

## Identifikácia alkoholov z oktanolovej frakcie, vznikajúcej aldolizáciou krotónaldehydu

M. ŠINGLIAR, I. VOLEK, M. SESTRIEŇKOVÁ

*Výskumný ústav pre petrochémiu,  
Nováky*

Opisuje sa pracovný postup a výsledky analýzy zmesi alkoholov  $C_4$  až  $C_8$ , vznikajúcich aldolizáciou krotónaldehydu a hydrogenáciou vzniknutých aldolov na alkoholy. Pre identifikáciu jednotlivých zložiek sa použila kombinácia chemickej analýzy, plynovej chromatografie, infračervenej spektroskopie a hydrogenácie. Uvádza sa tabuľka elučných časov rozličných cyklických alkoholov a kyselín.

Pri výskume možnosti prípravy vyšších lineárnych alkoholov kondenzáciou krotónaldehydu a nasledujúcou hydrogenáciou vzniknutých aldolov bola požiadavka analyzovať získanú zmes alkoholov. Zmes sa pred vlastnou analýzou rozdelila na rektifikačnej kolóne na frakcie. Jednotlivé frakcie sa analyzovali plynovou chromatografiou. Zistilo sa, že frakcia  $C_8$  i  $C_{12}$  je veľmi bohatá počtom zložiek. Pre usmernenie reakcie v prospech tvorby rovnoretazcových alkoholov bolo potrebné poznať kvalitatívne zloženie týchto frakcií. V práci sa uvádzajú výsledky analýzy frakcie  $C_8$ .

Literatúra, zaoberajúca sa technológiou výroby alkoholov aldolizáciou krotónaldehydu, je už staršieho dáta. Vo všeobecnosti sa identifikácii produktov venovalo málo pozornosti, čo sa dá vysvetliť tým, že neboli k dispozícii vhodné analytické metódy.

F. G. Fischer a spolupracovníci [21] zistili v produkte dihydro-*o*-tolualdehyd. K. Bernhauer a spolupracovníci oxidovali aldehydy na kyseliny a zistili prítomnosť kyselín *o*-dihydrotoluolových a *p*-dihydrotoluolových [6].

Viacerí autori zistili v produkte 3-formyl-5,6-dihydro-4,5-dimetyl-1,4-pyrán [2, 18, 19, 28]. C. Grundmann [23, 24] izoloval z produktu aldolizácie okrem iného aj piperidínbutadién (piperidín sa používa ako katalyzátor aldolizácie). Ostatní autori [33, 34, 40] venovali pozornosť predovšetkým otázke katalyzátora a kinetiky aldolizácie.

Na identifikáciu alkoholov je mnoho metód a možno ich rozdeliť na chemické a fyzikálne. Väčšina chemických metód je založená na prevedení alkoholu na látku s väčšou molekulou, za normálnych podmienok tuhú. Táto sa identifikuje stanovením jej bodu topenia. Dodnes je známych vyše 45 rozličných činidiel, prostredníctvom ktorých sa identifikujú alkoholy.

Z fyzikálnych metód sa okrem infračervenej a hmotnostnej spektrometrie používa plynová chromatografia samotná, prípadne v kombinácii s inými metódami [9, 10, 13, 26, 29, 30, 36, 39—43]. Možno očakávať, že význam tejto metódy ako metódy identifikačnej ešte stúpne, pretože existuje závislosť

medzi chromatografickým chovaním látky a jej konštitúciou [1, 7, 8, 12, 14–16, 31, 32, 45].

Ak ide o zmes alkoholov, je možné jednotlivé zložky identifikovať po predchádzajúcom rozdelení zmesi alebo rozdeliť až deriváty alkoholov a tieto potom identifikovať. Pre prvý spôsob je vhodná účinná rektifikačná kolóna alebo preparatívna chromatografia, kým v druhom prípade sa najčastejšie používa chromatografia na papieri [5, 11, 22, 44], plynová chromatografia [4, 27] i chromatografia na tenkých vrstvách [35].

Pri úplne neznámych látkach nestačí na identifikáciu jedna metóda, ale je potrebné kombinovať rozličné metódy, ktorých výsledky sa navzájom dopĺňajú a umožňujú tak dosiahnuť správne závery.

## Experimentálna časť

### *Prístroje a štandardy*

Chromatograf Chrom I, výrobca Laboratorní přístroje a chromatograf vlastnej konštrukcie s vodivostnou celou ako detektorom. Náplň kolóny bola 7 % polyetylén-glykoladipátu na pórovine o zrnitosti 0,2–0,4 mm. Kolóna mala dĺžku 360 cm, nosný plyn bol dusík o prietoku 32 ml/min., teplota kolóny bola 160 °C.

Na preparáciu čistých zložiek sa používala chromatografická kolóna dlhá 250 cm o priemere 2 cm. Náplň bola podobná ako v prípade analytickej kolóny.

Spektrá v infračervenej oblasti sa merali spektrofotometrom UR-10 a v blízkej infračervenej oblasti spektrofotometrom SP-700. Pri práci s malými množstvami sa používala mikrokvyeta o obsahu 2  $\mu$ l.

### *Prístroj na hydrogenáciu*

Pre dôkaz štruktúry alkoholov sa používala hydrogenačná metóda. Prístroj na tieto účely sa skladal z hydrogenačnej rúrky s katalyzátorom, z automatickej injekčnej striekačky, z vymrazovacieho zariadenia a z hodín na meranie prietoku vodíka. Hydrogenačná rúrka bola sklenená, dlhá 20 cm, o priemere 1,3 cm. Vyhrievala sa elektrický odporovým drôtom a teplota vo vnútri rúrky sa merala termočlánkom. Katalyzátorom reakcie bolo paládium nanosené na alumíne. Pripravilo sa z roztoku chloridu paládnateho, do ktorého sa nasypala alumína o zrnitosti 0,9–1,2 mm v takom množstve, aby výsledný obsah paládia na alumíne bol 1 %. Po odparení vody sa alumína s chloridom paládnatým nasypala do hydrogenačnej rúrky a žihaním na 215 °C sa prúdom vodíka vyredukovalo kovové paládium. Redukcia trvala 8 hodín.

Optimálne podmienky hydrogenácie sa preverili na rozličných alkoholoch o vysokej čistote. Na čerstvom katalyzátore pri teplote do 260 °C vznikol zo všetkých preskúšaných alkoholov v 85 % uhlovodík s rovnakým skeletom, ako mal skúmaný alkohol.

Ako štandardy sa použili tieto alkoholy: *n*-oktanol, 2-etylhexanol, *n*-hexanol, *trans*-4-metylcyklohexylkarbinol, *cis*-4-metylcyklohexylkarbinol. Všetky boli čistoty nad 95 %.

## Výsledky identifikácie

Surový produkt aldolizácie po hydrogenácii na alkoholy obsahoval zmes alkoholov  $C_4$  až  $C_{20}$ , ktorá sa pri tlaku 20 torr rozdestilovala na účinnej destilačnej kolóne na šesť frakcií:

	Rozmedzie bodu varu °C
I. frakcia	38 — 44
II. frakcia	44 — 98
III. frakcia	98 — 103
IV. frakcia	103 — 150
V. frakcia	150,5 — 157
VI. frakcia	157 — 177

### *Analýza jednotlivých frakcií*

#### Analýza I. frakcie

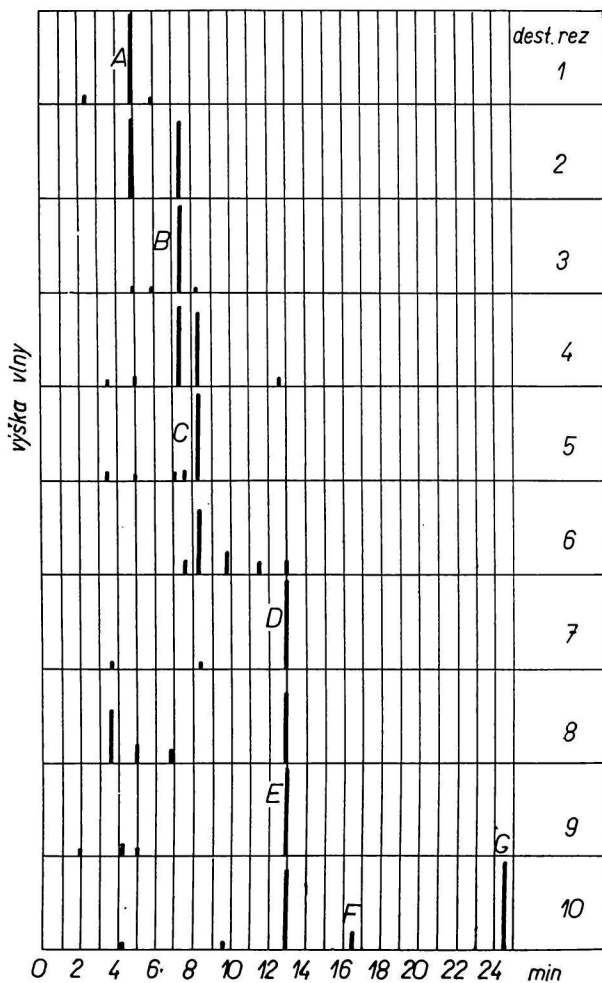
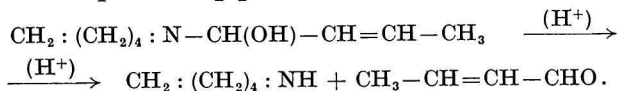
Chromatografickou analýzou sa zistilo, že frakcia obsahuje v prevažnej miere jednu látku a ostatné látky ako nečistoty sú prítomné len v stopách. Zistený obsah hydroxylových skupín (22,6 %), súhlas bodu varu (41,5 °C/20 torr) [48], ako aj súhlas ostatných fyzikálnych konštánt ( $d_4^{20} = 0,813$ ;  $n_D^{20} = 1,4000$ ) svedčia o tom, že ide o *n*-butanol.

#### Analýza II. frakcie

Destilačné rozpätie tejto frakcie sa volilo tak, aby do nej boli zahrnuté látky s bodom varu medzi *n*-butanolom a *n*-oktanolom. Chromatografická analýza ukázala, že frakcia obsahuje viacej zložiek, pričom niektoré sa eluovali veľmi blízko seba. Preto sa zmes rozdelila na účinnej rektifikačnej kolóne pri refluxe 27 l za normálneho tlaku na úzke destilačné rezy a tieto sa znova analyzovali chromatograficky. Chromatogramy sú na obr. 1. Z ich porovnania vidieť, že rektifikáciou sa dosiahlo priaznivé oddelenie jednotlivých zložiek, keďže v mnohých destilačných rezoch prevláda jedna zložka. Týmto pracovným postupom sa oddelili aj také zložky, ktoré napriek rozdielnemu bodu varu sa eluujú z chromatografickej kolóny naraz. Príkladom tohto je destilačný rez 7 a 9. Hoci hlavné zložky majú v týchto rezoch rozličné body varu (171 a 183 °C), eluujú sa z chromatografickej kolóny v rovnakom čase. Pretože destilačné rezy 2, 4, 6, 8 sú zmesou látok, nachádzajúcich sa v predchádzajúcom a nasledujúcom reze, podrobnejšie sme analyzovali len rezy 1, 3, 5, 7, 9 a 10.

Pracovný postup bol nasledujúci: Stanovili sa fyzikálne konštanty jednotlivých rezov a obsah jednotlivých typov látok (alkoholov, aldehydov,

kyselín, esterov a acetálov). Pomocou preparatívnej chromatografie sa vy-preparovalo malé množstvo hlavnej zložky. Premeralo sa jej infračervené spektrum a urobila sa identifikácia pomocou hydrogenácie. Produkty hydro-genácie sa identifikovali chromatograficky a infračervenou spektroskopiou. V destilačnom reze 7 bol hlavnou zložkou 1-(*N*-piperidino)butén-2-ol-1. Táto dosiaľ neopísaná zlúčenina sa identifikovala viacerými spôsobmi. Napríklad obsah dusíka sa stanovil Kjeldahlovou metódou, obsah piperidínu titračne po jeho vydestilovaní zo silne alkalického prostredia. Varom v kyslom prostredí sa táto zlúčenina rozpadla na piperidín a krotónaldehyd:



Obr. 1. Schematické chro-matogramy destilačných re-zov II. frakcie.

Destilačné rozpätie rezu:

1. 90—115,5 °C; 2. 115,5 až 145 °C; 3. 145—147 °C; 4. 147—153,5 °C; 5. 153,5 až 155,5 °C; 6. 155,5—172,5 °C; 7. 172,5—174 °C; 8. 174 až 181 °C; 9. 181—181,5 °C; 10. 181,5—185 °C.

Vzniknutý krotónaldehyd sa identifikoval ako 2,4-dinitrofenylhydrazón premeraním jeho infračerveného spektra. Toto úplne súhlasilo so spektrom hydrazónu, pripraveného z čistého krotónaldehydu.

Výsledky identifikácie látok z *II.* frakcie sú zhrnuté v tab. 1.

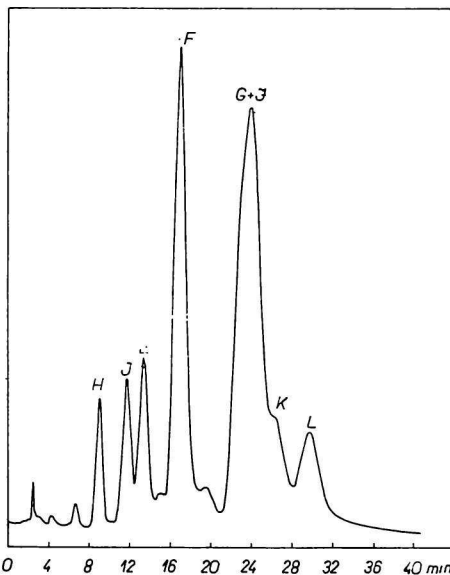
Tabuľka 1  
Látky identifikované v *II.* frakcii

Destilač- ný rez	Hlavná zložka	Označenie látky	% OH	Produkt hydrogenácie
1	<i>n</i> -butanol	<i>A</i>		—
3	2-etylbutanol	<i>B</i>	16,5	3-metylpentán
5	<i>n</i> -hexanol	<i>C</i>	16,6	<i>n</i> -hexán
7	1-( <i>N</i> -piperidino)butén-2-ol-1	<i>D</i>		—
9	2-etylhexanol	<i>E</i>	13,0	3-metylheptán
10	<i>n</i> -oktanol	<i>F</i>	12,9	<i>n</i> -oktán
	<i>trans</i> -2-metylcyklohexylkarbinol	<i>G</i>	13,0	<i>trans</i> -1,2-dimetyl- cyklohexán

### Analýza *III.* frakcie

Jej destilačné rozpätie sa volilo tak, aby bol v nej obsiahnutý všetok vzniknutý *n*-oktanol. Hoci rez mal rozpätie len 5 stupňov, chromatogram ukázal, že obsahuje i viacej zložiek (obr. 2).

Rozdelenie na úzke destilačné rezy pomocou rektifikačnej kolóny dalo

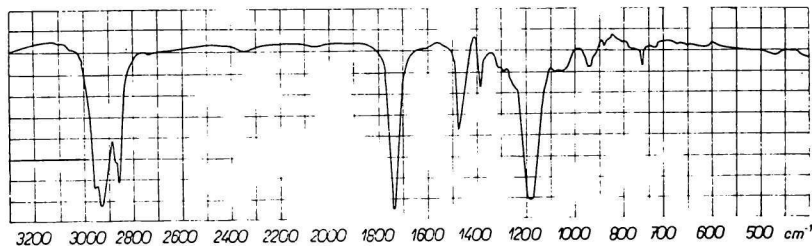


Obr. 2. Chromatogram *III.* frakcie.

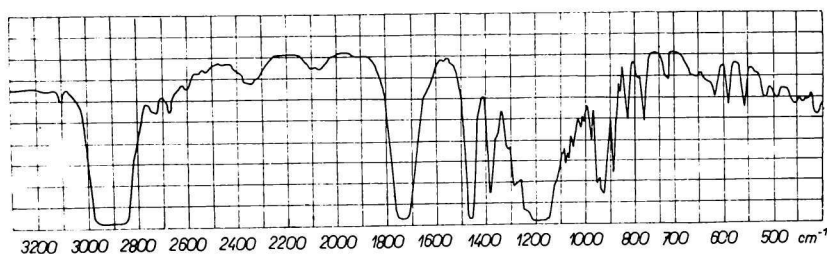
menej priaznivé výsledky, lebo každý rez obsahoval viacej zložiek. Preto sa hlavné zložky z jednotlivých rezov vypreparovali pomocou preparatívnej plynovej chromatografie a takto vyčistené zložky sa identifikovali stanovením ich fyzikálnych konštánt, prípadne nameraním ich infračervených spektier. Na identifikáciu mravčanov *n*-oktanolu a *trans*-2-metylcyklohexylkarbinolu, ktorých prítomnosť je nečakaná, použili sa ďalšie metódy. V súhlase s údajmi R. M. Powersa a spolupracovníkov [38] majú obidve látky silnú absorpciu v blízkej infračervenej oblasti pri vlnovej dĺžke 2,1 nm. Po ich zmydelnení alkoholickým lúhom sa alkoholická zložka esterov identifikovala chromatograficky. So zostatkom v banke sa urobila dôkazová reakcia na prítomnosť kyseliny mravečej podľa Denigéa. Výsledok bol pozitívny. Pretože sme o týchto látkach v literatúre nenašli nijaké údaje, uvádzame v tab. 2 aspoň niektoré. Infračervené spektrá obidvoch látok sú na obr. 3 a 4.

Tabuľka 2  
Látky identifikované v III. frakcii

Označenie látky	Identifikovaná látka	$n_D^{20}$	Podľa [3, 17, 20, 25]		
			$n_D^{20}$	$n_D^{20}$	
<i>H</i>	<i>n</i> -oktylester kyseliny mravečej	0,8745	1,4200	—	—
<i>I</i>	<i>trans</i> -2-metylcyklohexylkarbinolester kyseliny mravečej		1,4460	—	—
<i>E</i>	2-etylhexanol	0,8344	1,4313	0,8434	1,4303
<i>F</i>	<i>n</i> -oktanol	0,8274	1,4300	0,8275	1,4302
<i>G</i>	<i>trans</i> -2-metylcyklohexylkarbinol	0,923	1,4631	0,9224	1,4665
<i>J</i>	<i>trans</i> -4-metylcyklohexylkarbinol	0,9110	1,4575	0,9267	1,4546
<i>K</i>	<i>cis</i> -4-metylcyklohexylkarbinol	0,9182	1,4648	0,9074/30	1,4618/25
<i>L</i>	<i>cis</i> -2-metylcyklohexylkarbinol	0,9340	1,4680	0,9342	1,4680



Obr. 3. Infračervené spektrum *n*-oktylesteru kyseliny mravečej. Prístroj UR-10, látka nanosená ako film medzi sklíčka z KBr.



Obr. 4. Infračervené spektrum *trans*-2-metylcyklohexylkarbinolesteru kyseliny mravčej. Prístroj a podmienky ako na obr. 3.

Alkoholy, ako je *trans*-2-metylcyklohexylkarbinol a *trans*-4-metylcyklohexylkarbinol, identifikované v tejto frakcii, na polyetylén glykoladipáte sa eluujú blízko vedľa seba, takže vytvárajú jednu nesymetrickú vlnu (obr. 2, vlna *G* + *J*). Ich rozdelenie sme dosiahli na dodecylbenzénsulfonane sodnom. Na tejto zakotvenej fáze sme ich získali v čistej forme a identifikovali sme ich na základe nameraných fyzikálnych konštánt, ako aj nameraním bodu topenia pripravených kyslých ftalátov. Namerané hodnoty 99 a 146 °C dobre súhlasia s údajmi v literatúre [17].

Alkoholy, označené písmenami *K* a *L*, boli v poslednom destilačnom reze tejto frakcie vo väčšom množstve, takže bolo možné pomocou preparatívnej chromatografie pripraviť väčšie množstvo látky *L*, t. j. *cis*-2-metylcyklohexylkarbinol. Identifikoval sa podobným spôsobom ako predchádzajúce cyklické karbinoly. Látku *K*, t. j. *cis*-4-metylcyklohexylkarbinol sa podarilo týmto spôsobom získať len v nepatrnom množstve. Preto sa pripravilo väčšie množstvo 4-metylcyklohexylkarbinolov z *p*-krezolu metódou podľa J. Entla a spolupracovníkov [20], podľa ktorej vznikne väčšie množstvo *trans*-derivátu. Po vyčistení produktu účinnou rektifikáciou sa pripravila jeho zmes s *n*-oktanolom, ktorá sa chromatografovala. Takto namerané relatívne elučné časy (1,35 a 1,55) úplne zodpovedali časom látok *J* a *K*. Chromatogram tejto zmesi je na obr. 5.

Sumárny prehľad látok, identifikovaných v tejto frakcii, uvádza tab. 2.

#### Analýza *IV* frakcie

Do tejto frakcie sa zahrnuli látky s bodom varu medzi *n*-oktanolom a laurylalkoholom. Aj tu sa frakcia rozdelila rektifikáciou na destilačné rezy, ktoré sa analyzovali chromatograficky. Chromatogramy sú znázornené na obr. 6.

Účinok rektifikácie bol priaznivý, lebo sa dosiahlo oddelenie látok, ktoré sa eluujú veľmi blízko za sebou (vlna *L* z destilačného rezu *I* a vlna *R* z destilačných rezov 4 až 5).





fikované v tejto frakcii sú v tab. 3. V tab. 4 sa uvádzajú relatívne elučné časy všetkých identifikovaných látok.

Tabuľka 3  
Látky identifikované v IV. frakcii

Označenie	Identifikovaná látka	Fyzikálne konštanty	
		zistené	podľa [37]
<i>M</i>	<i>o</i> -tolualdehyd	b. t. oximu 48 °C	49 °C [47]
<i>L</i>	<i>cis</i> -2-metylcyklohexylkarbinol	$d_4^{20} = 0,944$	0,9342 [46]
<i>N</i>	kyselina <i>o</i> -tolylkarbónová	b. t. 103 °C	103,7 °C
<i>O</i>	kyselina <i>p</i> -tolylkarbónová	b. t. 178 °C	179,6 °C
<i>P</i>	2,6-dimetyltetrahydropyrán-3-karbinol	—	—
<i>R</i>	<i>o</i> -tolylkarbinol	b. t. 34 °C	33 — 36 °C
<i>S</i>	<i>p</i> -tolylkarbinol	b. t. 59 °C	58,5 — 60 °C

Tabuľka 4  
Relatívne elučné časy identifikovaných látok

Označenie	Látka	Relatívny elučný čas
<i>A</i>	<i>n</i> -butanol	0,300
<i>B</i>	2-etylbutanol	0,446
<i>C</i>	<i>n</i> -hexanol	0,500
<i>D</i>	2-etylhexanol	0,79
<i>F</i>	2-oktanol	1,00
<i>G</i>	<i>trans</i> -2-metylcyklohexylkarbinol	1,35
<i>H</i>	<i>n</i> -oktylester kyseliny mravčej	0,529
<i>I</i>	<i>trans</i> -2-metylcyklohexylkarbinolester kyseliny mravčej	0,691
<i>J</i>	<i>trans</i> -4-metylcyklohexylkarbinol	1,35
<i>K</i>	<i>cis</i> -4-metylcyklohexylkarbinol	1,55
<i>L</i>	<i>cis</i> -2-metylcyklohexylkarbinol	1,75
<i>M</i>	<i>o</i> -tolualdehyd	0,88
<i>N</i>	kyselina <i>o</i> -tolylkarbónová	1,55
<i>O</i>	kyselina <i>p</i> -tolylkarbónová	2,06
<i>P</i>	2,6-dimetyltetrahydropyrán-3-karbinol	2,43
<i>R</i>	<i>o</i> -tolylkarbinol	1,61
<i>S</i>	<i>p</i> -tolylkarbinol	4,85

Nekorigovaný elučný čas *n*-oktanolu je 16,5 minúty.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ СПИРТОВ ИЗ ОКТАНОЛОВОЙ ФРАКЦИИ, ПОЛУЧАЮЩЕЙСЯ АЛЬДОЛИЗАЦИЕЙ КРОТОНАЛЬДЕГИДА

М. Шинглиар, И. Волек, М. Сестриенкова

Научно-исследовательский институт петрохимии,  
Новая

Описывается порядок работы и результаты анализа смеси спиртов от  $C_4$  до  $C_8$ , получающихся альдолизацией кротональдегида и гидрогенизацией получившихся альделей на спирты. Для идентификации отдельных составных частей была применена комбинация химического анализа, газовой хроматографии, инфракрасной спектроскопии и гидрогенизации. Приводится таблица времен элюирования различных циклических спиртов и кислот.

*Preložila T. Dillingerová*

## IDENTIFIZIERUNG DER ALKOHOLE AUS EINER DURCH ALDOLISIERUNG VON CROTONALDEHYD ENTSTEHENDEN OCTANOLFRAKTION

M. Šingliar, I. Volek, M. Sestrienková

Forschungsinstitut für Petrochemie,  
Nováky

Es werden das Arbeitsverfahren und die Ergebnisse der Analyse eines Gemisches von Alkoholen  $C_4$  bis  $C_8$  beschrieben, das durch Aldolisierung von Crotonaldehyd und Hydrierung der sich gebildeten Aldole zu Alkoholen entstanden ist. Zur Identifizierung der einzelnen Bestandteile wurde eine Kombination einer chemischen Analyse, u. zw. der Gaschromatographie, Ultrarotspektrometrie und Hydrierung, angewendet. Es wird eine Tabelle der Elutionszeiten der verschiedenen cyclischen Alkohole und Säuren angeführt.

*Preložil K. Ullrich*

### LITERATÚRA

1. Ackman R. G., *Nature* **194**, 970 (1962).
2. Alder K., Offermans H., Rüden E., *Ber.* **74B**, 905 (1941); *Chem. Abstr.* **35**, 6934<sup>5</sup>, 6956<sup>7</sup> (1941).
3. Alijev A. T., Machtijev S. D., Agajev V. Q., *Dokl. Akad. nauk Azerbejdžan. SSR* **17**, 283 (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 338g (1962).
4. Anders M. O., Mannering G. J., *Anal. Chem.* **34**, 730 (1962).
5. Attaway J. A., Wolford R. W., Alberding G. E., Edwards G. J., *Anal. Chem.* **34**, 671 (1962).
6. Bernhauer K., Irrang K., Adler K., Mattauach M., Müller P., Neiser F., *Ann.* **525**, 43 (1936); *Chem. Abstr.* **30**, 8151<sup>8</sup> (1936).
7. Berezkin V. G., *Neftechimija* **2**, 169 (1962).
8. Berezkin V. G., Kruglikova V. S., *Neftechimija* **2**, 845 (1962).
9. Beroza M., *Anal. Chem.* **34**, 1801 (1962).
10. Beroza M., Sarmiento R., *Anal. Chem.* **35**, 1353 (1963).
11. Borecký J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 2761 (1962).

12. Brooks C. J. W., Hanaineh L., *Biochem. J.* **87**, 151 (1963).
13. Casu B., Cavallotti L., *Anal. Chem.* **34**, 1514 (1962).
14. Cates V. E., Meloan C. E., *J. Chromatography* **12**, 15 (1963).
15. Clayton R. B., *Nature* **190**, 1071 (1961).
16. Clayton R. B., *Nature* **192**, 524 (1961).
17. Cooks R. G., Macbeth A. K., *J. Chem. Soc.* **1939**, 1245.
18. Delépine M., Horeau A., *Bull. Soc. chim. France* **1938**, 339; *Chem. Abstr.* **32**, 4941<sup>6</sup> (1938).
19. Delépine M., Horeau A., *Compt. rend.* **206**, 27 (1938); *Chem. Abstr.* **32**, 2902<sup>7</sup> (1938).
20. Entel J., Ruof C. M., Howard H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 441 (1952).
21. Fischer F. G., Hultzsche K., Flaig W., *Ber.* **708**, 370 (1937); *Chem. Abstr.* **31**, 3447<sup>6</sup> (1957).
22. Gasparič J., Borecký J., *J. Chromatography* **4**, 138 (1960).
23. Grundmann C., *Chem. Ber.* **81**, 510 (1948); *Chem. Abstr.* **43**, 5363g (1949).
24. Grundmann C., *Chem. Ber.* **81**, 513 (1948); *Chem. Abstr.* **43**, 5376h (1949).
25. Haggis G. A., Twen L. N., *J. Chem. Soc.* **1953**, 408.
26. Haken J. K., *J. Gas Chromatography* **1**, 30 (1963).
27. Hoff J. E., Feitt E. D., *Anal. Chem.* **36**, 1002 (1964).
28. Jacques J., *Ann. chim.* **20**, 322 (1945); *Chem. Abstr.* **40**, 3749<sup>4</sup> (1946).
29. Karchmer J. H., *Anal. Chem.* **31**, 1377 (1959).
30. Kolesnikova L. P., *Neftechimija* **4**, 340 (1964).
31. Kováts E., *Z. anal. Chem.* **181**, 1046 (1962).
32. Knight B. A., Thomas G. H., *Anal. Chem.* **34**, 1046 (1962).
33. Kuhn R., Badstübner W., Grundmann C., *Chem. Ber.* **69**, 68 (1936).
34. Langenbeck W., *Oel u. Kohle* **40**, 206 (1944); *Chem. Abstr.* **39**, 278<sup>5</sup> (1945).
35. Malins D. C., Wekell J. C., Haule C. R., *Anal. Chem.* **36**, 658 (1964).
36. Mazliak P., Combes R., *Compt. rend.* **1960**, 2393.
37. Perry J. H., *Chemical Engineers Handbook*, 309, II. vyd. McGraw—Hill, New York 1941.
38. Powers R. M., Tetenbaum M. T., Han Tai, *Anal. Chem.* **34**, 1132 (1962).
39. Robinson J. W., *Anal. Chim. Acta* **27**, 377 (1962).
40. Späth E., Lorenz R., Freund E., *Monatsh. Chem.* **76**, 297 (1947); *Chem. Abstr.* **1948**, 3315d.
41. Sporek K. F., Danyi M. D., *Anal. Chem.* **34**, 1572 (1962).
42. Thompson C. J., Coleman H. J., Ward C. C., Rall M. T., *Anal. Chem.* **32**, 424 (1960).
43. Thompson C. J., Coleman H. J., Ward C. C., Rall M. T., *Anal. Chem.* **34**, 154 (1962).
44. Wolrab V., Streibl M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1895 (1963).
45. Zulaica J., Guiochon G., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1242.
46. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 28, II. doplnok, zv. 6 (1944).
47. *Dictionary of Organic Compounds*, zv. 3, 778. I. Heilbron, H. M. Bumbury, London 1946.
48. *Chemická ročenka*, 90. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.

Do redakcie došlo 6. 1. 1965

V revidovanej podobe 27. 2. 1965

Adresa autorov:

Inž. Michal Šingliar, inž. Imrich Volek, inž. Marta Sestrienková, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.