

IDENTIFIZIERUNG VON GLYCIDYLÄTHERN
PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE IDENTIFIZIERUNG UND
TRENNUNG VON 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZONEN SUBSTITUIERTER
ACETALDEHYDDERIVATE

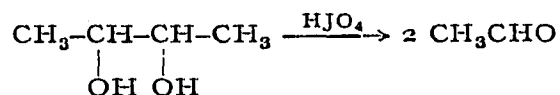
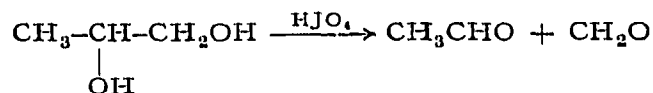
VLADIMÍR ULBRICH UND JAROSLAV MAKEŠ

Forschungsinstitut für Synthetische Harze und Lacke, Pardubice (Tschechoslowakei)

(Eingegangen den 19. November 1963)

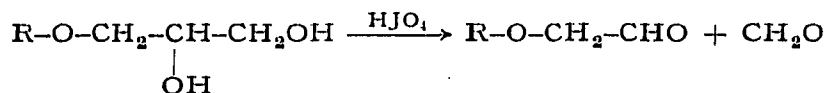
In den vorhergehenden Arbeiten¹⁻³ befassten wir uns mit dem Studium der Trennung und Identifizierung von Glycidyläthern. Eine dieser Arbeiten² beschreibt die katalytische Hydratation von Glycidyläthern, die auf diese Weise in α -Alkyl(Aryl)Äther des Glycerins umgewandelt werden können. Die letztgenannten Verbindungen enthalten an die vizinalen Kohlenstoffatome gebundene primäre und sekundäre Hydroxylgruppen und unterliegen sehr leicht der oxydierenden Wirkung der Überjodsäure, wobei sie in die betreffenden Substitutionsderivate des Acetaldehyds überführt werden.

Aus den Arbeiten bezüglich der Identifizierung von organischen Stoffen ist das Bestreben ersichtlich, Derivate mit farbigen Reagentien^{4, 5} mit den geeigneten funktionellen Gruppen herzustellen, die eine empfindliche Detektion und somit eine weitere Möglichkeit der Identifizierung mittels der chromatographischen Methoden^{6, 7} ermöglichen. Aus den Beispielen der Identifizierung von Alkoholen als Ester verschiedenartig substituiertes Nitrobenzoesäuren und Aldehyde oder Ketone als Nitro- und Dinitrophenylhydrazone, resultieren gute Eigenschaften von Reagentien mit Nitrogruppen⁸. Diese Tatsachen führten uns dazu, dass wir die selektive Oxydation mit der Überjodsäure⁹ ausnützten, die 1,2-Diole unter gleichzeitiger Bildung der zugehörigen Aldehyde oxydiert, wobei sie selbst zu Jodsäure reduziert wird. Diese Reaktion gilt im allgemeinen für alle Verbindungen, die an die vizinalen Kohlenstoffatome gebundenen Hydroxylgruppen enthalten und wird für die massanalytische Bestimmung dieser Stoffe^{10, 11} benutzt. Die Verbindungen, die vizinale primäre und sekundäre Hydroxylgruppen enthalten, unterliegen der Oxydation, wobei z.B. 1,2-Propandiol Acetaldehyd und Formaldehyd gewährt, wogegen 2,3-Butandiol zu Acetaldehyd¹² übergeführt wird:



Im Sinne der angeführten Oxydationsreaktionen bildet das Molekül von α -Alkyl(Aryl)-

Äthern des Glycerins durch Einwirkung von Überjodsäure ein Gemisch von Aldehyden:



im gegebenen Fall ein Gemisch von Alkoxyacetaldehyd und Formaldehyd. Diese Verbindungen enthalten eine Carbonylgruppe, die dann mit den geeigneten Reagentien unter gleichzeitiger Bildung von kristallinischer Derivate in die Reaktion eintritt.

In dieser Arbeit haben wir die Möglichkeit der Verwendung von Papierchromatographie für die Verfolgung der Reinheit, Trennung und Identifizierung von Dinitrophenylhydrazonen der durch die Oxydation der Glycerinäther mit Überjodsäure gewonnenen Alkoxy- und Aryloxyderivate studiert. In der Literatur wird eine Reihe von Verfahren für die Trennung verschiedener Aldehyde und Ketone durch die Papierchromatographie beschrieben. Infolge ihrer Flüchtigkeit können diese Stoffe nicht in freiem Zustand sondern nach deren Überführung auf geeignete Derivate chromatographiert werden. Am meisten wurden 2,4-Dinitrophenylhydrazone¹⁴⁻¹⁸ chromatographiert.

Die Oxydation von Glycerinäthern wurde im Medium der verdünnten Essigsäure (50 %ige) durchgeführt, wo unter gleichzeitigem Überschuss der Überjodsäure die Oxydation von Formaldehyd auf Ameisensäure, bzw. auf Kohlendioxyd und Wasser¹³ stattfindet, wobei die Carbonylgruppe von Alkoxy-Acetaldehyd unverändert bleibt. Nach durchgeführter Oxydation haben wir den Überschuss der Überjodsäure, sowie die durch die Reduktion gebildete Jodsäure durch Zugabe von festem Kaliumjodid zerstört, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat in farbloses Tetrathionat übergeführt und die klare Lösung mit Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessigsäure gefällt. Das ausgeschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und aus dem Gemisch von Chloroform-Äthanol umkristallisiert. Mit dem im experimentellen Teil angeführten Standardverfahren haben wir 2,4-Dinitrophenylhydrazone der zugehörigen Acetaldehyd-derivate hergestellt. Die Derivatausbeuten betragen 55-65 %.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die präparative Herstellung von Glycidyläthern und deren Überführung durch katalytische Hydratation in α -Alkyl(Aryl)Äther des Glycerins wurde bereits auf anderer Stelle² beschrieben.

Die Oxydation von α -Alkyl(Aryl)Äthern des Glycerins

Die Herstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Cyclohexylacetaldehyds. 1 g Cyclohexyläther des Glycerins wurde in 40 ml 50 %iger Essigsäure in einem 500 ml Erlenmeyerkolben aufgelöst. In diese Lösung wurde bei normaler Temperatur binnen 2 Std. durch Scheidetrichter eine Lösung von 2 g Überjodsäure in 40 ml 50 %iger Essigsäure dosiert. Das Gemisch wurde mit elektromagnetischem Rührer 3 Std. lang gemischt und der Überschuss von Überjodsäure durch sukzessive Zugabe von 3,2 g festem Kaliumjodid zerstört. Das ausgeschiedene Jod wurde durch kristallinisches

Natriumthiosulfat in Tetrathionat übergeführt und die klare, vollständig farblose Lösung mit der Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (1.9 g in 50 ml Eisessigsäure) gefällt. Das gewonnene 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus dem Gemisch von Chloroform-Äthanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1.2 g (63 %), Schmelzpunkt 114°. Für $C_{14}H_{18}N_4O_5$ (322.31) berechnet 52.16 % C; 5.63 % H; 17.38 % N, gefunden 52.30 % C; 5.75 % H; 17.67 % N. Auf ähnliche Weise wurden die übrigen 2,4-Dinitrophenylhydrazone (siehe Tabelle I) hergestellt.

TABELLE I

2,4-DINITROPHENYLHYDRAZONE SUBSTITUIERTER ACETALDEHYDDERIVATE

2,4-Dinitrophenylhydrazon	Summenformel (Molekulargewicht)	Schmelzpunkt (°C)	Elementaranalyse Berechnet/Gefunden	
			% C	% H
Methoxy-acetaldehyd	$C_9H_{10}N_4O_5$ (254.20)	—	42.52	3.96
Äthoxy-acetaldehyd	$C_{10}H_{12}N_4O_5$ (268.22)	—	44.77	4.51
Propoxy-acetaldehyd	$C_{11}H_{14}N_4O_5$ (282.25)	85	46.81	5.00
Isopropoxy-acetaldehyd	$C_{11}H_{14}N_4O_5$ (282.25)	122	46.81	5.00
Butoxy-acetaldehyd	$C_{12}H_{16}N_4O_5$ (296.28)	77	48.64	5.44
Isobutoxy-acetaldehyd	$C_{12}H_{16}N_4O_5$ (296.28)	61	48.64	5.44
Amyloxy-acetaldehyd	$C_{13}H_{18}N_4O_5$ (310.30)	62	50.31	5.85*
Hexyloxy-acetaldehyd	$C_{14}H_{20}N_4O_5$ (324.33)	56	51.84	6.21
Heptyloxy-acetaldehyd	$C_{15}H_{22}N_4O_5$ (338.36)	59	53.24	6.55
Octyloxy-acetaldehyd	$C_{16}H_{24}N_4O_5$ (352.38)	66	54.53	6.87
Nonyloxy-acetaldehyd	$C_{17}H_{26}N_4O_5$ (366.41)	65	55.72	7.15
Phenylloxy-acetaldehyd	$C_{14}H_{12}N_4O_5$ (316.26)	122	53.16	3.82
Tolyloxy-acetaldehyd	$C_{15}H_{14}N_4O_5$ (330.29)	145	54.54	4.04
<i>p</i> -tert.-Butylphenyloxy-acetaldehyd	$C_{18}H_{20}N_4O_5$ (372.37)	142	54.48	4.39**
Benzyloxy-acetaldehyd	$C_{15}H_{14}N_4O_5$ (330.29)	114	58.05	5.41
Cyclohexyloxy-acetaldehyd	$C_{14}H_{18}N_4O_5$ (322.31)	114	58.33	5.65
			54.39	4.24
			52.16	5.63***
			52.26	5.75***

* % N: ber. 18.05, gef. 17.91.

** % N: ber. 16.96, gef. 16.85.

*** % N: ber. 17.38, gef. 17.67.

Chromatographie

Die Chemikalien — verwendete Lösungsmittel, Petroläther (Siedepunkt 90–110°), Benzol, Hexan, Aceton und Dimethylformamid — waren analysenreine Produkte. Sie wurden vor der Verwendung überdestilliert und die Fraktion im Bereich des theoretischen Siedepunktes aufgefangen. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden durch

Oxydation von Glycerinäthern mit Überjodsäure hergestellt und mit der Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Nach der Isolierung und Kristallisation aus dem Gemisch Chloroform-Äthanol wurden 1%ige Lösungen von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen in Chloroform hergestellt.

Das Papier Whatman Nr. 4 wurde zwecks Imprägnation durch eine 50%ige Lösung von Dimethylformamid in Benzol gezogen (im Falle des Paraffinöles durch 10%ige Lösung in Benzol) und in der Luft bei normaler Temperatur für die Dauer von 10–15 Min. aufgehängt, damit Benzol verdunsten kann. Auf das imprägnierte Papier wurden 7 cm vom oberen Rand und 3 cm voneinander mit der Mikropipette die Lösungen von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen in Chloroform in der Menge von 5–50 μg aufgetragen. Es wurde absteigend mit dem durch Dimethylformamid gesättigtem Gemisch von Petroläther-Hexan (3:1) entwickelt. Für die mit Paraffinöl imprägnierten Papiere hat sich als durchfliessende Phase das Gemisch von Aceton-Wasser-Dimethylformamid (5:2:3) bewährt. Der chromatographische Zylinder wurde mit den Dämpfen des zugehörigen Lösungsmittelsystems gesättigt, welches bei der Temperatur von $20^\circ \pm 1^\circ$ die Laufstrecke von 35 cm binnen 1.5–2 Std. unter Verwendung der mit Dimethylformamid vorbehandelten Papiere und binnen 6–8 Std. mit Paraffinöl vorbehandelten Papiere zurückgelegt hat.

Detektion

Nach Herausnehmen aus dem Zylinder wurden die Papiere bei normaler Temperatur aufgehängt, damit die zugehörigen Lösungsmittel verdunsten können. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus dem Papier wurde das Chromatogramm mit Zinnchloridlösung besprüht, die durch Auflösung von 0.7 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 15%iger Chlorwasserstoffsäure hergestellt wurde und bei normaler Temperatur 30 Min. lang hängen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Flecke mit 1%iger Lösung von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol mit 5% Chlorwasserstoffsäure zur Sichtbarmachung besprüht. Die Zinnchloridlösung war jeden Tag frisch zu bereiten. Die geeignetste Art der Sichtbarmachung bestand jedoch in der Einzeichnung der Chromatogrammeflecke im ultravioletten Licht der Lampe Philora. Auf angeführte Weise wurden verhältnismässig gut reproduzierbare Chromatogramme mit scharfen und runden Flecken gewonnen, die im Falle der mit Paraffinöl vorbehandelten Papiere eine ein wenig längliche Form (Fig. 2) annahmen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur chromatographischen Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der Alkoxy- und Aryloxyderivate des Acetaldehyds haben sich die mit Dimethylformamid und Paraffinöl imprägnierten Papiere Whatman Nr. 4 bewährt. Die Sichtbarmachung haben wir mittels der ultravioletten Lampe bzw. nach Reduktion der Nitrogruppe durch Zinnchloridlösung durch Besprühen mit Ehrlich-Reagens durchgeführt. Die Sichtbarmachung der Flecke auf dem Papier gestattete die Identifizierung bis zu 5 μg 2,4-Dinitrophenylhydrazonen.

Als durchfliessende Phase hat sich im Falle von Dimethylformamid das Gemisch von Petroläther-Hexan bewährt, das bei normaler Temperatur mit Dimethylformamid gesättigt wurde. Für die mit Paraffinöl vorbehandelten Papiere hat sich das System Aceton-Wasser-Dimethylformamid bewährt. Diese Lösungsmittel durch-

fließen das Papier verhältnismässig schnell, sodass das Chromatographieren bei den mit Dimethylformamid vorbehandelten Papieren ca. 1.5–2 Std. und bei den mit Paraffinöl vorbehandelten Papieren 6–8 Std. in Anspruch nimmt.

In der Tabelle II sind die R_F -Werte und diesen entsprechende R_M -Werte in den Systemen angegeben, die sich bestens bewährt haben. Die beschriebene Methodik

TABELLE II

R_F - UND R_M -WERTE VON 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZONEN DER ALKOXY- UND ARYLOXY-DERIVATE DES ACETALDEHYDS

Papier: Whatman Nr. 4.

Imprägnierung: $I_1 = 50\%$ Dimethylformamid in Benzol; $I_2 = 10\%$ Paraffinöl in Benzol.

System: $S_1 =$ Petroläther–Hexan (3:1), gesättigt mit Dimethylformamid; $S_2 =$ Aceton–Wasser–Dimethylformamid (5:2:3).

Laufzeit: $S_1 I_1$, 1.5–2 Std.; $S_2 I_2$, 6–8 Std.

Länge des Chromatogrammes: 35 cm.

Temperatur: $20^\circ \pm 1^\circ$.

Detektion: U.V.-Licht der Lampe Philora.

2,4-Dinitrophenylhydrazon	$S_1 I_1$		$S_2 I_2$	
	R_F	R_M	R_F	R_M
Methoxy-acetaldehyd	—	—	—	—
Äthoxy-acetaldehyd	—	—	—	—
Propoxy-acetaldehyd	0.32	0.33	0.88	-0.85
Isopropoxy-acetaldehyd	0.27	0.43	0.85	-0.74
Butoxy-acetaldehyd	0.37	0.23	0.87	-0.82
Isobutoxy-acetaldehyd	0.35	0.27	0.88	-0.85
Amyloxy-acetaldehyd	0.46	0.07	0.85	-0.74
Hexyloxy-acetaldehyd	0.56	-0.10	0.76	-0.49
Heptyloxy-acetaldehyd	0.66	-0.28	0.67	-0.31
Octyloxy-acetaldehyd	0.74	-0.46	0.55	-0.09
Nonyloxy-acetaldehyd	0.82	-0.66	0.41	0.16
Phenylloxy-acetaldehyd	0.07	1.12	0.93	-1.10
Tolyloxy-acetaldehyd	0.11	0.91	0.93	-1.10
<i>p</i> -tert.-Butylphenylloxy-acetaldehyd	0.27	0.43	0.75	-0.48
Benzylloxy-acetaldehyd	0.09	1.06	0.93	-1.10
Cyclohexyloxy-acetaldehyd	0.40	0.18	0.76	-0.49

gewährt eine gute Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der Alkoxy- und Aryloxyderivate des Acetaldehyds. Bezüglich der Beziehung zwischen den R_F -Werten und der Struktur der chromatographierten Verbindungen, verursacht die Verlängerung der Kohlenstoffkette die Vergrößerung der R_F -Werte, wobei 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Aldehyde mit der geraden und verzweigten Kette und derselben Anzahl der Kohlenstoffatome praktisch untrennbar sind. Ähnlich wie bei anderen Homologreihen, kann die Regelmässigkeit in der Homologreihe von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen in R_M -Werten ausgedrückt werden, wobei die Abhängigkeit dieser Werte im Bereich von R_F 0.1–0.7 von der Anzahl der Kohlenstoffatome der chromatographierten Stoffe geradlinig ist (Fig. 3). Wie aus der Tabelle II und Fig. 1 und 2 hervorgeht, wurde eine gute Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen auf den mit Dimethylformamid und Paraffinöl vorbehandelten Papieren erreicht. Das Paraffinöl ist jedoch für die Trennung von Dinitrophenylhydrazonen der Aryloxyderivate des Acetaldehyds weniger geeignet, denn die angeführten Verbindungen kommen im gegebenen System fast an das Ende des Chromatogramms und weisen daher dieselben R_F -Werte

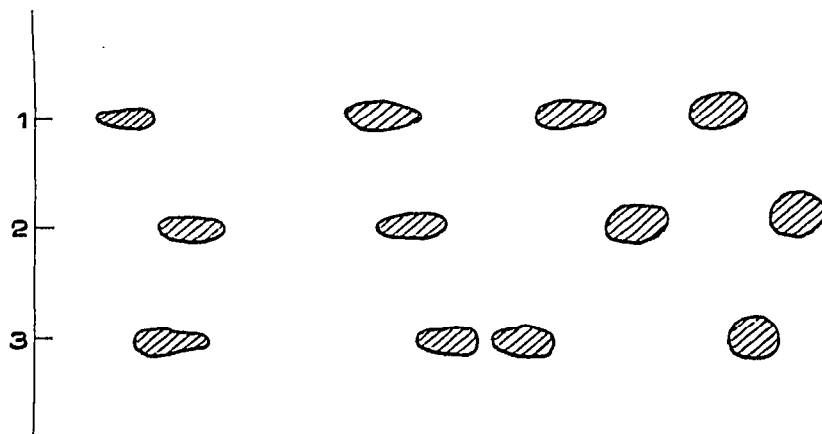


Fig. 1. Chromatogramm von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen substituierter Derivate des Acetaldehyds im System Dimethylformamid/Hexan-Petroläther. 1 = Phenylloxy-, Propoxy-, Amyloxy- und Heptyloxy-Acetaldehyd. 2 = Tolyloxy-, *p*-*tert.*-Butylphenylloxy-, Hexyloxy- und Nonyloxy-Acetaldehyd. 3 = Benzylloxy-, Butoxy-, Cyclohexyloxy- und Octyloxy-Acetaldehyd.

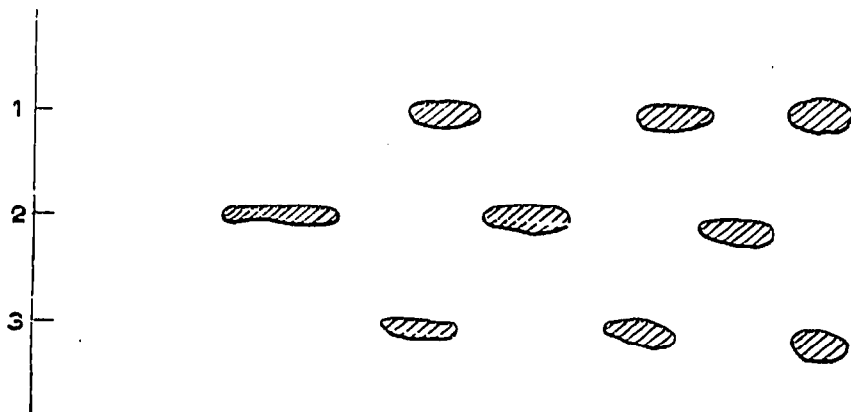


Fig. 2. Chromatogramm von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen substituierter Derivate des Acetaldehyds im System Paraffinöl/Aceton-Wasser-Dimethylformamid. 1 = Octyloxy-, Hexyloxy- und Propoxy-Acetaldehyd. 2 = Nonyloxy-, Heptyloxy- und Amyloxy-Acetaldehyd. 3 = Octyloxy-, Cyclohexyloxy- und Butoxy-Acetaldehyd.

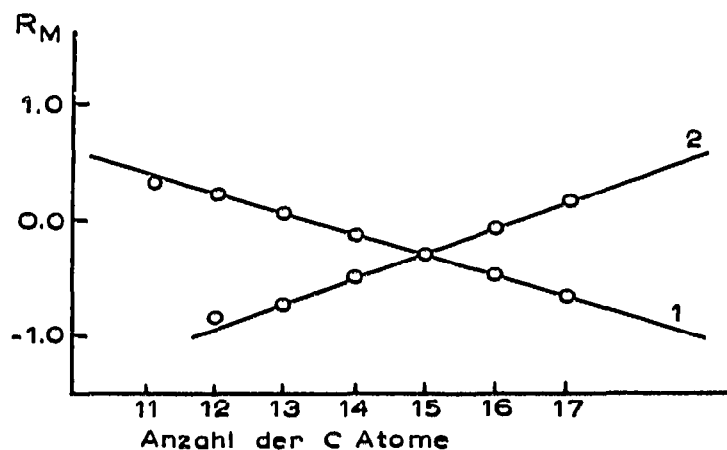


Fig. 3. R_M -Werte von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der Alkoxy-Acetaldehyde. 1 = System Dimethylformamid/Hexan-Petroläther. 2 = System Paraffinöl/Aceton-Wasser-Dimethylformamid.

auf, wobei 2,4-Dinitrophenylhydrazon des *p*-tert.-Butylphenyloxyacetaldehyds unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Streifen bildet.

Zu den angeführten Beziehungen ist jedoch zu bemerken, dass die R_F -Werte bei der Chromatographie auf den imprägnierten Papieren eine grössere Streuung aufweisen, weil sie von der Art der Imprägnierung, der Zeit der Papiertrocknung, der Luftfeuchtigkeit und der vollkommenen Sättigung der Kammer mit beiden Phasen^{18, 19} abhängig sind. Es ist daher nötig, die angeführten Faktoren womöglich konstant zu halten und bei der Identifizierung des unbekanntes Glycerinäthers erscheint es als vorteilhaft, gleichzeitig auch die Referenzstoffe zu chromatographieren.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch katalytische Hydratation von Glycidyläthern wurden α -Alkyl(Aryl)Glycerinäther gewonnen, die nach erfolgter Isolierung und Reinigung unter Einwirkung von Überjodsäure in die zugehörigen Alkoxy-(Aryloxy-)Derivate des Acetaldehyds übergeführt wurden. Die letztgenannten Stoffe enthalten eine reaktive Carbonylgruppe, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kristallinische 2,4-Dinitrophenylhydrazone bildet. Die Papierchromatographie wurde zur Trennung und Identifizierung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der substituierten Acetaldehydderivate benutzt. Auf den mit Dimethylformamid und Paraffinöl vorbehandelten Papieren Whatman No. 4 wurde in den Systemen Petroläther-Hexan und Aceton-Wasser-Dimethylformamid eine gute Trennung der angeführten Stoffe erzielt. Die Abhängigkeit des R_M -Wertes von der Anzahl der Kohlenstoffatome weist in den verwendeten Lösungsmittelsystemen in der Homologreihe von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen einen linearen Verlauf auf.

SUMMARY

Glycide ethers are converted to glycerol α -alkyl(aryl) ethers by catalytic hydration. After isolation and purification the glycerol ethers are treated with periodic acid, whereby the corresponding alkoxy(aryloxy) derivatives of acetaldehyde are obtained. These derivatives possess a reactive carbonyl group which reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine to give crystalline 2,4-dinitrophenylhydrazones. These are separated and identified by paper chromatography. Using Whatman No. 4 paper impregnated with dimethylformamide or paraffin, and the solvent systems petroleum ether-hexane or acetone-water-dimethylformamide, good separations of the compounds investigated were obtained. In these solvent systems the relationship between the R_M values and the number of carbon atoms of compounds belonging to these homologous series proved to be linear.

LITERATUR

- ¹ V. ULBRICH UND O. DUFKA, *Chem. Průmysl*, 10 (1960) 549.
- ² V. ULBRICH, J. MAKEŠ UND M. JUREČEK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 29 (1964) 1466.
- ³ V. ULBRICH UND V. DLASK, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 432.
- ⁴ N. HAVKINS, A. D. WEBB UND R. E. KEPNER, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1975.
- ⁵ R. M. IKEDA, A. D. WEBB UND R. E. KEPNER, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1228.
- ⁶ M. VEČEŘA UND J. GASPARIČ, *Chem. Ind. (London)*, (1957) 263.
- ⁷ J. GASPARIČ UND M. VEČEŘA, *Mikrochim. Acta*, (1958) 68.
- ⁸ M. JUREČEK, *Organická analýza*, Bd. I, ČSAV, Prag, 1955, S. 372, 375, 391.
- ⁹ M. L. MALAPRADE, *Compt. Rend.*, 186 (1928) 382; *Bull. Soc. Chim. France*, [5] 1 (1934) 833.
- ¹⁰ W. D. POHLE, V. C. MEHLENBACHER UND J. H. COOK, *Oil Soap*, 22 (1945) 115.

- ¹¹ S. SIGGIA, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, J. Wiley, New York, 1949, S. 8.
¹² H. WINTERSCHIEDT, *Seifen-Oele-Fette-Wachse*, 81 (1955) 16.
¹³ P. FLEURY UND S. BOISSON, *Compt. Rend.*, 204 (1937) 1264.
¹⁴ J. G. KIRCHNER UND G. J. KELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1867.
¹⁵ R. G. RICE, G. J. KELLER UND J. KIRCHNER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 194.
¹⁶ V. SÝKORA UND Ž. PROCHÁZKA, *Chem. Listy*, 47 (1953) 1674.
¹⁷ W. S. LYNN, L. A. STEELE UND E. STAPLE, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 249.
¹⁸ J. GASPARIČ UND M. VEČEŘA, *Chem. Listy*, 51 (1957) 287.
¹⁹ E. SUNDT UND M. WINTER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 851; 30 (1958) 1620.

J. Chromatog., 15 (1964) 371-378