

CHROM. 9851

GASCHROMATOGRAPHISCH-MASSENSPEKTROMETRISCHE IDENTIFIZIERUNG DER DURCH UMSETZUNG VON AMINEN MIT ISOCYANATEN GEBILDETEN HARNSTOFFDERIVATE

JANA SLEMROVA und INGE NITSCHKE

Hygiene-Institut der Universität Mainz, Hochhaus am Augustusplatz, D-6500 Mainz 1 (B.R.D.)

(Eingegangen am 27. September 1976; geänderte Fassung eingegangen am 30. November 1976)

SUMMARY

Gas chromatographic-mass spectrometric identification of urea derivatives formed by the reaction of amines with isocyanates

N,N'-Di- and N,N',N'-trisubstituted ureas constitute suitable derivatives for the gas chromatographic (GC) determination of primary and secondary amines. The GC identification of N-*tert.*-butyl-,N',N'-alkyl urea derivatives presented in the first communication has been successfully confirmed by mass spectrometry (MS) and mass fragmentometry. The reproduced mass spectra of six N-*tert.*-butyl-,N',N'-alkyl ureas were interpreted according to the decomposition mechanisms of less complicated alkyl ureas known from the literature. Using combined GC-MS the detection limit was 10 ng; for a mass fragmentometric determination 500 pg were necessary.

GC retention data of N-*tert.*-butyl-,N',N'-alkyl ureas and N-3-trifluoromethylphenyl ureas on SE-30, OV-17, SE-30-QF-1 and OV-101 liquid phases are presented in standardized form as Kováts' retention indices.

EINLEITUNG

Die von Nitsche *et al.*¹ beschriebene Methode eignet sich zum Nachweis von flüchtigen primären und sekundären Aminen, die beim Abbau verschiedener organischer Substanzen, z.B. von Bioziden, zu erwarten sind. Dabei werden Amine mit geeigneten Isocyanaten wie *tert.*-Butylisocyanat oder 3-Trifluormethylphenylisocyanat zu Harnstoffderivaten umgesetzt. Die entstehenden N,N'-di- bzw. N,N',N'-trialkylsubstituierten Harnstoffe können bei der Verwendung geeigneter Trennphasen (OV-17, SE-30 oder OV-101) gaschromatographisch (GC) getrennt und nachgewiesen werden. Durch Einsatz gruppenspezifischer Detektoren wie Stickstoff- oder Elektroneneinfangdetektor ist ein Nachweis von Aminen als Harnstoffderivate bis in den Picogrammbereich (500 pg) möglich.

Das Hauptanliegen dieser Arbeit ist, die Analytik der substituierten Harnstoffe durch Anwendung der Massenspektrometrie und Massenfragmentometrie abzusichern. Ausserdem wurde das GC Verhalten der N-*tert.*-Butyl- und der N-3-

Trifluormethylphenyl-N'-alkylsubstituierten Harnstoffe durch die Ermittlung der Retentionsindices nach Kováts² charakterisiert.

MATERIAL UND METHODEN

Gaschromatographie

Als Trägermaterial diente Chromosorb W DMCS (80–100 mesh) beschichtet mit 5% Trennphase (OV-101, SE-30, OV-17). Es wurden 2 m × 2 mm I.D. Glas-säulen benutzt. Die Probenaufgabe der in Aceton oder Benzol gelösten Harnstoff-derivate erfolgte mit einer Mikroliterspritze unter Zuhilfenahme eines Reprojektors. Die Durchflussrate des Trägergases (N₂) betrug 20–30 ml/min. Die Säulentemperatur lag je nach Probe zwischen 100 und 150°, die Injectortemperatur jeweils 30° höher und die Detektortemperatur betrug 200°. Die GC Messungen erfolgten unter Einsatz eines Gaschromatographen Varian Modell 1700, ausgerüstet mit einem ³H-Elektroneneinfang (ECD)- bzw. einem Flammenionisationsdetektor (FID).

Massenspektrometrie und kombinierte Gaschromatographie–Massenspektrometrie (GC–MS)

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem einfach-fokussierenden magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometer (Varian MAT; Modell CH 7) durchgeführt. Zur Spektrenaufnahme wählten wir folgende Bedingungen: Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 300 μ A.

Für die kombinierte GC–MS (Varian; Modell 1700) wurden Glassäulen von 6 ft. × 1/8 in. I.D. verwendet. Die Säulenfüllung bestand aus Chromosorb W HP, 5%ig mit OV-17 beschichtet. Als Trägergas diente Helium. Die Kopplung des Gaschromatographen mit dem Massenspektrometer erfolgte über einen zweistufigen Heliumtrenner nach Biemann-Watson.

Die massenfragmentometrischen Messungen wurden durch den Einsatz eines Massenvergleichsgerätes (Varian MAT) ermöglicht. Das Gerät erlaubt die parallel permanente Registrierung zweier Massenlinien, deren Massenzahlen sich maximal um 20% unterscheiden.

Mit Hilfe des Massenvergleichsgerätes liessen sich auch die genauen Massenbestimmungen durchführen. Durch eine Modifizierung der Ionenoptik (Einbau eines 0.015 mm Quellenspaltes) wurde eine Auflösung von 4000 erreicht. Die Genauigkeit der Massenbestimmung durch das Massenvergleichsgerät betrug ± 0.00002 a.m.u.

ERGEBNISSE

Gaschromatographie

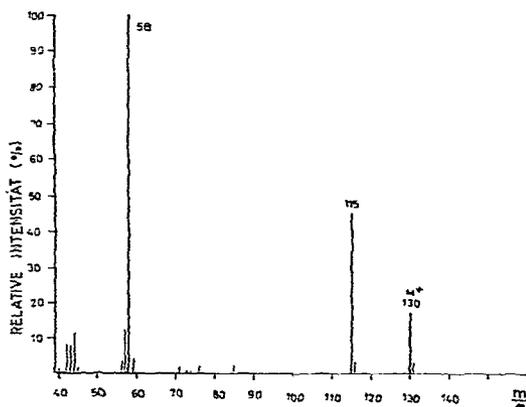
Die Retentionsindices (Tabelle I) der substituierten Harnstoffe zeigen mit steigender Kettenlänge der Alkylreste einen deutlichen Anstieg. Eine Änderung von einem für homologe Reihen charakteristischen Wert von 100 Index-Einheiten bei Zunahme des Moleküls um eine CH₂-Gruppe ist für die Retentionsindices der homologen substituierten Harnstoffe nicht zu erwarten, da diese Regelmässigkeit nach Angaben von Kováts² erst bei Verbindungen mit 5 und mehr C-Atomen im Alkylrest in Erscheinung tritt. Auffällig ist, dass die Trennung der N-3-Trifluormethylphenyl-N'-alkylierten Harnstoffe auf allen drei überprüften Säulen unbefriedigend verläuft. Betrachtet man

TABELLE I

RETENTIONSINDICES VON N,N'- UND N,N',N'-SUBSTITUIERTEN HARNSTOFFEN AUF SE-30, OV-17, SE-30-QF-1 UND OV-101 PHASEN

Die Retentionsindices wurden nach der Methode von Kováts² berechnet.

Nr.	Verbindung	ECD			FID
		SE-30 (150°)	OV-17 (150°)	SE-30-QF-1 (1:1) (130°)	OV-101 (116°)
1	N-tert.-Butyl-N'-methylharnstoff	1070	1082	1113	
2	N-tert.-Butyl-N'-propylharnstoff	1128	1154	1192	
3	N-tert.-Butyl-N',N'-dimethylharnstoff	1066	1083	1113	1110
4	N-tert.-Butyl-N'-äthyl-,N'-methylharnstoff	1087	1098	1133	1156
5	N-tert.-Butyl-N',N'-diäthylharnstoff	1102	1104	1142	1181
6	N-tert.-Butyl-N',N'-dipropylharnstoff	1155	1158		1333
7	N-3-Trifluormethylphenyl-N'-methylharnstoff	1000	1031	1032	
8	N-3-Trifluormethylphenyl-N'-äthylharnstoff	1014		1033	
9	N-3-Trifluormethylphenyl-N'-propylharnstoff		1041	1036	
10	N-3-Trifluormethylphenyl-N'-butylharnstoff	1024	1042	1044	

Fig. 1. Massenspektrum von N-tert.-Butyl-N'-methylharnstoff. Aufnahmebedingungen: Elektronenenergie, 70 eV; Elektronenemission, 300 μ A; Ionenquellestemperatur, 170°.

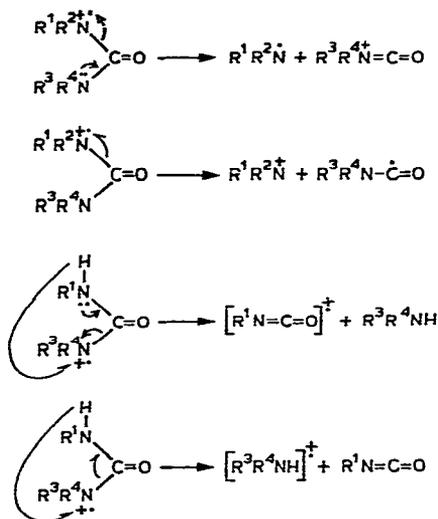
die Struktur dieser Verbindungen, so sind von seiten der zu trennenden Verbindungen keine grossen Unterschiede in ihrer Polarität zu erwarten, da der Einfluss der N-3-Trifluormethylphenyl-Gruppe im Vergleich zu der Alkylgruppe als ausschlaggebend anzusehen ist. Das Problem der Trennung dieser in ihrem Retentionsverhalten sich wenig unterscheidenden Verbindungen sollte daher über die hohe physikalische Trennkraft der Kapillarsäulen angegangen werden.

Massenspektrometrie

Die Referenzspektren der N,N',N'-alkylierten Harnstoffe (Substanzen 1-6, Tabelle I) sind in Fig. 1-6 wiedergegeben*. Bei ihrer Interpretation stützten wir uns

* Massenspektrometrie der N-3-Trifluormethylphenyl-, N'-alkylierten Harnstoffe s. *Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Massenfragmentometrie*.

auf die von Baldwin *et al.*⁵ angegebenen Zerfallsmechanismen der Alkylharnstoffe. Die von uns untersuchten Substanzen gehören zur Gruppe der N,N'-alkylierten Harnstoffe, für die folgende Hauptfragmentierungswege nachgewiesen wurden:



(R¹, R², R³, R⁴ = Alkylgruppen CH₃, C₂H₅ oder Phenylgruppen C₆H₅)

Im Hinblick auf die massenfragmentometrische Anwendung konzentrieren wir uns auf intensive Massenspektren im höheren Massenbereich. In den Fällen, in denen bei einem Fragment zwei verschiedene elementare Zusammensetzungen möglich waren, stellten wir die Summenformeln durch die genaue Massenbestimmung fest.

Das Massenspektrum von N-*tert.*-Butyl-N'-methylharnstoff ist durch drei signifikante Ionen geprägt. Die Massenspektrenlinie *m/e* 130 stellt das Molekülion dar, *m/e* 115 entsteht durch die Abspaltung einer Methylgruppe. Der Basepeak *m/e* 58 besteht aus zwei Ionen der Summenformeln C₂H₄NO und C₃H₈N im Verhältnis *ca.* 1:4.

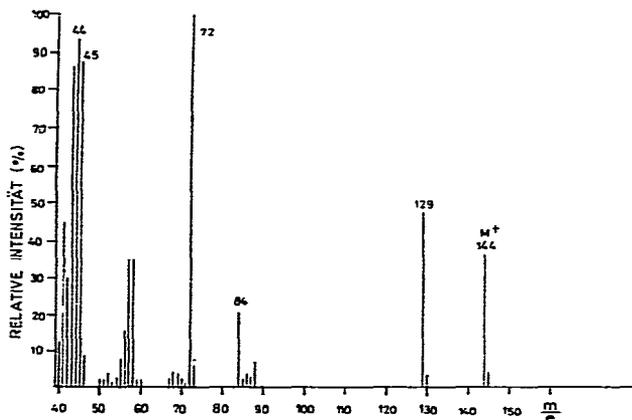


Fig. 2. Massenspektrum von N-*tert.*-Butyl-N',N'-dimethylharnstoff. Aufnahmebedingungen: s. Fig. 1.

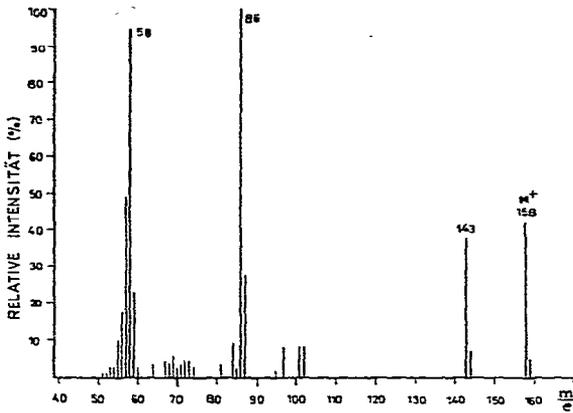


Fig. 3. Massenspektrum von *N*-*tert*-Butyl-*N'*-äthyl-*N'*-methylharnstoff. Aufnahmebedingungen: s. Fig. 1.

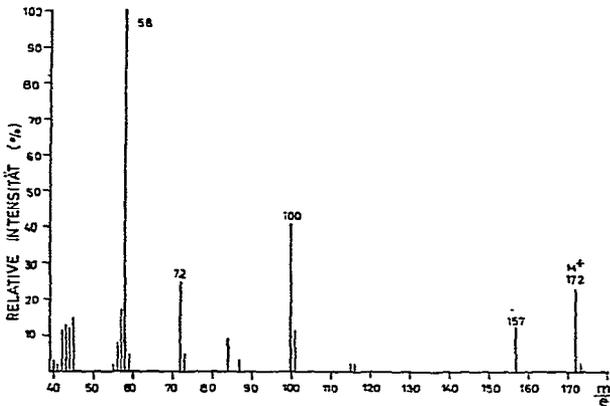


Fig. 4. Massenspektrum von *N*-*tert*-Butyl-*N'*,*N'*-diäthylharnstoff. Aufnahmebedingungen: s. Fig. 1.

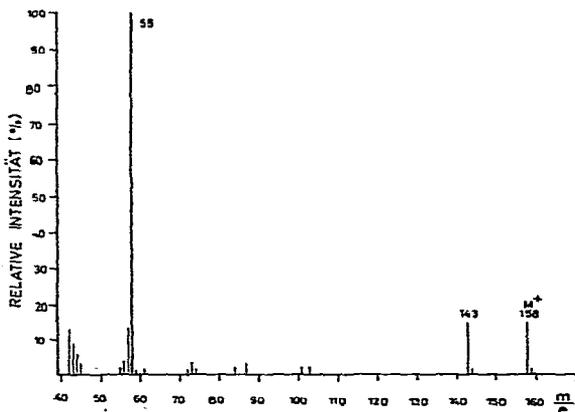


Fig. 5. Massenspektrum von *N*-*tert*-Butyl-*N'*-propylharnstoff. Aufnahmebedingungen: s. Fig. 1.

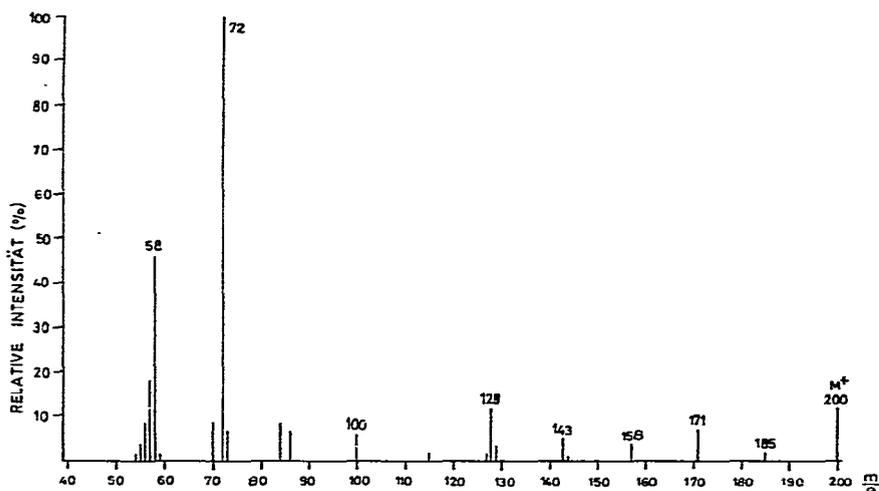


Fig. 6. Massenspektrum von *N-tert.*-Butyl-*N',N'*-dipropylharnstoff. Aufnahmebedingungen: s. Fig. 1.

Das Ion CH_3NHCO entsteht durch die direkte Spaltung der N-C Bindung (Gl. I) und das Ion $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2$ lässt sich durch die zusätzliche Abspaltung einer Methylgruppe vom Ion $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ (Gl. IV) erklären.

Das Spektrum des *N-tert.*-Butyl-*N',N'*-dimethylharnstoffes zeigt ein deutliches Molekülion und ein durch die Abspaltung einer Methylgruppe gebildetes Ion (m/e 144, 129). Das Signal m/e 84 entsteht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem nach der Gl. III gebildeten Ion $(\text{CH}_3)_3\text{CNCO}$ durch den Verlust einer Methylgruppe. Der Basepeak m/e 72 zeigt die elementare Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$, was dem Ion $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$ entspricht (Gl. I). Die intensiveren Ionen m/e 45 und 44 lassen sich als $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ Fragmente interpretieren.

Im Spektrum des *N-tert.*-Butyl-*N'*-äthyl-*N'*-methylharnstoffes findet man, vom Molekülion m/e 158 ausgehend, die Fragmente $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (m/e 143) und $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ (m/e 129). Die steigende Stabilität der Ionen H_2N^+ , R_1HN^+ , $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+$ und $\text{H}_2\text{N}^+\text{CO}$, $\text{R}_1\text{HN}^+\text{CO}$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+\text{CO}$ äussert sich im Intensitätsverhältnis der Fragmente $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ (m/e 58): $(\text{CH}_3)_3\text{CN}^+\text{H}$ (m/e 72) und $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{CO}$ (m/e 86): $(\text{CH}_3)_3\text{CN}^+\text{HCO}$ (m/e 100).

Beim *N-tert.*-Butyl-*N',N'*-diäthylharnstoff ergibt die Abspaltung einer Methylgruppe vom Molekülion m/e 172 die Masselinie m/e 157. Da beide Hälften des Moleküls isomer sind, besitzen die nach Gl. I entstehenden Bruchstücke $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CN}^+\text{HCO}$ die gleiche Massenzahl m/e 100. Ähnlich lässt sich die Masselinie m/e 72 durch die Fragmente $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CN}^+\text{H}$ interpretieren. Der Basepeak m/e 58 resultiert wahrscheinlich aus dem nach Gl. IV entstandenen Ion $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{H}$ durch die Abspaltung einer Methylgruppe.

Das Spektrum des *N-tert.*-Butyl-*N'*-propylharnstoffes zeigt drei charakteristische Ionen. Neben dem Ion m/e 158 und 143 (M^+ und $\text{M}^+ - \text{CH}_3$) dominiert das Fragment m/e 58 mit der Elementarzusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$. Seine Entstehung könnte sowohl durch die Bildung des Iones $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ als auch durch die Abspaltung

einer Methylgruppe von dem nach G1. IV entstandenen Ion $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ (m/e 72) erklärt werden.

Im Spektrum des *N-tert.*-Butyl-*N',N'*-dipropylharnstoffes sind neben dem Zerfall der N-C Bindung auch die Spaltungen der Alkylgruppen deutlich zu beobachten. Neben dem Molekülionpeak m/e 200 erscheinen die Ionen m/e 185 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 171 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}_2$), 158 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHCH}_2$; McLafferty Umlagerung) und m/e 143 (wahrscheinlich $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{C}$). Nach der G1. I sind zwei Fragmente zu erwarten: $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCO}$ (m/e 128) und $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCO}$ (m/e 100). Das Spektrum zeigt dagegen nur die Anwesenheit des ersten Iones, was auf die grössere Stabilität dieses Fragments zurückzuführen ist. (Das im Spektrum aufgezeichnete Ion m/e 100 besass die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}$). Bei der nach der G1. II entstehenden Ionen $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$ (m/e 72) und $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$ (m/e 100) findet man das umgekehrte Intensitätsverhältnis als nach ihrer Stabilität zu erwarten wäre. Eine Ursache dieser Anomalie könnte die zusätzliche Bildung des $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$ Ions aus dem $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCO}$ Ion sein.

Allen untersuchten Substanzen ist die Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$ gemeinsam. Infolgedessen zeigen alle Spektren das Ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (m/e 57) und das Ion $\text{M}^+ - \text{CH}_3$, das vorwiegend durch die Abspaltung einer Methylgruppe von der Isobutylgruppe gebildet werden dürfte. Die Entstehung des Ions $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$ (m/e 72) ist in starkem Masse von der Gesamtstruktur des Moleküls abhängig. Das Ion m/e 72 tritt besonders bei *N'*-dialkylierten Harnstoffen (*N-tert.*-Butyl-*N',N'*-dimethyl-; -*N',N'*-diäthyl- und -*N',N'*-dipropylharnstoff) auf; bei den übrigen Harnstoffen ist das Signal m/e 72 sehr schwach ausgeprägt oder es fehlt überhaupt. Die Erklärung dieser Tatsache würde eine detaillierte Studie der Wechselwirkungen aller funktionellen Gruppen erfordern und überschreitet damit den Rahmen dieser Arbeit.

Der Einfluss der Alkylreste am *N'*-Atom wird mit zunehmender Anzahl und Länge grösser. Beim *N-tert.*-Butyl-*N'*-propylharnstoff ist der sukzessive Abbau der Propylkette an der Sequenz m/e 158, 143, 129 zu beobachten. Beim *N-tert.*-Butyl-*N',N'*-dipropylharnstoff ist die entsprechende Sequenz m/e 200, 185, 171, 158 intensiver. Das letzte Ion dieser Sequenz ist als Produkt einer McLafferty Umlagerung anzusehen. Die zunehmende Länge der Alkylreste hat, ähnlich wie bei Alkanen das Absinken der relativen Intensität des Molekülions zu Folge (s. Substanzen 3, 5 und 6).

Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Massenfragmentometrie

Eine Voraussetzung für die Anwendung der kombinierten GC-MS ist eine ausreichende Stabilität der zu untersuchenden Substanzen. Versuche mit alkylierten *N*-3-Trifluormethylphenylharnstoffen zeigten, dass es auch unter schonenden Arbeitsbedingungen nicht möglich war, diese Substanzen mit der GC-MS Kopplung unzerlegt zu erfassen. Bei der direkten Eingabe ins Massenspektrometer erhielten wir Spektren, die die Identität der Substanzen bestätigten. Da sich *N*-3-Trifluormethylphenylharnstoffe aber auch gaschromatographisch erfassen liessen, ist bei der Anwendung der GC-MS Kombination eine katalytische oder thermische Zersetzung auf dem Wege von der GC Säule zur Ionenquelle des Massenspektrometers anzunehmen.

Die angeführten *N-tert.*-Butyl-*N',N'*-alkylierten Harnstoffe eignen sich demgegenüber auf Grund ihrer Stabilität zum GC-MS Nachweis. Sie sind auch für eine massenfragmentometrische Aufzeichnung geeignet, da ihre Spektren ein deutliches Molekülion und eine ausreichende Anzahl intensiver Ionen in höherem Massenbereich

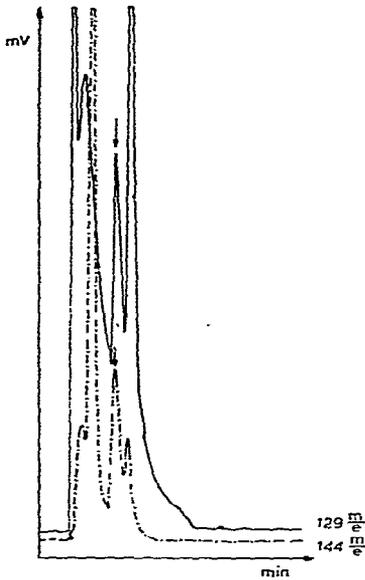


Fig. 7. Massenfragmentometrische Erfassung des *N*-*tert*-Butyl-,*N*'*N*'-dimethylharnstoffes. Dieser Harnstoff entstammt einem dreiwöchigen Abbaueversuch des Fungizids Ziram [Zink-(*N,N*-Dimethyldithiocarbamat)] in Flusswasser. Das dabei freiwerdende Dimethylamin wurde aufgefangen und mit *tert*-Butylisocyanat zum *N*-*tert*-Butyl-,*N*'*N*'-dimethylharnstoff derivatisiert¹. Säule, OV-17; Elektronenenergie, 70 eV; Temperatur, 130°; Elektronenemission, 300 μ A.

zeigen. Ein Beispiel einer massenfragmentometrischen Identifizierung des *N*-*tert*-Butyl-*N*'*N*'-dimethylharnstoffes bringt die Fig. 7. Zur Erfassung dieser Substanz, die durch die Derivatisierung der Abbauprodukte einer Ziram-Probe entstanden ist, wurden die Massenzahlen m/e 144 und 129 registriert. Durch die Anwendung der massenfragmentometrischen Methode ist es gelungen, eine Nachweisgrenze von 500 μ g zu erreichen; die Aufnahme eines Gesamtspektrums erfordert dagegen eine Substanzmenge von ca. 10 ng.

DISKUSSION

Die GC Daten wurden durch die Berechnung der Retentionsindices standardisiert. Die Reproduzierbarkeit der in Tabelle I angegebenen Retentionsindices betrug 2 Index-Einheiten. Diese Ungenauigkeit ist durch unsere Messanordnung bedingt und zum grossen Teil der fehlerhaften Temperaturmessung, den Schwankungen der Trägergasströmung und der manuellen Abmessung der Distanzen zuzuschreiben. Bei einer Übertragung dieser Werte in ein anderes Laboratorium ist mit einer Erhöhung des gesamten Fehlers durch Unterschiede in der Polarität der Trennflüssigkeit und des Trägermaterials zu rechnen.

Diese Reproduzierbarkeit entspricht der von Ettre⁶ berichteten durchschnittlichen Reproduzierbarkeit von etwa $\pm 2-3$ Index-Einheiten von einem Laboratorium zum anderen. Für die Verwendung der Retentionsindices zur Identifizierung organischer Substanzen sind aber höhere Ansprüche an ihre Genauigkeit gestellt worden⁷;

die hier gemessenen Werte können jedoch gut zur Trennsäulenwahl herangezogen werden.

Die MS Untersuchungen bestätigten die Identität der N-*tert.*-Butyl-alkylierten Harnstoffe. Die Spektren dieser Verbindungen sind mit Hilfe der Gl. I-IV leicht interpretierbar. Da es sich um höher alkylierte N,N',N'-Harnstoffe handelt, zeigen diese Substanzen etwas kompliziertere Fragmentierungsmuster als die von Baldwin *et al.*⁵ untersuchten Verbindungen. Neben den Hauptzerfallswegen I-IV sind Spaltungen der C-C Bindung in Alkylketten und Wasserstoffumlagerung erkennbar; andere Umlagerungen wurden im Rahmen unserer Untersuchungen jedoch nicht beobachtet.

Im Vergleich zu den GC Bestimmungen führen MS Untersuchungen zu voll zufriedenstellenden Identifizierungen. Der Nachweis der N-*tert.*-Butyl-,N',N'-alkylierten Harnstoffe mittels GC-MS (bzw. Massenfragmentometrie) beruht hauptsächlich auf ihrer MS Charakterisierung. Diese Nachweismethodik lässt sich nur auf N'-*tert.*-Butyl-,N',N'-alkylierte Harnstoffe anwenden; N-3-Trifluormethylphenylharnstoffe sind nicht ausreichend stabil.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre freundliche Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Ing. Damerow für die Durchführung der massenspektrometrischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Absicherung des Nachweises der N,N'-alkylierten Harnstoffe beruht hauptsächlich auf den massenspektrometrischen Untersuchungen. Die Interpretation der Massenspektren verschiedener N-*tert.*-Butyl-,N',N'-alkylierten Harnstoffe bestätigte ihre Identität. Zum GC-MS Nachweis eignen sich nur diese Substanzen; N-3-Trifluormethylphenylharnstoffe waren unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht ausreichend stabil. Bei der herkömmlichen GC-MS wurde für die Aufnahme eines Gesamtspektrums eine Substanzmenge von ca. 10 ng benötigt, während es mit dem Einsatz der Massenfragmentometrie möglich war, 500 pg zu erfassen.

Die Retentionsdaten der in erster Mitteilung angeführten Harnstoffderivate wurden durch die Berechnung der Retentionsindices nach Kováts standardisiert. Die ermittelten Retentionsindices eignen sich auf Grund ihrer nicht sehr grossen Genauigkeit eher zur Beurteilung der Trennsäulenwahl als zur Identifizierung mittels tabellarischen Vergleichs.

LITERATUR

- 1 I. Nitsche, F. Selenka und K. Ballschmiter, *J. Chromatogr.*, 94 (1974) 65.
- 2 E. Kováts, *Adv. Chromatogr.*, 1 (1965) 229.
- 3 R. Kaiser, *Chromatographia*, 2 (1962) 219.
- 4 R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase III*, Bibliographisches Institut, Mannheim und Zürich, 1969, S. 146.
- 5 M. A. Baldwin, A. M. Kirkien-Konasiewicz, A. G. Loudon, A. Maccoll und D. Smith, *J. Chem. Soc., B.* (1968) 34.
- 6 S. Ettore, *Chromatographia*, 6 (1973) 525.
- 7 G. Schomburg und G. Dielmann, *J. Chromatogr. Sci.*, 11 (1973) 151.