

CHROM. 3420

ÜBER DIE PAPIERCHROMATOGRAPHIE CYCLOALIPHATISCHER EPOXYDE

JIŘÍ NOVÁK

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

(Eingegangen den 30. Januar 1968)

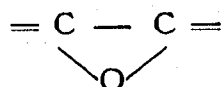
SUMMARY

Paper chromatography of cycloaliphatic epoxides

Paper chromatography was used for the determination of cycloaliphatic epoxides obtained from furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, cyclohexanol and of 3-chloro-2-hydroxypropyl ethers obtained from cyclohexanol. Three new compounds are described. Twelve detection methods for cycloaliphatic epoxides have been tested. The best results were obtained using potassium iodoplatinate or Dragendorff's reagent after quaternization with pyridine vapours and the periodate-benzidine procedure.

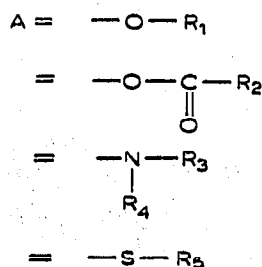
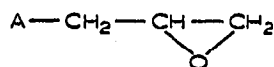
EINLEITUNG

Für alle unter der Bezeichnung Epoxyde zusammengefassten Verbindungen ist die Anwesenheit wenigstens einer Oxiran-Gruppe



im Molekül charakteristisch. Nach der Art ihrer Gewinnung können diese Verbindungen in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden:

Die Verbindungen der ersten Gruppe werden gewöhnlich durch Reaktion von 1-Chlor-2,3-epoxypropan mit Verbindungen, welche aktiven Wasserstoff enthalten, und anschließender Dehydrochlorierung der entstandenen Zwischenprodukte dargestellt. Je nach dem chemischen Charakter der Gruppe A werden sie Glycidyl-äther, -ester, -amine, -sulfide genannt:



Von diesen Glycidylderivaten wurden nur für die aus Alkoholen, niedrigeren Diolen, Alkyläthern der Äthylenglykole und Derivaten des Phenols entstandenen Monoglycidyläther geeignete Verfahren für einen indirekten¹⁻³ und direkten⁴ Nachweis mit Hilfe der Papierchromatographie beschrieben. Das Prinzip des direkten Nachweises ermöglichte die Anwendung der Papierchromatographie auch zum Nachweis von Bisglycidyläthern niedrigerer aliphatischer Diolen⁵ und 2,2-Dihydroxydiphenylpropan⁶.

Die Verbindungen der zweiten Gruppe werden allgemein durch Oxydation der Doppelbindung in der aliphatischen linearen Kette oder der Doppelbindung im cycloaliphatischen 5- bzw. 6-gliedrigen Ring dargestellt⁷. Für den Nachweis dieser Gruppe von Verbindungen ist die Papierchromatographie bisher nicht angewandt worden. Es sei noch erwähnt, dass es auch Verbindungen gibt, welche im Molekül beide Typen von Epoxy-Gruppen enthalten.

Obgleich bis heute bereits mehr als 100 Epoxyde beider Typen beschrieben worden sind und eine Reihe von ihnen praktische Verwendung gefunden hat, ist ihre Entstehung und Zusammensetzung in der Mehrzahl der Fälle noch nicht völlig geklärt. Eines der Hindernisse ist der schwierige Nachweis der einzelnen Verbindungen in den End- und Zwischenprodukten. Deshalb wurden Versuche mit dem Ziel unternommen, den direkten Nachweis mit Hilfe der Papierchromatographie auch auf cycloaliphatische Epoxyde dreier Gruppen (mit Esterbindung, Acetalbindung und einer Epoxy-Gruppe in der aliphatischen Kette ausserhalb des cycloaliphatischen Ringes) und auf Monoglycidyläther, welche aus Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol und Cyclohexanol gewonnen wurden und für die es ebenfalls bisher kein geeignetes direktes Nachweisverfahren gab, auszuweiten. Von den genannten Verbindungen ist früher nur der Cyclohexylmonoglycidyläther indirekt nach Überführung in den 1-Cyclohexyläther des Glycerins² oder 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Cyclohexoxyacetaldehyds³ chromatographisch nachgewiesen worden. Ferner wurden drei bisher nicht beschriebene Derivate des Cyclohexanols mit 3-Chlor-2-hydroxypropyläther- oder Glycidyläther-Gruppe dargestellt und chromatographisch nachgewiesen.

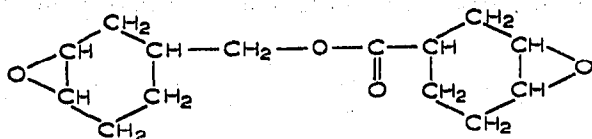
EXPERIMENTELLER TEIL

Derivate

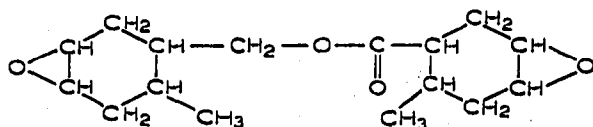
Als Vertreter cycloaliphatischer Epoxyde wurden folgende Handelsprodukte der Firmen Union Carbide und CIBA verwendet:

(a) mit Esterbindung

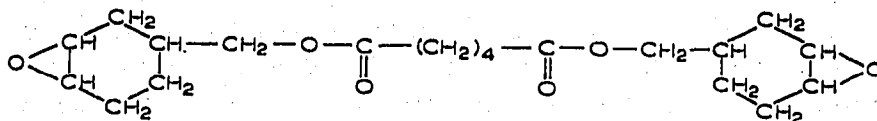
Unox Epoxide 221



Unox Epoxide 201

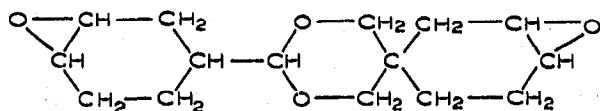


Unox Epoxide 289



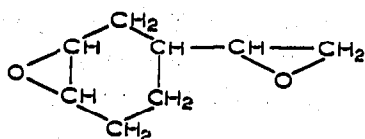
(b) mit Acetalbindung

CY-175

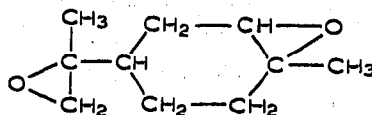


(c) mit einer 1,2-Epoxygruppe in der aliphatischen Seitenkette

Unox Epoxide 206



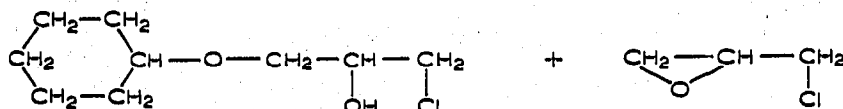
Unox Epoxide 269



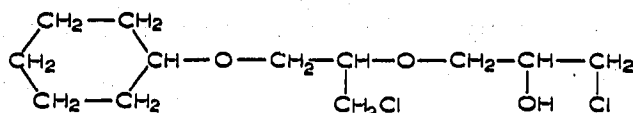
Die zugehörigen analytischen Werte sind in Tabelle I enthalten. Ausser diesen Verbindungen wurden noch zwei Produkte verwendet (CY-176 und X-200/2306) von denen bekannt ist⁸, dass es sich um cycloaliphatische Epoxyde handelt.

Zur Darstellung des Furfurylglycidyläthers (I) und Tetrahydrofurfurylglycidyläthers (II) wurde die Methode der azeotropischen alkalischen Kondensation⁹ des Ausgangsalkoholes im Überschuss von 1-Chlor-2,3-epoxypropan und in Anwesenheit von Cyclohexan als inertem Lösungsmittel (welches die Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch erleichterte) angewandt. Aus den erhaltenen Rohprodukten wurden die Monoglycidyläther I und II durch wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation gewonnen. Beide Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten, von denen sich I nach einiger Zeit rasch gelb bis bräunlich verfärbt. Um den Zersetzungsprozess zu verzögern, wird I zweckmässig unter Stickstoff im Dunklen und in Gegenwart eines Hydrochinon-Kristalles aufbewahrt.

Cyclohexyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther (III) und der durch Reaktion mit einem weiteren Molekül von 1-Chlor-2,3-epoxypropan und III entstandene ähnliche Äther (IV) (Analogie der Reaktion von 1-Chlor-2,3-epoxypropan mit niedrigeren Alkoholen¹⁰ und Äthylenglykol¹¹)



(III)



(IV)

wurden durch Reaktion equimolarer Mengen von Cyclohexanol und 1-Chlor-2,3-epoxypropan unter katalytischem Einfluss von Borfluoriddiäthylätherat (0.1 Gew.-%) bei 60° dargestellt (Zutropfen von 1-Chlor-2,3-epoxypropan zum Gemisch bestehend aus Cyclohexanol und dem Katalysator, innerhalb von 4 Std.; völliges Durchreagieren wurde mit Hilfe der Pyridin-Probe¹² 95 Min. nach beendetem Zutropfen festgestellt). Das Rohprodukt wurde nach Aufhebung der Katalysatoreinwirkung durch Mischen mit feingepulvertem Natriumkarbonat destilliert. Die reinen Verbindungen III und IV wurden durch wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation erhalten.

Zur Darstellung des Cyclohexyl-monoglycidyläthers (V), der durch Dehydrochlorierung von III entsteht, und auch des Monoglycidyläthers (VI), der durch Dehydrochlorierung von IV entsteht, wurde das Rohprodukt der Reaktion von Cyclohexanol mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan in Isopropylalkohol zu einer 50%igen Lösung gelöst und bei 8–11° durch 4-stündiges Zutropfen von 50%iger wässriger Natriumhydroxyd-Lösung dehydrochloriert. Die Menge NaOH betrug 95% der Theorie, bezogen auf den ermittelten organisch gebundenen Chlor. Nach beendetem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Std. auf 11° temperiert. Nach Entfernung des entstandenen Natriumchlorids und Abdestillieren des Isopropylalkohols wurden aus dem Rohprodukt durch wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation die Glycidyläther V und VI erhalten.

Die Verbindungen III–VI stellen farblose Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch dar. Die Verbindungen III und IV besitzen eine merklich höhere Viskosität als die Verbindungen V und VI. Die analytischen und physikalischen Werte der dargestellten Produkte sind in Tabelle I angegeben. Die angewandten analytischen Verfahren sind bereits früher beschrieben worden^{5,13}.

Sämtliche Additionen und Dehydrochlorierungen wurden in einem Sulphurie-

TABELLE I

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE CHARAKTERISTIK DER NACHGEWIESENEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Epoxyäquiv./100 g		Chloräquiv./100 g		Kp. (°C)/Torr	n_D^{25}	d_4^{25}
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden			
Unox Epoxide 201	0.7133	0.6423				1.4937	—
Unox Epoxide 206	1.4267	1.3453				1.4778	—
Unox Epoxide 221	0.7990	0.7389				1.4970	—
Unox Epoxide 269	1.1888	0.9883				1.4692	—
Unox Epoxide 289	0.5070	0.4645				1.4881	—
CY—175	0.8836	0.6205				1.5108	—
I	0.6490	0.6415	0.0000	0.0069	77–79/1	1.4748	1.2118
II	0.6321	0.6360	0.0000	0.0246	77–78/3	1.4529	1.0793
III ^{a,b}	0.00	0.00	0.5189	0.5084	71–71.5/0.01	1.4763	1.0985
IV ^{a,b}	0.00	0.00	0.7012	0.7140	115–116/0.08	1.4858	1.1583
V	0.6400	0.6278	0.000	0.0301	95–96/15	1.4598	0.9962
VI ^a	0.4020	0.3880	0.4020	0.4273	116–118/15	1.4746	1.075
Phenylglycidyl-äther ^c	0.6663	0.6565	0.0000	0.0630	113.5–113.7/7.5	1.5288	1.1086

^a Bisher nicht beschriebene Verbindung.

^b OH-äquiv./100 g: (III) 0.507 und (IV) 0.346.

^c Dargestellt von L. WIESNEROVÁ.

TABELLE II

ZUSAMMENSTELLUNG VON R_F -WERTEN DER IDENTIFIZIERTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	R_F	Flecken- form	Flecken- farbe Nachweis F	System ^a
Unox Epoxide 201	0.65 ^b 0.09 0.02	Ellipse	violett	S ₁
Unox Epoxide 206	0.33 ^b 0.04 0.01	Kreis	blau	S ₁
Unox Epoxide 221	0.38 ^b 0.28 ^b 0.02	Ellipse Ellipse	violett violett	S ₁
Unox Epoxide 269	0.66 ^b 0.21 0.14 0.00	Kreis	blau	S ₁
Unox Epoxide 289	0.64 0.03	Ellipse	braun	S ₁
CY-175	0.39 ^b 0.80 0.01	Ellipse	violett	S ₁
CY-176	0.43 ^b 0.14 0.10	Ellipse	violett	S ₁
X-200/2306	0.40 ^b 0.75 0.62 0.46 0.27 0.11	Ellipse Ellipse Ellipse Ellipse Ellipse	blau violett blau blau violett blaugrün	S ₁
I	0.42	Ellipse	blau	S _{1a}
II	0.24	Ellipse	blau	S _{1a}
III	0.63	Ellipse	blau	S ₂
IV	0.72	Ellipse	blau	S ₂
V	0.83	Kreis	blau	S _{2a}
VI	0.93	Ellipse	blau	S _{2a}
Phenylglycidyläther	0.53	Kreis	blau	S _{2a}

^a S₁: *n*-Heptan-Cyclohexan (1:1), Imprägnierung mit 40%igem äthanolischem Formamid 6.30 St., 24°, 34 cm.

S_{1a}: *n*-Heptan-Cyclohexan (1:1), 30%iges äthanolisches Formamid, 5 St., 23°, 33 cm.

S₂: *n*-Heptan, 40%iges äthanolisches Formamid, 6 St., 22°, 36 cm.

S_{2a}: *n*-Heptan, 50%iges äthanolisches Formamid, 6 St., 23°, 32 cm.

^b Hauptflecken.

runungskolben durchgeführt, der mit Käfigrührer, Kontaktthermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgerüstet war. Bei der azeotropen Kondensation wurde der Aufsatz nach Markuson verwendet.

Chemikalien

Analytisch rein waren: Überjodsäure (Reanal), Formamid, Essigsäure, Dime-don, Hydroxylamin-hydrochlorid, Sulfanilsäure (alle Lachema). Alle anderen Ver-

bindungen waren chemisch rein. Furfurylalkohol und Tetrahydrofurfurylalkohol wurden vor der Verwendung durch umdestillieren gereinigt. Cyclohexanon wurde aus Cyclohexanol nach VOGEL¹⁴ entfernt und letzteres umdestilliert und 1-Chlor-2,3-epoxypropan auf einer 15-bödigen Kolonne rektifiziert (Kp 115,5° bei 748 Torr).

PAPIERCHROMATOGRAPHIE

Bei allen Versuchen wurde die aufsteigende Papierchromatographie auf Papier Whatman No. 3 angewandt. Der Arbeitsfortgang ist bereits früher beschrieben worden⁵. Weil die chromatographische Trennung der untersuchten Produkte auf nicht imprägniertem Papier unbefriedigend war, wurde das Papier imprägniert. Die aufgetragene Probemenge betrug 1–600 µg reiner Substanz oder in Form einer 40–60%igen Lösung in Äthylalkohol, Chloroform oder Tetrachlormethan. Die Ergebnisse des chromatographischen Nachweises sind in Tabelle II enthalten.

Für den Nachweis der auf Papier getrennten Epoxyde wurden 12 verschiedene Verfahren erprobt:

(A) Besprühung mit Paulyschem Reagenz mit diazotierter Sulfanilsäure, hergestellt nach der Modifikation von Bray (D50b)¹⁵.

(B) Besprühung mit diazotiertem *p*-Nitranilin, hergestellt gemäss der Modifikation nach Bray (D51a)¹⁵. In beiden Fällen wurde die zweite Besprühung (Natriumkarbonat-Lösung) mit doppelter Menge vorgenommen.

(C) Reaktion mit überhitzten Dämpfen von Pyridin, Chinolin, Chinaldin, α - und β -Pikolin⁵.

(D) Direkte Badanwendung mit üblich zubereitetem Dragendorffschen Reagenz (D114a)¹⁵; anstelle von alkalischem Bismutnitrat wurde normales, vorher in Essigsäure gelöstes, verwendet. Nach Abtrocknung zwischen Filterpapieren wurde das Chromatogramm 10 Min. auf 40–50° erwärmt.

(E) Quartärnisierung der nachgewiesenen Produkte mit überhitzten Pyridin-Dämpfen⁵ und Spülung im Dragendorffschen Reagenz, beschrieben unter Nachweis D.

(F) Quartärnisierung wie bei Nachweis E, Spülung in Kaliumjodplatinat-Lösung (D59)¹⁶ und nachfolgendes Auswaschen unter fließendem lauwarmen Wasser.

(G) Quartärnisierung wie bei Nachweis E und nachfolgender Besprühung mit 50%iger Dimedon-Lösung (Dimethyldihydroresorcin) in Methylalkohol; nach Eintrocknung besprühen mit 5%iger wässriger Lösung von FeCl₃.

(H) Quartärnisierung wie bei Nachweis E und dann Besprühung mit einer Ninhydrin-Lösung in Butylalkohol oder anstelle der Quartärnisierung Besprühen mit Ammoniak (Bildung der Gruppe=C(OH)-(NH)C=) und Erwärmung auf 110°.

(I) Besprühung mit 8%iger Lösung von *p*-Phenylendiamin in Äthylalkohol. Nach 10–15 Min. Trocknung wurde das Chromatogramm 5 Min. auf 55–75° zwischen zwei Glasplatten unter einer Infrarotlampe erwärmt und danach unter fließendem lauwarmen Wasser gespült.

(K) Besprühung mit 1%iger wässriger Lösung von Überjodsäure und nach 12–15 Min. Besprühung mit 0,1 M Lösung von Benzidin in 50%igem wässrigen Methylalkohol mit Aceton und 0,2 N HCl (10:3:1). Das Benzidin-Reagenz wurde stets frisch zubereitet.

(L) Besprühung mit 50%iger Lösung von Chromsäure (wässrige Lösung).

(M) Hydroxamat-Test in der Durchführung (D41)¹⁵.

RESULTATE UND DISKUSSION

Es wurde festgestellt, dass sämtliche untersuchten cycloaliphatischen Epoxyde und auch die aus Cyclohexanol dargestellten 3-Chlor-2-hydroxypropyläther mit Hilfe der direkten Papierchromatographie nachgewiesen werden können. Die chromatographische Trennung der untersuchten Produkte auf nicht imprägniertem Papier ist weniger zweckmässig als auf imprägniertem Papier.

Für die Produkte I, II, Unox Epoxide 201, Unox Epoxide 206, Unox Epoxide 221, Unox Epoxide 269, Unox Epoxide 289, CY-175, CY-176 und X-200/2306 bewährte sich das System:

(S₁): *n*-Heptan-Cyclohexan (1:1), Papier mit Formamid imprägniert.

Für die Produkte III-VI bewährte sich das System:

(S₂): *n*-Heptan, Papier mit Formamid imprägniert.

In Tabelle II sind auch die festgestellten Flecken von Begleitenden Verbindungen angeführt, die meistens erst nach dem Auftragen grösserer Mengen der Proben zum Vorschein kamen. Die Hauptflecken sind mit ^b gekennzeichnet. Das Produkt Unox Epoxide 221 lieferte zwei vergleichbare Hauptflecken, CY-175 einen mittelgrossen Fleck von R_F 0.80 und das Produkt X-200/2306 mehrere grössere Flecke. Bei den Produkten CY-175 und CY-176 wurde beobachtet, dass die Lage des Hauptflecken von der aufgetragenen Probemenge beeinflusst wird. Je grösser die Probenmenge war, desto niedriger war der R_F -Wert.

Der Nachweis A ergab gelbe Flecken auf weissem Hintergrund; deshalb wurde die Sulfanilsäure durch *p*-Nitranilin ersetzt (Nachweis B). Dadurch wurden rote Flecke auf rosa Hintergrund erhalten. Der Nachweis C lieferte auf weissem Hintergrund farbige Flecken, deren Farbe vom verwendeten *terc.* heterocyklischem Amin beeinflusst wurde. Die Farbtöne waren dieselben wie im Fall der aliphatischen Bisglycidyläther⁵. Das zusätzlich untersuchte β -Pikolin lieferte rote (z.B. Unox Epoxide 206) bis braune Flecken (z.B. Unox Epoxide 221). Der Nachweis D ergab weisse negative Flecken auf gelbem Untergrund. Erwärmung beschleunigt ihre Entstehung und erhöht die Nachweisgrenze des Verfahrens. Das Dragendorffsche Reagenz ergab nach Quartärnisierung durch überhitzte Pyridindämpfe (Nachweis E) orange bis rote Flecken auf gelbem Hintergrund. Mit der Zeit schwand bei den Handelstypen cycloaliphatischer Epoxyde allmählich die rote Farbe und nach einigen Stunden zeigte das Chromatogramm weisse negative Flecken auf gelbem Hintergrund. Bei den Produkten I-VI wurde keine ähnliche Veränderung beobachtet. Bei Anwendung des Nachweises F und Spülen des Chromatogramms in lauwarmen Wasser, Ausquetschen zwischen Filterpapieren und Trocknen an der Luft wurden blaue Flecken auf weissem Hintergrund erhalten. Die Farbtönung der Flecken hängt von der Struktur der nachgewiesenen Produkte ab und ist für die einzelnen Flecken in Tabelle II angegeben. Beim Nachweis G werden dunkelrote bis braune Flecken auf hellerem Hintergrund erhalten. Bei Anwendung von Ammoniak beim Nachweis H resultieren violette Flecken auf hellerem Hintergrund; bei Anwendung von Pyridin wurden Flecke nur im Falle Unox Epoxide 221 und X-200/2306 erhalten. Beim Nachweis I ist es wichtig, das Chromatogramm unter fliessendem Wasser zu spülen, denn dadurch wird die Empfindlichkeit des Nachweises erhöht. Dieses Verfahren war bei den Produkten Unox Epoxide 201, 221 und 289 (alle drei mit Esterbindung und zwei Epoxygruppen am sechsgliedrigen Ring) deutlich empfindlicher. Es resultierten rote Flecken auf blaugrauem Hinter-

grund, später veränderte sich die Färbung in karminrot (besonders bei Unox Epoxide 206 und 221) und nach 24 Std. in dunkelblau mit rötlichem Mittelpunkt auf lichterem blauen Hintergrund, der mit der Zeit immer dunkler wurde. Beim Nachweis K wurden weisse negative Flecken auf dunkelblauem Hintergrund erhalten, nur Unox Epoxide 201 und 289 ergaben hellblaue. Der Nachweis L ergab braune Flecken auf gelbbraunem Hintergrund; er war am empfindlichsten für Unox Epoxide 206 und 269. Die Deutlichkeit der Flecken verschlechterte sich innerhalb weniger Stunden. Der Hydroxamat-Test (Nachweis M) führte schliesslich zu dunkelvioletten Flecken auf violetterem Hintergrund. Bei verhältnismässig guter Empfindlichkeit ist er aber farblich wenig ausdrucksvoll.

Am wenigsten geeignet sind die Nachweise A, C, H, L und M. Die Verfahren nach B, D, G und I lieferten bessere Ergebnisse, allerdings bei niedrigerer Nachweisgrenze. Am besten bewährten sich die Nachweise E, F und K, deren Empfindlichkeitsgrenze 10–150 μg betrug. Für die Produkte III und IV ist der Nachweis E am zweckmässigsten, während der nach F beim Nachweis von cycloaliphatischen Epoxyden vorzuziehen ist, denn die Farbtönung ändert sich je nach dem Charakter des Epoxyds. Am empfindlichsten war der Nachweis E.

Um den Einfluss einer Vertauschung des aromatischen gegen einen cycloaliphatischen sechsgliedrigen Ring zu vergleichen, wurde ein gleichzeitiger Nachweis von Phenylglycidyläther und Cyclohexylglycidyläther (V) vorgenommen. Beide Verbindungen können im Gemisch mit Hilfe der Papierchromatographie unterschieden werden (siehe Tabelle II).

ZUSAMMENFASSUNG

Die direkte Papierchromatographie wurde zum Nachweis von cycloaliphatischen Epoxyden, aus Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol oder Cyclohexanol erhaltenen Glycidyläthern und aus Cyclohexanol dargestelltem 3-Chlor-2-hydroxypropyläther angewandt. Drei neue Verbindungen wurden beschrieben. Für den direkten Nachweis cycloaliphatischer Epoxyde wurden 12 Verfahren geprüft, von denen die Anwendung von Kaliumjodplatinat oder des Dragendorffschen Reagenz nach Quaritärnisierung mit überhitzten Pyridin-Dämpfen und das Perjodat-Benzidin Verfahren die besten Ergebnisse ergab.

DANK

Herrn Dipl.-Ing. I. WIESNER sei für seine anregende Teilnahme, FrI. Dipl.-Ing. J. KARLOVÁ, Fr. J. HERYNKOVÁ und Fr. Z. HAKLOVÁ für die Durchführung von Analysen gedankt.

LITERATUR

- 1 W. SCHÄFER, W. NUCK UND H. JAHN, *J. Prakt. Chemie*, 4 (1960) 11.
- 2 V. ULBRICH UND V. DLASK, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 432.
- 3 V. ULBRICH UND J. MAKEŠ, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 371.
- 4 J. NOVÁK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 3794.
- 5 J. NOVÁK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 2011.
- 6 I. WIESNER, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 448.
- 7 H. BATZER, *Chem. Ind. (London)*, February 1, (1964) 179.

- 8 H. BATZER, O. ERNST UND R. STIERLI, *Elektrochem. Z.*, 15 (1963) 595.
- 9 *Gebrauchsanweisung der CIBA AG*, 8. März 1966.
- 9 J. NOVÁK, I. WIESNER UND V. BRUTHANS, *Tschech. Pat.*, 119 672.
- 10 S. SEKIGUCHI, I. TAKASE UND K. NATSUI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68 (1965) 945.
- 11 J. NOVÁK, *Chem. Průmysl*, 18 (1968) 77.
- 12 H. LOHMANN, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 407.
- 13 J. NOVÁK, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 137.
- 14 A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, (1938) 1323.
- 15 I. M. HAIS UND K. MACEK, *Papírová Chromatografie*, Verlag Tschech. Akad. Wiss., Prag, 1959, S. 737-779.
- 16 L. LÁBLER UND V. SCHWARZ, *Chromatografie na Tenké Vrstvě*, Verlag Tschech. Akad. Wiss., Prag, 1965, S. 443-455.

J. Chromatog., 35 (1968) 83-91