

ÜBER DIE PAPIERCHROMATOGRAPHIE ALIPHATISCHER 3-CHLOR-2-HYDROXYPROPYLÄTHER*

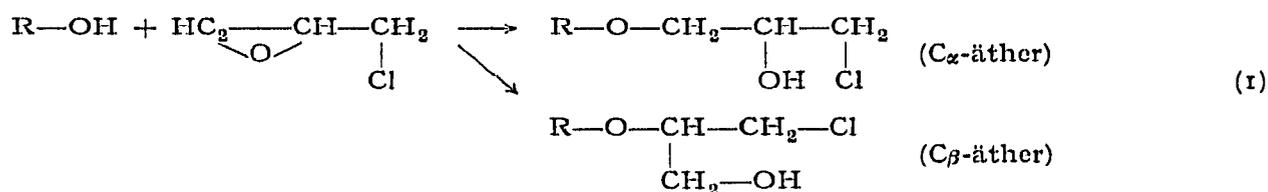
JIŘÍ NOVÁK

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Forschungsinstitut der chemischen Technik, Ústí n. Labem (Tschechoslowakei)

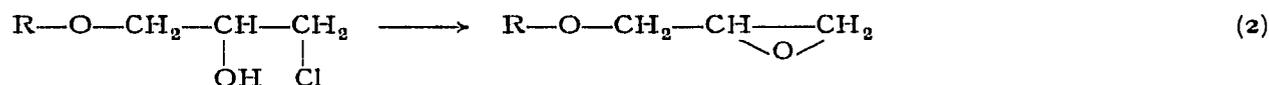
(Eingegangen den 29. Mai 1967)

EINLEITUNG

Chlorhydrinäther aliphatischer Alkohole sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Glycidyläthern aliphatischer Alkohole. Sie werden durch Reaktion von 1-Chlor-2,3-epoxypropan mit dem entsprechenden Alkohol dargestellt, gewöhnlich unter Katalyse von Lewis-Säuren¹:



Die C_α-äther können durch dehydrochlorierenden Einfluss von Alkalien in Glycidyläther überführt werden²:



Das Studium dieser Reaktion wurde bisher durch Schwierigkeiten bei der Identifizierung der in den Reaktionsgemischen entstandenen Stoffe erschwert. Indirekte chromatographische Identifizierungsmethoden der Monoglycidyläther^{3,4} wurden durch eine vorteilhaftere direkte Methode ersetzt⁵, die gleichzeitig das Anwendungsgebiet der Papierchromatographie auch auf Bisglycidyläther erweiterte⁶. Dadurch wurde zwar das Studium der Endprodukte ermöglicht, aber ihr Charakter ist im Grunde schon durch den Verlauf der Haupt- und der Nebenreaktionen in der ersten Herstellungsstufe festgelegt. Eine Methode zur Identifizierung aliphatischer 3-Chlor-2-hydroxypropyläther wurde bisher nicht beschrieben, und Schlüsse über den Verlauf der Addition von 1-Chlor-2,3-epoxypropan an Alkohole konnten nur *a posteriori* gezogen werden.

Es wurde daher der Versuch unternommen, eine Methode der direkten chromato-

* Der den Di-(3-chlor-2-hydroxypropyläthern) mit Nachweis nach Verfahren B gewidmete Teil wurde auf der II. Internationalen Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und Giessharze, März 1967, in Berlin, vorgetragen.

graphischen Identifizierung für 3-Chlor-2-hydroxypropyläther, die durch Reaktion von 1-Chlor-2,3-epoxypropan mit Alkoholen (I), Diolen (Mono-II, Di-IV) und Monoalkyläthern des Äthylenglykols (III) entstanden sind, zu entwickeln. Zum Nachweis wurden drei verschiedene Verfahren erprobt, die einerseits auf der Erkenntnis beruhen, dass die untersuchten Stoffe auch auf Papier nach ihrer chromatographischen Trennung dehydrochloriert (Gleichung 2) und dann die entstandenen Glycidyl-derivate oder freigewordenen Chlor-Anione entdeckt werden können, andererseits auf der Tatsache, dass auch Chlormethylgruppen durch überhitzte Dämpfe tertiärer Amine quarternisiert und die entstandenen Derivate mit Hilfe des Dragendorffschen Reagens oder Kaliumjodplatinat nachgewiesen werden können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Darstellung der untersuchten Verbindungen wurde 1-Chlor-2,3-epoxypropan verwendet, welches in einer 15-bödigen Kolonne rektifiziert worden war (Siedepunkt 115,5°/743 Torr und Borfluoriddiäthylätherat in der Form einer 50 %igen Lösung im Diäthyläther). Die Ausgangs-Alkohole waren chemisch rein und vor Verwendung (ebenfalls die bei der Chromatographie verwendeten Lösungsmittel) destilliert. Nur Cetylalkohol (Lachema), 1,6-Hexandiol und 1,8-Oktandiol (Schuchard, München) wurden direkt verwendet. Auch die für Nachweis und Imprägnierung verwendeten Verbindungen waren chemisch bzw. analytisch rein. Tri-*n*-butylphosphin (Deutsche Advance Production) und Polypropyleneglykol (DY-040, CIBA) wurde direkt verwendet. Der Siedepunkt der Petroleumfraktion betrug 190–220°/750 Torr und der des Petroläthers 60–80°. Dimethylamin wurde in Form einer 50 %igen wässrigen Lösung verwendet.

Darstellung der Chlorhydrinäther

Das durch Einwirkung von 1-Chlor-2,3-epoxypropan auf die entsprechenden Alkohole unter Katalyse von Borfluoriddiäthylätherat⁵ erhaltene Reaktionsprodukt wurde nach dem Einstellen des pH-Wertes (Rühren mit fein gepulverten Natriumkarbonat), einer Fraktionsdestillation im Vakuum unterworfen, und die einzelnen Fraktionen wurden redestilliert, um einen Anteil der Hauptverbindung von mindestens 96 % zu erreichen. Die Ausbeuten betragen 20–46 %. Bei Verwendung von 1,8-Oktandiol und Cetylalkohol wurden die Reaktionen mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan in Cyclohexan durchgeführt.

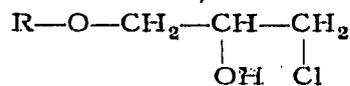
Alle dargestellten Verbindungen stellen bei normaler Temperatur farblose Flüssigkeiten dar, ausser Cetyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther, der farblose Kristalle bildet. Eine Übersicht und die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tabelle I und II enthalten. Der Chlorgehalt wurde nach LIDAŘÍK⁷, die Zahl der Hydroxylgruppen nach STETZLER UND SMULLIN⁸ oder durch Acetylierung mit Pyridiniumperchlorat und Acetanhydrid in Pyridin⁹ bestimmt.

Papierchromatographie

Bei allen Versuchen wurde die aufsteigende Papierchromatographie auf Papier Whatman No. 3 angewendet. Eine chromatographische Trennung der untersuchten Verbindungen auf nicht imprägniertem Papier ist unbefriedigend; daher wurden die Papiere imprägniert. Folgende 4 Systeme haben sich bewährt:

TABELLE I

PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER HERGESTELLTEN MONO-(3-CHLOR-2-HYDROXY-PROPYLÄTHER) DES TYPES



Ver- bindung	R	Chloräquiv./ 100 g berechnet gefunden	OH-äquiv./ 100 g berechnet gefunden	Kp. °C/Torr	n_D^{25} d_4^{25}
I a	CH ₃ CH ₂	0.7293 0.7204	0.7293 0.7185	79-80/18	1.4373 1.0917
I b	CH ₃ ·(CH ₂) ₃	0.6002 0.6117	0.6002 0.6010	117-118/35	1.4441 1.0461
I c	CH ₃ ·(CH ₂) ₅	0.5136 0.5112	0.5136 0.4897	120-121/18	1.4477 1.0024
I d	CH ₃ ·(CH ₂) ₇	0.4490 0.4547	0.4490 0.4308	144-145/18	1.4500 0.9799
I e	CH ₃ ·(CH ₂) ₉	0.3987 0.3937	0.3987 0.3870	89-90/0.01	1.4512 0.9605
I f	CH ₃ ·(CH ₂) ₁₅	0.2985 0.2927	0.2985 0.2928	145-147/0.03	1.4534 ^a —
II a	HO·CH ₂ ·CH ₂	0.6468 0.6438	1.2937 1.3080	98-100/0.01	1.4692 1.2395
II b	CH ₃ ·CH·CH ₂ OH	0.5930 0.5874	1.1860 1.1486	85-87/0.01	1.4686 1.1851
II c	CH ₃ ·CH·(CH ₂) ₂ OH	0.5475 0.5408	1.0950 1.0692	86-88/0.01	1.4683 1.1493
II d	HO·CH ₂ ·(CH ₂) ₃	0.5475 0.5601	1.0950 1.0347	92-93/0.01	1.4681 1.1578
II e	HO·CH ₂ ·(CH ₂) ₇	0.4188 0.4248	0.8376 0.8240	125-127/0.04	1.4672 1.0613
III a	CH ₃ ·O·(CH ₂) ₂	0.5931 0.5941	0.5931 0.5683	119-121/25	1.4499 1.1410
III b	C ₂ H ₅ ·O·(CH ₂) ₂	0.5476 0.5583	0.5476 0.5350	123-125/50	1.4504 1.1171
III c	C ₄ H ₉ ·O·(CH ₂) ₂	0.4747 0.4891	0.4746 0.4610	116-119/20	1.4520 1.0703

^a Gemessen bei 35°.

S₁: Methanol-1-Butanol-Wasser (16:1:4)/40 %ige Lösung der Petroleumfraktion in Petroläther,

S₂: Cyklohexan-Chloroform (10:22)/25-35 %ige äthanolische Lösung von Formamid,

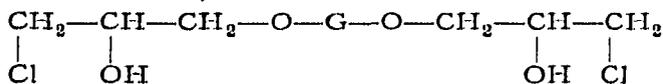
S₃: Cyklohexan-*n*-Heptan (1:1)/30-40 %ige äthanolische Lösung von Äthylenglykol,

S₄: Cyklohexan-Chloroform (1:1)/30-40 %ige äthanolische Lösung von Formamid.

Die Menge der aufgetragenen Proben bewegte sich zwischen 5-500 µg. Nach-

TABELLE II

PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER HERGESTELLTEN DI-(3-CHLOR-2-HYDROXY-PROPYLÄTHER) DES TYP



Ver- bindung	G	Chloräquiv./ 100 g berechnet gefunden	OH-äquiv./ 100 g berechnet gefunden	Kp. °C/Torr	n_D^{25} d_4^{25}
IVa	CH ₂ ·CH ₂	0.809 0.794	0.809 0.821	126-128/0.04	1.4812 1.275
IVb	CH ₂ ·CH·CH ₃	0.766 0.760	0.766 0.740	122-124/0.01	1.4811 1.243
IVc	CH ₂ ·CH ₂ ·CH·CH ₃	0.727 0.702	0.727 0.752	123-125/0.02	1.4802 1.204 ^a
IVd	CH ₂ ·(CH ₂) ₂ ·CH ₂	0.727 0.718	0.727 0.696	121-123/0.01	1.4793 1.205 ^a
IVe	CH ₂ ·(CH ₂) ₄ ·CH ₂	0.660 0.645	0.660 0.631	129-131/0.1	1.4760 1.166

^a Gemessen bei 28°.

TABELLE III

ZUSAMMENSTELLUNG VON R_F UND R_M -WERTEN DER IDENTIFIZIERTEN MONO- UND DI-(3-CHLOR-2-HYDROXYPROPYLÄTHERN)

- S₁ = Methanol-*n*-Butanol-Wasser (16:1:4), Imprägnation mit 40%iger Lösung der Petroleumfraktion in Petroläther, 22-23°, Länge 30 cm, Entwicklungsdauer 18 St.
 S₂ = Cyclohexan-Chloroform (10:22), Imprägnation mit 25%iger äthanolischer Lösung von Formamid, 22-23°, Länge 29 cm, Entwicklungsdauer 6 St.
 S₃ = Cyclohexan-*n*-Heptan (1:1), Imprägnation mit 30%iger äthanolischer Lösung von Äthylen-glykol, 22-23°, Länge 30 cm, Entwicklungsdauer 4 St.
 S₄ = Cyclohexan-Chloroform (1:1), Imprägnation mit 30%iger äthanolischer Lösung von Formamid, 22-23°, Länge 29 cm, Entwicklungsdauer 6 St.

Verbindung	R_F	R_M	System
Ib	0.83	—0.689	S ₁
Ic	0.72	—0.410	S ₁
Id	0.57	—0.122	S ₁
Ie	0.40	0.176	S ₁
If	0.05	1.276	S ₁
IIa	0.09	1.005	S ₂
IIb	0.25	0.477	S ₂
IIc	0.34	0.288	S ₂
IId	0.35	0.269	S ₂
IIe	0.83	—0.689	S ₂
IIIa	0.07	1.128	S ₃
IIIb	0.23	0.528	S ₃
IIIc	0.79	—0.575	S ₃
IVa	0.095	0.979	S ₄
IVb	0.30	0.368	S ₄
IVc	0.455	0.078	S ₄
IVd	0.455	0.078	S ₄
IVe	0.865	—0.809	S ₄

dem die Lösungsmittelfront eine Entfernung von 29–30 cm erreicht hatte, wurde das Chromatogramm 15 Min. lang im Abzugschrank aufgehängt und nach Verflüchtigung der mobilen Phase mit Reagenzien besprüht. Die Ergebnisse dieser chromatographischen Identifizierung gibt Tabelle III wieder.

Nachweis A. Das Chromatogramm wurde mit gesättigter methanolischer NaOH-Lösung oder NaOH-Äthylcellosolv-Lösung besprüht und 20 Min. lang bei Raumtemperatur aufgehängt. Danach wurde es unter einer Infrarotlampe 15 Min. lang auf 100° erwärmt und anschliessend durch ein Silbernitrat-Bad gezogen (1 Teil konz. Salpetersäure und 10 Teile 0.1 N AgNO₃). Nach Trocknung zwischen Filterpapier und 15 Min. Aufhängung wurde das Chromatogramm mit destilliertem Wasser gespült und nach erneuter Trocknung 1 Std. im Abzugschrank hängen gelassen. Die Anfärbung wurde auf vier verschiedene Wege durchgeführt:

- (a) durch Wärmeinwirkung im Trockenschrank (80°),
- (b) durch Belichtung unter einer U.V.-Lampe,
- (c) durch Einwirkung von NH₃-Dämpfen und nach deren Verdampfung durch Einwirkung von Formaldehyddämpfen,
- (d) unter Anwendung eines in der photographischen Praxis üblichen Entwicklers (z.B. des Universalentwicklers "Fotochema").

Die günstigsten Ergebnisse zeigte das Verfahren (a), welches blauviolette Flecke auf schwach-blauem Hintergrund liefert. Das Verfahren (d) führt zu tiefbraunen Flecken auf braunem Hintergrund, die übrigen zwei Verfahren sind wenig empfindlich.

Nachweis B. Die Durchführung der Dehydrochloration am Papier war dieselbe wie beim Verfahren A. Nach erfolgter Dehydrochloration folgt die Quarternisation durch die Einwirkung von überhitzten Dämpfen eines tertiären heterocyclischenamins (Pyridin, Chinolin, α -Pikolin, 2,4-Lutidin, 2,4,6-Kollidin, Chinaldin). Die Einwirkung erfolgt zwischen zwei Glasplatten (10 × 20 cm). Auf die untere wird eine 3 mm starke Schicht aus Papierwatte, die mit 2 g einesamins benetzt ist, gelegt. Auf diese erste Schicht wird eine zweite, trockene Schicht aus Papierwatte gelegt und mit der oberen Glasplatte belegt. Das Gebilde wird nachher den I.R.-Strahlen solange ausgesetzt, bis die Temperatur auf 110–125° ansteigt. Zwischen die obere Glasplatte und die trockene Papierwatteschicht werden nun die Chromatogramme eingelegt und 6–12 Min. der Einwirkung von überhitzten Dämpfen ausgesetzt. Die Flecken, die den höheren Konzentrationen entsprechen, erscheinen schon nach 5 Min. Die Farbe der Flecken hängt von der Art desamins ab (z.B. Pyridin-braun; Chinolin-rot; Chinaldin-blau). Bei der Bestimmung von 3-Chlor-2-hydroxypropyläthyläther hat sich als vorteilhaft erwiesen, noch die nassen Chromatogramme mit Alkalien zu besprühen.

Nachweis C. Die Chromatogramme werden sofort nach der Verdunstung der mobilen Phase einer 3 Min. dauernden Einwirkung der überhitzten Amin- bzw. Tributylphosphindämpfen ausgesetzt, und zwar unter Anwendung des Verfahrens B, oder es wurde die Methode des "Durchziehens" der Chromatogramme durch eine äthanolische Lösung von Piperazin bzw. von Betain angewandt. Bei dem Nachweis mit Hilfe eines Bades wurden die Chromatogramme nach der Verdunstung des Äthylalkohols während 10 Min. zwischen zwei Glasplatten auf 120° erhitzt. Nach dem Erhitzen wurden die Chromatogramme in einem Abzug (am besten über Nacht) aufgehängt, um die letzten, nichtumgesetzten Anteile desamins verdunsten zu

lassen. Im Falle einer unvollständigen Entfernung der umgesetzten Anteile kann eine ungünstige Beeinflussung der Farbe des Hintergrundes eintreten. Nach erfolgtem Verdunsten der letzten Reste des Amins (am Morgen) wurden die Chromatogramme durch ein Bad aus Kaliumjodplatinat oder durch ein Bad mit Dragendorffschem Reagenz gezogen¹⁰. Im ersteren Falle entstehen blaue Flecke auf rotbraunem Hintergrund, die mit fließenden lauwarmen Wasser auswaschbar sind. Im zweiten Fall weisen die Flecken eine orange bis rote Farbe auf, und der Hintergrund kann nicht ohne Zerstörung der Flecken ausgewaschen werden. Das beschriebene Verfahren kann auch dann verwendet werden, wenn die 3-Chlor-2-hydroxypropyläther vorher mit Alkalien in Glycidyläther übergeführt wurden. Nach der durchgeführten Alkylation von Aminen bzw. Phosphinen durch die Chlormethylgruppe der untersuchten Äther, können die entsprechenden Flecken auch mit Hilfe eines Universalentwicklers sichtbar gemacht werden. Die bei diesem Verfahren erreichbare Empfindlichkeit ist aber geringer (tiefbraune Flecke auf grauen Hintergrund).

RESULTATE UND DISKUSSION

Die Eigenschaften von aliphatischen Mono- und Di-(3-Chlor-2-hydroxypropyläthern) sind nur in wenigen Arbeiten¹¹ beschrieben. Um die ausgearbeitete Identifikationsmethode auf breiter Basis zu überprüfen, wurden mit Hilfe bekannter Darstellungsverfahren 13 bisher nichtbeschriebene Glieder der untersuchten Stoffreihe hergestellt. Da die untersuchten Äther praktisch nur als C₂-äther entstehen¹², kommt eine Bildung von Isomeren nur bei Mono-(3-chlor-2-hydroxypropyläther), die aus 1,2-Propandiol und 1,3-Butandiol entstehen, in Betracht. Es ist nicht gelungen, die diesbezüglichen Isomeren zu trennen. Nur bei den Produkten IIb und IIc wurden Flecken beobachtet, die mehr länglich und elliptisch waren als diejenigen, die den Produkten IIa, II d und II e entsprachen.

Für die chromatographische Bestimmung von Äthern des Typs I ist das System S₁ vorteilhaft. Die Nachweisgrenze des Verfahrens B war 300–500 µg, die des Verfahrens C 200–350 µg. Die diesen Äthern entsprechenden Flecken wiesen eine geringere Schärfe auf als Flecken, die den anderen Produkten entsprachen. Bei Anwendung der Sichtbarmachung B hatten die erzielten Flecken weniger akzentuierte Schwerpunkte und bei gleichen Konzentrationen eine grössere Fläche. Folglich war die erzielte Empfindlichkeit die niedrigste.

Das Trennungssystem S₂ bewährte sich bei der Bestimmung von Äther des Typs II. Die Nachweisgrenze des Verfahrens B war 250–300 µg, die des Verfahrens C 100–200 µg. Für die chromatographische Bestimmung von Äthern des Typs III ist das System S₃ geeignet. Die Imprägnation unter Anwendung von Formamid führt zu grösseren, weniger starken Flecken als diejenigen, die mit Hilfe von Äthylenglykol erzielt werden. Die Reihenfolge von geeigneten Imprägnationsmitteln ist die folgende:

Äthylenglykol > 1-Dekanol > Polypropylenglykol oder 1,8-Oktandiol > Formamid.

Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens B war 300–350 µg, die des Verfahrens C 150–250 µg. Zur Identifikation von Äthern des Typs IV hat sich das System S₄ bewährt. Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens B lag bei 200–250 µg, die des Verfahrens C bei 60–150 µg.

Alle hergestellten Äther können auch am Papier mittels äthanolischer Natriumhydroxydlösung dehydrochloriert werden. Die entstehenden Glycidyl-derivate können mit Hilfe der Verfahren A, B und C sichtbar gemacht werden. Ausser 3-Chlor-2-hydroxypropyläthyläther sind alle anderen hergestellten Äther einer direkten chromatographischen Bestimmung zugänglich. Die erwähnte Ausnahme ist durch die hohe Oberflächenspannung des betreffenden Äthers bedingt.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens A ist verhältnismässig gering und eine eventuelle stufenweise Durchführung zeigt sich als zu anspruchsvoll. Als wichtig hat sich das gründliche Auswaschen der nichtreagierten Anteile von Silbernitrat aus den Chromatogrammen gezeigt. Bessere Ergebnisse zeigte das Verfahren B, aber auch hier war die erreichte Empfindlichkeit nicht zufriedenstellend, und die notwendige Besprühung mit Alkalilösung ist unangenehm. Die besten Resultate wies das Verfahren C ohne Zwischenbildung von Glycidyl-derivaten aus. Es wurden hierbei die folgenden Amine benützt: Pyridin, α -Pikolin, 2,4-Lutidin, 2,4,6-Kollidin, Triäthylamin, Benzyl-diäthylamin, Dimethylamin, Piperazin, Piperidin und Betain, ebenso wie Tri-*n*-butylphosphin. Folgende Amine können als die vorteilhaftesten genannt werden: Pyridin, Piperidin und Piperazin. Falls Benzyl-diäthylamin angewendet wird, kann der Nachweis nicht mit Hilfe des Dragendorffschen Reagenz durchgeführt werden, und zwar deshalb, weil der Hintergrund ebenfalls orangefarbig ist. Zu günstigen Ergebnissen führt in diesem Falle nur die Anwendung von Kaliumjodplatinat. Bei der Anwendung von Tributylphosphin sind die Ergebnisse umgekehrt, aber die Anwendung des Dragendorffschen Reagenz führt auch in diesen Fall zu einer geringeren Empfindlichkeit als die Anwendung von Pyridin. Triäthylamin, Dimethylamin und Betain sind für das zuletzt angeführte Verfahren nicht geeignet. Der prinzipielle Vorteil des Verfahrens C liegt auch darin, dass die Durchführbarkeit der Bestimmung nicht die Nachbarschaft von Hydroxyl- und Chlormethylgruppen voraussetzt. Neben der Anwendung des Dragendorffschen Reagenz und von Kaliumjodplatinat wurde auch die Anwendung von Phosphormolybden- und von Phosphorwolframsäure geprüft. Die erzielten Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend. Bessere Resultate als die Anwendung der Kombination Dragendorffsches Reagenz/Essigsäure lieferte die Kombination Dragendorffsches Reagenz/Weinsäure. Da bei der Trocknung der Chromatogramme die weniger intensiven Flecken nach dem Pressen zwischen den Filtrierpapieren rasch verschwinden, hat sich als vorteilhafter gezeigt, die Kontouren der Flecken vorher aufzuzeichnen, was besonders beim Studium von Reaktionsgemischen von besonderer Wichtigkeit ist. Beim Studium des Verhaltens von Monoäther der Alkohole I, von Monoalkyläthern der Äthylenglykolen III und von Diäthern der Diolen IV wurde ein linearer Zusammenhang zwischen den R_M -Werten und der Zahl von C-Atomen festgestellt.

DANK

Herrn Ing. I. WIESNER sei für seine anregende Anteilnahme, Fr. Ing. J. KARLOVÁ, Fr. J. HERYNKOVÁ und Fr. Z. HAKLOVÁ für die Durchführung von Analysen bestens gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Verfahren zum chromatographischen Identifikation von aliphati-

schen 3-Chlor-2-Hydroxypropyläthern beschrieben. Bei dem Verfahren wurde für den Nachweis die Möglichkeit der Überführung der untersuchten Verbindungen in die entsprechenden Glycidyl-derivate ausgenutzt: Diese Derivate wurden mit Hilfe von tertiären, heterocyclischen Aminen sichtbar gemacht. Weiter wurde auch die Möglichkeit der Durchführung einer Alkylierung der Amine mit Chlormethylgruppen und der Nachweis der entstandenen Derivate mit Hilfe des Dragendorffschen Reagens oder mittels Kaliumjodplatinat untersucht.

SUMMARY

Methods for the chromatographic identification of aliphatic 3-chloro-2-hydroxypropyl ethers are described. The investigated compounds are converted into the corresponding glycidyl derivatives and these derivatives are detected by means of tertiary heterocyclic amines. Alternatively, a method of identification based on the alkylation of amines with the chloromethyl group was studied. The resulting derivatives were detected with Dragendorff's reagent or with potassium iodoplatinate.

LITERATUR

- 1 T. F. BRADLEY, *U.S. Pat.*, 2,500,600 (1950).
- 2 J. D. ZECH, *U.S. Pat.*, 2,581,464 (1952).
- 3 W. SCHÄFER, W. NUCK UND H. JAHN, *J. Prakt. Chem.*, 4 (1960) 11.
- 4 V. ULBRICH UND V. DLASK, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 432.
- 5 J. NOVÁK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
- 6 J. NOVÁK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 2011.
- 7 M. LIDARIK, *Kunststoffe-Plastics*, 6 (1959) 16.
- 8 R. S. STETZLER UND C. F. SMULLIN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 194.
- 9 A. BRING UND F. KADLEČEK, *Plaste Kautschuk*, 5 (1958) 43.
- 10 L. LÁBLER UND V. SCHWARZ, *Chromatografie na tenké vrstvě*, Nakladatelství ČSAV, Praha, 1965.
- 11 S. SEKIGUCHI, I. TAKASE UND K. MATSUI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66 (1963) 1827; 68 (1965) 286, 2413;
A. FLORES-GALLARDO UND C. B. POLLARD, *J. Org. Chem.*, 12 (1947) 831;
M. S. KHARASH UND W. NUDENBERG, *J. Org. Chem.*, 8 (1943) 189.
- 12 H. JAHN, *Plaste Kautschuk*, 6 (1959) 583.

J. Chromatog., 31 (1967) 137-144