

NIEKTORÉ POZNATKY O IZOMERIZÁCI KYSELINY OLEJOVEJ A KYSELINY LINOLOVEJ ZA RÔZNYCH REAKČNÝCH PODMIENOK SLEDOVANÝCH CHROMATOGRAFICKY A INFRAČERVENOU SPEKTROFOTOMETRIOU

E. KOMANOVÁ, V. KOMAN, Š. KOVÁČ

Vývojové pracovisko, n. p. Palma, Bratislava

Katedra technickej mikrobiológie a biochémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Zmenu trioleínu na trielaidín vplyvom kyslíčnikov dusíka, ktoré vznikali reakciou ortuti s kyselinou dusičnou, prvý spozoroval F. Poutet [1]. Táto elaidinizačná reakcia sa často používala na kvalitatívne skúšanie nevysýchavých olejov. J. Jegorov [2] dokázal, že túto premenu vyvoláva už nepatrné množstvo spomenutého činidla a že jeho väčšie množstvo podmieňuje vznik adičných produktov. A. Zajcev [3] zistil, že elaidinizácia nastáva aj vtedy, keď sa kyselina olejová zahrieva s kyselinou sírovou alebo s kyslým siričitanom soľným NaHSO_3 pod tlakom pri teplote $180\text{--}200^\circ\text{C}$. Ako ukázal A. Albitski [4], uskutočňuje sa za rovnakých podmienok i opačný proces, t. j. premena kyseliny elaidovej na kyselinu olejovú. G. Rankov [5] uvádza, že aj sama síra spôsobuje pri teplote okolo 200°C zmenu kyseliny olejovej na kyselinu elaidovú.

Podľa H. N. Griffithsa a T. P. Hilditcha [6] predstavuje elaidinizačná premena rovnovážnu reakciu, t. j. dosiahne sa rovnováha, či sa vychádza z kyseliny olejovej alebo z kyseliny elaidovej. Napríklad použitím Poutetovho činidla sa získal reakčný produkt, ktorý obsahoval až 66 % kyseliny elaidovej popri meniacom sa množstve adičných produktov, závislom od druhu činidla. Tie isté rovnovážne stupne sa dosiahnu aj vtedy, ak sa použije metylester alebo glycerylester kyseliny olejovej.

Takisto v izomérom produkte kyseliny petroselinovej (*cis*- $\Delta^{6,7}$ -oktadecénovej) a kyseliny erukovej (*cis*- $\Delta^{13,14}$ -dokozánovej) vznikajú prevažne tuhé *trans*-izoméry.

Elaidinizáciu kyseliny olejovej selénom za vyšších teplôt uskutočnil G. Rankov [10]. Pri *cis*-formách diolefinkarbónových a triolefinkarbónových kyselín, t. j. kyseliny linolovej a kyseliny linolénovej sa takisto podarilo získať ich príslušné *trans*-izoméry pôsobením selénu [7, 8].

Zatiaľ čo kyselina olejová a s ňou polohove izoméne kyseliny účinkom kyslíčnikov dusíka a ďalších spomenutých činidiel dávajú tuhé *trans*-izoméry, oktadekadiénové a oktadekatriénové kyseliny dávajú s rovnakým činidlom iba tekuté *trans*-izoméry, ktorých olovnaté soli sú v alkohole a v éteri relatívne ľahko rozpustné, a preto sa nedajú nijakou doteraz známou metódou oddeliť.

V tejto práci sa opisuje príprava kyseliny elaidovej pomocou kyslíčnikov dusíka v závislosti od teploty a času. Za rovnakých podmienok sa skúmali možnosti elaidinizácie kyseliny olejovej za použitia selénu a kyslíčníka siričitého.

Na pripravenej kyseline linolovej sa skúmala elaidinizácia selénom.

Okrem charakteristických chemických a fyzikálnych konštánt sa všetky vzorky vyhodnotili a porovnali spektrofotometricky v infračervenej oblasti a chromatograficky.

Experimentálna časť

Príprava kyseliny olejovej

Na elaidinizáciu sa použila čistá kyselina olejová (n. p. Lachema, Brno) s jódovým číslom 86,24, číslom kyslosti 223,0, číslom zmydelnenia 223,0, indexom lomu $n_D^{50} = 1,4490$.

Na chromatografiu sa uvedená kyselina olejová použila po prečistení vákuovou a molekulovou destiláciou.

Podmienky elaidinizácie kyseliny olejovej

a) Elaidinizácia pomocou kyslíčnikov dusíka sa uskutočňovala dvojakým spôsobom:

1. Čas elaidinizácie bol konštantný (25 minút). Menila sa len teplota zavádzania kyslíčnikov dusíka (10; 20; 30; 40 a 50 °C) do 100 g vzorky kyseliny olejovej.

2. Teplota elaidinizácie bola konštantná (28,5 °C). Menil sa iba čas zavádzania kyslíčnikov dusíka (15; 25; 35; 45 minút) do 100 g vzorky kyseliny olejovej.

Kyslíčniky dusíka sa pripravili pôsobením 50 %-nej kyseliny dusičnej na dusitan sodný.

Kyselina elaidová vzniknutá elaidinizáciou sa izolovala prekryštalovaním z absolútneho metylalkoholu pri teplote -30 °C. Vzorky pripravené elaidinizáciou pri rôznych teplotách sa prekryštalovali 2 krát a pri rôznom čase 3 krát.

b) Elaidinizácia kyseliny olejovej kyslíčnikom siričitým sa uskutočňovala za tých istých podmienok ako za použitia kyslíčnikov dusíka.

Produkty vzniknuté elaidinizáciou sa 4 krát prekryštalovali z absolútneho metylalkoholu pri teplote -30 °C. Použitý kyslíčnik siričitý sa bral z ocelevej fľaše.

c) Elaidinizácia kyseliny olejovej pomocou selénu sa uskutočňovala podľa G. Rankova [10].

Vzorka kyseliny olejovej sa 3 hodiny zahrieva s 0,5 % selénom (počítajúc na množstvo vzorky) na teplotu 220–230 °C. Cez reakčnú zmes sa prebublával kyslíčnik uhličitý, čím sa zaistilo dobré miešanie a inertná atmosféra. Po skončení elaidinizácie sa selén odfiltroval a vzorka sa 4 krát prekryštalovala z absolútneho metylalkoholu pri teplote -30 °C. Pri druhej vzorke sa postupovalo podobne, len elaidinizačná teplota bola 30 °C.

Príprava kyseliny linolovej

Kyselina linolová sa pripravila brómovaním metylesterov mastných kyselín slnečnicového oleja [9]. Získaný metylester kyseliny tetrabromstearovej sa po odfiltrovaní prekryštaloval z dichlóretánu. Po štvornásobnom prekryštalovaní sa produkt s b. t. 115 °C debromoval zinkom a prečistil sa. Takto získaný metylester kyseliny linolovej s j. č. 162,5, č. zm. 220,0, $n_D^{50} = 1,4520$ sa použil na elaidinizáciu.

Podmienky elaidinizácie kyseliny linolovej

Elaidinizácia metylesteru kyseliny linolovej sa podľa J. P. Kassa a spolupracovníkov [7] vykonala 1 % množstvom selénu, počítajúc na váhu vzorky. Vzorka sa 6 hodín zahrievala na pieskovom kúpeli v dusíkovej atmosfére.

Informatívne sa urobila aj elaidinizácia metylesteru kyseliny linolovej kyslíčnikmi dusíka pri teplote 30 °C počas 25 minút. Izolácia elaidinizovaného metylesteru kyseliny linolovej sa nepodarila, pretože ester dostatočne nestuhol ani pri teplote —30 °C.

Pri všetkých produktoch elaidinizácie sa stanovili konštanty: jódové číslo (podľa Hanuša), číslo kyslosti, bod topenia (posunom), index lomu pri 50 °C — všetko podľa *Jednotných analytických metód* — *Tuky*, č. 11, 1956.

Podmienky pre chromatografiu

5 % benzénové roztoky vzoriek v množstve 250 γ sa vyvíjali na chromatografickom papieri Whatman 1, impregnovanom frakciou petroleja s b. v. 190—220 °C, zmesou acetonitril—kyselina octová v pomere 1 : 3 pri teplote 22 °C. Po vyvinutí a prevedení na meďnaté mydlá sa chromatogramy ozrejmili kyselinou rubeanovodíkovou.

Takto získaný chromatografický obraz sa použil na kvalitatívne sledovanie jednotlivých spôsobov elaidinizácie.

Podmienky pre infračervenú spektroskopiu

Infračervené absorpčné spektrá pripravených látok sa zmerali na dvojlúčovom registračnom spektrofotometri UR-10. Pri meraní sa použili NaCl kyvety o hrúbke 0,118 mm (v oblasti 750—1400 cm^{-1}). Rozpúšťadlom bol CS_2 , pričom koncentrácia bola 66,6 g/l CS_2 . V prípade produktu získaného elaidinizáciou kyseliny olejovej kyslíčnikom siričitým sa infračervené spektrum zmeralo v oblasti 1200—400 cm^{-1} a koncentrácia bola 107,7 g/l CS_2 .

Výsledky a diskusia

Pri vzorkách vyhodnotených v tab. 1 až 5 sa za podmienok uvedených v experimentálnej časti zmerali infračervené absorpčné spektrá, z ktorých sa uvádzajú iba absorpčné pásy v oblasti 975 cm^{-1} , charakteristické pre *trans*-konfiguráciu. S použitím rozličných katalyzátorov pri elaidinizácii kyseliny olejovej a metylesteru kyseliny linolovej sú kvôli doplneniu výsledkov meraní uvedené iba najcharakteristickejšie absorpčné spektrá.

Tabuľka 1

Konštanty kyseliny elaidovej získanej pôsobením kyslíčnikov dusíka na kyselinu olejovú v závislosti od teploty

Teplota elaidinizácie °C (min.)	Jódové číslo	Číslo kyslosti	B. t. °C	Index lomu
10	88,23	202,2	43,4	1,4488
20			38,0	1,4461
30	88,38	201,3	43,6	1,4476
40	77,67	192,3	40,8	1,4474
50	89,48	204,3	43,4	1,4477

Tabuľka 2

Konštanty kyseliny elaidovej získanej pôsobením kysličníkov dusíka na kyselinu olejovú v závislosti od času

Čas elaidinizácie	Jódové číslo	Číslo kyslosti	B. t. °C	Index lomu
15	89,62	199,38	43,0	1,4475
25	89,12	196,1	42,5	1,4486
35	88,24	199,8	42,5	1,4471
45	74,79	196,67	40,0	1,4470

Tabuľka 3

Konštanty produktov získaných pôsobením selénu na kyselinu olejovú pri rôznych teplotách

Teplota elaidinizácie °C	Jódové číslo	Číslo kyslosti	B. t. °C	Index lomu
230	75,17	203,38	38,0	1,4480
30	31,77	203,86	42,5	1,4430

Tabuľka 4

Konštanty produktov získaných elaidinizáciou metylesteru kyseliny linolovej za rôznych podmienok

Podmienky elaidinizácie	Jódové číslo	Číslo kyslosti	Číslo zmydelnenia	Index lomu
selén 210 °C	160,6	5,81	201,38	1,4522
kysličníky dusíka 30 °C	116,7	12,54	258,81	1,4559

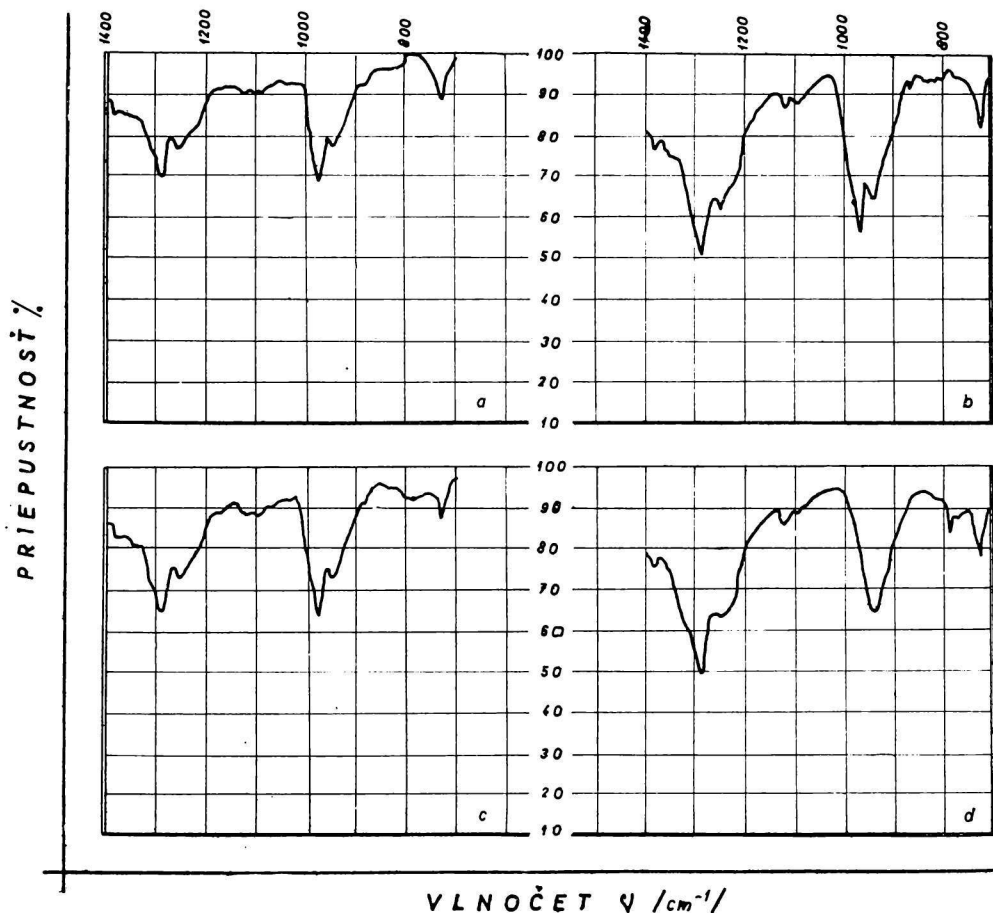
Tabuľka 5

Hodnoty produktu získaného pôsobením SO₂ za rôznych teplôt

Vzorka	Jódové číslo	Číslo kyslosti	B. t. °C	Index lomu pri 60 °C	Množstvo produktu %
kyselina olejová	86,24	223,00	—	1,4490	100
produkt získaný pri 10 °C	16,76	210,72	52,0	1,4357	5,51
produkt získaný pri 20 °C	25,65	205,39	51,5	1,4351	2,2
produkt získaný pri 30 °C	25,38	207,52	52,0	1,4369	5,46
produkt získaný pri 40 °C	0	205,20	51,5	1,4368	2,13
produkt získaný pri 50 °C	0	—	51,5	1,4373	1,78

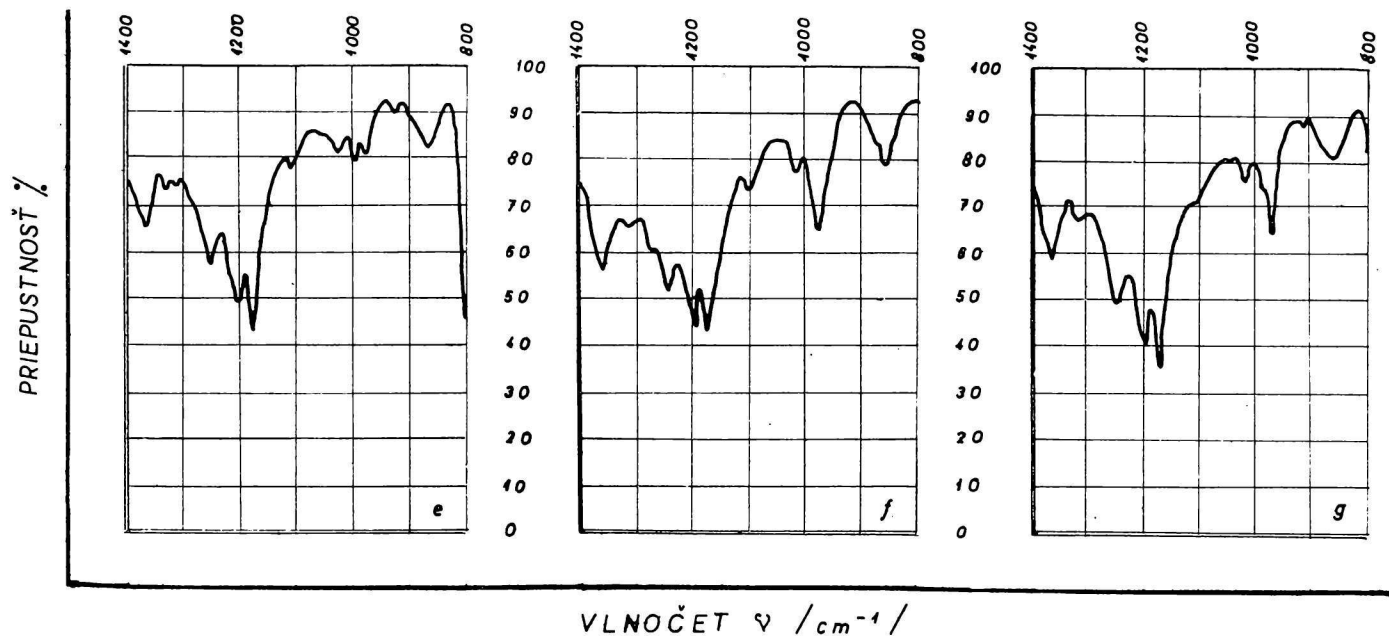
Obr. 1a a 1c znázorňuje infračervené absorpčné spektrá kyseliny elaidovej získanej pôsobením kyslíčnikov dusíka na kyselinu olejovú pri teplotách 10 a 50 °C. Na spektrách možno vidieť zreteľné absorpčné pásy v oblasti 975 cm^{-1} , ktoré prislúchajú jedine deformačným vibráciám väzieb *trans*-C—H [11–13].

Na obr. 1b a 1d sú infračervené absorpčné spektrá produktov získaných elaidinizáciou kyseliny olejovej za prítomnosti selénu ako katalyzátora pri teplotách 30 a 230 °C. Zo spektra na obr. 1d vidieť, že elaidinizácia za použitia selénového katalyzátora pri 30 °C nenastala. Charakteristický pás



Obr. 1a, 1c. Infračervené spektrá kyseliny elaidovej získanej elaidinizáciou kyseliny olejovej kyslíčnikmi dusíka.

Obr. 1b, 1d. Infračervené spektrá produktov získaných elaidinizáciou kyseliny olejovej za prítomnosti selénu ako katalyzátora.



Obr. 2e. Infračervené spektrum metylesteru kyseliny linolovej.

Obr. 2f. Infračervené spektrum produktu získaného elaidinizáciou metylesteru kyseliny linolovej kyslíčnými dusíka.

Obr. 2g. Infračervené spektrum produktu získaného elaidinizáciou metylesteru kyseliny linolovej za prítomnosti selénu ako katalyzátora.

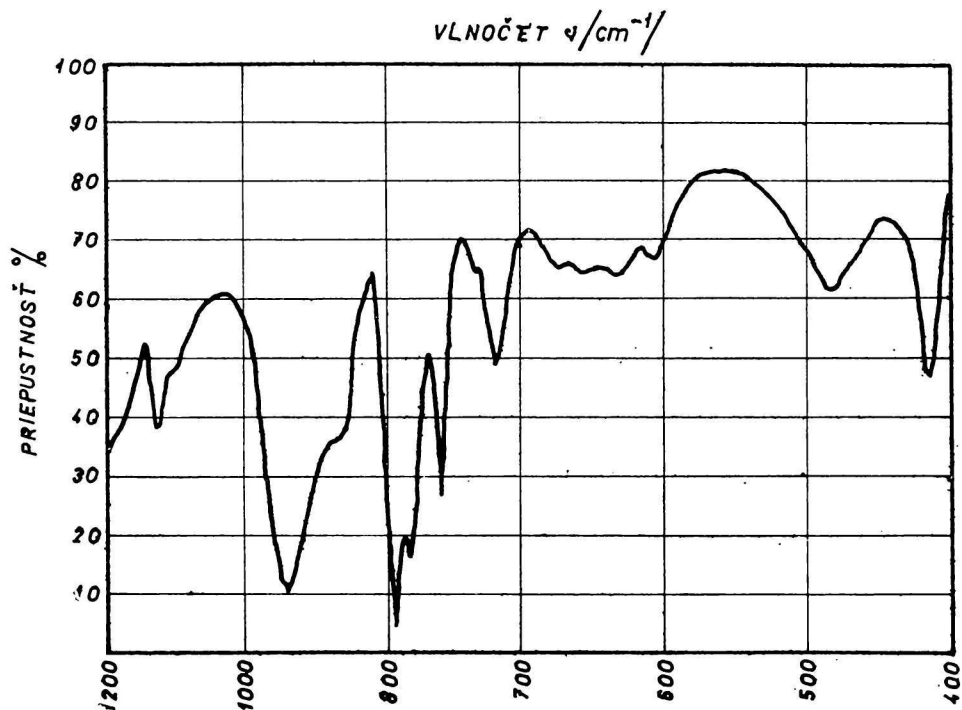
pre *trans*-konfiguráciu v oblasti 975 cm^{-1} preto chýba. Pri teplote 230°C (obr. 1b) za použitia selénového katalyzátora elaidinizačná reakcia prebehla, o čom svedčí silný absorpčný pás v oblasti 975 cm^{-1} .

Na obr. 2e je uvedené infračervené absorpčné spektrum metylesteru kyseliny linolovej, na ktorom pozorovať malý absorpčný pás v oblasti 975 cm^{-1} , ktorý poukazuje na to, že už sám metylester kyseliny linolovej, pripravený debromáciou kyseliny tetrabromstearovej, je *cis-trans*-izomérom, čiže jedným zo štyroch možných izomérov metylesteru kyseliny linolovej.

Na obr. 2f je infračervené spektrum produktu získaného elaidinizáciou metylesteru kyseliny linolovej kyslíčnikmi dusíka pri teplote 30°C .

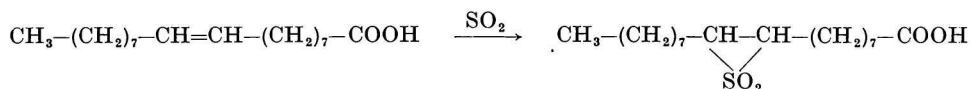
Z tohto infračerveného spektra je zrejmé, že elaidinizácia esteru sa uskutočnila. Prítomnosť silného absorpčného pásu v oblasti 975 cm^{-1} poukazuje na to, že ide o *trans-trans*-izomér metylesteru kyseliny linolovej.

Na obr. 2g je znázornené infračervené spektrum produktu získaného elaidinizáciou metylesteru kyseliny linolovej za prítomnosti katalyzátora selénu pri teplote 210°C . Prítomnosť absorpčného pásu v oblasti 975 cm^{-1} jasne dokazuje, že ide o *trans-trans*-izomér.

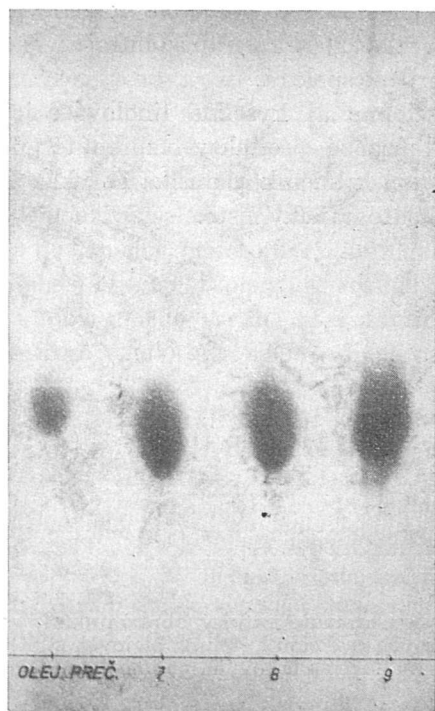
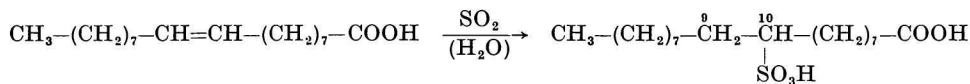


Obr. 3. Infračervené spektrum produktu získaného pôsobením kyslíčnika siričitého na kyselinu olejovú.

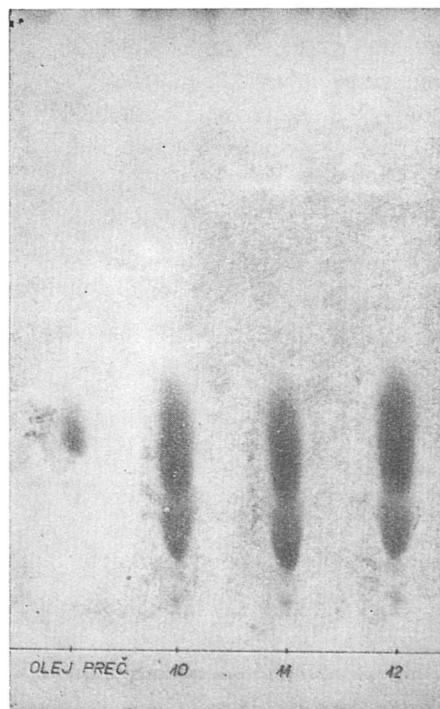
Na obr. 3 je uvedené infračervené spektrum produktu získaného pôsobením kyslíčnika siričitého na kyselinu olejovú. Na tomto spektre chýba charakteristický pás pre *trans*-konfiguráciu. Preto možno tvrdiť, že elaidinizácia kyseliny olejovej sa za týchto podmienok neuskutočnila. Prítomnosť absorpčného pásu v oblasti okolo 500 a 1160 cm⁻¹ poukazuje na to, že SO₂ sa adoval na dvojitú väzbu kyseliny olejovej, pričom vznikol cyklický sulfón podľa rovnice:



Ďalej možno predpokladať, že v dôsledku vlhkosti v kyseline olejovej vznikol okrem cyklického sulfónu aj sulfoderivát:



Obr. 4. Chromatografický obraz čistoty východiskovej kyseliny olejovej a vzoriek kyseliny elaidovej získanej elaidinizáciou kyseliny olejovej kyslíčnikmi dusíka za rôznych časových podmienok.



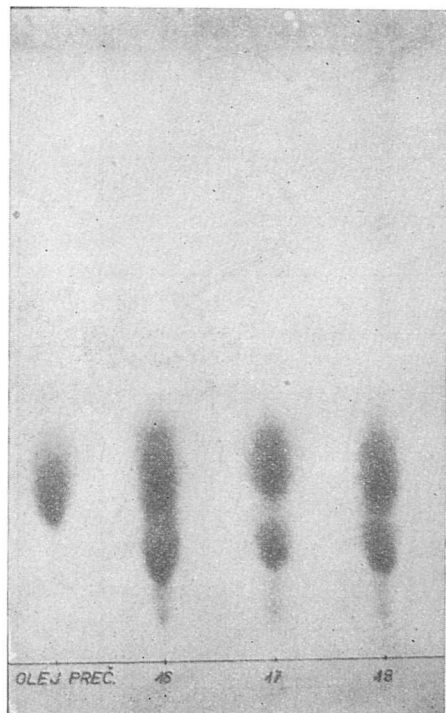
Obr. 5. Chromatografický obraz produktov získaných reakciou kyseliny olejovej s SO₂ za rôznych teplotných podmienok.

alebo sulfoskupina, viazaná na uhlíkovom atóme v polohe 9. Tento predpoklad potvrdzuje i skutočnosť, že v porovnaní s produktmi získanými elaidinizáciou kyseliny olejovej kyslíčníkmi dusíka majú tieto produkty vyššie číslo kyslosti (tab. 5) [14]. Ako vidieť, pokles hodnoty jódového čísla pri týchto produktoch takisto svedčí o tom, že ide o adičný produkt, v ktorom sú na dvojité väzby naviazané SO_2 alebo H_2SO_3 . Možno preto tvrdiť, že produkty získané takýmto spôsobom sú vlastne zmesou nezreagovanej kyseliny olejovej, sulfónu a sulfoderivátu.

Za podmienok uvedených v experimentálnej časti sa vykonala kvalitatívna papierová chromatografická analýza východiskových látok a konečných reakčných produktov.

Chromatogram uvedený na obr. 4 znázorňuje čistotu východiskovej kyseliny olejovej a vzoriek kyseliny elaidovej získanej elaidinizáciou kyseliny olejovej kyslíčníkmi dusíka za rôznych časových podmienok. Z chromatogramu vyplýva, že ide o čisté látky. Pri vzorkách takejto čistoty sa stanovili chemické a fyzikálne konštanty (tab. 1 a 2) a zmerali sa infračervené absorpčné spektrá.

Podobne aj kyselina linolová a jej elaidinizačné produkty vzniknuté pôsobením kyslíčníkov dusíka sa ukázali chromatograficky čisté.



Obr. 6. Chromatografický obraz produktov získaných reakciou kyseliny olejovej s SO_2 za rôznych časových podmienok.

Iba v prípade produktov získaných reakciou kyseliny olejovej s SO_2 za rôznych teplôt a rôznych časových podmienok (pozri chromatogram na obr. 5 a 6) nejde o jednotnú látku, ale o zmes nezreagovanej kyseliny olejovej a jej adičných sulfoproduktov. V súhlase so spektrálnou analýzou to potvrdzuje,

že reakciou s SO_2 za uvádzaných experimentálnych podmienok nenastáva pri kyseline olejovej zmena jej *cis*-formy na príslušnú *trans*-formu, ale že zvýšený bod topenia, znížené jódové číslo, ba aj príslušné infračervené absorpčné maximá možno v najväčšej miere pripísať adícii SO_2 na dvojitú väzbu kyseliny olejovej podľa vyššie uvedených reakčných schém.

Súhrn

Uvádzajú sa výsledky získané elaidinizáciou kyseliny olejovej a metylesteru kyseliny linolovej kyslíčnikmi dusíka, selénom a kyslíčnikom siričitým za rôznych teplôt a rôznych časových reakčných podmienok.

Z výsledkov dosiahnutých pomocou infračervenej spektroskopie v oblasti 975 cm^{-1} , pomocou rozdeľovacej chromatografie na papieri a bežných chemických a fyzikálnych konštánt možno urobiť tieto závery:

a) Účinkom kyslíčnikov dusíka na kyselinu olejovú za daných teplotných a časových reakčných podmienok vždy nastáva zmena jej priestorovej konfigurácie.

b) Zmena konfigurácie kyseliny olejovej za použitia selénu ako katalyzátora nenastáva pri teplote 30°C . Pozitívne výsledky sa dosiahli pri teplote 230°C .

c) V prípade metylesteru kyseliny linolovej nastáva zmena *cis-trans*-formy na *tras-trans*-formu rovnako za použitia kyslíčnikov dusíka pri 30°C ako za použitia selénu pri 210°C .

d) Zmena priestorovej konfigurácie pôsobením SO_2 na kyselinu olejovú nenastáva za zvolených reakčných podmienok. Na základe analytických údajov možno tvrdiť, že v tomto prípade sa SO_2 aduje na dvojitú väzbu, pričom vznikajú rozličné adičné produkty.

НЕКОТОРЫЕ ЗНАНИЯ О ИЗОМЕРИЗАЦИИ МАСЛЯНОЙ И ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕАКЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ, ИССЛЕДОВАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Э. КОМАНОВА, В. КОМАН, Ш. КОВАЧ

Рационализаторский отдел н. п. Нальма в Братиславе

Кафедра технической микробиологии и биохимии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Описались результаты приобретенные элаидинизацией масляной кислоты и метил-эфира линолевой кислоты с окислами азота, селеном и сернистым ангидридом при различных температурах и реакционных условиях.

Из результатов, приобретенных помощью инфракрасной спектроскопии в области 975 cm^{-1} , разделительной бумажной хроматографии и всеобщих химических и физических констант можно сделать следующие заключения:

а) Действием окислов азота на масляную кислоту, при данных температурных и временных реакционных условиях, настает всегда изменение ей пространственной конфигурации.

б) Изменение конфигурации масляной кислоты при применении селена как катализатора произойдет при температуре 30°. Положительные результаты достиглись при температуре 230°.

в) У метилового эфира линолевой кислоты настает изменение *цис-транс* формы на *транс-транс* форму как с окислами азота при 30° так с селеном при 210°.

г) Изменение пространственной конфигурации действием SO₂ на масляную кислоту не произойдет при приведенных реакционных условиях. На основании аналитических данных можно утверждать, что в этом случае настает адияция SO₂ на двойную связь, при чем возникают разные адияционные продукты.

Поступило в редакцию 12. 9. 1960 г.

EINIGE ERKENNTNISSE ÜBER DIE ISOMERISIERUNG DER ÖLSÄURE UND DER LINOLSÄURE UNTER VERSCHIEDENEN CHROMATOGRAPHISCH UND INFRAROTSPEKTROPHOTO- METRISCH UNTERSUCHTEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

E. KOMANOVÁ, V. KOMAN, Š. KOVÁČ

Entwicklungsarbeitsstätte des Nationalunternehmens Palma in Bratislava

Lehrstuhl für technische Mikrobiologie und Biochemie
an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschrieben die durch Elaidinisierung der Ölsäure und des Methylesters der Linolsäure mittels Stickstoffoxyden, Selen und Schwefeldioxyd bei verschiedenen Temperaturen und Zeit-Reaktionsbedingungen erhaltenen Ergebnisse.

Aus den erzielten Ergebnissen, die unter Zuhilfenahme der Infrarotspektroskopie im Gebiet 975 cm⁻¹, der Verteilungspapierchromatographie und der üblichen chemischen und physikalischen Konstanten erhalten wurden, können folgende Schlüsse gezogen werden:

a) Durch die Wirkung von Stickstoffoxyden auf Ölsäure unter gegebenen Wärme- und Zeit-Reaktionsbedingungen tritt stets eine Änderung ihrer Raumkonfiguration ein.

b) Eine Konfigurationsänderung der Ölsäure bei Verwendung von Selen als Katalysator tritt bei einer Temperatur von 30 °C nicht ein. Positive Ergebnisse wurden bei einer Temperatur von 230 °C erzielt.

c) Beim Methyl ester der Linolsäure tritt eine Änderung der *cis-trans*-Form in die *trans-trans*-Form sowohl mittels Stickstoffoxyden bei 30 °C, als auch mittels Selen bei 210 °C ein.

d) Eine durch Einwirkung von SO₂ auf Ölsäure verursachte Änderung der Raumkonfiguration tritt unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht ein. Auf der Grundlage der analytischen Daten kann behauptet werden, dass in diesem Fall SO₂ an die Doppelbindung addiert wird, wobei sich verschiedene Additionsprodukte bilden.

In die Redaktion eingelangt den 12. 9. 1960

LITERATÚRA

1. Poutet F., Liebigs Ann 4, 1 (1832). — 2. Jegorov J., Ž. Rus. fiz. chim. občestva 35, 973 (1903). — 3. Zajcev A., Ž. prakt. chim. (2), 50, 73 (1894). — 4. Albitski A., Ž. prakt. chim. 61, 65 (1900). — 5. Rankov G., Ber. 62, 2712 (1929). — 6. Griffiths H. N., Hilditch T. P., J. Chem. Soc. (London) 1932, 2315. — 7. Kass J. P., Burr G. O., J. Am. Chem. Soc. 61, 1062 (1939). — 8. Kass J. P., Nichol J., Burr G. O., J. Am. Chem. Soc. 63, 1060 (1941). — 9. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. III, New York 1955, 526. — 10. Rankov G., Iovtscheff A., Compt. rend. de l'Acad. Bulgares des sciences 8, 2 (1955).
11. Shreve O. D., Heether M. R., Knight M. B., Svern D., Anal. Chem. 22, 1261, 1498 (1950). — 12. Kaufmann H. P., Volbert F., Mankel G., Fette u. Seifen Anstrichmittel 61, 643 (1959). — 13. Ahlers N. H. E., Brett R. A. B., McTaggart N. G., J. Appl. Chem. 3, 433 (1953). — 14. Ferencíková Z., *Diplomová práca*, Chem. fakulta SVŠT, Bratislava 1960.

Do redakcie došlo 12. 9. 1960

Adresa autorov:

Inž. Eva Komanová, Bratislava, ul. Februárového víťazstva, Vývojové pracovisko, n. p. Palma.

Inž. Václav Koman, inž. dr. Štefan Kováč, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2. Chemický pavilón SVŠT