeignetes System zur Auftrennung aller von uns chromatographierten einwertigen Mono- bis Trinitrophenole zu finden. Alle Verbindungen bildeten sehr schöne runde Flecken und die Chromatogramme waren sehr gut reproduzierbar. Die einzigen Nachteile dieser Methode waren, dass sich das sehr flüchtige *o*-Nitrophenol und *o*-Chlor-*o'*-nitrophenol beim Trocknen der Chromatogramme grösstenteils verflüchtigte und dass die *p*-Nitrophenole von den entsprechenden *p*-Nitrosophenolen nicht getrennt wurden.

Sehr interessant ist das Verhalten der Nitrophenole auf den mit Formamid imprägnierten Papieren. Die Basizität des Formamids verursacht nämlich die Dissoziation einiger Nitrophenole, sodass diese gleich nach dem Auftragen auf das Chromatogramm als gefärbte Flecken erscheinen, und während der Chromatographie dann Streifen bilden. Fügt man aber zu der mobilen Phase Essigsäure zu, so wird die Dissoziation aufgehoben und alle Nitrophenole erscheinen dann nach dem Chromatographieren als runde Flecken (Fig. 1(a-f)). Die Trennfähigkeit dieser Lösungsmittelsysteme ist sehr gross, und da auch die Durchflussgeschwindigkeit sehr gross ist, bringt diese Methode gewisse Vorteile mit sich. Wir konnten zum Beispiel durch Anwendung des Systems Formamid/Hexan sehr schnell und bequem die Nitrierung des *p*-Kresols zu dem Mono- und Dinitroderivat verfolgen. Diese zwei Verbindungen werden nämlich sehr gut aufgetrennt: das *o*-Nitroderivat wandert in der undissoziierten Form fast mit der Lösungsmittelfront mit, das *o,o'*-Dinitroderivat bleibt in der farbigen, dissoziierten Form am Start zurück. Ein weiterer Vorteil der Lösungsmittelsysteme mit Formamid als stationäre Phase ist, dass durch Anwendung des Systems Formamid/Benzol das *p*-Nitro- und *p*-Nitrosophenol getrennt werden können.

#### *Chromatographisches Verhalten und Konstitution*

Die Beziehungen zwischen dem chromatographischen Verhalten und der Struktur der Nitrophenole sind zwar interessant, aber nicht einfach. Der Einfluss der Anzahl der Hydroxylgruppen wurde schon im Kapitel über die Wahl der Lösungsmittelsysteme erläutert. In Weiterem werden die Beziehungen im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/80% Essigsäure diskutiert. Hier kommt die Einführung der zweiten Hydroxylgruppe durch Vergrösserung der  $R_F$ -Werte zum Ausdruck. Bei den einwertigen Phenolen hat den grössten Einfluss auf das chromatographische Verhalten die Stellung und Anzahl der Nitrogruppen. Die *o*-Nitrophenole haben stets kleinere  $R_F$ -Werte als die übrigen Isomere, da zwischen der Nitrogruppe in der *o*-Stellung und der Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung gebildet wird, die die Löslichkeit des *o*-Nitrophenols zu Gunsten der weniger polaren stationären Phase verschiebt. Die *m*- und *p*-Nitrophenole weisen demzufolge höhere  $R_F$ -Werte auf und der Beitrag der Nitrogruppe in der *m*- und *p*-Stellung ist fast der gleiche, was übrigens der Fall auch bei anderen aromatischen Verbindungen immer ist. In der Reihe der Dinitrophenole weisen die *o,o'*-Dinitrophenole nur etwas geringere  $R_F$ -Werte auf als die *o*-Mononitrophenole, dagegen haben die *o,p*-Dinitrophenole sehr kleine  $R_F$ -Werte,

da die Einführung der zweiten Nitrogruppe in das Molekül des *o*-Nitrophenols durch eine wesentliche Verkleinerung des  $R_F$ -Wertes zum Ausdruck kam, sodass die *o,p*-Dinitrophenole die niedrigsten  $R_F$ -Werte von allen Nitrophenolen haben. Dasselbe gilt auch für die *o,m*-Dinitrophenole. Bei der Pikrinsäure verursacht dann die Einführung der dritten Nitrogruppe eine Vergrößerung des  $R_F$ -Wertes gegenüber den Dinitrophenolen. Die Alkylgruppen verursachen eine Verminderung der  $R_F$ -Werte, die grösser ist, wenn die Alkylgruppe sich in der *o*-Stellung befindet, und ähnliches Verhalten zeigen auch die Halogene. Die  $R_F$ -Werte werden in der Reihe  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  verkleinert. Wir versuchten weiter in der Reihe der *o*-Nitrophenole die Beiträge einzelner Substituenten zu den  $R_F$ -Werten<sup>25</sup> auszurechnen (siehe Tabelle II) und aus

TABELLE II  
DIE ERRECHNETEN  $\Delta R_M$ -WERTE

Substituent	$R_M$ -Wert
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	+ 0.33
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	+ 0.23
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	+ 0.27
<i>p-tert.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+ 0.44
<i>p</i> -Cl	+ 0.27
<i>p</i> -Br	+ 0.42
<i>p</i> -J	+ 0.59
<i>o</i> -Cl	+ 0.37
<i>o</i> -Br	+ 0.62

diesen  $\Delta R_M$ -Werten errechneten wir dann wieder die  $R_F$ -Werte der Nitrophenole mit mehreren Substituenten. In der Tabelle III sind die errechneten und die gefundenen  $R_F$ -Werte verglichen. Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass mittels der ausgerechneten  $\Delta R_M$ -Werte nicht nur die  $R_F$ -Werte einer Reihe von *o*-Nitrophenolen mit mehreren Substituenten errechnet werden können, dass aber diese auch für die Reihe der 2,6- und 2,4-Dinitrophenole anwendbar sind. Die einzige Ausnahme bilden

TABELLE III  
DIE ERRECHNETEN UND GEFUNDENEN  $R_F$ -WERTE EINIGER NITROPHENOLE

Verbindung	$R_F$ -Wert	
	Errechnet	Gefunden
2-Nitro-4,6-dimethylphenol	0.20	0.22
2-Nitro-4- <i>tert.</i> -butyl-6-methylphenol	0.14	0.14
2-Nitro-4-chlor-5-methylphenol	0.23	0.24
2-Nitro-4-brom-6-methylphenol	0.15	0.13
2-Nitro-4-methyl-6-bromphenol	0.14	0.16
2,4-Dinitro-6-methylphenol	0.23	0.20
2,4-Dinitro-5-methylphenol	0.27	0.28
2,4-Dinitro-6-chlorphenol	0.21	0.22
2,4-Dinitro-6-bromphenol	0.17	0.16
2,6-Dinitro-4-methylphenol	0.33	0.32
2,6-Dinitro-3,4-dimethylphenol	0.22	0.22
2,6-Dinitro-4- <i>tert.</i> -butylphenol	0.25	0.25
2,6-Dinitro-4-chlorphenol	0.33	0.27 !
2,6-Dinitro-4-bromphenol	0.26	0.22 !
2,6-Dinitro-4-jodphenol	0.19	0.15 !
2,6-Dinitro-3-methyl-4-chlorphenol	0.22	0.19 !

die halogensubstituierte 2,6-Dinitrophenole, bei denen die ausgerechneten Werte stets höher sind als die gefundenen. Wenn man aber den  $\Delta R_M$ -Wert für *p*-Cl aus den  $R_M$ -Werten des 2,6-Dinitrophenols und des 2,6-Dinitro-4-chlorphenols ausrechnet und mit diesem dann den  $R_F$ -Wert von 2,6-Dinitro-3-methyl-4-chlorphenol bestimmt (0.18), stimmt dieser gut mit dem tatsächlich gefundenem (0.19) überein. Wahrscheinlich kommt hier eine neue Interaktion zwischen den *p*-Halogenen und den 2,6-Dinitrogruppen zum Ausdruck.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das chromatographische Verhalten der Nitro- und Nitrosophenole in verschiedenen Lösungsmittelsystemen studiert. Die besten Resultate wurden unter Anwendung des Systems 1-Bromnaphthalin/80 % Essigsäure und auf den mit Formamid imprägnierten Papieren mit Hexan, Benzol, Chloroform oder Gemischen dieser Lösungsmittel mit Essigsäure als mobile Phase erzielt. Für Nitroderivate der zweiwertigen Phenole wird *n*-Propanol-Ammoniak (2:1) empfohlen. Die Beziehungen zwischen dem chromatographischen Verhalten und der Struktur der Nitrophenole werden diskutiert.

## SUMMARY

The chromatographic behaviour of nitro- and nitrosophenols in various solvent systems was studied. The best results were obtained in the solvent system 1-bromonaphthalene/80 % acetic acid and on papers impregnated with formamide, hexane, benzene, chloroform or their mixtures with acetic acid being the mobile phase. For nitro derivatives of dihydroxybenzenes the solvent system *n*-propanol-ammonia (2:1) is most suitable. The relations between chromatographic behaviour and structure of nitrophenols is discussed.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> J. GASPARIČ, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 43; *Z. Anal. Chem.*, 199 (1963) 276.
- <sup>2</sup> M. LEDERER, *Australian J. Sci.*, 11 (1949) 208.
- <sup>3</sup> H. G. BRAY, S. P. JAMES UND W. V. THORPE, *Biochem. J.*, 67 (1950) 607.
- <sup>4</sup> D. ROBINSON, J. N. SMITH UND R. T. WILLIAMS, *Biochem. J.*, 50 (1951) 221, 228.
- <sup>5</sup> A. G. LONG, J. R. QUAYLE UND R. J. STEDMAN, *J. Chem. Soc.*, (1954) 2197.
- <sup>6</sup> T. TAIRA, S. YAMATODANI UND S. FUJII, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 25 (1951-1952) 121; *C.A.*, 47 (1953) 6302.
- <sup>7</sup> J. N. SMITH, R. H. SMITHIES UND R. T. WILLIAMS, *Biochem. J.*, 54 (1953) 225.
- <sup>8</sup> K. TANAKA, *J. Ind. Explosives Soc. Japan*, 15 (1954) 316; *C.A.*, 49 (1955) 11505.
- <sup>9</sup> F. SABON UND R. MONNET, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 94 (1955) 45; *C.A.*, 50 (1956) 16566.
- <sup>10</sup> V. PREY UND A. KABIL, *Monatsh. Chem.*, 87 (1956) 625.
- <sup>11</sup> H. G. BRAY, S. P. JAMES UND W. V. THORPE, *Biochem. J.*, 64 (1956) 38.
- <sup>12</sup> H. G. BRAY, S. P. JAMES UND W. V. THORPE, *Biochem. J.*, 65 (1957) 483.
- <sup>13</sup> H. G. BRAY, S. P. JAMES UND W. V. THORPE, *Biochem. J.*, 68 (1958) 561.
- <sup>14</sup> E. HJELT UND A.-L. MUKULA, *Analyst*, 83 (1958) 283.
- <sup>15</sup> V. ETTTEL, J. POSPÍŠIL UND Z. DEYL, *Chem. Listy*, 52 (1958) 623; *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 234.
- <sup>16</sup> T. KIKAL UND J. N. SMITH, *Biochem. J.*, 71 (1959) 48.
- <sup>17</sup> M. PERPAR, M. TIŠLER UND Ž. VRBAŠKI, *Mikrochim. Acta*, (1959) 64.
- <sup>18</sup> D. G. HARVEY, *J. Pharm. Pharmacol.*, 11 (1959) 462; *C.A.*, 54 (1960) 4891.
- <sup>19</sup> J. HORYNA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3579.
- <sup>20</sup> W. FUNASAKA UND T. KOJIMA, *Japan Analyst*, 9 (1960) 33; *Z. Anal. Chem.*, 180 (1961) 47.
- <sup>21</sup> F. MICHEEL UND W. LEIFELS, *Mikrochim. Acta*, (1961) 467.
- <sup>22</sup> Z. VACEK UND J. STANĚK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 264.
- <sup>23</sup> F. FEIGL, V. LANGER UND O. FREHDEN, *Mikrochemie*, 15 (1934) 181.
- <sup>24</sup> J. GASPARIČ UND M. VEČEŘA, *Mikrochim. Acta*, (1958) 68.
- <sup>25</sup> I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB G. Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 63.