

CHROM. 4347

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER STELLUNGS-
ISOMEREN ALKANDISULFONSÄUREN DER KETTENLÄNGE VON C₁-C₅*

A. SAUS, G. GUBELT UND F. ASINGER

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie, Technische Hochschule, Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen am 17. Juli 1969; geänderte Fassung am 29. August 1969)

SUMMARY

Paper chromatographic separation of the positional isomers of alkanedisulphonic acids with chain lengths of 1-5 carbon atoms

The positional isomers of alkanemono- and -disulphonic acids theoretically obtainable on sulphoxidation of C₁-C₅ paraffinic hydrocarbons can be separated by means of paper chromatography. This has been confirmed with synthesized test samples. The mixture *tert.*-butanol-*n*-butanol-ammonia-water (11:11:1:5) is a suitable solvent system for the homologous alkanemonosulphonic acids. The separation of the alkanedisulphonic acids is mostly achieved by repeated elution with *tert.*-butanol-*n*-propanol-ammonia (1:4:1).

EINLEITUNG

Bei Substitutionsreaktionen an Paraffinkohlenwasserstoffen entstehen neben den Monosubstitutionsprodukten auch disubstituierte Verbindungen. Innerhalb einer Reihe systematischer Arbeiten zur Untersuchung der Isomerenverteilung bei Disubstitutionsreaktionen an Paraffinkohlenwasserstoffen (vgl. Lit. 1) prüften wir auch die Verhältnisse bei der Disulfoxydation, über die wir an anderer Stelle berichten werden.

Eine quantitative Untersuchung und einwandfreie Zuordnung der bei der Disulfoxydation auftretenden stellungsisomeren Verbindungen setzt die Erfüllung folgender Forderungen voraus:

(a) Synthese aller theoretisch möglichen Alkanmono- und -disulfonsäuren des zu untersuchenden Kettenlängenbereiches;

(b) vollständige, reproduzierbare und analytisch quantitativ auswertbare Trennung der unter (a) genannten Verbindungen;

(c) quantitative Bestimmung aller durch Sulfoxydation des betreffenden Paraffinkohlenwasserstoffs bzw. der betreffenden Alkanmonosulfonsäuren erhaltenen stellungsisomeren Alkandisulfonsäuren.

* Teil der Dissertation von G. GUBELT, Techn. Hochschule, Aachen, 1967.

Im folgenden beschreiben wir die Herstellung und papierchromatographische Trennung der theoretisch möglichen Alkanmono- und -disulfonsäuren von C_1 – C_5 .

DARSTELLUNG DER TESTSUBSTANZEN

Bei der Sulfoxydation bzw. der Disulfoxydation der homologen Alkane von C_1 – C_5 können theoretisch die in der Tabelle I aufgeführten Alkanmono- bzw. -disulfonsäuren entstehen. Alle dort aufgeführten Alkansulfonsäuren wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert und durch Elementaranalyse oder durch Schmelzpunktbestimmung geeigneter, bereits in der Literatur beschriebener Derivate oder durch gaschromatographische Analyse der reinen, stellungsisomeren Sulfonsäuremethylester (vgl. Lit. 2) charakterisiert.

Von den zahlreichen Möglichkeiten (s. vollständige Literaturübersicht in Lit. 3) zur Synthese reiner, stellungsisomerer Alkanmonosulfonsäuren wandten wir die gebräuchlichste Methode an, die darin besteht, dass man die entsprechenden Brom-

TABELLE I

ALKANMONO- UND -DISULFONSÄUREN DER KETTENLÄNGE C_1 – C_5

<i>Sulfonsäure</i>	<i>Darstellungsverfahren^a</i>	<i>Literatur</i>
Methan-	A	4
Methan-(1,1)-di-		15
Äthan-	A	4
Äthan-(1,1)-di-	E	16
Äthan-(1,2)-di-	A	—
Propan-(1)-	A	17
Propan-(2)-	A	18
Propan-(1,1)-di-	E	16
Propan-(1,2)-di-	A	19
Propan-(1,3)-di-	A	19
<i>n</i> -Butan-(1)-	A	20
<i>n</i> -Butan-(2)-	A	21
<i>n</i> -Butan-(1,1)-di-	E	16
<i>n</i> -Butan-(1,2)-di-	A	—
<i>n</i> -Butan-(1,3)-di-	A, D	19
<i>n</i> -Butan-(1,4)-di-	A	19
<i>n</i> -Butan-(2,3)-di-	A, D	—
<i>n</i> -Pentan-(1)-	A	20
<i>n</i> -Pentan-(2)-	A	—
<i>n</i> -Pentan-(3)-	A	—
<i>n</i> -Pentan-(1,1)-di-	E	16
<i>n</i> -Pentan-(1,2)-di-	A, D	—
<i>n</i> -Pentan-(1,3)-di-	A, D	—
<i>n</i> -Pentan-(1,4)-di-	A, B, C, D	22
<i>n</i> -Pentan-(1,5)-di-	A	—
<i>n</i> -Pentan-(2,3)-di-	A, D	—
<i>n</i> -Pentan-(2,4)-di-	A, C	—

^a Zur Bedeutung der Abkürzungen s. Text.

alkane mit wässriger Natriumsulfit-Lösung in der Siedehitze umgesetzt⁴ (Verfahren A).

Dieses Verfahren eignet sich auch in vielen Fällen zur Darstellung der stellungs-isomeren Alkandisulfonsäuren. Die Disulfonsäuren werden teilweise besser und in glatt verlaufender Reaktion durch Umsetzung der entsprechenden Alkandisulfochloride mit Methanol⁶ erhalten.

Die Alkandisulfochloride wurden nach einem der folgenden Verfahren dargestellt:

Nach einer Methode von JOHNSON UND SPRAGUE^{6,7} erhält man durch Behandeln einer wässrigen Lösung eines S-Isothiuroniumsalzes mit Chlor ein definiertes Sulfochlorid. Die Isothiuroniumsalze entstehen bei der Umsetzung von Mono- bzw. Dihalogenalkanen mit Thioharnstoff in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäureestern⁸ (Verfahren B). Eine Variante dieses Verfahrens besteht darin, dass man an Stelle des Halogenalkans den entsprechenden Alkohol (Diol) mit *p*-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin in das Alkan-*p*-toluolsulfonat überführt, das beim Erhitzen mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung S-Alkylthiuronium-*p*-toluolsulfonat bildet. Daraus entsteht durch oxydative Chlorierung im wässrigen Medium das betreffende Alkanmono- bzw. -disulfochlorid⁹ (Verfahren C).

Definierte Alkanmono- bzw. -disulfochloride bilden sich auch bei der Umsetzung von Alkanmono- bzw. -dirhodaniden mit Chlor im wässrigen Medium (vgl. Lit. 10) (Verfahren D).

Als Ausgangsbasis für die Synthese der 1,1-Alkandisulfonsäuren diene die Methionsäure; diese wird am besten nach dem Verfahren von BACKER¹¹ in Form des Natriumsalzes durch Umsetzung von Methylenchlorid mit wässriger Kaliumsulfit-Lösung^{12,13} bei 150–160° im Schüttelautoklaven bei einem Druck von 25–30 atm hergestellt. Mittels Ionenaustauscher (H-Form, z.B. Lewatit S 100, Farbenfabriken Bayer) erhält man aus dem Kaliummethionat die freie, hygroskopische Methionsäure. Die Methionsäure wird durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in das Methionsäuredisulfochlorid^{12,14} übergeführt, das mit Äthylanilin zum Methionsäurediäthylanilid reagiert¹⁵. Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre C–H-Acidität aus; es gelingt glatt, in Analogie zur Malonestersynthese den Wasserstoff an der Methylen-gruppe durch Natrium zu ersetzen und durch Umsetzung der Natriumverbindung mit primären Halogenalkanen die höheren Alkanmethionsäurediäthylanilide darzustellen. Diese liefern bei der sauren Hydrolyse und anschließenden Neutralisation die Salze der betreffenden 1,1-Alkandisulfonsäuren (Verfahren E). Mittels Ionenaustauscher (H-Form) werden die freien Säuren als dunkelbraune, viskose Öle erhalten.

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER AUS DEN TESTSUBSTANZEN HERGESTELLTEN GEMISCHE AUS ALKANMONO- UND -DISULFONSÄUREN

Papierchromatographische Trennungen von aliphatischen Sulfonsäuren wurden von COYNE UND MAW²⁹ durchgeführt. Sie untersuchten die Abhängigkeit des R_F -Wertes vom angewandten Laufmittel. Die dort angegebenen und als vorteilhaft erkannten Laufmittelmischungen eignen sich zwar, wie wir feststellten, zur Trennung der homologen Alkanmonosulfonsäuren, aber für die Trennung der Alkandisulfonsäuren mussten andere Systeme aufgefunden werden.

Wegen der hohen Dissoziationskonstanten der Alkansulfonsäuren sind saure Laufmittelsysteme für deren Chromatographie wenig geeignet; sie ergeben in den

TABELLE II

 R_F -WERTE DER ALKANSULFONSÄUREN BEI ANWENDUNG VERSCHIEDENER LAUFMITTELGEMISCHE

Laufmittel:

- 1 = *tert.*-Butanol-*n*-Butanol-H₂O-NH₄OH (28%) (30:30:20:3).
 2 = *n*-Propanol-NH₄OH (28%)—H₂O (20:5:5).
 3 = *tert.*-Butanol-NH₄OH (28%)—*n*-Propanol (1:1:4).
 4 = *tert.*-Butanol-NH₄OH (28%)—*n*-Butanol (2:0.5:0.5).
 5 = *tert.*-Butanol-NH₄OH (28%) (2:0.5).
 6 = *n*-Propanol-NH₄OH (28%) (3:1).
 7 = Methanol-*tert.*-Butanol-NH₄OH (28%) (10:5:2).
 8 = *n*-Propanol-NH₄OH (28%) (30:5).
 9 = Äthanol-NH₄OH (28%)—H₂O (20:10:5).
 10 = *n*-Propanol-CHCl₃-NH₄OH (28%) (30:10:5).
 11 = *n*-Butanol-Aceton-NH₄OH (28%) (3:1:2).
 12 = *n*-Butanol-Aceton-NH₄OH (28%) (3:1:1).
 13 = *tert.*-Butanol-HCOOH-H₂O (20:10:5).

Sulfonsäure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Methan-	0.16	0.576	—	0.32	0.53	0.72	0.59	0.45	0.84	0.32	0.33	0.24	0.6
Äthan-	0.26	0.64	—	0.42	0.61	0.79	0.70	0.55	0.86	0.31	0.38	0.32	0.7
Propan-(1)-	0.39	0.73	0.55	0.58	0.59	0.85	0.75	0.65	0.87	0.42	0.47	0.41	0.8
Propan-(2)-	—	0.70	—	0.51	—	0.83	0.74	0.63	0.86	0.37	0.43	0.39	0.7
Butan-(1)-	0.57	0.79	0.40	0.68	0.75	0.86	0.78	0.74	0.87	0.51	0.55	0.52	0.8
Butan-(2)-	—	0.77	0.36	0.63	—	0.84	0.75	0.72	0.87	0.50	0.51	0.48	0.8
Butan-(1,4)-di-	—	—	0.06	0.05	0.14	0.45	0.31	0.09	0.87	—	0.15	0.57	0.2
Pentan-(1,4)-di-	0.075	—	—	0.08	—	0.56	0.37	0.17	0.84	—	0.14	0.08	0.3
Pentan-(1,5)-di-	—	—	—	0.08	—	0.56	0.37	0.16	0.83	—	0.14	0.07	0.3

meisten Fällen langgezogene Flecken. Unsere Untersuchungen zeigen, dass Gemische aus ein bzw. zwei niedermolekularen Alkoholen und verschiedenen Volumenanteilen an konz. Ammoniak (28%) besonders günstig sind. Eine Auswahl der verschiedensten von uns angewendeten Laufmittel zeigt Tabelle II.

Bei Verwendung verhältnismässig hydrophiler Laufmittel haben Alkanmono- und -disulfonsäuren hohe und dicht beieinanderliegende R_F -Werte. Mit zunehmender Hydrophobizität nehmen die R_F -Werte ab, aber die Differenz zwischen den R_F -Werten der einzelnen Verbindungen vergrößert sich, d.h., der Trenneffekt wird verbessert. Die Alkanmonosulfonsäuren besitzen bei Verwendung basischer Laufmittel höhere R_F -Werte als die Alkandisulfonsäuren gleicher Kettenlänge. Bei den homologen Alkanmonosulfonsäuren steigen die R_F -Werte wie bei den Monocarbonsäuren (vgl. Lit. 24–27) mit zunehmender C-Zahl.

Bei den stellungsisomeren Alkanmonosulfonsäuren bestimmter Kettenlänge fallen die R_F -Werte in dem Masse, in dem die Sulfonsäuregruppe zum Innern des Moleküls hin wandert; sie liegen dann so dicht beieinander, dass zur einwandfreien Trennung mehrmals chromatographiert werden muss. Es empfiehlt sich, nach jedem Lauf vom unteren Teil des Papiers soviel abzuschneiden, dass jeweils der unterste Fleck sich etwa 2 cm oberhalb der Laufmitteloberfläche befindet. Die Trennung verbessert sich dadurch zwar wesentlich, aber eine Zuordnung der Flecken aufgrund von R_F -Werten wird gleichzeitig unmöglich gemacht.

Zur Trennung der niedermolekularen Alkandisulfonsäuren haben sich, wie wir fanden, ebenfalls basische Laufmittelsysteme bewährt. Von den untersuchten Disulfonsäuren von C₁–C₅ besitzt die Methionsäure in allen Fällen den kleinsten R_F -Wert.

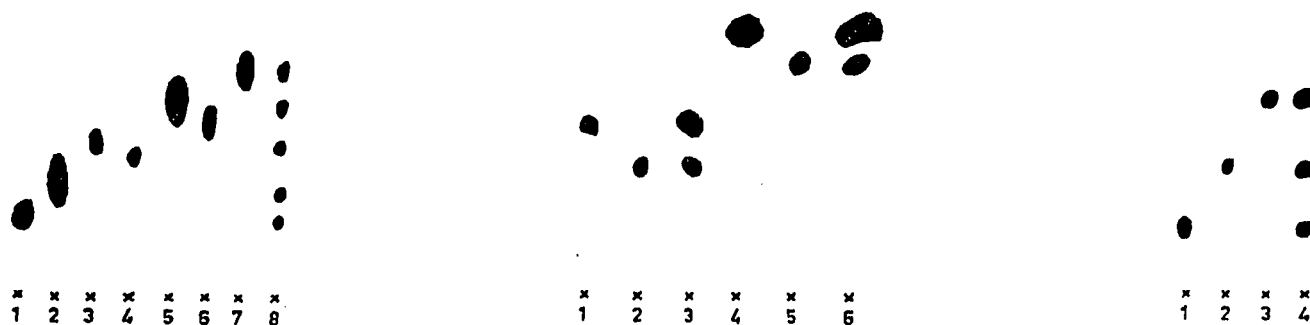


Fig. 1. Chromatogramm der Alkanomonosulfonsäuren C_1 - C_8 . Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Butanol-Ammoniak (28%) - Wasser (11:11:1:5). Temperatur: 22°. Sulfonsäure: 1 = Methan-, 2 = Äthan-, 3 = Propan-(1), 4 = Propan-(2), 5 = Butan-(1), 6 = Butan-(2), 7 = Pentan-(1), 8 = Gemisch aus 1 bis 7.

Fig. 2. Chromatogramm der isomeren Propan- und Butanomonosulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Butanol-Ammoniak (28%) (4:1:1). Temperatur: 22°. Sechs mal chromatographiert. Laufzeit 60 Std. Sulfonsäure: 1 = Propan-(1), 2 = Propan-(2), 3 = Gemisch aus 1 und 2, 4 = Butan-(1), 5 = Butan-(2), 6 = Gemisch aus 4 und 5.

Fig. 3. Chromatogramm der C_1 -Sulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Propanol-Ammoniak (28%) - Wasser (4:1:1:2). Temperatur 22°. Sulfonsäure: 1 = Methantrisulfonsäure, 2 = Methionensäure, 3 = Methansulfonsäure, 4 = Gemisch aus 1 bis 3.

Mit zunehmender Kettenlänge steigen die R_F -Werte an. Bei den stellungsisomeren Alkandisulfonsäuren gleicher C-Zahl sinken die R_F -Werte beim Übergang von den endständigen geminalen zu den α,ω -Alkandisulfonsäuren ab. Auch deren Trennung gelingt nicht durch einmaliges Chromatographieren. Die Anwendung hydrophiler Laufmittel bewirkt zwar eine rasche Wanderung der Disulfonsäuren, aber die Trennungen sind schlecht. Am günstigsten sind sehr langsam laufende Lösungsmittelgemische.

In allen Fällen bewährte sich die aufsteigende Chromatographie mit MN 218-Papier*; das absteigende Verfahren lieferte stets schlechtere Ergebnisse. Zum Entwickeln der Substanzflecken verwendet man vorteilhaft eine alkoholische Lösung von

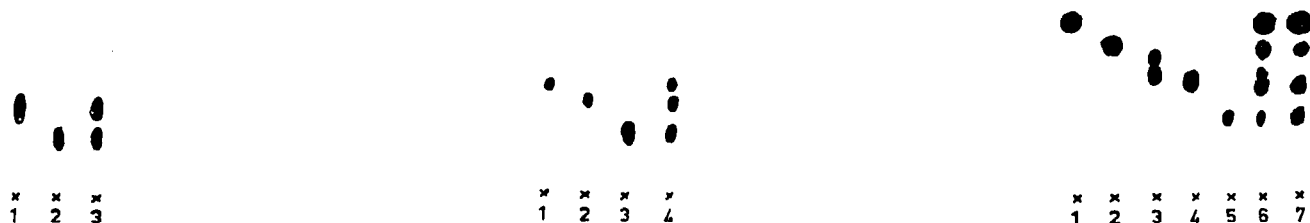


Fig. 4. Chromatogramm der C_2 -Disulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Propanol-Ammoniak (28%) (1:4:1). Temperatur 22°. Fünf mal chromatographiert. Laufzeit 60 Std. Disulfonsäure: 1 = Äthan-(1,1), 2 = Äthan-(1,2), 3 = Gemisch aus 1 und 2.

Fig. 5. Chromatogramm der C_3 -Disulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Propanol-Ammoniak (28%) (1:4:1). Temperatur 22°. Acht mal chromatographiert. Laufzeit 85 Std. Disulfonsäure: 1 = Propan-(1,1), 2 = Propan-(1,2), 3 = Propan-(1,3), 4 = Gemisch aus 1 bis 3.

Fig. 6. Chromatogramm der C_4 -Disulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Propanol-Ammoniak (28%) (1:4:1). Temperatur 22°. Achtmal chromatographiert. Laufzeit 85 Std. Disulfonsäure: 1 = Butan-(1,1), 2 = Butan-(1,2), 3 = Butan-(2,3), 4 = Butan-(1,3), 5 = Butan-(1,4), 6 = Gemisch aus 1 bis 5, 7 = Gemisch aus 1, 2, 4 und 5.

* Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren/Rheinland.



x x x x x x x
1 2 3 4 5 6 7

Fig. 7. Chromatogramm der C_6 -Disulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Propanol-Ammoniak (28%) (1:4:1). Temperatur 22°. Acht mal chromatographiert. Laufzeit 85 Std. Disulfonsäure: 1 = Pentan-(1,1), 2 = Pentan-(1,2), 3 = Pentan-(1,3), 4 = Pentan-(1,4), 5 = Pentan-(1,5), 6 = Gemisch aus 1 bis 5, 7 = Gemisch aus Pentan-(2,4) und -(2,3).



x x x x x x x
1 2 3 4 5 6 7

Fig. 8. Chromatogramm der C_6 -Disulfonsäuren. Laufmittel: *tert.*-Butanol-*n*-Propanol-Ammoniak (28%) (1:4:1). Temperatur 22°. Acht mal chromatographiert. Laufzeit 85 Std. Disulfonsäure: 1 = Pentan-(1,1), 2 = Pentan-(1,2), 3 = Pentan-(1,3), 4 = Pentan-(2,4), 5 = Pentan-(1,4), 6 = Pentan-(1,5), 7 = Gemisch aus 1 bis 6.

Bromkresolgrün; es zeigen sich gelbe, unbeständige Flecken auf blauem Untergrund. Die Nachweisempfindlichkeit war, wie am Beispiel der Butandisulfonsäure-(1,4) gezeigt werden konnte, bei 2.5 μg Substanz noch gut.

Die Fig. 1-6 zeigen, dass mittels der jeweils angegebenen Laufmittelsysteme eine exakte Trennung der betreffenden Verbindungen erreicht werden konnte. Lediglich die Trennung von Pentandisulfonsäure-(1,4) und -(1,5) (Fig. 7 und 8) gelang nur unvollständig.

TABELLE III

R_M -WERTE^a VON ALKANMONOSULFONSÄUREN $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{H}$ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ANZAHL x DER METHYLENGRUPPEN

Laufmittelsystem: *tert.*-Butanol-*n*-Butanol-Ammoniak (28%)-Wasser (11:11:1:5).

	x						
	0	1	2	3	4	5	6
R_M	0.25	0.36	0.18	0.03	-0.13	-0.21	-0.29

$$^a R_M = \log \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right).$$

Die bereits nach einmaligem Chromatographieren erreichbare Trennung der homologen Alkanmonosulfonsäuren der Kettenlänge C_1 - C_6 (s. Fig. 1) ermöglicht die Prüfung eines Zusammenhanges zwischen den R_F -Werten und der Konstitution der Säuren. Ähnliche Versuche an Alkancarbonsäuren zeigten, dass eine lineare Beziehung zwischen den R_M -Werten und der Anzahl der Kohlenstoffatome besteht^{26,28}.

Die aus der Fig. 1 errechneten R_M -Werte für die dort angegebenen Alkanmonosulfonsäuren sind in Tabelle III in Abhängigkeit von der Anzahl der Methylengruppen wiedergegeben. Innerhalb kleiner Bereiche besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den R_M -Werten und der Anzahl der Methylengruppen (Fig. 9).

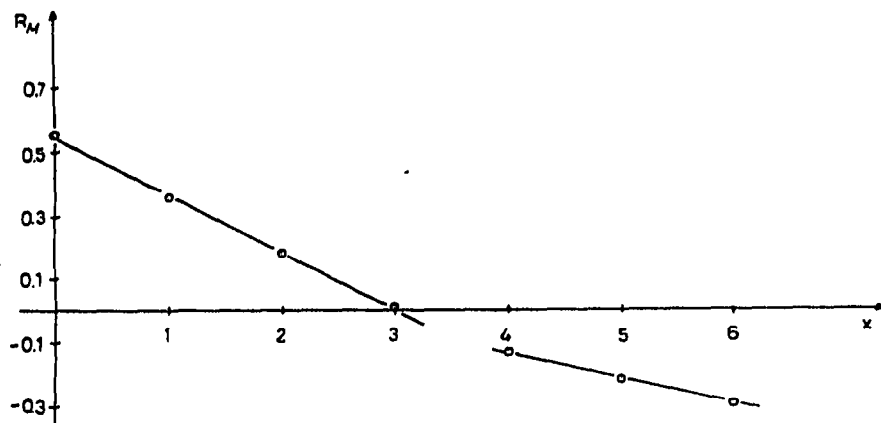


Fig. 9. Abhängigkeit der R_M -Werte der homologen Alkansulfonsäuren $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{H}$ von der Anzahl x der Methylengruppen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bei der Sulfoxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen der Kettenlänge von C_1 – C_6 theoretisch möglichen stellungsisomeren Alkanmono- und -disulfonsäuren lassen sich papierchromatographisch mittels basischer Laufmittelsysteme trennen, wie an Hand von Modellverbindungen gezeigt wird. Als Laufmittel für die homologen Alkanmonosulfonsäuren eignet sich das Gemisch *tert.*-Butanol–*n*-Butanol–Ammoniak–Wasser (11:11:1:5). Die Trennung der Alkandisulfonsäuren gelingt zumeist mit dem Gemisch *tert.*-Butanol–*n*-Propanol–Ammoniak (1:4:1) nach mehrmaligem Chromatographieren.

LITERATUR

- 1 F. ASINGER, *Paraffins, Chemistry and Technology*, Pergamon, London, 1967, S. 828ff.
- 2 E. BENDEL, B. FELL, A. COMMICHAU, H. HÜBNER UND W. MELTZOW, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 277.
- 3 G. GUBELT, *Dissertation*, Techn. Hochschule, Aachen, 1967.
- 4 W. A. PROELL, C. E. ADAMS UND B. H. SCHOEMAKER, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 1129.
- 5 K. SMEYKAL UND E. BÖCK, *Deut. Pat.*, 742,927 (1943); *Chem. Zbl.*, (1944) 829.
- 6 T. B. JOHNSON UND J. M. SPRAGUE, *Science*, 83 (1936) 528.
- 7 T. B. JOHNSON UND J. M. SPRAGUE, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1348; *ibid.*, 59 (1937) 1837; *ibid.*, 59 (1937) 2439.
- 8 H. L. WHEELER UND H. S. BRISTOL, *Am. Chem. J.*, 33 (1905) 448; *Chem. Zbl.*, (1905) 1711.
- 9 D. KLAMANN UND F. DRAHOWZAL, *Monatsh. Chem.*, 83 (1952) 463; *ibid.*, 82 (1951) 452; *ibid.*, 82 (1951) 460.
- 10 J. B. DOUGLASS UND T. B. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2548.
- 11 H. J. BACKER, *Rec. Trav. Chim.*, 48 (1929) 949.
- 12 H. N. JUNKER, *Dissertation*, Techn. Hochschule, Aachen, 1966.
- 13 P. J. HARTOG, *Compt. rend.*, 109 (1899) 179.
- 14 J. C. BAUER UND G. L. JENKINS, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 26 (1937) 485.
- 15 G. SCHROETER, *Ann. Chem.*, 418 (1919) 161.
- 16 G. KLAVER, *Rec. Trav. Chim.*, 54 (1935) 208.
- 17 F. C. WAGNER UND E. E. REID, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3410.
- 18 S. ZUFFANTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1044.
- 19 F. ASINGER, W. SCHMIDT UND F. EBENEDEDER, *Chem. Ber.*, 75 (1942) 34.
- 20 D. L. VIVIAN UND E. E. REID, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2560.
- 21 H. J. BACKER UND P. L. STEDEHOUDER, *Rec. Trav. Chim.*, 52 (1933) 437.
- 22 J. LICHTENBERGER UND P. TRITSCH, *Bull. Soc. Chim. France*, (1961) 363.
- 23 C. M. COYNE UND G. A. MAW, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 552.

- 24 E. R. REICHL, *Monath. Chem.*, 86 (1955) 69.
25 A. G. LONG, J. R. QUAYLE UND R. J. STEDMAN, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2197.
26 I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Bd. I, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1960.
27 R. D. HARTLEY UND G. L. LAWSON, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 69.
28 F. A. ISHERWOOD UND C. S. HANES, *Biochem. J.*, 55 (1953) 824.

J. Chromatog., 45 (1969) 113-120