

## 5 Diskussion

Schon *Kalechits*<sup>192)</sup> erkannte, daß die Kinetik der Hydrierung von Alkenen mit Katalysatoren vom *Ziegler*-Typ mit dem von enzymatischen Reaktionen bekannten *Michaelis-Menten*-Ansatz<sup>193)</sup> beschrieben werden kann, was auf die Bildung eines Katalysator-Substrat-Komplexes vor der eigentlichen Hydrierung schließen läßt.

Überträgt man diese Erkenntnis auf die Hydrierung von zweifach ungesättigten Verbindungen, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema<sup>\*)</sup>:

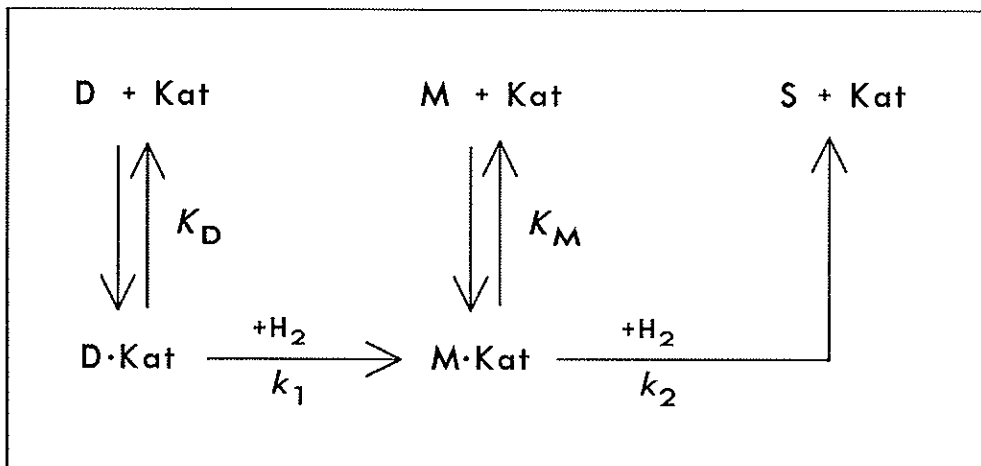


Abb. 30: Reaktionsablauf für Hydrierung von Alkadienen mit homogenen Katalysatoren nach *Ziegler*, *Sloan* und *Laporte* unter milden Reaktionsbedingungen<sup>†)</sup>

Abkürzungen: D = Dien                      S = gesätt. Verb.                       $K_i$  ist Gleichgewichtskonstante  
M = Monoen                      Kat = Katalysator                       $k_i$  ist Geschwindigkeitskonstante

Monoen und Dien konkurrieren um die Komplexierung des Katalysators. Assoziation und Dissoziation erfolgen sehr schnell, so daß diese Schritte mit Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden können.

$$K_D = \frac{c_D \cdot c_{\text{Kat}}}{c_{\text{D} \cdot \text{Kat}}} \qquad K_M = \frac{c_M \cdot c_{\text{Kat}}}{c_{\text{M} \cdot \text{Kat}}}$$

\*) *B. Fell* und *W. Schäfer*; *Fat Sci. Technol.* (früher: *Fette · Seifen · Anstrichm.*) 92, 264 [1990]

†) Die Aktivierung von  $\text{H}_2$  ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da in allen Versuchen der Wasserstoffdruck konstant bleibt, wird dieser nur in den Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  berücksichtigt und taucht in den kinetischen Gleichungen nicht mehr auf.

Die Hydrierung erfolgt aus dem Katalysator-Substrat-Komplex in einer langsamen Reaktion 1. Ordnung (vgl. 2. Fußnote S. 72).

$$r_1 = - \frac{d n_D}{V_R \cdot dt} = k_1 \cdot c_{D \cdot Kat} \quad r_2 = - \left( \frac{d n_M}{V_R \cdot dt} \right)_{M \rightarrow S} = k_2 \cdot c_{M \cdot Kat}$$

Die Stoffänderungsgeschwindigkeiten können damit mit folgenden Gleichungen beschrieben werden (siehe Anhang A).

$$r_D = \frac{d n_D}{V_R \cdot dt} = - r_1 = - \frac{k_1 \cdot c_{Kat}^0}{\frac{K_D}{c_D} \left( 1 + \frac{c_M}{K_M} \right) + 1}$$

$$r_M = \frac{d n_M}{V_R \cdot dt} = r_1 - r_2 = \frac{k_1 \cdot c_{Kat}^0}{\frac{K_D}{c_D} \left( 1 + \frac{c_M}{K_M} \right) + 1} - \frac{k_2 \cdot c_{Kat}^0}{\frac{K_M}{c_M} \left( 1 + \frac{c_D}{K_D} \right) + 1}$$

$$r_S = \frac{d n_S}{V_R \cdot dt} = r_2 = \frac{k_2 \cdot c_{Kat}^0}{\frac{K_M}{c_M} \left( 1 + \frac{c_D}{K_D} \right) + 1}$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit bis kurz vor Ende der Reaktion konstant ist, muß die gesamte Katalysatormenge komplexiert vorliegen, es gilt also  $c_{D \cdot Kat} + c_{M \cdot Kat} = c_{Kat}^0 = \text{konst.}$  Die Katalysator-Selektivität wird durch das Produkt der Verhältnisse  $k_1/k_2$  und  $K_M/K_D$  festgelegt (siehe Anhang B).

$$S = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{K_M}{K_D}$$

In Tab. 27-30 sind die Selektivitäten für die durchgeführten Hydrierversuche angegeben. Die Werte wurden durch Simulation der Konzentrations-Zeit-Kurven nach den oben angegebenen Gleichungen ermittelt, wobei der maximale Anteil an einfach ungesättigtem Zwischenprodukt \*) maßgebend für die Festlegung der Parameter war.

---

\*) Der maximal erreichbare Monoen-Anteil hängt nicht von den Absolutwerten  $r_1$  und  $r_2$  ab, sondern vom Verhältnis der beiden Größen während der Reaktion, das sich gemäß Anhang B wie bei normalen Folgereaktionen 1. Ordnung verhält. Für die Startbedingungen  $c_M^0 = c_S^0 = 0$  gilt:

$$c_M^{\max} = c_D^0 \cdot S^{1/(1-S)}$$

Abb. 31 zeigt den Vergleich der theoretischen Konzentrations-Zeit-Kurven mit den tatsächlich gemessenen Werten für die Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit einem Palladium-ZSL-Katalysator.

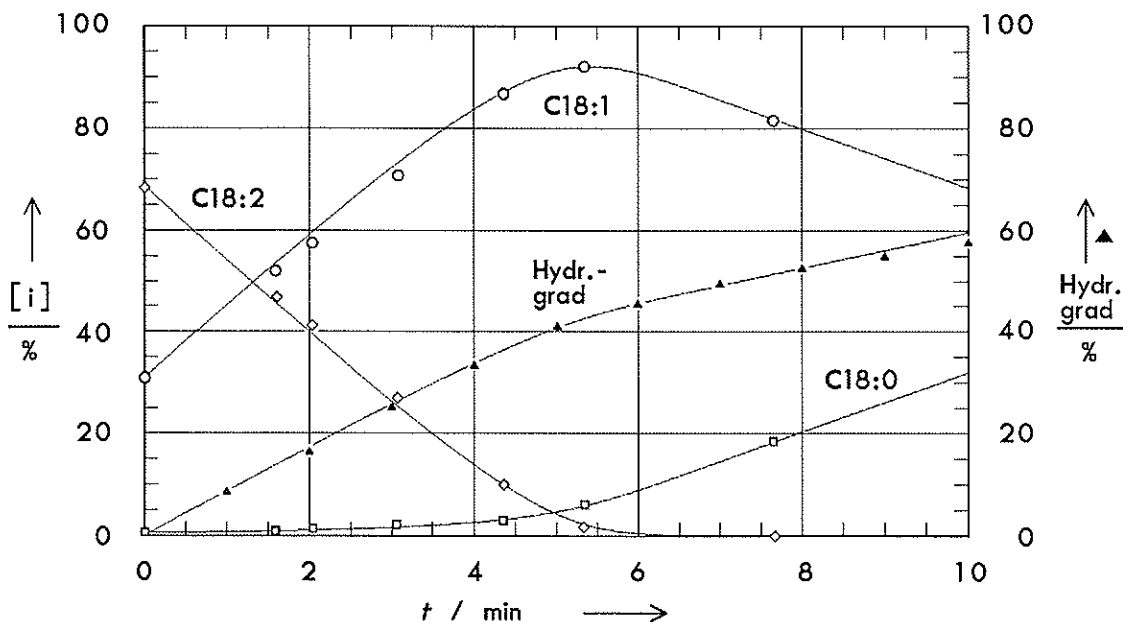


Abb. 31: Computersimulation der Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit dem Katalysatorsystem  $\text{Pd}(\text{acac})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$

Erläuterungen: Simuliert wurde der in Abb. 12 dargestellte Versuch (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe dort). Die eingezeichneten Datenpunkte sind die tatsächlich gemessenen Werte. Die durchgezogenen Linien geben die berechneten Werte an.

Parametersatz:  $k_1 = 0.5 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$ ;  $K_D = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $K_M = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  und damit:  $k_1/k_2 = 2.5$ ;  $K_M/K_D = 20$ ;  $S = 50$

Im Gegensatz zu einem Modell von *Heldal* und *Frankel* <sup>69)</sup>, welches die Reaktion nur mit zwei Geschwindigkeitskonstanten beschreibt und die Konzentrationsverläufe gegen den Hydriergrad, nicht aber gegen die Zeit wiedergeben kann, ist mit dem oben beschriebenen neuen Modell auch der zeitliche Ablauf nachvollziehbar. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Werten ist sehr gut, lediglich die beginnende Katalysatordeaktivierung gegen Ende der Reaktion konnte nicht berücksichtigt werden.

In Abb. 31 ist der kompliziertere Fall  $K_D \neq K_M$  und  $k_1 \neq k_2$  dargestellt. Bis auf wenige Ausnahmen (siehe Tab. 30) gilt aber  $k_1 = k_2$ , d. h.

die Selektivität wird nur durch unterschiedliche Stabilität und nicht durch unterschiedliche Reaktivität der Katalysator-Substrat-Komplexe verursacht.

Tab. 27: Selektivitäten für die Hydrierung verschiedener Substrate mit ZSL-Katalysatoren auf Ni-, Co- und Pd-Basis (vgl. Tab.12,15,19,20)

S	Ni	Co	Pd
1,7-Octadien	2.0	2.0	2.3
1,6-Heptadien	2.0	2.0	5.3
1,5-Hexadien	3.3	3.3	10.4
1,4-Pentadien	7.6	7.6	17.4
techn. Linols. methylester	22	19	50
konjug. techn. Linols.me.ester	45	35	

Tab. 28: Selektivitäten für die Hydrierung verschiedener Modellsubstrate mit ZSL-Katalysatoren auf Ni-Basis (vgl. Tab. 21 u. 22)

Substrat	S
1,2-Diphenylethan	5.3
Diphenylmethan	9.6
Biphenyl	150
1,5-Cyclooctadien	3.3
1,4-Cyclooctadien	8.0
1,3-Cyclooctadien	30

Tab. 29: Selektivitäten für die Hydrierung von techn. Linolsäuremethylester mit verschiedenen ZSL-Katalysatoren (vgl. Tab. 12)

Übergangsmetall	Pd	Ni	Co	Pt	Rh	Ir	Fe
Selektivität S	50	22	19	4	3	2	1.5

Tab. 30: Hydrierversuche mit ZSL-Katalysatoren auf Ni- und Pd-Basis, bei denen das Verhältnis  $k_1/k_2$  von 1 verschieden war

Substrat	Metall	$k_1/k_2$	$K_M/K_D$	S
techn. Linols. methylester	Pd	2.5	20	50
konjug. techn. Linols.me.ester	Ni	1.4	32	45
Biphenyl	Ni	5	30	150

1,7-Octadien und 1,6-Heptadien können den Nickel- oder Cobalt-Katalysator doppelt so gut wie die entsprechenden Monoolefine komplexieren. Berücksichtigt man aber, daß die Diene die zweifache Anzahl an Doppelbindungen besitzen, so folgt, daß jede Doppelbindung im Monoen oder Dien die gleiche Chance hat, als Ligand angelagert und hydriert zu werden. Der Katalysator ist also völlig unselektiv in der Wahl der Doppelbindung.

Mit abnehmendem Abstand der Doppelbindungen in den offenkettigen Alkadienen nimmt das Verhältnis der Komplexdissoziationskonstanten  $K_M/K_D$  immer größere Werte an, die Doppelbindungen des Alkadiens werden also wesentlich stärker gebunden als eine Alken-Doppelbindung und deshalb gegenüber dieser bevorzugt hydriert. Die höhere Selektivität für Alkadiene mit geringem Abstand der Doppelbindungen kann also als Folge eines Chelateffektes aufgefaßt werden.

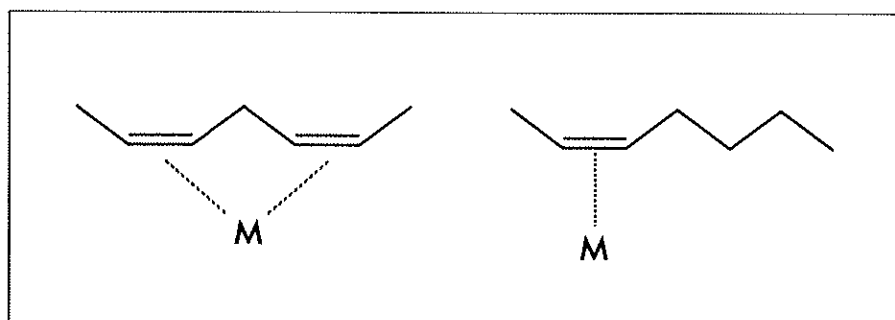


Abb. 32: Chelateffekt bei der Komplexbildung eines Metalls M mit einem Alkadien

Bestätigt werden diese Annahmen durch die Hemmung der Hexenhydrierung bei Anwesenheit von 1,4-Pentadien. Solange noch 1,4-Dien vorhanden ist, wird dieses alle Monoene aus dem Katalysatorkomplex weitgehend verdrängen und damit deren Hydrierung oder Isomerisierung verzögern.

Bei der Hydrierung der Cyclooctadien-Isomeren tritt nicht nur die gleiche Tendenz in der Abhängigkeit der Selektivität vom Doppelbindungsabstand auf, sogar die absoluten Werte der Selektivität sind ungefähr gleich. Der Abstand der Doppelbindungen übt also im Gegensatz zur sonstigen Molekülgeometrie den größten Einfluß aus. Eine Zunahme der Selektivität mit abnehmendem Abstand der ungesättigten Zentren konnte auch bei den aromatischen Modellverbindungen beobachtet werden.

An dieser Stelle soll auf ein interessantes, noch offenes Problem hingewiesen werden. Bei der Hydrierung von Linolsäuremethylester konnte ein größerer Anteil an einfach ungesättigtem Zwischenprodukt erhalten werden als bei den Modellalkadienen mit 1,4-ständigen Doppelbindungen. Der Grund hierfür ist noch unbekannt, am wahrscheinlichsten erscheint eine Modifizierung der aktiven Katalysatorkomponente durch die Estergruppe oder den bei diesen Versuchen verwendeten hohen Alkylaluminiumüberschuß. Die Klärung dieser Frage könnte für eine Steigerung der Selektivität bei Alkadienen von Vorteil sein.

In einigen Fällen, z.B. bei der Hydrierung von Bibenzyl, ist das Verhältnis  $k_1/k_2$  von 1 verschieden, es liegen also nicht nur Unterschiede in der Stabilität, sondern auch in der Reaktivität der Katalysator-Substrat-Komplexe vor. Es treten dann zwei Reaktionsstufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Wasserstoffaufnahme auf. In diesen Fällen ist die Selektivität besonders hoch.

Das hier vorgeschlagene Modell kann die Hydrierung mehrfach ungesättigter Substrate nur dann korrekt beschreiben, wenn die Reaktivität aller Doppelbindungen im Edukt gleich ist. Es kann daher nicht auf die Hydrierung von 3,6-Octadiensäuremethylester angewendet werden, da hier die Doppelbindung in 3-Position bevorzugt reagiert. Im Falle des  $\alpha$ -Linolensäuremethylesters treten im C18:2-Zwischenprodukt Isomere mit unterschiedlichem Abstand der Doppelbindungen auf, die als verschieden starke Liganden für den Katalysator wirken. Vereinfacht gilt folgendes Schema:



Die 1,4-Diene wirken als ähnlich starke Liganden wie Linolensäuremethylester, werden wie dieser schnell hydriert und verringern daher die Selektivität für die Bildung von C18:2. Umgekehrt wird das 1,7-Dien nur wenig stabiler als die Monoene gebunden, so daß die Selektivität für die C18:1-Bildung ebenfalls nicht sehr hoch ist.

## 6 Schlußbetrachtung

Die Versuche haben gezeigt, daß mit homogenen *Ziegler-Sloan-Laporte*-Katalysatoren selektive Hydrierungen von Dienen mit 1,4-ständigen Doppelbindungen zu den entsprechenden Monoenen möglich sind. Unter kinetisch kontrollierten Bedingungen sind ähnlich hohe Selektivitäten für die Linolensäureesterhydrierung erreichbar, wie sie auch mit heute gebräuchlichen heterogenen Härtungskontakten unter kinetischer Kontrolle der Reaktion erzielt werden<sup>194)</sup>. Der maximale Anteil an Ölsäure und deren Isomeren als Zwischenprodukt liegt nur wenig unter Werten für kommerzielle Katalysatoren<sup>195,196)</sup>, die aber ihrerseits höhere Anteile an trans- und Stellungsisomeren liefern<sup>6)</sup>. Für den homogenen Katalysator spricht weiterhin die bereits unter sehr milden Bedingungen erreichte hohe Aktivität, was für die Hydrierung empfindlicher Substrate von Vorteil ist.

Ein interessantes Einsatzgebiet für ZSL-Katalysatoren ist die selektive Hydrierung kleinerer Mengen spezieller, mehrfach ungesättigter Verbindungen zu teuren Zwischen- oder Endprodukten. In diesem Fall könnten hohe Selektivitäten durch Zusatz eines für das jeweilige Substrat angepaßten Komplexbildners oder "Opfer-Olefins" erreicht werden. Die zugesetzte Verbindung soll eine Komplexierung des zu hydrierenden Alkadiens zulassen, aber dessen Hydrierprodukte vom Katalysator verdrängen.

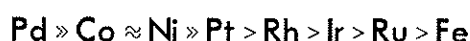
Zu lösen bleibt das Problem der Katalysatorrückgewinnung. Möglich ist eine Abdestillation der Reaktionsprodukte, wesentlich sinnvoller erscheint jedoch die Heterogenisierung des aktiven Katalysators. Der Einsatz von so kleinen Mengen des hochaktiven Katalysators, daß analog zu den *Ziegler*-Polymerisationskontakten der zweiten Generation eine Katalysatorregenerierung überflüssig ist, wird zur Zeit noch durch die hohe Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte erschwert.

## 7 Zusammenfassung

Linolsäuremethylester wurde mit verschiedenen homogenen Katalysatorsystemen nach *Ziegler*, *Sloan* und *Laporte*, den sog. ZSL-Katalysatoren, bestehend aus einem Übergangsmetallsalz oder -komplex und Triethylaluminium, hydriert. Die Variation der Übergangsmetallkomponente ergab folgende Aktivitätsreihenfolge:



Katalysatorsysteme mit hoher Aktivität finden sich nur in der VIII. Neben-  
gruppe. Für die Selektivität bezüglich Bildung an einfach ungesättigtem  
Zwischenprodukt gilt:



Besonders ZSL-Katalysatoren auf Nickel-, Cobalt- oder Palladiumbasis sind geeignet, Linolsäureester unter sehr milden Bedingungen schnell und selektiv zu hydrieren. Die Frage, ob dieses Verhalten durch die 1,4-Stellung der beiden Doppelbindungen im Linolsäureester verursacht wird, führte zu Hydrierversuchen an nichtkonjugierten  $\alpha, \omega$ -Dienen unterschiedlicher Kettenlänge. Dabei zeigte sich, daß in dieser Homologenreihe eine signifikante Selektivität zur Monoolefinbildung nur im Falle des 1,4-Pentadiens gegeben ist. Bei den Dienen, deren Doppelbindungen weiter auseinanderliegen als in der Linolsäure, macht sich eine Selektivität für das Monohydrierungsprodukt nur noch in untergeordnetem Maße oder nicht mehr bemerkbar. Auch für die Hydrierung verschiedener Cyclooctadien-Isomeren sowie bei Arenen mit zwei Phenylgruppen konnte gezeigt werden, daß die Selektivität zur Bildung des Halbhydrierproduktes mit zunehmendem Abstand der ungesättigten Zentren sinkt. Zur Erklärung wird ein Modell mit unterschiedlich stabilen Katalysator-Substrat-Komplexen vorgeschlagen.

Am Beispiel der Hydrierung von Linolsäuremethylester mittels eines ZSL-Katalysators auf Nickel-Basis wurde der genaue Reaktionsverlauf einschließlich aller Isomerisierungsvorgänge untersucht. Die Hydrierung erfolgt zum größten Teil ohne vorherige Konjugation oder trans-Isomerisierung, wobei beide Doppelbindungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit abgesättigt werden. Solange noch zweifach ungesättigtes Produkt vorhanden ist, hemmt dies in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Modell die Hydrierung und Isomerisierung des einfach ungesättigten Zwischenproduktes.



Als Modellsubstanz für Linolsäuremethylester wurde auch 3,6-Octadiensäuremethylester in die Reaktion eingesetzt. Hier zeigten beide Doppelbindungen unterschiedliche Reaktivität, die Aktivierung der Doppelbindung in 3-Position durch die Carbonylgruppe wirkte sich stärker aus als die sterische Begünstigung der Doppelbindung in 6-Position durch die Lage nahe am Molekülende.

Bei der Hydrierung von Linolensäuremethylester wird kaum Selektivität bezüglich Linolsäureesterbildung beobachtet, als Zwischenprodukt tritt ein Gemisch aus einfach und zweifach ungesättigten Fettsäuremethylestern auf, wobei in letzteren Verbindungen nach Verbrauch der dreifach ungesättigten Ester beide Doppelbindungen durch mindestens zwei Methylen-  
gruppen getrennt sind. Auch bei diesem Beispiel zeigt sich also, daß der Katalysator 1,4-ständige Doppelbindungssysteme bevorzugt vor weiter auseinanderliegenden oder einzelnen Doppelbindungen hydriert.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Chemikalien

#### 8.1.1 Fettchemische Edukte

Technischer Linolsäuremethylester wurde durch extractive Veresterung von "Technischer Linolsäure" (Fluka) mit Methanol in siedendem Tetrachlorkohlenstoff oder 1,2-Dichlorethan unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator hergestellt<sup>197)</sup>. Nach einfacher Vakuumdestillation konnte in einer Ausbeute von 72% der Ester als hellgelbes Öl erhalten werden, dieses Produkt genügte jedoch noch nicht den für die Hydrierung notwendigen Reinheitsanforderungen. Durch sehr sorgfältige Vakuumrektifikation (Fischer Spaltrohrkolonne HMS 1000, 60 theoret. Böden bei Normaldruck, Rücklaufverh. 30, Produktabnahme  $5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ ,  $K_p^{6.7-7.1 \text{ Pa}} = 111.6-114.7 \text{ }^\circ\text{C}$ , Blasentemp.  $202 \text{ }^\circ\text{C}$ ) konnten die störenden Verunreinigungen sowie der Großteil gesättigter Fettsäureester als Vorlauf und als Sumpfrückstand abgetrennt werden.

Die Herstellung von konjugiertem Octadecadiensäuremethylester erfolgte durch kaliummethylatkatalysierte Isomerisierung des wie oben beschrieben hergestellten und gereinigten technischen Linolsäuremethylesters<sup>198,199)</sup>. Auch hier mußte zur Endreinigung nochmals rektifiziert werden.

Außer technischer Linolsäure wurden noch kleinere Mengen reiner Fettsäuren (Nippon Oil & Fats: Linoleic-90, Linoleic-99, Linolenic-90) in die Methylester überführt. Da die Edukte eine ausgezeichnete Reinheit aufwiesen und die Veresterungen unter Schutzgas durchgeführt wurden, genügte zur Reinigung der Produkte die Rektifikation über eine Füllkörperkolonne.

Leinölfettsäuremethylester wurde durch alkalische Umesterung von Leinöl mit Methanol gewonnen<sup>200)</sup> und ebenfalls über eine Füllkörperkolonne rektifiziert. Alle gereinigten Fettsäureester wurden unter Argon bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

## 8.1.2 Modellverbindungen

### 8.1.2.1 1,6-Heptadien

1,6-Heptadien wurde durch Metathese von Cyclopenten mit Ethylen hergestellt <sup>201)</sup> \*).

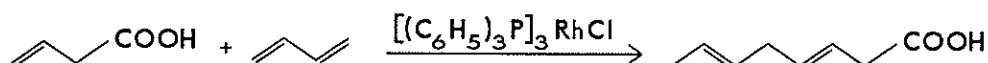
Die Ausgangsverbindung Cyclopenten mußte zunächst 24 Stunden über Kalium gekocht und anschließend unter Argon destilliert werden. 130 g des so gereinigten Olefins wurden zusammen mit 31 g  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (2.2 mmol  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) in einem 500  $\text{cm}^3$ -Autoklaven unter 5.5 MPa (55 bar) Ethylen druck bei 50 °C 25 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine Kolonne fraktioniert, wobei bei einer Siedetemperatur von 88-90 °C 119 g (61%) 1,6-Heptadien in einer Reinheit von 98% (GC) überdestillierten.

### 8.1.2.2 1,4-Cyclooctadien

Durch Rühren von 1,5-Cyclooctadien mit dem Katalysatorsystem Titanatetrabutylat/Triethylaluminium wurde ein Isomerengemisch aus 15.8% 1,3-, 26.5% 1,4- und 57.6% 1,5-Cyclooctadien hergestellt <sup>202,203)</sup>. Die beiden ersten Isomeren (1,3-COD:  $K_p = 142.7$  °C; 1,4-COD:  $K_p = 144.2$  °C) konnten durch Normaldruckrektifikation von nicht umgesetztem Edukt (1,5-COD:  $K_p = 150.8$  °C) abdestilliert <sup>204)</sup> und anschließend über Fällung des 1,4-Isomeren als Silberkomplex <sup>205)</sup> getrennt werden.

### 8.1.2.3 3,6-Octadiensäuremethylester

3,6-Diensäuren sind durch rhodiumkatalysierte C-C-Kopplung von 1,3-Alkadienen mit 3-Alkensäuren zugänglich <sup>206,207)</sup>.



Als Nebenprodukt entsteht 5-Methyl-3,6-Heptadiensäure.

---

\*) Die Versuchsvorschrift wurde der Dissertation von Frau G. Pütz, RWTH Aachen, 1989, S. 184, entnommen.

1.5 Mol Vynlessigsäure, hergestellt durch saure Verseifung von Allylcyanid<sup>208)</sup>, wurden in einem Halbliterautoklaven unter N<sub>2</sub>-Druck bei 120 °C mit 1.75 Mol 1,3-Butadien und 50 Mikromol *Wilkinson*-Katalysator<sup>209)</sup> 20 Stunden gerührt. Nach Entgasen und Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch sofort mit Methanol verestert. Die Trennung von verzweigtem und unverzweigtem Produkt erfolgte durch Vakuum-Rektifikation (Fischer Spaltrohrkolonne HMS 500, 30 theoret. Böden), das Zielmolekül 3,6-Octadiensäuremethylester konnte dabei mit 40% Ausbeute, bezogen auf Vynlessigsäure, und mit 98% Reinheit (GC) als Gemisch von cis/trans-Isomeren erhalten werden ( $K_p^{1.4 \text{ kPa}} = 85 \text{ °C}$ ).

#### 8.1.2.4 Andere Modellverbindungen

Außer 1,4-Cyclooctadien und 1,6-Heptadien waren alle Alkadiene Handelsprodukte. Zur Reinigung genügte Destillation und Abtrennung von Peroxiden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1<sup>210)</sup>. Die aromatischen Modellverbindungen konnten ohne Vorreinigung eingesetzt werden, da hier mit wesentlich größeren Katalysatorkonzentrationen gearbeitet wurde.

#### 8.1.3 Lösemittel und Katalysatorkomponenten

Toluol und Decan wurden mit Calciumchlorid vorgetrocknet und unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit über Natrium destilliert. Octan wurde zunächst destilliert und anschließend nach Organikum-Vorschrift für n-Hexan mit Oleum gereinigt. Alle Übergangsmetallverbindungen wurden 18 Stunden lang bei 70 °C im Vakuum über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Triethylaluminium wurde von der Fa. Schering bezogen.

### 8.2 Hydrierversuche

#### 8.2.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Katalysatorsysteme verlangen eine Handhabung unter Inertgas und in trockenen und sauerstofffreien

Lösemitteln. Als Schutzgas diente Argon, das mittels eines BASF-R3-11 Katalysators und 400 pm-Molsieben von Sauerstoff und Wasserspuren befreit wurde.

Glasgeräte und Autoklaven wurden dreimal evakuiert, mit Argon begast, anschließend dreimal im Vakuum ausgeheizt und wiederum mit Argon beaufschlagt. Lösemittel, Edukte und Katalysatorbestandteile wurden nach den oben beschriebenen Verfahren gereinigt und unter Argon aufbewahrt.

### 8.2.2 Katalysatorherstellung

Der für die Hydrierungen benötigte ZSL-Katalysator wurde für jeden Versuch separat in einer aus 100 cm<sup>3</sup>-Vierhals-Schlenkkolben mit Magnetrührkern, Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleich und Pt-Widerstandsthermometer bestehenden Apparatur hergestellt. Bei 110-120 °C wurden innerhalb von zwei Minuten 0.4 mmol Übergangsmetallverbindung, gelöst oder suspendiert in 2 cm<sup>3</sup> des gewünschten Lösemittels, zu der berechneten Menge Triethylaluminium in 6 cm<sup>3</sup> Lösemittel unter Rühren zugetropft.

Bei den meisten Katalysatoren trat augenblicklich Schwarzfärbung der Lösung ein \*). Nach einer Alterungszeit von 30 Minuten bei gleicher Temperatur wurde die für den Hydrierversuch festgelegte Menge (meist 2 cm<sup>3</sup>) mit einer Spritze entnommen und sofort in die Reaktion eingesetzt.

### 8.2.3 Autoklaven und Steuergeräte

Zur Hydrierung stand ein 125 cm<sup>3</sup>-Edelstahlautoklav (Werkstoff-Nr. 1.4571, 350 °C, 30 MPa) mit elektrischem Druckaufnehmer und einer verschließbaren Probenentnahme-Kapillare zur Verfügung. Beheizt wurde der Autoklav in einem Ölbad, die Messung der Temperatur konnte mit einem in die Reaktionslösung eintauchenden Ni-CrNi-Thermoelement durchgeführt werden.

---

\*) Der Ruthenium und Iridium-Katalysator färbte sich erst im Verlauf von Minuten schwarz, der Zink-Katalysator ist grau, der Cer-Katalysator gelb und der Zirkonium-Katalysator rot.

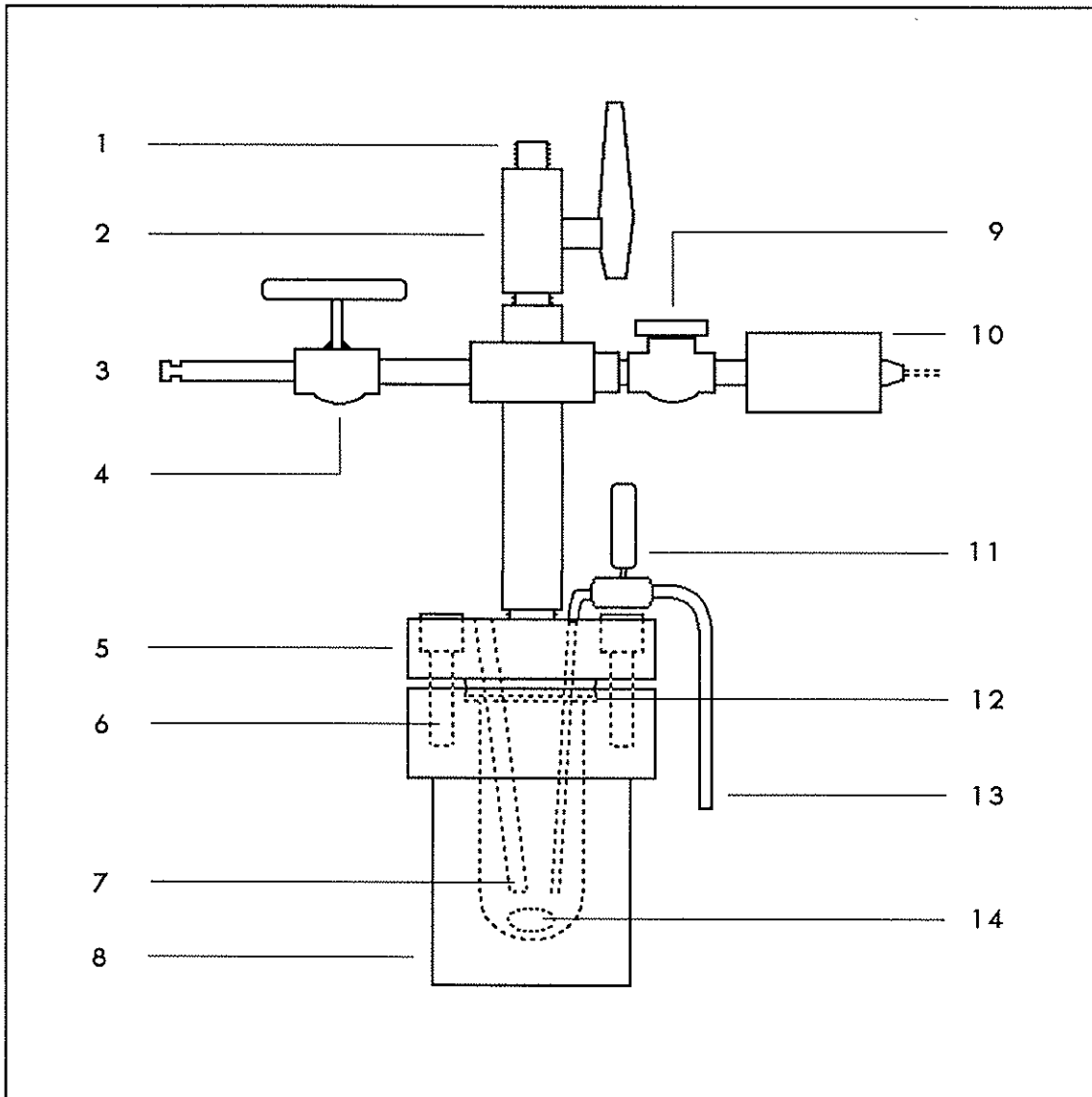


Abb. 33: Autoklaven zur Druckhydrierung (Edelstahl; 125 cm<sup>3</sup>; 30 MPa; 350°C)

- |   |                       |    |   |
|---|-----------------------|----|---|
| 1 | Gaszuleitungsanschluß | 9  | Berstscheibe                                    |
| 2 | Kugelhahn             | 10 | Druckaufnehmer                                  |
| 3 | Argon-Anschluß        | 11 | Probenentnahmeventil                            |
| 4 | Auslaßventil          | 12 | Dichtring                                       |
| 5 | Autoklavendeckel      | 13 | Probenauslaßkapillare                           |
| 6 | Verschraubung         | 14 | elliptischer Magnetrührkern<br>(900 Umdr./min.) |
| 7 | Thermoelementstutzen  |    |   |
| 8 | Autoklaventopf        |    |   |

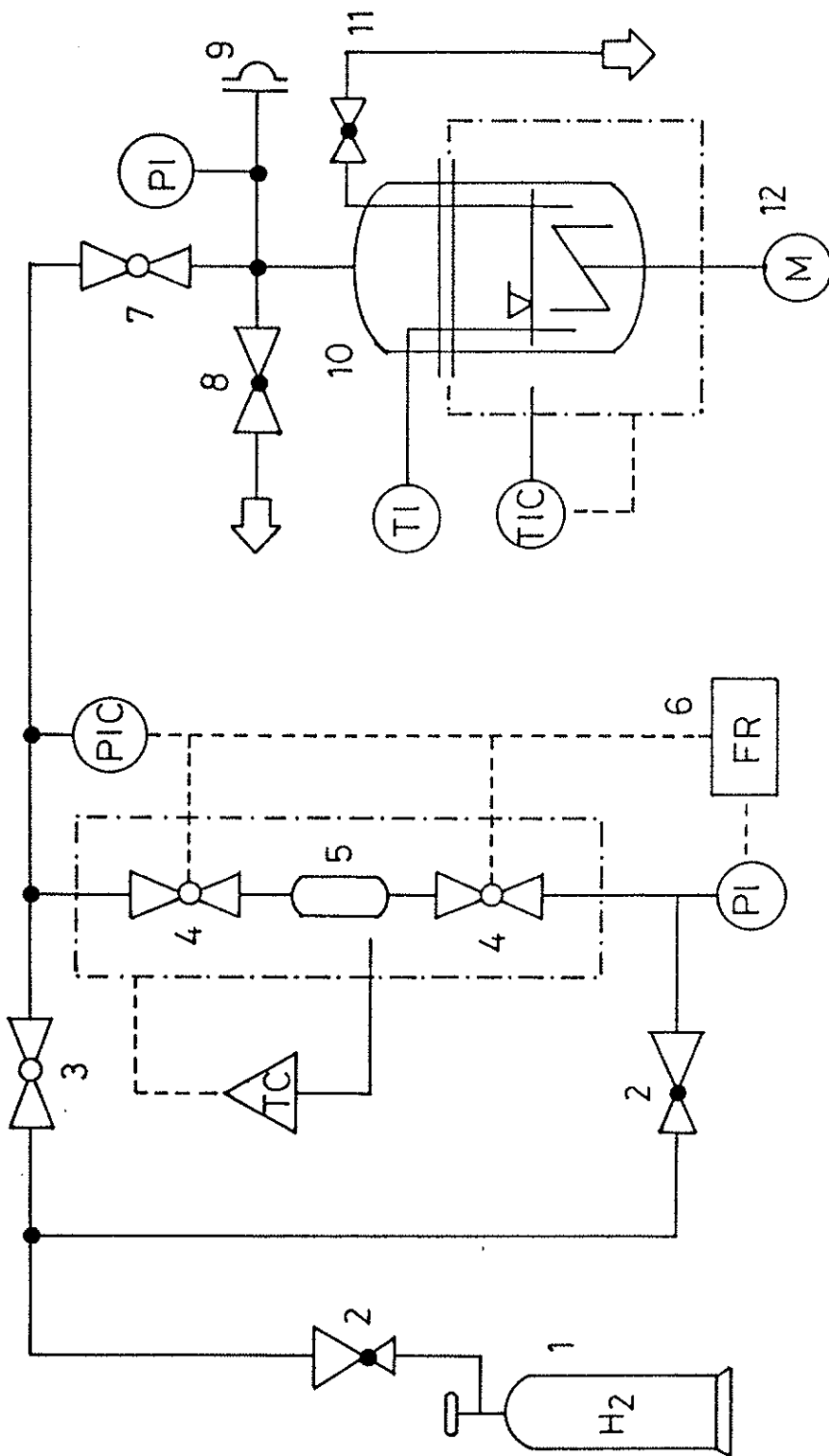


Abb. 34 (Seite 86): Versuchsanordnung zur Druckhydrierung (Verfahrensschema)

- |   |  |    |   |
|---|--|----|---|
| 1 | Wasserstoffbombe                                       | 7  | Autoklaven-Kopfventil (Kugelhahn, während Hydrierung offen) |
| 2 | Reduzierventil   | 8  | Auslaßventil und Schutzgasanschluß                          |
| 3 | Absperrhahn (während Hydrierung geschlossen)           | 9  | Berstscheibe  |
| 4 | Magnetventil   | 10 | Autoklav (beheizt)  |
| 5 | thermostatierte druckfeste Gasmaus                     | 11 | Probenentnahmeleitung mit Absperrventil                     |
| 6 | Druckregler und Durchflußanzeige mit Schreiber Ausgang | 12 | Magnetrührer  |

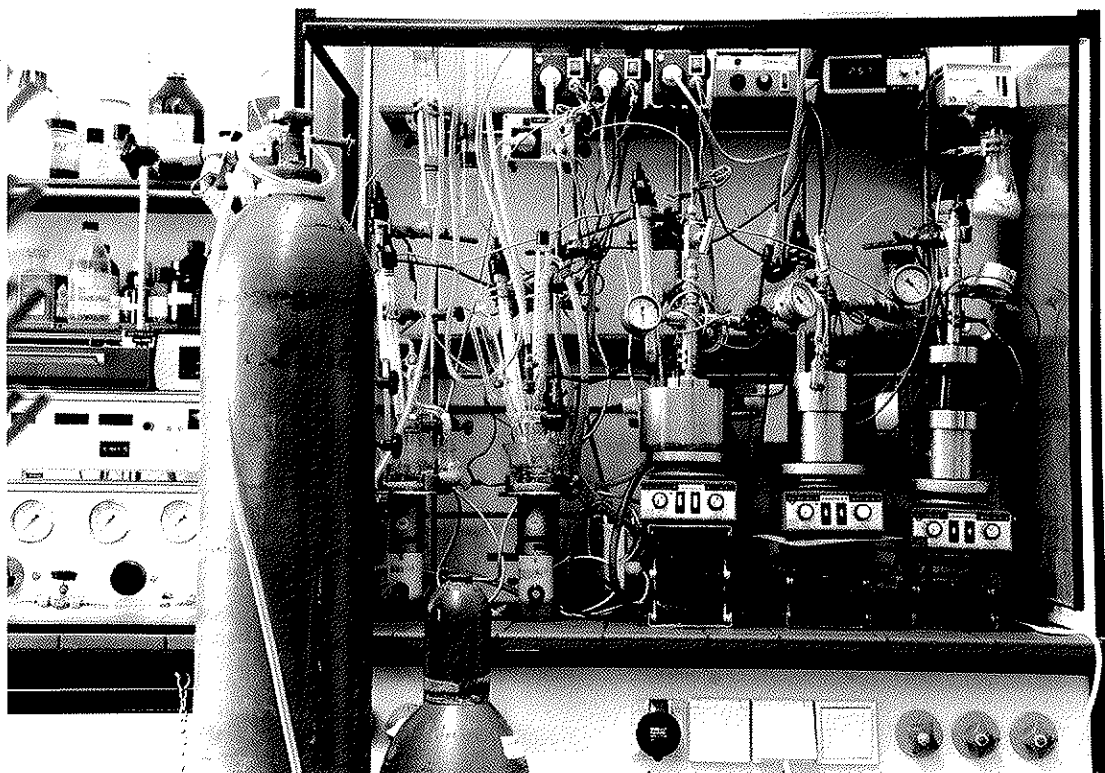


Abb. 35: Blick auf die Versuchsanordnung zur Druckhydrierung

von links nach rechts: Peteric-Gassteuereinheit, Wasserstoffbombe, Aufbau zum Trocknen von kleinen Mengen Übergangsmetallverbindungen, Aufbau zur Katalysatorherstellung, beheizter Autoklav, geschlossener Autoklav mit wassergekühltem Probennehmer, offener Autoklav



Der Ablauf der Hydrierungen wurde mit einer Peteric-Gassteuereinheit 9903 verfolgt. Diese Gasnachführeinrichtung überwacht den Druck in der mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Versorgungsleitung. Wenn der Druck unter den vorgegebenen Wert abfällt, wird aus einem kleinen thermostatierten Speicher mit höherem Druck Gas zum Autoklav abgelassen. Die zugeführte Gasmenge wird aus dem Druck des Speichers, dem Autoklavendruck, dem Volumen und der Temperatur des Speichers und der Füll/Leerfrequenz berechnet und angezeigt.

#### 8.2.4 Durchführung

Im Autoklav wurden Substrat und Lösemittel unter Argon vorgelegt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach Zugabe der frisch hergestellten Katalysatorlösung im Argon-Gegenstrom wurde bei ausgeschalteter Rührung Wasserstoff bis zum gewünschten Druck aufgepreßt. Das Starten der Reaktion erfolgte mit dem Einschalten des Rührers. Durch die Peteric-Gassteuereinheit wurde der Druck im Autoklav konstant gehalten und die verbrauchte Wasserstoffmenge als Funktion der Hydrierzeit aufgezeichnet.

#### 8.2.5 Probenentnahme und Aufarbeitung der Produkte

Während des Versuchs wurden in regelmäßigen Abständen Proben von je  $0.25 \text{ cm}^3$  entnommen. Die Katalysatorabtrennung konnte bei verdünnten Proben durch oxidative Fällung erreicht werden. Hierzu wurde einige Sekunden Luft in die Probe eingeblasen und der ausgefallene Niederschlag nach 24 Stunden durch DynaGard  $0.2 \mu\text{m}$ -Filterspritzen (Microgon, Inc.) abfiltriert. Bei leicht flüchtigen Proben darf nur sehr kurz mit Luft behandelt werden, und die Proben müssen vor und nach der Filtration in dicht verschlossenen Probegläschen aufbewahrt werden. Im Falle der Pentadienhydrierung wurden der Probennehmer, die Filterspritzen und alle verwendeten Gefäße vor Gebrauch gekühlt.

Bei Hydrierversuchen, in denen lösemittelfreie Fettsäureester eingesetzt wurden, war die Katalysatorabtrennung durch saure Extraktion vorteilhafter. Zu diesem Zweck wurde die Probe in  $0.5 \text{ cm}^3$  Ether aufgenommen

und mit  $0.3 \text{ cm}^3$  halbkonzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Mischung (1:2:1) <sup>211)</sup> entsäuert und getrocknet, filtriert und eingeeengt.

## 8.3 Analytik

### 8.3.1 Allgemeines Verfahren

#### 8.3.1.1 Modellverbindungen und Routineanalytik für Fettester

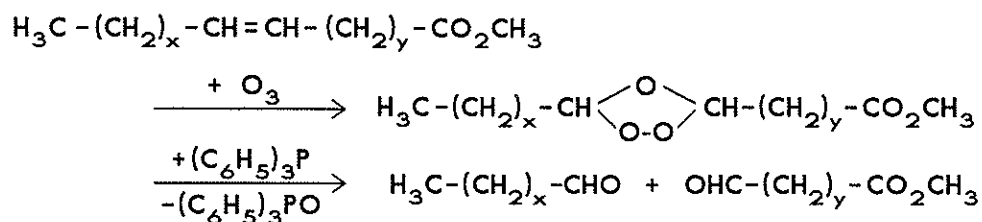
Zur Bestimmung der Zusammensetzung der während Hydrierversuchen entnommener Proben genügte meist eine gaschromatographische Untersuchung. Im Falle der Versuche mit linearen und cyclischen Alkadienen sowie mit aromatischen Modellverbindungen konnten alle Produkte getrennt werden, bei 3,6-Octadiensäuremethylester war dies bei den meisten Isomeren ebenfalls möglich. Einzelne Isomere im Produktgemisch hydrierter Fettsäuremethylester waren nur in einigen Fällen sauber abzutrennen, es konnte jedoch zumindest eindeutig nach Anzahl der Doppelbindungen im Molekül unterschieden werden, was für die Ermittlung von Umsatz, Hydriergrad und Selektivität zu einfach ungesättigtem Produkt ausreichend ist. Im Hydrierprodukt von Linolsäuremethylester war darüberhinaus die Trennung nach Konformation der Doppelbindungen möglich.

#### 8.3.1.2 Isomerenverteilung in hydriertem Linolsäureester

Sollte die komplette Isomerenverteilung einer Fettesterprobe ermittelt werden, so wurde zunächst ein Gaschromatogramm angefertigt, um die Zusammensetzung nach Anzahl und Konformation der Doppelbindungen sowie den Anteil konjugierter Ester zu ermitteln. Die Auswertung des IR-Spektrums der Probe ergab den Gesamt-trans-Gehalt. Der Rest der Probe wurde durch halbpräparative HPLC in die Fraktionen C18:2, (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 zerlegt, wobei letztere oft etwas unsauber getrennt waren. Die HPLC-Fraktionen wurden einzeln gaschromatographisch untersucht, um einerseits deren Reinheit zu prüfen (cis-Gehalt in trans-Probe und umgekehrt), andererseits durch Vergleich des Anteils gut abgetrennter

Peaks im Fraktions-GC mit denen im anfangs aufgenommenem Gemisch-GC die Mengenverhältnisse der HPLC-Proben untereinander zu ermitteln.

Als Methode zur Ermittlung der Positionen der Doppelbindungen in den Kohlenstoffketten der Fettsäuren wurde die Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung der Produkte gewählt. Hierbei werden die Moleküle an den C=C-Doppelbindungen unter Bildung zweier Aldehydgruppen gespalten.



Aus Fettsäuremethylestern mit einer Doppelbindung entsteht ein Aldehyd und ein  $\omega$ -Oxocarbonsäureester, bei zwei Doppelbindungen zusätzlich ein Dialdehyd. Aus der Homologenverteilung der Bruchstücke kann auf die Lage der Doppelbindungen im eingesetzten Gemisch geschlossen werden.

Die drei HPLC-Fractionen wurden einzeln ozonisiert, reduktiv aufgearbeitet und die Produktmischungen gaschromatographisch analysiert. Mit den so erhaltenen Verteilungen der Positionsisomeren in den einzelnen Fractionen konnte, da die Mengenverhältnisse der Fractionen untereinander ja bekannt waren, der Absolutgehalt der Isomeren in der ursprünglichen Probe bestimmt werden.

Die Verknüpfung der analytischen Verfahren ist in den beiden folgenden Diagrammen dargestellt (Abb. 36 und 37).

### 8.3.1.3 Isomerenverteilung in hydriertem Linolensäureester

Die Analyse einer Probe aus der Hydrierung von Linolensäuremethylester unterscheidet sich lediglich in einigen Punkten von der einer Probe aus Linolsäuremethylester:

- 1.) Im Gaschromatogramm überlappen die Bereiche (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 sowie (cis,cis)-, (cis,trans)- und (trans,trans)-C18:2. Da letztere auch nicht durch HPLC getrennt werden können, sind nicht alle Isomeren in C18:2 bestimmbar.

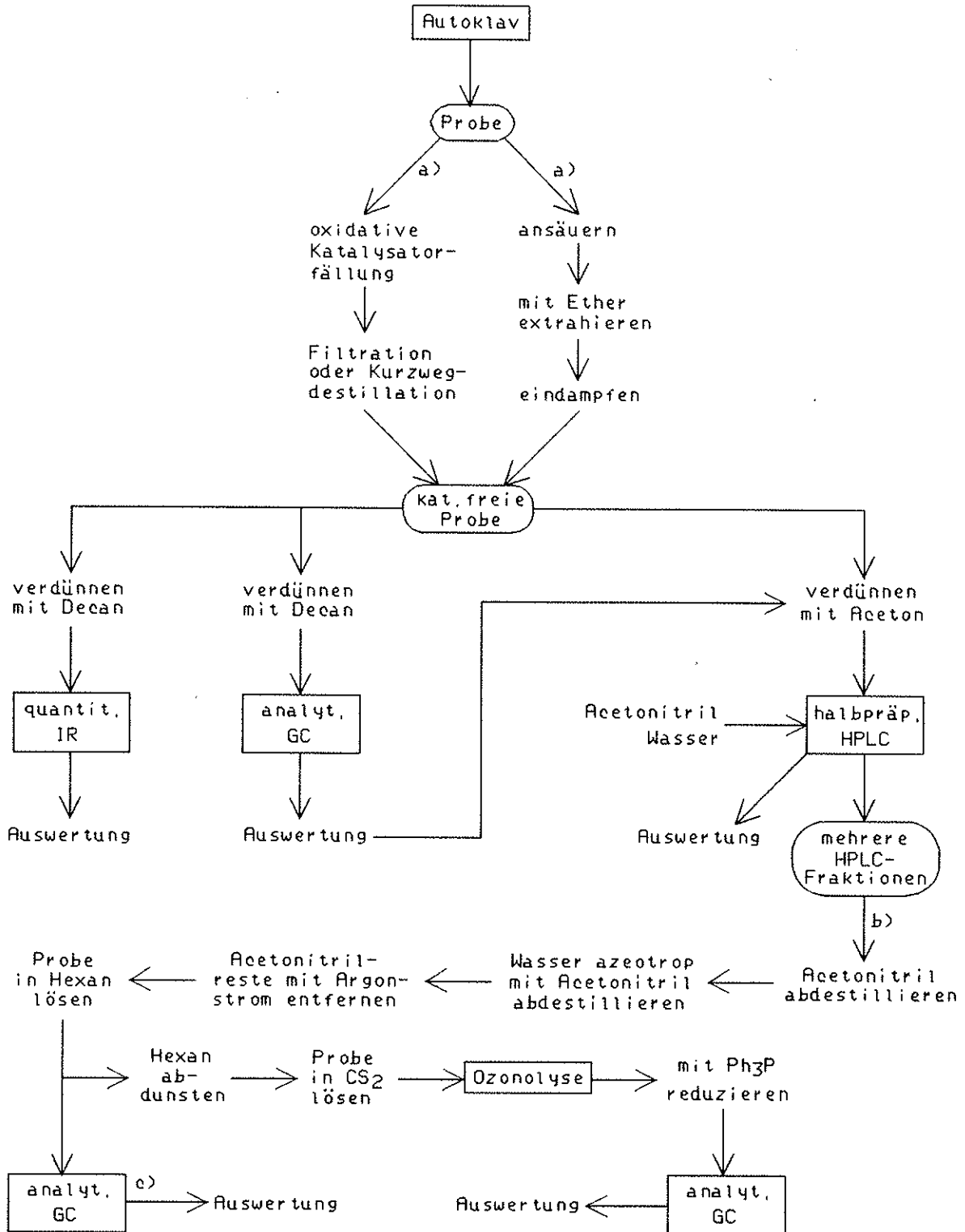


Abb. 36: Ablaufschema der Analytik zur Hydrierung von Linolsäuremethylester

- a) Alternativrouten
- b) 2 bis 5 Fraktionen je nach Aufgabenstellung  
alle Fraktionen werden getrennt weiterverarbeitet
- c) nicht in jedem Fall notwendig

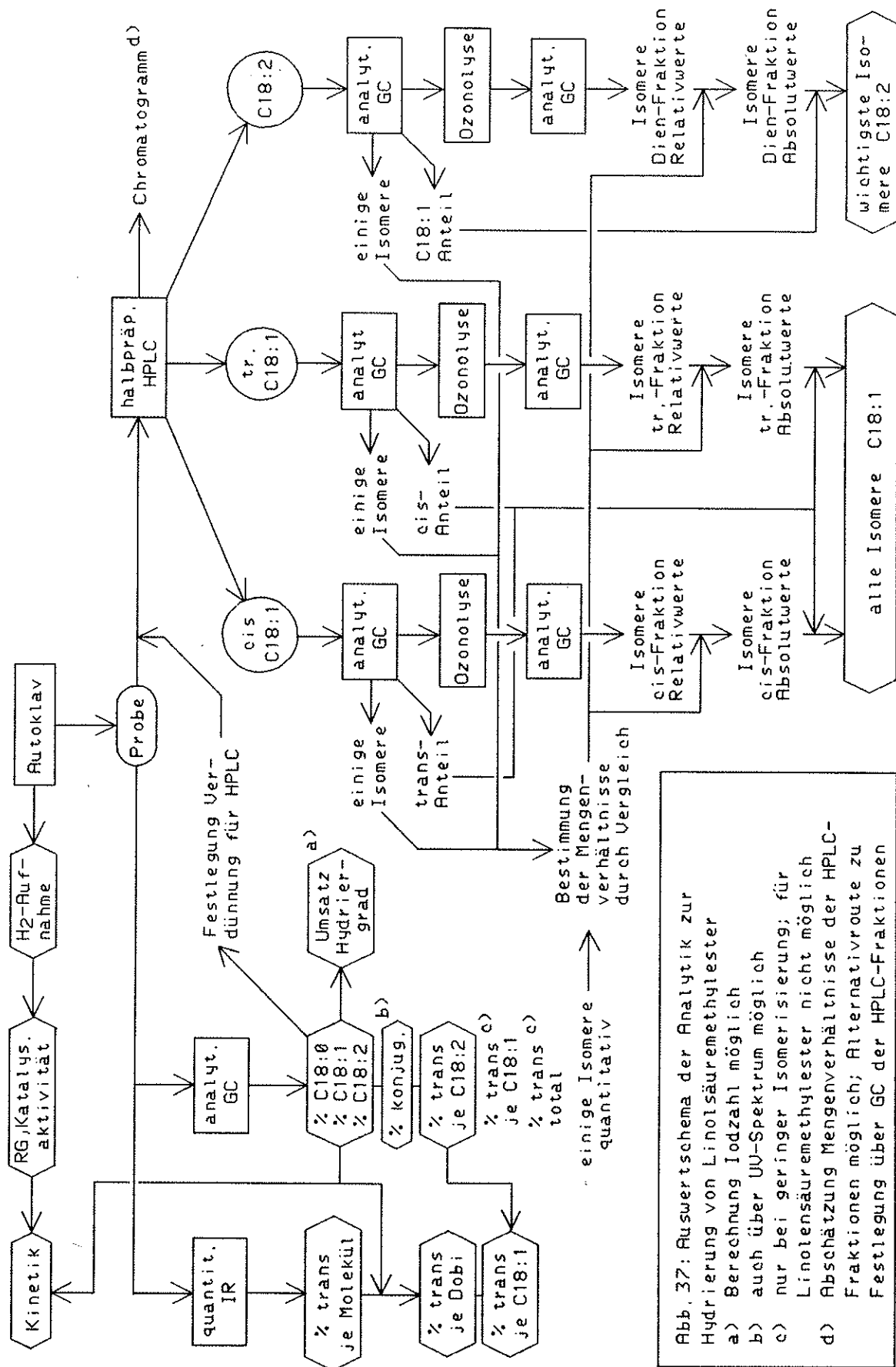


Abb. 37: Auswerteschema der Analytik zur Hydrierung von Linolsäuremethylester  
 a) Berechnung Iodzahl möglich  
 b) auch über UV-Spektrum möglich  
 c) nur bei geringer Isomerisierung; für Linolsäuremethylester nicht möglich  
 d) Abschätzung Mengenverhältnisse der HPLC-Fractionen möglich; Alternativroute zu Festlegung über GC der HPLC-Fractionen

- 2.) Die Peaks für (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 im HPLC sind stark verbreitert und überlappen, so daß nur noch sehr geringe Mengen bei einer Einspritzung getrennt werden können. Die Isomeren C18:1(16c) und C18:1(15c), vermutlich teilweise auch C18:1(14c), werden zusammen mit den (trans)-C18:1-Isomeren eluiert. Die Bestimmung der (15c)- und (16c)-Anteile ist jedoch im Gaschromatogramm möglich.
- 3.) Im HPLC muß zusätzlich zu den mit Linolsäureestern erhaltenen Fraktionen die C18:3-Fraktion isoliert werden, die dann ebenfalls ozonisiert wird.
- 4.) Bei der Ozonolyse treten sehr kleine Bruchstücke auf ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{CHO}$  und  $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ), die nur ungenau quantitativ bestimmt werden können <sup>212)</sup>. Bei C18:1-Fractionen ist dies nicht sehr störend, da die korrespondierenden  $\omega$ -Oxaldehyde gut quantitativ bestimmbar sind, in der C18:2- und C18:3-Fraktion sind jedoch größere Fehler zu erwarten.

### 8.3.2 Gaschromatographie \*)

#### 8.3.2.1 Trennung und Auswertung

Die gaschromatographische Untersuchung der Fettsäuremethylester wurde auf einer mit Cyanopropylsilikon beschichteten Kapillarsäule <sup>213)</sup> durchgeführt, die Trennung der meisten Gemische aus Hydrierversuchen mit Modellverbindungen konnte auf unpolaren Standard-Kapillarsäulen erreicht werden. Es wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt, solche Detektoren besitzen für alle Isomerisierungs- und Hydrierprodukte einer polyungesättigten Verbindung praktisch die gleiche molare Anzeigeempfindlichkeit, dies gilt in besonderem Maße auch für Fettsäuremethylester <sup>214)</sup>. Das Verhältnis der Peakfläche einer Einzelsubstanz zur Gesamtfläche aller Peaks kohlenstoffzahlgleicher Verbindungen gibt damit direkt den molaren Anteil der Einzelsubstanz innerhalb dieser Gruppe an.

---

\*) Ich danke dem Leiter der GC-Abteilung, Herrn Dr. W. Meltzow, für seine fachliche Unterstützung. Für die Ausführung der zahlreichen GC-Analysen bedanke ich mich besonders bei Frau Ines Bachmann und Frau Hannelore Eschmann.

Tab. 31: Säulen und Parameter für die quantitative gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsgemische

Anwendung	Säule	Länge in m	Hersteller	stationäre Phase	$T_{iso}$ °C	$t_{iso}$ min	$\dot{T}$ °C/min	$T_{max}$ °C	$T_{Det}$ °C	Träger gas	$p$ kPa	$V_{inj}$ µL	
Fettsäuremethylester <sup>a)</sup>	Cp-Sil-88	50	Chrompac	Cyanopropylsilikon	160		isotherm		300	H <sub>2</sub>	80	0.3	
Ozonolyse-Produkte	SE54-HP-FS	25	Hewlett-Packard	Phenylmethylsilikon	50	5	5	280	250	N <sub>2</sub>	100	0.5	
C8-Säuremethylester	FS-WG 11	50	WGA	Polyester	125	20	20	250	250	N <sub>2</sub>	100	0.4	
C5-Olefin / Pentan	Pona-HP	50	Hewlett-Packard	Methylsilikon	5	15	20	250	250				
C6-Olefin / Hexan <sup>b)</sup>					30	20	20	250	250				
C7-Olefin / Heptan					60	20	20	250	250				150
C8-Olefin / Octan	Pona-HP-FS	50	Hewlett-Packard	Methylsilikon	80	20	20	250	250	He	150	0.3	
Cyclooctadiene <sup>c)</sup> / <sup>d)</sup>	FS-WG 11	50	WGA	Polyester	50	5	8	190	250	N <sub>2</sub>	150	0.2	
1,3-Cyclooctadien <sup>e)</sup> / <sup>e)</sup>	SE 54-CS	30	CS (siehe S. 98)	Phenylmethylsilikon	80	5	8	280	300	N <sub>2</sub>	150	0.2	
Biphenyl / Diph.methan <sup>e)</sup>	FS-WG 11	25	WGA	Polyester	180		isotherm		300	N <sub>2</sub>	100	0.2	
Bibenzyl <sup>e)</sup>													

Probenvorbereitung: Fettsäuremethylester unverdünnt: nach Katalysatorabtrennung mit 50 fachem Volumen Decan versetzen  
 Fettsäuremethylester in Decan: nach Katalysatorabtrennung mit 5 fachem Volumen Decan versetzen  
 andere Proben (Hydrierversuche in Decan oder Octan): nach Katalysatorabtrennung direkt verwendbar

Temperaturprogramm: zunächst isothermer Betrieb ( $T_{iso}, t_{iso}$ ), dann linearer Anstieg ( $\dot{T}, T_{max}$ )  
 andere Parameter:  $T_{Det}$  = Detektortemperatur;  $V_{inj}$  = injiziertes Probevolumen;  $p$  = Trägergasdruck

Erläuterungen: a) Trennung nach Anzahl der Doppelbindungen und teilweise nach Konformation und Position der Doppelbindungen

b) auch für Gemische aus Hydrierung C5-Alkadien + C6-Alkadien

c) und Hydrierprodukte

d) Trennung 1,3-Cyclooctadien / Cycloocten schlecht, bei hohem Anteil 1,3-Cyclooctadien nicht quantitativ

e) nur zur Trennung 1,3-Cyclooctadien / Cycloocten oder für Proben, die kein Cyclooctan enthalten

Zur quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme von Ozonolyseprodukten wurden zur Ermittlung der Molanteile korrigierte Peakflächen  $F_{\text{korr.}}$  verwendet, wobei davon ausgegangen wurde, daß Kohlenstoffatome mit zwei Bindungen zu Sauerstoff keinen Beitrag und alle anderen Kohlenstoffatome den gleichen Beitrag zum Detektorsignal liefern <sup>215)</sup>.

Aldehyde	$F_{\text{korr.}} = F / (n_{\text{C}} - 1)$	$n_{\text{C}}$ ist die Anzahl der Kohlenstoffatome, bei $\omega$ -Oxocarbonsäuremethylestern (Oxoestern) ohne das Methylester-Kohlenstoffatom
Oxoester	$F_{\text{korr.}} = F / (n_{\text{C}} - 1)$	
Dialdehyde	$F_{\text{korr.}} = F / (n_{\text{C}} - 2)$	

### 8.3.2.2 Peakzuordnung

In Tab. 32 sind die Retentionszeiten für die Ozonolyseprodukte angegeben. Die angegebenen Zeiten sollen nur zur Zuordnung der relativen Lage verschiedener Peaks verwendet werden, die Absolutwerte sind je nach Zustand der Säule und Genauigkeit des Temperaturprogramms starken Schwankungen unterworfen. Die Peakzuordnung für Gaschromatogramme von Hydrierprodukten ist den Abbildungen in Anhang D zu entnehmen.

Tab. 32: Zuordnungstabelle für Ozonolyseprodukt-Gaschromatogramme

C-Atome	Retentionszeit $t_{\text{R}}$ / min			C-Atome	$t_{\text{R}}$ / min	
	Aldehyd	Oxoester	Dialdehyd		Aldehyd	Oxoester
2	1.9			10	23.6	33.7
3	2.2		2.8	11	26.9	36.5
4	2.9		7.1	12	30.0	39.1
5	4.5	16.9	11.6	13	33.0	41.6
6	7.8	20.7	16.3	14		43.9
7	12.0	24.3	20.4	15		46.3
8	16.1	27.7	24.0	16		48.6
9	20.0	30.8		17		50.5

Säule: Hewlett-Packard 25 m SE 54-HP

Trägergas: 100 kPa  $\text{N}_2$

Temperaturprogramm: 5 min isotherm 50 °C, dann 5 °C/min bis 250 °C

Erläuterungen: Oxoester ist  $\omega$ -Oxocarbonsäuremethylester

(Methylester-C-Atom wird bei Anzahl C-Atome nicht berücksichtigt)

weitere Peaks:  $\text{CS}_2$ -Folgepeaks: 2.6 min (stört weder C3-Aldehyd noch C3-Dialdehyd);

Octan: 7.7 min (vedeckt C6-Aldehyd); Decan: 16.0 min (verdeckt C8-Aldehyd);

Palmitinsäuremethylester: 43.9 min (wie C14-Oxoester); Stearins.methylester: 48.3 min

(kann C16-Oxoester stören);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ : 49.6 min;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ : 58.1 min



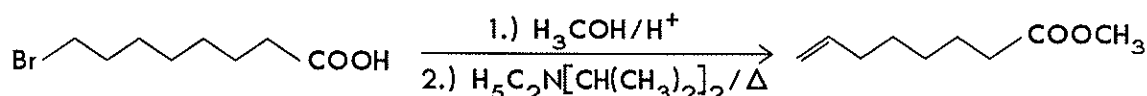
Im folgenden ist beschrieben, wie die GC-Peaks den einzelnen Verbindungen zugeordnet wurden.

### 1.) Fettsäuremethylester

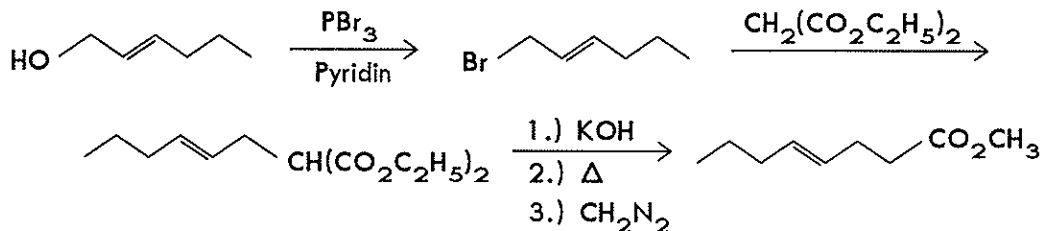
Die Zuordnung nach Gruppen C18:1, C18:2 und C18:3 konnte durch Analyse isomerisierter Reinsubstanzen und mittels Vortrennung durch HPLC vorgenommen werden. Es standen folgende Testsubstanzen zur Verfügung: C18:0, C18:1(6c), (6t), (9c), (9t), (11c), 11(t), C18:2(9c,12c), (9t,12t), C18:3(6c,9c, 12c), (9c,12c,15c), sowie alkalikonjugierter Linol- und Linolensäuremethylester (211,216). Die anderen Isomere konnten über publizierte Retentionszeitabellen zugeordnet werden (217,218).

### 2.) Octadien- und Octensäuremethylester

Für dieses System konnten lediglich C8:0, C8:1(2t) und C8:1(3c/t) als Vergleichssubstanzen käuflich erworben werden. 7-Octensäuremethylester wurde durch Verestern von 8-Bromooctansäure und anschließende Dehydrobromierung mit Hünig-Base (219) hergestellt.



Bei der Eliminierung entstanden als Nebenprodukte die Isomeren C8:1(6t) und C8:1(6c), die mittels GC/IR-Kopplung (\*) ebenfalls nachgewiesen und zugeordnet wurden. Die Octensäuren C8:1(4t) und (5c/t-Isomerengemisch) konnten durch Malonestersynthese mit den aus den entsprechenden Alkoholen erhältlichen 1-Bromhexenen dargestellt werden.



\*) Alle GC/IR- und GC/MS-Kopplungen wurden von Herrn Wolfgang Falter durchgeführt, dem ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Die Unterscheidung zwischen (cis)- und (trans)-Isomeren in Substrat, Hydrierprodukt und Vergleichssubstanzen gelang durch GC/IR-Kopplung. Welche Doppelbindung im zweifach ungesättigten Substrat in welcher Konformation vorlag, wurde der bei der Herstellung zitierten Literatur entnommen.

### 3.) lineare und cyclische Alkadiene; Arene

Hier kann auf das umfangreiche Angebot käuflicher Vergleichssubstanzen zurückgegriffen werden.

### 4.) Ozonolyseprodukte

Die homologen Aldehyde von  $H_3C-CHO$  bis  $H_{17}C_8-CHO$  konnten als reine Substanzen analysiert werden. Andere Peaks wurden durch Ozonolyse reiner Fettsäureester mit bekannter Doppelbindungsposition oder durch GC/MS-Kopplung zugeordnet.

## 8.3.3 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren stand ein Perkin-Elmer Spektrometer (Typ 782) zur Verfügung. Alle flüssigen Proben wurden als Film oder in einer 0.05 mm-KBr-Küvette gemessen.

Zur Ermittlung des (trans)-Gehaltes in Fettesterproben wurde die Extinktion der durch die H-C=C-H -out of plane-Deformationsschwingung der trans-Doppelbindung verursachten Absorptionsbande mit derjenigen der C=O -Streckschwingung verglichen<sup>223,224</sup>). Durch Eichmessung an Ölsäure-/Elaidinsäuremethylester-Gemischen in Decan (ca. 20% Fettester) ergab sich die Regressionsformel:

$$\text{(trans)-Gehalt / \%} = 406 \cdot \frac{E(965 \text{ cm}^{-1})}{E(1745 \text{ cm}^{-1})}$$

Der (trans)-Gehalt kann aus den beiden Extinktionen mit etwa 3% Fehler ermittelt werden.

### 8.3.4 HPLC

Die Fettesterproben \*) wurden mit soviel Aceton verdünnt, daß in 100 µL Lösung ein C18:1-Gehalt gemäß folgender Tabelle vorlag.

Tab. 33: Verdünnungstabelle für HPLC-Proben

Edukt	Probe	C18:1-Gehalt
		mg in 100 µL Lösung
Linolsäuremethylester	vor C18:1-Maximum	12
	nach C18:1-Maximum	10
Linolensäuremethylester	vor C18:1-Maximum	8
	nach C18:1-Maximum	4-6

chromatographische Daten:

- Säule: 250 × 8 mm Multosphere RP 18 / 18-4µ, 65000 Trennstufen  
(CS-Chromatographie Service, Langerwehe b. Aachen)
- mobile Phase: Acetonitril/Wasser-Azeotrop, 5 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>
- Probe: 100 µL; C18:1-Gehalt gem. Tab. 33; in Aceton
- Detektion: refraktometrisch oder UV bei 210 nm

Von den abgetrennten Fraktionen C18:3, C18:2, (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 wurde zunächst im Wasserstrahlvakuum bei nur mäßig erhöhter Temperatur das Lösemittel abgezogen +). Da die Fettester beim Abdampfen mit Wasser eine gewisse Flüchtigkeit zeigen, muß überschüssiges Wasser mit nachträglich zugesetztem Acetonitril azeotrop entfernt werden. Reste des Acetonitrils konnten mit einem Argonstrom aus dem Kolben ausgetrieben werden, der kaum sichtbare Rückstand wurde in 40 µL Hexan je mg Fettsäureester aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.

---

\*) Die Proben dürfen geringe Mengen Decan (von der Katalysatorlösung) enthalten, dieses wird gemeinsam mit C18:2 eluiert. War die Probe in einem Überschuß an Decan gelöst, so muß dieses weitgehend abdestilliert werden.

+) Enthält eine Fraktion weniger als 4 mg Fettester, so muß die HPLC-Trennung mehrfach ausgeführt werden, um für die Weiterverarbeitung eine ausreichende Menge zur Verfügung zu haben.

### 8.3.5 Ozonolyse

Fettestergemische, die ozonisiert werden sollen, müssen sehr rein sein. Am besten geeignet waren die aus der HPLC-Trennung erhaltenen Proben. In diesem Fall wurde das Hexan abgedunstet und durch das gleiche Volumen an Schwefelkohlenstoff ersetzt. Von dieser Lösung wurden  $0.2 \text{ cm}^3$ , entsprechend 5 mg Fettsäureester, bei  $-40$  bis  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  ozonisiert.

Die Durchführung der Ozonolysen erfolgte mit einem Mikro-Ozonisator der Fa. Suppelco<sup>225,226</sup>). Als Ende der Ozonaufnahme diente die Blaufärbung einer dem Ozonisiergefäß nachgeschalteten schwefelsauren Kaliumiodid / Stärke -Indikatorlösung, zur Sicherheit wurde nach dem Farbumschlag noch eine Minute weiterozonisiert.

Nach Austreiben überschüssigen Ozons mittels Argon wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und mit einigen Kristallen des Reduktionsmittels Triphenylphosphin versetzt. Die so erhaltene Lösung konnte ohne weitere Aufarbeitung in den Gaschromatographen injiziert werden.

## 9 Literaturverzeichnis

- 1) *A. Thomas*: "Fette und Öle" und *H. Hartmann*: "Fettsäuren"  
in: *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 11.  
4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 455-524 u. 525-548
- 2) *Robert Barker*: "Organic Chemistry of Biochemical Compounds"  
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1971, S. 232-252
- 3) *Peter Karlson*: "Biochemie"  
13. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart 1988, S. 271-272
- 4) *H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobebelein*  
u. *J. Falbe*  
Angew. Chem. 100, 41 [1988]
- 5) *B. Cornils, J. Baltés* u. *C. D. Frohning*  
Chemie-Technik 4, 423 [1975]
- 6) Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF)  
Fette · Seifen · Anstrichm. 78, 385 [1976]; 79, 181, 465 [1977]  
u. 80, 1 [1978]
- 7) *Brian R. James*: "Homogeneous Hydrogenation"  
John Wiley & Sons, New York 1972
- 8) *A. Ruffińska* u. *R. Gieżyński*  
Wiadomości Chemiczne 34, 291 [1980]
- 9) *B. Fell* u. *B. Fabry*  
Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie 40, 172 [1987]
- 10) *B. Fell* u. *P. Elsler*  
Erdöl - Erdgas - Kohle 103, 231 [1987]

- 11) *H. Kropf* (Hrsg.): "Reduktion"  
in: *Houben-Weyl*: "Methoden der Organ. Chemie", Bd. IV/1c u. d  
4. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart 1981
- 12) *M. Calvin*  
J. Am. Chem. Soc. 61, 2230 [1939]
- 13) *J. E. Lyons, L. E. Rennick u. J. L. Burmeister*  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9, 2 [1970]
- 14) *M. E. Vol'pin u. I. S. Kolomnikov*  
Russ. Chem. Rev. 38, 273 [1969]
- 15) *E. N. Frankel u. H. J. Dutton*: "Hydrogenation with Homogeneous  
and Heterogeneous Catalysts"  
in: *F. D. Gunstone* (Hrsg.): "Topics in Lipid Chemistry", Vol. 1  
Logos Press, London 1970, S. 161-276
- 16) *A. F. Mabrouk, H. J. Dutton u. J. C. Cowan*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 153 [1964]
- 17) *T. Hashimoto u. H. Shiina*  
Yukagaku 8, 259 [1959]  
zit. n. <sup>7)</sup> u. Chem. Abstr. 54, 25 898 i
- 18) *E. N. Frankel, N. Maoz, A. Rejoan u. M. Cais*  
Proc. 3rd Intern. Conf. Organomet. Chem.; München 1967, S. 210  
zit. n. <sup>7)</sup>
- 19) *E. N. Frankel, H. M. Peters, E. P. Jones u. H. J. Dutton*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 186 [1964]
- 20) *E. N. Frankel, E. A. Emken, H. M. Peters, V. L. Davison  
u. R. O. Butterfield*  
J. Org. Chem. 29, 3292 [1964]

- 21) *E. N. Frankel, E. A. Emken u. V. L. Davison*  
J. Org. Chem. 30, 2739 [1965]
- 22) *I. Ogata u. A. Misono*  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 37, 900 [1964]
- 23) *I. Ogata u. A. Misono*  
Yukagaku 13, 644 [1964]  
zit. n. <sup>7)</sup> u. Chem. Abstr. 63, 17 828 a
- 24) *I. Ogata u. A. Misono*  
J. Chem. Soc. Jpn. 85, 753 [1964]
- 25) *E. N. Frankel, E. P. Jones, V. L. Davison, E. A. Emken*  
*u. H. J. Dutton*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 42, 130 [1965]
- 26) *E. J. Ucciani, G. Cecchi u. G. Mallet*  
Rev. Fr. Corps Gras 26, 225 [1979]  
zit. n. Chem. Abstr. 91, 140 049 b
- 27) *M. Cais, E. N. Frankel u. A. Rejoan*  
Tetrahedron Lett. 1968, 1919
- 28) *E. N. Frankel u. F. L. Little*  
J. Am. Chem. Soc. 46, 256 [1969]
- 29) *E. N. Frankel*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 47, 11 [1970]
- 30) *E. N. Frankel, F. L. Thomas u. J. C. Cowan*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 47, 497 [1970]
- 31) *E. N. Frankel u. F. L. Thomas*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 49, 70 [1972]

- 32) *E. N. Frankel u. R. O. Butterfield*  
J. Org. Chem. 34, 3930 [1969]
- 33) *E. N. Frankel, E. Selke u. G. A. Glass*  
J. Org. Chem. 34, 3936 [1969]
- 34) *J. R. Tucker u. D. P. Riley*  
J. Organomet. Chem. 279, 49 [1985]
- 35) *J. A. Heldal u. E. N. Frankel*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 62, 1044 [1985]
- 36) *A. Hirschauer, E. Ucciani u. G. Devinat*  
Fr. Demande 2 262 690 [1975]  
zit. n. Chem. Abstr. 84, 61 663 z
- 37) *E. N. Frankel, E. A. Emken, H. Itatani u. J. C. Bailar Jr.*  
J. Org. Chem. 35, 1447 [1967]
- 38) *J. C. Bailar Jr. u. H. Itatani*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 43, 337 [1966]
- 39) *J. C. Bailar Jr. u. H. Itatani*  
J. Am. Chem. Soc. 89, 1592 [1967]
- 40) *L. P. van't Hof u. B. G. Linsen*  
J. Catal. 7, 295 [1967]
- 41) *W. Strohmeier u. L. Weigelt*  
Z. Naturforsch.: Anorg. Chem., Org. Chem. 32 B, 597 [1977]
- 42) *H. Itatani u. J. C. Bailar Jr.*  
J. Am. Chem. Soc. 89, 1600 [1967]
- 43) *J. C. Bailar Jr. u. H. Itatani*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 147 [1967]



- 44) *J. C. Bailar Jr., H. Itatani u. H. Jayim*  
Kagaku No Ryoiki 22, 337 [1968]  
zit. n. <sup>7)</sup> u. Chem. Abstr. 69, 44 717 t
- 45) *G. E. Batley, R. W. Adams u. J. C. Bailar Jr.*  
Proc. 10th Intern. Conf. Coord. Chem., Sydney 1969, S. 206  
zit. n. <sup>7)</sup>
- 46) *J. C. Bailar Jr.*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 47, 475 [1970]
- 47) *J. Chatt u. B. L. Shaw*  
J. Chem. Soc. 1962, 5075
- 48) *R. W. Adams, G. E. Batley u. J. C. Bailar Jr.*  
J. Am. Chem. Soc. 90, 6051 [1968]
- 49) *R. W. Adams, G. E. Batley u. J. C. Bailar Jr.*  
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 455 [1968]  
zit. n. <sup>7)</sup>
- 50) *T. Nishigushi, K. Fukuzumi u. F. Kimura*  
Yukagaku 32, 726 [1983]  
zit. n. Chem. Abstr. 100, 209 137 c
- 51) *D. H. Goldsworthy, F. R. Hartley u. S. G. Murray*  
J. Mol. Catal. 19, 257 [1983]
- 52) *D. H. Goldsworthy, F. R. Hartley u. S. G. Murray*  
J. Mol. Catal. 19, 269 [1983]
- 53) *C. Andersson u. R. Larsson*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 58, 675 [1981]
- 54) *E. N. Frankel, H. Itatani u. J. C. Bailar Jr.*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 49, 132 [1972]

- 55) *J. C. Bailar Jr.*  
Platinum Metals Rev. 15, 2 [1971]
- 56) *J. A. Haldal u. E. N. Frankel*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 62, 1117 [1985]
- 57) *P. van der Plank, A. van der Ent, A. L. Onderdelinden  
u. H. J. van Oosten*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 57, 343 [1980]
- 58) *A. van der Ent u. H. G. A. M. Cuppers*  
Neth. Pat. 7 001 018  
zit. n. <sup>7)</sup> u. Chem. Abstr. 75, 151 336 p
- 59) *K. Fukuzumi, T. Nishiguchi, T. Tagawa u. H. Imai*  
Yukagaku 25, 164 [1976]  
zit. n. Chem. Abstr. 85, 45 772 z
- 60) *K. Fukuzumi, T. Nishiguchi, T. Tagawa u. H. Imai*  
Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku 28,  
309 [1976]  
zit. n. Chem. Abstr. 87, 38 812 a
- 61) *T. Nishigushi, T. Tagawa u. K. Fukuzumi*  
Yukagaku 27, 501 [1978]  
zit. n. Chem. Abstr. 89, 196 855 n
- 62) *K. Yoshinaga, T. Kito u. K. Ohkubo*  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 1786 [1983]
- 63) *K. Yoshinaga, T. Kito u. K. Ohkubo*  
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 469 [1984]
- 64) *T. Tagawa, T. Nishiguchi u. K. Fukuzumi*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 55, 332 [1978]

- 65) *T. Nishiguchi, T. Tagawa, H. Imai u. K. Fukuzumi*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 54, 144 [1977]
- 66) *K. Ohkubo, I. Terada u. K. Yoshinaga*  
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 15, 421 [1979]
- 67) *A. Miyshita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi*  
*u. R. Noyori*  
J. Am. Chem. Soc. 102, 7932 [1980]
- 68) *E. A. Emken, E. N. Frankel u. R. O. Butterfield*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 43, 14 [1966]
- 69) *J. A. Heldal u. E. N. Frankel*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 756 [1984]
- 70) *S. Koritala*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 62, 517 [1985]
- 71) *W. G. Parshall*  
U.S. 3 919 271  
zit. n. Chem. Abstr. 84, 43 351 s
- 72) *H. Hirai*  
J. Macromol. Sci., Chem. A 13, 633 [1979]
- 73) *N. Toshima u. T. Takahashi*  
Chemistry Letters 1988, 573
- 74) *K. Ziegler*  
Brennstoff-Chemie 33, 193 [1952]
- 75) *K. Ziegler, B. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin*  
Angew. Chemie 67, 426, 541 [1955]
- 76) *G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. G. Umberto*  
J. Am. Chem. Soc. 79, 2975 [1957]

- 77) *W. Kaminsky*  
Nachr. Chem. Techn. Lab. 29, 373 [1981]
- 78) *M. F. Sloan, A. S. Matlack u. D. S. Breslow*  
J. Am. Chem. Soc. 85, 4014 [1963]
- 79) *S. J. Lapporte u. W. R. Schütt*  
J. Org. Chem. 28, 1947 [1963]
- 80) *Y. Chauvin, J. Gaillard, J. Leonard, P. Bonnifay u. J. W. Andrews*  
Hydrocarbon Process., Int. Ed. 61, 110 [1982]
- 81) *P. Amigues, D. V. Quang u. C. Lassau*  
Petroleum Petrochem. Int. 13, 53 [1973]
- 82) *C. Lassau, G. Hillion u. R. Stern*  
Chem. Ind. (Dekker) 5, 112 [1981]
- 83) *Y. Chauvin, J. F. Gaillard u. D. V. Quang*  
Petroleum Petrochem. Int. 13, 108 [1973]
- 84) *C. Lassau, D. V. Quang u. M. Hellin*  
Hydrocarbon Process 1973, 105
- 85) *C. Lassau*  
Chem. Eng. 70H, 122 [1974]
- 86) *T. D. Chan, G. Martino u. C. Lassau*  
Fr. Demande 2161524 [1973]
- 87) *I. V. Kalechits u. F. K. Shmidt*  
Kinet. Katal. 7, 614 [1966]  
Kinet. Catal. 7, 541 [1966]
- 88) *I. V. Kalechits, V. G. Lipovich u. F. K. Shmidt*  
Neftekhimiya 6, 813 [1966]  
Petroleum Chem. USSR 6, 257 [1966]

- 89) *V. G. Lipovich, F. K. Shmidt u. I. V. Kalechits*  
Kinet. Katal. 8, 913, 1300 [1967]  
Kinet. Catal. 8, 812, 1099 [1967]
- 90) *S. Dziergowski, R. Giezyński u. S. Pasynkiewicz*  
Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum 51, 1227 [1977]  
zit. n. <sup>8)</sup> u. Chem. Abstr. 88, 22 192 h
- 91) *R. Giezyński, A. Rufinska, S. Dziergowski u. S. Pasynkiewicz*  
Przem. Chem. 57, 585 [1978]  
zit. n. <sup>8)</sup>
- 92) *D. V. Sokol'skii, N. F. Noskova u. N. I. Marusich*  
Dokl. Akad. Nauk SSSR 216, 854 [1974]  
Proceed. Akad. Sci. USSR, Phys. Chem. 216, 536 [1974]
- 93) *S. J. Lapporte*  
Ann. N. Y. Acad. Sci. 158, 510 [1969]
- 94) *Y. Tajima u. E. Kunioka*  
J. Catal. 11, 83 [1968]
- 95) *S. Pasynkiewicz, A. Piwtrzykowski u. K. Dowbor*  
J. Organomet. Chem. 78, 55 [1974]
- 96) *K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba u. G. Wilke*  
Angew. Chem. 85, 1002 [1973]
- 97) *I. V. Kalechits, V. G. Lipovich u. F. K. Shmidt*  
Katal. Reakts. Zhidk. Faze, Tr. Vses. Konf., 2nd, Alma Ata  
Kaz. SSSR 1966 (Pub. 1967), 425  
zit. n. Chem. Abstr. 69, 76 204 q
- 98) *F. K. Shmidt, V. G. Lipovich u. I. V. Kalechits*  
Khim. Aromat. Nepredel'n Soedin 1971, 137  
zit. n. Chem. Abstr. 80, 36 641 a

- 99) *Y. Tajima u. E. Kunioka*  
J. Org. Chem. 33, 1689 [1968]
- 100) *S. Koritala*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 59, 309 [1982]
- 101) *S. Yu, X. Zhu u. Y. Chen*  
Huadong Huagong Xueyuan Xuebao 1984, 51  
zit. n. Chem. Abstr. 101, 170 421 j
- 102) *C. Lassau, L. Stern u. L. Sajus*  
Ger. Offen. 2 116 313 [1971]
- 103) *Y. Chen, X. Zhu u. S. Yu*  
Huaxue Shiji 7, 106 [1985]  
zit. n. Chem. Abstr. 103, 12 029 z
- 104) *H. R. Menpace*  
U.S. 4 188 348 [1980]  
zit. n. Chem. Abstr. 92, 163 618 w
- 105) *X. Zhu, S. Yu, L. Xue u. W. He*  
Cuihua Xuebao 2, 239 [1981]  
zit. n. Chem. Abstr. 96, 41 543 e
- 106) *I. V. Kalechits, V. G. Lipovich u. F. K. Shmidt*  
Kinet. Katal. 9, 24 [1968]  
Kinet. Catal. 9, 16 [1968]
- 107) *N. I. Marusich u. N. F. Noskova*  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 29, 31 [1980]  
zit. n. Chem. Abstr. 94, 45 803 w
- 108) *V. M. Frolov, O. P. Parenago, L. P. Shuikina u. G. M. Cherkashin*  
React. Kinet. Catal. Lett. 16, 115 [1981]

- 109) IFP, des Carburants et Lubrifiants  
Neth. Appl. 7714 290 [1978]  
zit. n. Chem. Abstr. 90, 71 820 m
- 110) *A. R. Brodskii, N. F. Noskova u. D. V. Sokol'skii*  
Dokl. Akad. Nauk SSSR 278, 1386 [1984]  
Proceed. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. 278, 944 [1984]
- 111) *M. Tzinmann*  
J. Mol. Catal. 13, 177 [1981]
- 112) *N. F. Noskova, N. I. Marusich u. D. V. Sokol'skii*  
Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSSR 30, 3 [1970]  
zit. n. Chem. Abstr. 74, 6837 c
- 113) *W. R. Kroll*  
J. Catal. 15, 281 [1969]
- 114) *T. S. Dzabaev, R. D. Sabirova u. A. E. Silov*  
Kinet. Katal. 5, 441 [1964]  
zit. n. <sup>8)</sup>
- 115) *N. F. Noskova, G. Kh. Azerbaeva, A. R. Brodskii, N. I. Margulius,  
S. R. Savel'ev u. G. N. Sharifkanova*  
Zh. Fiz. Khim. 58, 2319 [1984]  
Russ. J. Phys. Chem. 58, 1408 [1984]
- 116) *G. Hillion, G. Martino, C. Lassau u. L. Sajus*  
Ger. Offen. 2 325 549 [1973]
- 117) *S. Maruzeni u. Y. Murase*  
Yukagaku 24, 11 [1975]  
zit. n. Chem. Abstr.
- 118) *D. V. Sokol'skii, N. F. Noskova u. M. I. Popandopulo*  
Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSSR 26, 106 [1969]  
zit. n. Chem. Abstr. 72, 78 193 w

- 119) *E. W. Duck, J. M. Locke u. C. J. Mallinson*  
Ann. Chem. 719, 69 [1968]
- 120) *M. Tzinmann, D. Cuzin u. F. Coussebant*  
J. Mol. Catal. 4, 191 [1978]
- 121) *A. I. Yakubchik, B. I. Tikhomirov u. I. A. Kloptova*  
Katal. Reakts. Zhidk. Faze, Tr. Vses. Konf., 2nd Alma-Ata,  
Kaz. SSSR 1966 (Pub. 1967), 436  
zit. n. Chem. Abstr. 69, 2 259 q
- 122) *Y. Takegami, T. Ueno u. T. Fujii*  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 1663 [1969]
- 123) *R. E. Harmon, S. K. Gupta u. D. J. Brown*  
Chemical Reviews 73, 21 [1973]
- 124) *K. Lühder, H. Normann u. K. Madeja*  
Z. Chem. 23, 189 [1983]
- 125) *D. R. Witt u. J. P. Hogan*  
J. Polym. Sci. 8, 2689 [1970]
- 126) *G. Dozzi, S. Cucinella u. A. Mazzei*  
Ger. Offen. 2 825 238 [1978]
- 127) *D. Durand, G. Hillion, C. Lassau u. L. Sajus*  
U.S. 4 271 323 [1981]
- 128) *J. Jannes*  
J. Mol. Catal. 3, 71 [1977]
- 129) *W. Strohmeier u. H. Steigerwald*  
Z. Naturforsch., Anorg. Chem., Org. Chem. 30B, 816 [1975]
- 130) *M. Sakai, F. Harada, N. Sakakibara u. N. Uchino*  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 343 [1982]



- 131) *M. Sakai, N. Hirano, N. Uchido, F. Harada u. Y. Sakakibara*  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 2923 [1987]  
Nippon Kagaku Kaishi 1986H.2, 126  
zit. n. Chem. Abstr. 108, 94 096 j
- 132) *K. Madeja, K. Lühder u. D. Nehls*  
Ger. (East) 137 329 [1979]  
zit. n. Chem. Abstr. 92, 153 733 r
- 133) *D. Durand, G. Hillion u. C. Lassau*  
Ger. Offen. 2 421 934 [1974]
- 134) *C. Lassau, L. Sajus u. R. Stern*  
Fr. Addn. 2 119 219 [1972]  
zit. n. Chem. Abstr. 78, 110 525 t
- 135) *G. N. Sharifkanova, N. F. Noskova u. D. V. Sokol'skii*  
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 48, 2316 [1975]  
J. Appl. Chem. USSR 48, 2396 [1975]
- 136) *D. V. Sokol'skii, N. I. Marusich u. N. F. Noskova*  
Zh. Fiz. Khim. 47, 1034 [1973]  
Russ. J. Phys. Chem. 47, 587 [1973]
- 137) *J. L. Cox, W. A. Wilcox u. G. L. Roberts*  
ACS Symp. Ser. 71, 186 [1978]  
in: *J. W. Larsen: "Organic Chemistry of Coal"*  
American Chemical Society, Washington 1978
- 138) *K. Ziegler, H. G. Gielbert, G. Wilke u. W. R. Kroll*  
Ann. Chem. 620, 112 [1960]
- 139) *S. Tyrlik u. M. Michalski*  
J. Organomet. Chem. 102, 93 [1975]

- 140) *V. V. Saraev, F. K. Shmidt, Y. S. Levkovskii, V. A. Gruznyk, G. M. Larin u. N. D. Malakhova*  
Koord. Khim 5, 1190 (engl.: 937) [1979]
- 141) *N. F. Noskova, N. I. Marusich u. D. V. Sokol'skii*  
Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSSR, Ser. Khim 21, 21 [1971]  
zit. n. <sup>8)</sup> u. Chem. Abstr. 75, 150 890 c
- 142) *F. K. Shmidt, V. V. Saraev, S. M. Krasnapolskaja u. V. G. Lipovich*  
Kinet. Katal. 14, 617 [1973]  
zit. n. <sup>8)</sup>
- 143) *P. Szabo u. L. Marcó*  
J. Organomet. Chem. 78, 55 [1974]
- 144) *V. V. Saraev, F. K. Shmidt, V. G. Lipovich u. S. M. Krasnapolskaja*  
Kinet. Katal. 14, 477 [1973]  
Kinet. Catal. 14, 403 [1973]
- 145) *A. R. Brodskii, N. F. Noskova, D. V. Sokol'skii u. A. S. Khlystov*  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (Phys. Chem.), 268, 1430 [1983]  
zit. n. Chem. Abstr. 98, 222 507 h
- 146) *F. K. Shmidt, V. V. Saraev, G. M. Larin u. V. G. Lipovich*  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 23, 904 [1974]  
Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. 23, 868 [1974]
- 147) *F. K. Shmidt, V. V. Saraev, G. M. Larin u. V. G. Lipovich*  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 23, 211 [1974]  
Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. 23, 203 [1974]
- 148) *A. R. Brodskii, V. F. Vozdvizhenskii, N. F. Noskova, N. I. Marusich, A. S. Khlystov, O. M. Pakhorukova u. D. V. Sokol'skii*  
J. Organomet. Chem. 178, 139, 325 [1979]

- 149) *E. Angelescu, C. Nikolau u. Z. Simon*  
J. Am. Chem. Soc. 88, 3910 [1966]
- 150) *F. K. Schmidt, V. V. Saraev, Y. S. Levkovskii, V. G. Lipovich,*  
*V. A. Gruznykh, G. V. Ratovskii, D. V. Dimitrieva*  
*u. L. O. Nindakova*  
React. Kinet. Catal. Lett. 10, 195 [1979]
- 151) *G. V. Ratovskii, D. V. Dimitrieva, L. O. Nindakova u. F. K. Schmidt*  
React. Kinet. Catal. Lett. 11, 121 [1979]
- 152) *S. Tyrlik u. M. Michalski*  
J. Mol. Catal. 3, 391 [1977/78]
- 153) *M. I. Prince u. K. Weiss*  
J. Organomet. Chem. 2, 166 [1974]
- 154) *M. Tzinmann*  
Bull. Soc. Chim. Fr. 1981, 193  
zit. n. Chem. Abstr. 95, 149 601 r
- 155) *R. P. Ferrari u. G. A. Vaglio*  
Inorg. Chim. Acta 20, 141 [1976]
- 156) *Y. Tajima u. E. Kunioka*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 45, 478 [1968]
- 157) *A. Misono u. Y. Uchida*  
Jap. Pat. 7 021 082 [1970]  
zit. n. <sup>7)</sup> u. Chem. Abstr. 73, 87 459 k
- 158) *A. G. Hinze u. D. J. Frost*  
J. Catal. 24, 541 [1972]
- 159) *P. Abley u. F. J. McQuillin*  
J. Catal. 24, 536 [1972]

- 160) *E. F. Litvin, L. Kh. Freidlin, A. A. Shmidt u. A. I. Eseleva*  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 28, 687 [1979]  
Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. 28, 642 [1979]
- 161) *G. N. Sharifkanova, N. F. Noskova u. D. V. Sokol'skii*  
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 52, 2422 [1979]  
J. Appl. Chem. USSR 52, 2296 [1979]
- 162) *N. I. Marusich, N. F. Noskova u. D. V. Sokol'skii*  
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 52, 2558 [1979]  
J. Appl. Chem. USSR 52, 2421 [1979]
- 163) *N. F. Noskova, A. Zh. Kazimova, D. V. Sokol'skii u. G. A. Potlova*  
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 54, 656 [1981]  
J. Appl. Chem. USSR 54, 517 [1981]
- 164) *P. Svoboda, J. Hetfleijs u. J. Soucek*  
Chemicky Prumysl. 30, 89 [1980]  
zit. n. Chem. Abstr. 92, 148 891 m
- 165) *P. Svoboda, J. Soucek, F. Uhlir u. J. Hetfleijs*  
Czech. CS 197 143 [1982]  
zit. n. Chem. Abstr. 97, 55 589 g
- 166) *R. Stern, E. Ucciani, A. Hirschauer, G. Cecchi*  
Ger. Offen. 2 503 486; Fr. Appl. 7 403 365 [1975]
- 167) *N. F. Noskova, D. V. Sokol'skii u. N. L. Melamud*  
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 53, 1830 [1980]  
J. Appl. Chem. USSR 53, 1394 [1980]
- 168) *G. V. Tsintsadze, G. E. Getsadze, E. F. Litvin u. L. Kh. Freidlin*  
Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSSR 104, 57 [1981]  
zit. n. Chem. Abstr. 96, 180 693 s

- 169) *N. F. Noskova, S. R. Savel'ev u. T. A. Petrova*  
Izv. Akad. Nauk Kaz. SSSR, Ser. Khim 33, 42 [1983]  
zit. n. Chem. Abstr. 100, 66 864 z
- 170) *P. Svoboda, J. Hetflejs, W. Schulz u. H. Pracejus*  
Czech. CS 209 695 [1982]  
zit. n. Chem. Abstr. 98, 34 275 h
- 171) *Z. Vankova, P. Svoboda u. J. Hetflejs*  
Chemicky Prumysl. 31, 132 [1981]  
zit. n. Chem. Abstr. 94, 210 606 u
- 172) *P. Svoboda, J. Soucek, F. Uhlir u. J. Hetflejs*  
Czech. CS 197 144 [1982]  
zit. n. Chem. Abstr. 97, 109 783 m
- 173) *P. Svoboda, J. Soucek, J. Dedek u. J. Hetflejs*  
Czech. CS 209 573 [1982]  
zit. n. Chem. Abstr. 98, 18 465 p
- 174) *T. Satoh, K. Nanba u. S. Suzuki*  
Chem. Pharm. Bull. 19, 817 [1971]
- 175) *N. F. Noskova, L. A. Nurusheva u. N. I. Marusich*  
Izv. Akad. Nauk Kaz. SSSR, Ser. Khim. 33, 26 [1983]
- 176) *P. Svoboda, J. Hetflejs u. J. Soucek*  
Fat. Sci. Proc., 16th ISF Congress, Budapest, 1983  
Dev. Food Sci. 11 (Fat Sci. 1983, Pt.A), 419  
zit. n. Chem. Abstr. 106, 154 986 v
- 177) *S. Koritala*  
U. S. Pat. Appl. 176 235 [1981]
- 178) *T. A. Petrova u. N. F. Noskova*  
Izv. Akad. Nauk Kaz. SSSR, Ser. Khim. 30, 27 [1980]  
zit. n. Chem. Abstr. 94, 45 802 v

- 179) *G. Cecchi u. A. Hirschauer*  
Actes Congr. Mond.-Soc. Int. Etude Corps Gras, 13th 1976,  
Symp. 1, 29  
zit. n. Chem. Abstr. 87, 199 243 f
- 180) *R. Stern, P. Amigues, G. Cecchi u. E. Ucciani*  
Actes Congr. Mond.-Soc. Int. Etude Corps Gras, 13th 1976,  
Symp. 1, 17  
zit. n. Chem. Abstr. 87, 199 242 e
- 181) *Y. Murase u. S. Maruzeni*  
Japan Kokai 75 151 207 [1975]  
zit. n. Chem. Abstr. 84, 137 574 u
- 182) *S. Maruzeni u. Y. Murase*  
Yukagaku 24, 649 [1975]  
zit. n. Chem. Abstr. 83, 204 943 h
- 183) *P. Svoboda, Z. Vankova, J. Soucek, J. Dedek u. J. Hetflejs*  
Czech. CS 214 531 [1984]  
zit. n. Chem. Abstr. 101, 191167 w
- 184) *K. L. Ganguli u. H. J. van den Berg*  
Chem. Engng. Sci. 33, 27 [1978]
- 185) *K. L. Ganguli u. H. J. van den Berg*  
Chem. Eng. J. (Lausanne) 19, 15 [1980]
- 186) *K. L. Ganguli u. H. J. van den Berg*  
Chem. Eng. J. (Lausanne) 16, 193 [1978]
- 187) *K. L. Ganguli u. H. J. van den Berg*  
Chem. Eng. J. (Lausanne) 19, 11 [1980]
- 188) *A. S. Khlystov, A. R. Brodskii, N. F. Noskova u. D. V. Sokol'skii*  
J. Phys. Coloq. (Orsay, Fr.), 1980 (C-1), 343

- 189) *A. K. Brodskii, S. K. Savel'ev u. N. F. Noskova*  
Zh. Fiz. Khim. 63, 1931 [1989]  
zit. n. Chem. Abstr. 112, 26 269 a
- 190) *S. F. Heleba, R. A. Mikulski u. M. M. Cook*  
Eur. Pat. Appl. EP 116 408 [1984]  
zit. n. Chem. Abstr. 101, 153 847 k
- 191) *R. Copple u. R. Lofthouse*  
Brit. UK Pat. Appl. GB 2 072 656 [1981]  
zit. n. Chem. Abstr. 96, 180 794 a
- 192) *F. K. Shmidt, V. G. Lipovich, S. M. Krasnapolskaja*  
*u. I. V. Kalechits*  
Kinet. Katal. 11, 286 [1970]  
zit. n. <sup>7)</sup>, S. 373
- 193) *Karl Hauff: "Katalyse"*  
Gruyter, Berlin 1976, S. 224  
oder gängige Biochemie-Lehrbücher, z. B. <sup>3)</sup>
- 194) *W. Zschau*  
Fette · Seifen · Anstrichm. 87, 237 [1985]
- 195) *P. van der Plank*  
Fette · Seifen · Anstrichm. 76, 337 [1974]
- 196) *R. R. Allen*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 58, 166 [1981]
- 197) *Autorenkollektiv: "Organikum"*  
15. Aufl. VEB Dtsch. Verlag der Wissensch., Berlin 1981, S. 501
- 198) *J. Baltés, F. Weghorst u. O. Wechmann*  
Fette · Seifen · Anstrichm. 63, 413 [1961]

- 199) *F. Weghorst u. J. Baltes*  
Fette · Seifen · Anstrichm. 67, 447 [1965]
- 200) *B. Fell, G. Entenmann, R. Jira, G. Hübner u. J. Falbe:*  
"Carbonsäureester"  
in: *F. Korte* (Hrsg.): "Methodicum Chemicum", Bd. 5 (C-O-Verb.)  
Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 641
- 201) *A. N. Bashkirov, R. A. Fridman, S. B. Mitina u. L. G. Liberov*  
U.S.S.R 601831 [1978]  
zit. n. Chem. Abstr. 89, 75 237 d
- 202) *W. Holtrup, R. Streck, W. Zaar u. D. Zerpner*  
Chem.-Ztg. 109, 435 [1985]
- 203) *W. Holtrup, R. Streck, W. Zaar u. D. Zerpner*  
J. Mol. Catal. 36, 127 [1986]
- 204) *H. A. Tayim u. M. Kharboush*  
Inorg. Chem. 10, 1827 [1971]
- 205) *S. Moon u. C. R. Ganz*  
J. Org. Chem. 34, 465 [1969]
- 206) *G. P. Chiusoli, L. Pallini u. G. Salerno*  
J. Organomet. Chem. 238, C85 [1982]
- 207) *G. Salerno, F. Gigliotti u. G. P. Chiusoli*  
J. Organomet. Chem. 314, 231 [1986]
- 208) *E. Rietz*  
Organic Synthesis Coll. Vol. III, 851 [1955]
- 209) *J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young u. G. Wilkinson*  
J. Chem. Soc. (A), 1966, 1711



- 210) *R. Crigee*: "Herstellung und Umwandlung von Peroxyden"  
in: *Houben-Weyl*: "Methoden der Organ. Chemie", Bd. VIII  
4. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, S. 73
- 211) Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF)  
DGF-Methode C-VI 11 b (81)
- 212) *M. Beroza* u. *B. A. Bierl*  
Analyt. Chem. 39, 1131 [1967]
- 213) *N. van Landuyt*, *B. Denoulet*, *F. David* u. *P. Sandra*  
International Analyst 1987, 28
- 214) *R. G. Ackman* u. *J. C. Sipos*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 377 [1964]
- 215) *Rudolf Kaiser*: "Chromatographie in der Gasphase", Bd. IV / 2 b  
2. Aufl. Hochschultaschenbuchverlag, Mannheim 1969, S. 203
- 216) Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF)  
DGF-Methode C-IV 6 b (57)
- 217) *C. R. Scholfield* u. *H. J. Dutton*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 47, 1 [1970]
- 218) *C. R. Scholfield* u. *H. J. Dutton*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 48, 228 [1971]
- 219) *M. Schlosser*: "Olefine"  
in: *Houben-Weyl*: "Methoden der Organ. Chemie", Bd. V / 1b  
4. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart 1972, S. 156
- 220) *J. A. Knight* u. *J. H. Diamond*  
J. Org. Chem. 24, 400 [1959]
- 221) *M. Kita*  
J. Org. Chem. 22, 436 [1957]

- 222) *D. R. Howton u. R. A. Davis*  
J. Org. Chem. 16, 1405 [1951]
- 223) *R. R. Allen*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 46, 552 [1969]
- 224) *S. P. Kochhar u. J. P. Rossell*  
International Analyst 1987, 23
- 225) *M. Beroza u. B. A. Bierl*  
Mikrochimica Acta 4, 720 [1969]
- 226) *M. Beroza u. B. A. Bierl*  
Analyt. Chem. 38, 1976 [1966]
- 227) *B. G. Linsen*  
Fette · Seifen · Anstrichm. 73, 411 [1971]
- 228) *L. F. Albright*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 42, 250 [1965]
- 229) *H. J. Schmidt*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 45, 520 [1968]
- 230) *R. O. Butterfield u. H. J. Dutton*  
J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 549 [1967]