

CHROM. 11,283

## NANOGRAMM-VERFAHREN

### III. ORGANISCH-CHEMISCHE IDENTIFIZIERUNGSREAKTIONEN ZUR BESTIMMUNG FUNKTIONELLER GRUPPEN MIT HILFE VON LITHIUM-ALUMINIUMHYDRID\*

I. KLIMES, W. STÜNZI und D. LAMPARSKY

*Givaudan Forschungsgesellschaft AG, CH-8600 Dübendorf (Schweiz)*

(Eingegangen am 27. Juni 1978)

---

#### SUMMARY

*Nanogram techniques. III. Organo-chemical identification reactions to determine functional groups by means of lithium aluminium hydride*

A micro-method to assist gas chromatographic-mass spectrometric interpretation of unknown compounds in the nanogram range is presented. The unknown isolated by means of a glass capillary tube from the gas chromatographic effluent is reacted with lithium aluminium hydride using the trap as reaction vial. Intermediate gas chromatographic injection reveals presence or absence of several functional groups in the unknown isolate. Addition of water (or water-methanol) destroys the complex formed between hydroxylic groups and reagent. A second gas chromatographic injection now shows either the same retention time thus indicating the presence of alcoholic groups in the original substance or a changed retention time due to the presence of carbonyl groups (all kinds) in the unknown. Careful interpretation of the observed retention times will enable the analyst to predict aldehydes, ketones, esters, lactones or carboxylic acids. The sequence can be done with amounts of approx. 10 ng of material thus giving some first informations on structural features in a sample range not yet sufficient for support by means of other spectroscopical methods.

---

#### EINLEITUNG

In den beiden vorangegangenen Mitteilungen<sup>1,2</sup> haben wir bereits gezeigt, dass sich der auf dem Gebiet der Analyse von ätherischen Ölen oder Aromenkonzentraten tätige Chemiker heute speziell geeigneter Mikrotechniken bedienen muss, um zu weiteren Erkenntnissen hinsichtlich der Zusammensetzung von Naturprodukten und

---

\* Nach einem Vortrag von I. Klimes am International Symposium on Microchemical Techniques, Davos, Schweiz, Mai 1977.

der damit verbundenen sensorischen Wahrnehmung zu gelangen. Insbesondere das Vorliegen eines mengenmässig beschränkten Untersuchungsmaterials, wie es z.B. von jeder Headspace-Abnahme geliefert wird, stellt in dieser Hinsicht eine Herausforderung an den Experimentator dar. Trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten soll er möglichst alle interessanten Komponenten eines Gemisches identifizieren können, damit diese in einer anschliessenden gezielten Synthese für eine eingehende Prüfung ihrer olfaktischen oder gustatorischen Eigenschaften bereitgestellt werden können.

Der einfachste Weg der Identifizierung einer noch unbekanntem Substanz ist sicherlich der über die Interpretierung ihrer Infrarot-, NMR- und Massenspektren. Dazu ist jedoch die Isolierung einer ausreichenden Substanzmenge erforderlich, denn die Technik mit der grössten Aussagekraft (NMR) ist mengenmässig noch immer sehr anspruchsvoll. So wird z.B. für ein NMR-Spektrum  $10^4$  mal mehr Substanz als für ein Massenspektrum und fast  $10^6$  mal mehr als für eine Gaschromatographie-(GC)-Injektion mit Flammenionisations-Detektion benötigt. Nur GC und Massenspektroskopie (MS) sind in ihrer Empfindlichkeit und damit in der benötigten Substanzmenge gut aufeinander abgestimmt.

Im Nanogrammbereich ist die instrumentelle Analytik daher weitgehend auf die Auswertung allein der Massenspektren angewiesen. Die Interpretation der Massenspektren lässt jedoch nicht immer eindeutige Schlüsse hinsichtlich der Struktur der analysierten Komponente zu. Der durch das Resultat einer GC-MS-Kopplung gezogene Kreis möglicher Strukturen lässt sich nur durch anderweitig auf mikrochemischem Weg gewonnene Informationen, z.B. über die Natur der chemischen Stoffklasse, weiter einengen. Für diesen Fall haben wir nach einer in ihrer Empfindlichkeit derjenigen der MS angepassten Methode gesucht, die es gestattet, zumindest Aussagen über die im Molekül vorhandenen funktionellen Gruppen zu gewinnen.

#### DISKUSSION VORBEKANNTER ARBEITEN

Die Reaktions-GC und mehrere Arten von Mikroreaktionen wurden bereits zur Lösung des oben skizzierten Problems vorgeschlagen. Gute Übersichten hierzu finden sich in einer Reihe von Publikationen<sup>3-7</sup>. Bei kritischer Durchsicht stellten wir fest, dass Eliminierungsreaktionen wohl das am häufigsten verwendete Hilfsmittel darstellen<sup>8-12</sup>. Dabei werden einzelne Substanzklassen auf Vorsäulen, die mit spezifischen Reagentien (Borsäure, Nitrophthalsäureanhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumborhydrid, Semicarbazid, Natriumbisulfit u.a.) gefüllt sind, aus dem in den Gaschromatographen eingespritzten Substanzgemisch entfernt. Die Substanz kann dabei auch durch chemische Reaktion z.B. Hydrogenolyse abgeändert werden<sup>13,14</sup>. Diese im Prinzip gute Idee hat den Nachteil,

(1) dass der Beweis in negativer Form vorliegt (die blosse Eliminierung eines Peaks hinterlässt immer eine gewisse Unsicherheit),

(2) dass die meisten Reaktionen nicht quantitativ verlaufen (Vorhandensein störender "Restpeaks" im Chromatogramm und damit Unklarheit über das Vorliegen einer eventuellen weiteren Komponente mit gleicher Retentionszeit, aber anderer funktioneller Gruppe im Molekül),

(3) dass für verschiedene funktionelle Gruppen verschiedene spezifisch gefüllte Vorsäulen benötigt werden,

(4) dass die Vorsäule im Gaschromatographen ständig der Betriebstempera-

tur ausgesetzt ist, somit hohe Anforderungen an die thermische Stabilität der Füllmaterialien gestellt werden, und

(5) dass schliesslich die verbrauchte Substanzmenge nicht unbedeutend ist, da eine ein- oder zweimalige Einspritzung nicht genügt, um die gewünschte Information sicher zu stellen.

Einige dieser Schwierigkeiten können umgangen werden, wenn die Reaktion ausserhalb des GC-Ofens vorgenommen wird<sup>15-18</sup>. Die Verwendung von Kapillaren als Reaktionsgefässe wird von Cronin und Gilbert<sup>19</sup> und von Stanley und Kennet<sup>20</sup> für die Ozonolyse vorgeschlagen. Diese Autoren benutzen dann die nach der Reaktion zugeschmolzene Kapillare direkt zur Einführung der Substanz in den Gaschromatographen, indem sie diese in dem speziell dazu eingerichteten Einspritzblock zerquetschten. Für ähnliche Zwecke haben Schaefer und Schomburg<sup>21</sup> ebenfalls eine Apparatur beschrieben.

In der Regel müssen aber mehrere Reaktionen hintereinander durchgeführt werden, um Aufschluss über die Art der funktionellen Gruppen, die zu den Einzelsubstanzen eines Gemisches gehören, zu bekommen. Wir strebten daher eine Problemlösung an, die alle geschilderten Nachteile weitgehend ausschliesst, und glauben, sie in der Umsetzung des isolierten Peaks mit einem geeigneten Reagens in der als Auffanggefäss benutzten Schmelzpunktkapillare gefunden zu haben, die anschliessend gleichzeitig als Einspritzvorrichtung dient. Voraussetzung für die Verwirklichung der Aufgabe waren die von uns bereits früher veröffentlichten methodischen Arbeiten<sup>1,2</sup>, die das verlustlose Auffangen und Wiedereinspritzen von Einzelpeaks unter Verwendung von gepackten analytischen oder Glaskapillarkolonnen zum Gegenstand haben.

Es liegt nun auf der Hand, zwischen Abnahme und Wiedereinspritzen die dafür benötigte Kapillare auch noch als Reaktionsgefäss für eine chemische Umsetzung unter vom Experimentator frei wählbaren Bedingungen zu benutzen. Zahlreiche Reagentien würden sich dafür eignen, wir beschränken uns aber hier auf das Beispiel Lithiumaluminiumhydrid.

Das genannte Reagens wurde wegen seines breiten "Tätigkeitsspektrums" ausgewählt, denn es reagiert nicht nur mit Aldehyden, Ketonen, Estern und Lactonen, sondern es bildet auch mit Alkoholen bzw. Phenolen Komplexe, die bei der Zersetzung mit Wasser die ursprüngliche Verbindung zurückbilden. Gegenüber Kohlenwasserstoffen und Äthern ist es weitgehend indifferent, so dass sich gesamthaft ein reaktives Verhalten wie in Fig. 1 ergibt.

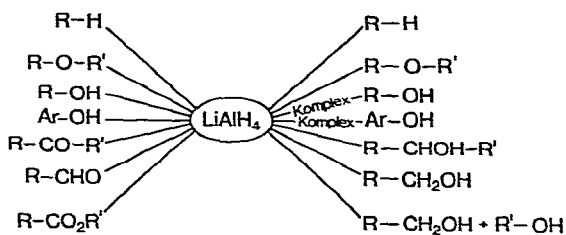


Fig. 1. Wirkungsweisen des  $\text{LiAlH}_4$ .

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Experimente wurden mit dem Gaschromatographen Carlo Erba Modell GI unter Verwendung einer gepackten Kolonne (3 m × 3 mm I.D.) mit 2% Carbowax 20M auf Chromosorb G (80–100 mesh) als stationärer Phase durchgeführt.

Die aus einer GC-Säule austretende Substanz wird in bekannter Weise<sup>2</sup> in einer Kapillarkühlfalle gesammelt, die hinter der Substanz (etwa 40 mm vom Ende gemessen) zugeschmolzen wird<sup>1</sup>. Man kann die Substanz auch mit einer Spritze direkt in die Kapillare dosieren.

Lithiumaluminiumhydrid (0.3 g) wird zu 10 g Diäthyläther gegeben und sofort luftdicht verschlossen. Das Hydrid wird im Äther teilweise gelöst, teilweise suspendiert. Die Lösung wird geschüttelt und etwa 2 Std. stehengelassen. Die Lösung wird jeden Tag neu zubereitet. Die Mengenverhältnisse sind nicht kritisch. Das Hydrid muss eine sehr gute Qualität haben, alte Präparate sind weniger geeignet.

Von dieser Lösung spritzt man *ca.* 0.3–0.5  $\mu$ l mit einer Spritze in die Kapillarkühlfalle mit der Substanz ein. Die Kühlfalle bleibt während der Zugabe immer noch im Trockeneis<sup>1</sup>. Die Nadel der Spritze wird nur knapp an den Anfang der gekühlten Zone geführt, um die angesammelte Substanz nicht mit der Nadel zu berühren. Dann spritzt man energisch ein, damit die Lösung genügend weit in die Kapillare eindringt.

Die Hydridlösung ist sehr hygroskopisch und es empfiehlt sich, diese Arbeit ohne Zeitverluste durchzuführen. Nach der Zugabe der Lösung wird die Kapillarkühlfalle sofort zu einer Spitze ausgezogen<sup>1</sup>, aus dem Trockeneis herausgenommen, die Lösung durch Beklopfen mit den Fingern verteilt und die Kapillarkühlfalle nachher bei Raumtemperatur etwa eine Stunde stehen gelassen. Man bricht den vorderen Teil der Spitze ab und "spritzt" auf die bekannte Weise<sup>1</sup> ein. Nach diesem ersten Einspritzen bricht man die ganze Spitze ab, kühlt die Kapillare im Trockeneis ab, gibt *ca.* 0.5  $\mu$ l Wasser zu und zieht wieder zu einer zugeschmolzenen Spitze aus. Bei der Wasserzugabe darf die Nadelspitze der Spritze nur in den etwa 5 mm langen ungekühlten Anfang der Kapillare gelangen, um ein Zufrieren der Spritzennadel zu vermeiden. Die Einspritzung des Wassers muss wieder energisch ausgeführt werden, damit das Wasser genügend tief in die Kapillarkühlfalle eindringt.

Bei schwerflüchtigen Substanzen, bei denen ein breiter Methanol-Peak nicht stört, kann man statt Wasser ein Wasser-Methanol-Gemisch (1:1) zugeben, welches unter den Versuchs-Bedingungen nicht gefriert.

Die zugeschmolzene Kapillarkühlfalle gibt man bei 120° für eine Stunde in den Trockenschrank. Das Hydrid muss vollständig zersetzt sein. Es darf keine unzersetzten Spuren aufweisen, welche unter einer Lupe als graue Körnchen feststellbar wären. Durch die Zersetzung des Hydrids entsteht in der Kapillare ein Wasserstoff-Überdruck. Um das Herausspritzen des Inhaltes zu vermeiden, kühlt man die Kapillare wieder im Trockeneis ab, bricht den vorderen Teil der Spitze ab und "spritzt" auf bekannte Weise auf eine GC-Kolonne ein<sup>1</sup>. Noch ein praktischer Hinweis: Die Spitze der Spritzennadel, mit welcher man die LiAlH<sub>4</sub>-Lösung dosiert, verstopft sich schnell durch die Zersetzungsprodukte des LiAlH<sub>4</sub> mit atmosphärischem Wasser. Um das zu vermeiden, schliesst man die Nadel in den Zwischenzeiten durch Einstecken der Spitze in ein Stück Gummi (z.B. Gummiseptum).

Die vorstehend beschriebene Methodik ermöglicht durch zwei Einspritzungen unter Verwendung eines nur einmal benötigten Ausgangsmaterials und Vergleich mit

einer vorhergehenden, immer notwendigen orientierenden Einspritzung Rückschlüsse auf die funktionelle Gruppe im Molekül. Je nach der beobachteten Retentionszeit lassen sich Zuordnungen treffen, die sich naturgemäss bei isolierten Einzelpeaks am aussagekräftigsten erweisen (Tabelle I).

TABELLE I

VERÄNDERUNG DER RETENTIONSZEIT ALS FUNKTION DER REAKTION MIT  $\text{LiAlH}_4$ 

1. Einspritzung	2. Einspritzung gibt Peak mit Retentionszeit		Substanz enthält funktionelle Gruppe
	am ursprünglichen Ort	am anderen Ort	
+	—	—	Kohlenwasserstoff
+	—	—	Äther
—	+	—	Alkohol
—	+	—	Phenol
—	—	+	Aldehyd
—	—	+	Keton
—	—	+	Carbonsäure
(+)	(+)	+	Lacton
—	—	+ und + *	Ester

\* Zwei Peaks.

Das Abstrahieren von gewissen Peaks und/oder das Auftreten von neuen Peaks ist sehr deutlich. Auch wenn in gewissen Fällen kleine "Restpeaks" oder kleine "Zusatzpeaks" von entstandenen Nebenkomponenten nicht immer auszuschliessen sind, ist die Aussage der Reaktion markant.

Kohlenwasserstoffe geben schon beim ersten Einspritzen, also in Gegenwart von  $\text{LiAlH}_4$ , einen Peak. In manchen Fällen kann jedoch ein Teil der Substanz in der Kapillare zurückbleiben und kommt erst bei der zweiten Einspritzung nach Wasserzugabe zum Vorschein. Der mengenmässige Unterschied ist jedoch so gross, dass man ihn nicht leicht übersehen kann.

Bei Äthern haben wir keine Anomalien beobachtet.

Einige Lactone sind unter den angegebenen Bedingungen (Temperatur, Zeitspanne) nur teilweise reduzierbar, so dass beim ersten Einspritzen ein Teil des Lactons an der Stelle der ursprünglichen Retentionszeit kommen kann. Das entstandene Diol bleibt gebunden. Beim zweiten Einspritzen erscheint dann eventuell zunächst der Rest des Lactons. Ihm folgt mit einer wesentlich höheren Retentionszeit das entsprechende Diol.

Alkohole und Phenole bilden mit  $\text{LiAlH}_4$  einen festen Komplex, so dass sie im Gaschromatogramm erst nach Wasserzugabe einen Peak geben können, dessen Retentionszeit mit der ursprünglichen identisch ist. Nur tertiäre Alkohole verhalten sich nicht immer gleich. So reagieren  $\alpha$ -Terpineol und Terpinen-4-ol ganz normal wie jeder primäre oder sekundäre Alkohol, während die acyclischen Vertreter Linalool und Nerolidol nach der Verseifung des Komplexes einen deutlich kleineren Peak ergeben.

Die Aldehyde scheinen ganz problemlos zu sein, weil der Unterschied der Retentionszeiten zwischen ursprünglichem Aldehyd und entstandenem primärem Alkohol sehr deutlich ist und die Reaktion ausserdem meist quantitativ verläuft.

Die Ketone haben in der Regel kürzere Retentionszeiten als der entsprechende

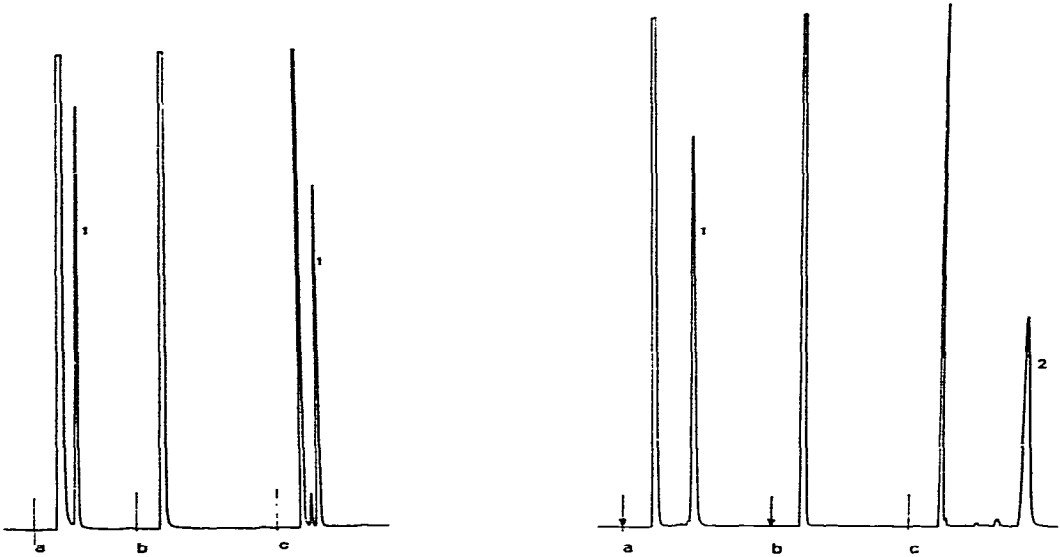


Fig. 2. (a) Gaschromatogramm von Hexanol-1 (Peak 1); (b) Hexanol-1 mit  $\text{LiAlH}_4$ ; (c) Hexanol-1 (Peak 1) mit  $\text{LiAlH}_4$  + Wasser. Bedingungen:  $140^\circ$ , Empfindlichkeit  $32 \cdot 1$ , 100 ng, Trägergas Helium (1.5 bar).

Fig. 3. (a) Gaschromatogramm von Dodecanal (Peak 1); (b) Dodecanal mit  $\text{LiAlH}_4$ ; (c) Dodecanal mit  $\text{LiAlH}_4$  + Wasser  $\rightarrow$  Dodecanol (Peak 2). Bedingungen:  $180^\circ$ , Empfindlichkeit  $32 \cdot 1$ , 100 ng, Trägergas Helium (1.5 bar).

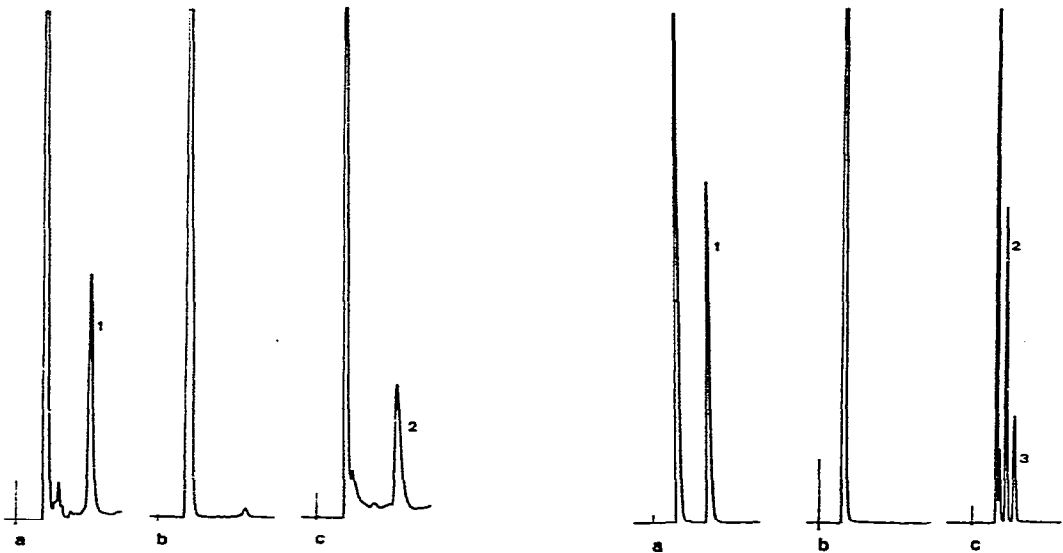


Fig. 4. (a) Gaschromatogramm von Davanon (Peak 1); (b) Davanon mit  $\text{LiAlH}_4$ ; (c) Davanon mit  $\text{LiAlH}_4$  + Wasser  $\rightarrow$  Davanol (Peak 2). Bedingungen:  $210^\circ$ , Empfindlichkeit  $32 \cdot 1$ , 100 ng, Trägergas Helium (1.5 bar).

Fig. 5. (a) Gaschromatogramm von Valeriansäurebutylester (Peak 1); (b) Valeriansäurebutylester mit  $\text{LiAlH}_4$ ; (c) Valeriansäurebutylester mit  $\text{LiAlH}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  Butanol + Pentanol (Peaks 2 und 3). Bedingungen:  $120^\circ$ , Empfindlichkeit  $32 \cdot 1$ , 100 ng, Trägergas Helium (1.5 bar).

sekundäre Alkohol. Jedoch ist hier eine gewisse Vorsicht am Platze, weil das nicht immer so sein muss (Beispiel  $\alpha$ -Jonon).

Ester geben deutlich zwei Peaks, solange die zwei Bausteine ein genügend hohes Molekulargewicht haben. Bei Acetaten und Methyl- bzw. Äthyl-Estern könnte die niedermolekulare Komponente jedoch auch unbemerkt bleiben.

Einige Beispiele sind den Fig. 2–6 zu entnehmen, wobei in allen Fällen mit etwa 100 ng gearbeitet wurde.

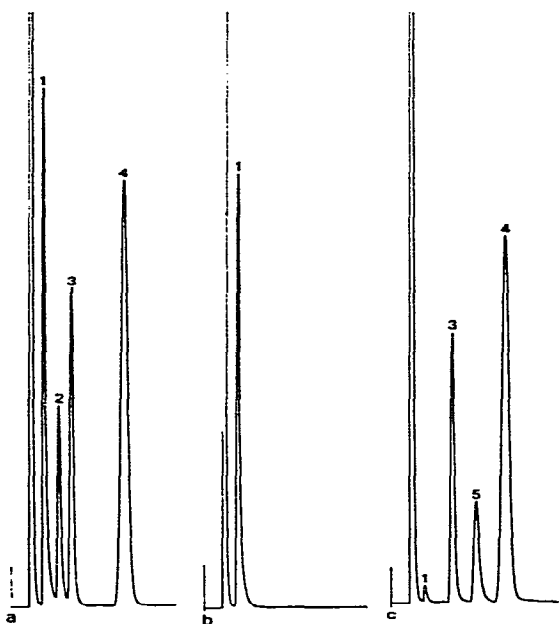


Fig. 6. (a) Gaschromatogramm von einem Gemisch bestehend aus Pentadecan (Peak 1), Dodecanal (Peak 2), Geraniol (Peak 3), *p*-Cresol (Peak 4). (b) Gaschromatogramm von einem Gemisch gleicher Zusammensetzung wie Fig. 6a mit  $\text{LiAlH}_4$ . (c) Gaschromatogramm von einem Gemisch gleicher Zusammensetzung wie Fig. 6a mit  $\text{LiAlH}_4$  + Wasser. Peak 5 = Dodecanol. Bedingungen:  $175^\circ$ , Empfindlichkeit  $128 \cdot 1$ , je 100 ng, Trägergas Helium (1.0 bar).

Bei der praktischen Anwendung dieser Methode hat sich gezeigt, dass man ohne Schwierigkeiten mit Mengen bis hinunter zu 10 ng arbeiten und bei gewisser Erfahrung auch mit noch kleineren Mengen brauchbare Resultate erreichen kann.

Die Verluste an Substanz sind überraschend klein und spielen eine untergeordnete Rolle. Eine Reihe von quantitativen Versuchen mit acht verschiedenen Substanzen hat gezeigt, dass die Verluste zwischen *ca.* 15 und 50% liegen. In diesen Werten sind die Verluste, welche beim Auffangen der aus dem Gaschromatographen eluierten Substanz in der Kühlfalle entstehen, die Verluste bei der Wiedereinspritzung sowie die Verluste bei der Reaktionsdurchführung zusammengefasst.

Da man in diesem Falle die Kapillarkühlfalle nicht mit Watte füllen kann<sup>2</sup> (diese würde mit  $\text{LiAlH}_4$  reagieren), sind die Verluste beim Auffangen natürlich etwas höher. Wenn man diese Verluste abzieht, liegen die Verluste, welche bei der Reaktionsdurchführung entstehen, zwischen *ca.* 0 und 30%.

TABELLE II

## RÜCKGEWINNUNG VERSCHIEDENER VERBINDUNGEN UND STREUUNG DER ERHALTENEN WERTE

Substanz	Zurückgewonnen (%)	s	n
Dodecan	78.6	16.4	17
Butylbenzol	81.4	15.1	3
Hexanol	85.0	13.1	9
2-Methyl-2-hexanol	76.0	8.3	8
Linalool	49.5	16.6	10
Hexan-2-on	61.1	10.1	9
Dodecanal	63.2	9.5	11
Benzaldehyd	62.1	7.6	4

Wie man Tabelle II entnehmen kann, ist die Streuung zwar relativ gross, jedoch bei diesen kleinen Mengen leicht verständlich.

Der Vergleich mit der Arbeit von Regnier und Huang<sup>8</sup>, welche die Lithiumaluminiumhydrid- und die Lithiumborhydridvorsäule für die blosse Eliminierung von Hydroxykomponenten benutzt haben, zeigt zwei Unstimmigkeiten auf. Regnier und Huang machen darauf aufmerksam, dass man bei  $\text{LiAlH}_4$  schon bei  $187^\circ$  eine Zersetzung feststellen kann, so dass diese Methode nur für die bei  $180^\circ$  oder niedrigerer Temperatur analysierbaren Substanzen geeignet ist. Wir haben dagegen selbst bei einer Temperatur von  $250^\circ$  im Einspritzraum keine Schwierigkeiten für unsere Methode beobachtet. Den Grund dafür kann man wahrscheinlich darin sehen, dass bei unserem Verfahren das Hydrid dieser hohen Temperatur nur für nicht ganz eine Sekunde ausgesetzt ist, bei der Vorsäule von Regnier und Huang aber einer thermischen Dauerbelastung im Ofenraum des Gaschromatographen unterliegt. Die zweite Diskrepanz besteht darin, dass gemäss unseren Versuchen  $\text{LiBH}_4$  für den vorgesehenen Zweck ungeeignet ist, weil dieses Hydrid mit Doppelbindungen Komplexe bildet. Regnier und Huang haben dieses Phänomen nicht erwähnt.

## SCHLUSSBEMERKUNG

Die hier vorgelegte Methode ist in der Durchführung neu. Sie ist natürlich nicht nur auf die Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  beschränkt. Im Vergleich mit anderen Mikromethoden begnügt sie sich mit im Durchschnitt etwa tausendmal kleineren Mengen und kann dort Hilfe leisten, wo auf die Substanzmenge, Einfachheit und schnelle Durchführung Wert gelegt wird. Wir haben zwar bereits eine Vielzahl möglichst verschiedener Substanzen auf ihr Verhalten überprüft, wie weit die Methode aber wirklich als universell angesprochen werden kann, muss erst die längere Erfahrung im Umgang mit der Methode zeigen.

## DANK

Wir danken Herrn R. Vögeli für die Durchführung von quantitativen Analysen.



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion eines mit Hilfe der bereits früher von uns beschriebenen Mikromethoden isolierten unbekanntem Substanzpeaks mit Lithiumaluminiumhydrid gestattet Aussagen über die Natur seiner funktionellen Gruppen. Reaktion und nachfolgende Einspritzungen erfolgen dabei stets unter Verwendung der zum Auffangen benutzten Kapillare. Eine Zwischeneinspritzung und eine Einspritzung nach Zersetzung des mit Hydroxylgruppen im Molekül gebildeten Adduktes mit Wasser-Methanol (1:1) reichen aus, um auch im Nanogramm-Bereich ohne weitere spektroskopische Hilfe verlässliche Hinweise auf das Vorliegen von Kohlenwasserstoffen, Aethern, Alkoholen, Phenolen und Carbonylverbindungen zu erhalten. Die Empfindlichkeit der Methode ist derjenigen von Gaschromatographie und Massenspektrometrie gut angepasst.

## LITERATUR

- 1 I. Klimes, W. Stünzi und D. Lamparsky, *J. Chromatogr.*, 136 (1977) 12.
- 2 I. Klimes, W. Stünzi und D. Lamparsky, *J. Chromatogr.*, 136 (1977) 23.
- 3 M. Beroza und R. A. Coad, *J. Gas Chromatogr.*, 4 (1966) 199.
- 4 D. A. Leathard und B. C. Shurlock, *Identification Techniques in Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- 5 V. G. Berezkin, V. S. Tatarinski, M. V. Palyanova und M. M. Fedyachkin, *Russ. Chem. Rev.*, 43 (1974) 1007.
- 6 T. S. Ma und A. S. Ladas, *Organic Functional Group Analysis by Gas Chromatography*, Academic Press, London, 1976.
- 7 R. C. Crippen, *Identification of Organic Compounds with the Aid of Gas Chromatography*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- 8 F. E. Regnier und J. C. Huang, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 267.
- 9 M. K. Withers, *J. Chromatogr.*, 66 (1972) 249.
- 10 D. A. Cronin, *J. Chromatogr.*, 64 (1972) 25.
- 11 J. K. Haken, D. K. M. Ho und M. K. Withers, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (1972) 566.
- 12 N. A. Prokopenko, A. S. Rabinovich, N. A. Dubrova und M. I. Dementyeva, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 47.
- 13 R. E. Kepner und H. Maarse, *J. Chromatogr.*, 66 (1972) 229.
- 14 A. Iwanow und O. Eisen, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 53.
- 15 J. E. Hoff und E. D. Feit, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1002.
- 16 K. M. Fredericks und R. Taylor, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1961.
- 17 W. A. McGugan und S. G. Howsam, *J. Chromatogr.*, 82 (1973) 370.
- 18 W. Düniges, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 963.
- 19 D. A. Cronin und J. Gilbert, *J. Chromatogr.*, 87 (1973) 387.
- 20 G. Stanley und B. H. Kennett, *J. Chromatogr.*, 75 (1973) 304.
- 21 R. G. Schaefer und G. Schomburg, *Chromatographia*, 4 (1971) 508.