

Selektivhydrierung von Fettstoffen mit metallorganischen Mischkatalysatoren nach Ziegler-Sloan-Laporte I:

Selektive Hydrierung von Linolsäuremethylester und Modelldienen mit isolierten Doppelbindungen

Von B. Fell und W. Schäfer*

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Linolsäuremethylester läßt sich mit homogenen Ziegler-Sloan-Laporte-Katalysatoren auf Nickel-, Cobalt- oder Palladiumbasis unter sehr milden Bedingungen selektiv zum einfach ungesättigten Produkt hydrieren. Die Frage, ob dieses Verhalten durch die 1,4-Stellung der beiden Doppelbindungen im Linolsäureester verursacht wird, führte zu Hydrierversuchen an nichtkonjugierten α,ω -Dienen unterschiedlicher Kettenlänge. Dabei zeigte sich, daß in dieser Homologenreihe eine signifikante Selektivität zur Monoolefinbildung nur im Falle des 1,4-Pentadien 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. Zur Erklärung wird ein Modell mit unterschiedlich stabilen Katalysator-Substrat-Komplexen vorgeschlagen.

1. Einleitung

1938 wurde von Calvin¹ am Beispiel der Cu⁺-katalysierten Reduktion von Benzochinon mit Wasserstoff die homogenkatalysierte Hydrierung in die Chemie eingeführt. Heute ist bekannt, daß fast alle Nebengruppenelemente homogene Hydrierkatalysatoren bilden können^{2,3}. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die metallorganischen Mischkatalysatoren vom Ziegler-Typ (Ziegler-Sloan-Laporte-Katalysatoren, ZSL-Katalysatoren), d. h. binäre Systeme aus einem Übergangsmetallsalz oder -komplex und einer hauptgruppenmetallorganischen Verbindung als Alkylierungs- und Reduktionsmittel⁴. Die Vielzahl der diese Systeme beeinflussenden Parameter läßt hoffen, für bestimmte Anwendungen maßgeschneiderte Katalysatoren entwickeln zu können, die den heterogenen Kontakten vor allem in ihrer Selektivität überlegen sind.

1963 begannen Sloan⁵ et al. und Lapporte und Schütt⁶ mit der Untersuchung der Hydriereigenschaften der seit 1955 bekannten Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren^{7,8}. Es zeigte sich sehr bald, daß unter den Nichtedelmetallen Nickel und Cobalt die aktivsten ZSL-Katalysatoren bilden können^{9,10}. Erstmals 1968 wurden von Tajima und Kunioka¹¹, zwei Jahre später auch von Misono und Uchida¹², diese Systeme für die Reduktion von mehrfach ungesättigten zu einfach ungesättigten Fettsäureestern eingesetzt. Bereits 1972 wiesen Hinze und Frost¹³ auf die geringe Tendenz zur Stellungs- und Konformationsisomerisierung der Doppelbindungen hin. Es folgten Untersuchungen von Stern, Ucciani et al. zum Einfluß des Übergangsmetalls, der Temperatur, des Druckes und vorhandener Begleitstoffe auf Aktivität und Selektivität für die Fettesterhydrierung^{14,15}.

Ganguli und van den Berg beschäftigten sich mit kinetischen Untersuchungen in Fallfilmreaktor und Rührkessel^{16,17}. Mit dem Einfluß von Katalysatorträgern und zugesetzten Donorsubstanzen auf die Fetthydrierung befaßte sich die Arbeitsgruppe von Noskova et al.¹⁸⁻²⁰. Die gleichen Autoren führten auch mechanistische Untersuchungen mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie durch^{21,22}. Schließlich sei noch auf die Arbeiten von Svoboda et al. hingewiesen, in

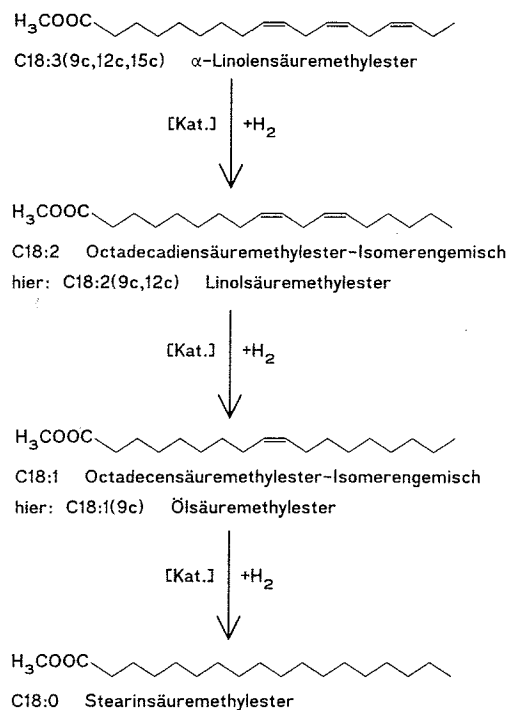
Selective Hydrogenation of Fats and Derivatives Using Ziegler-Type Organometallic Catalysts I: Selective Hydrogenation of Methyl-oleate and Other Dienic Compounds with Isolated Double Bonds

Homogeneous catalysts of Ziegler-Sloan-Laporte-type, containing nickel, cobalt or palladium, were used to hydrogenate methyl-oleate under very mild conditions selectively to monounsaturated products. The question, whether this selectivity is caused by the 1,4-position of the olefinic double bonds, led to hydrogenation experiments with non-conjugated α,ω -dienes of different chain length. A significant selectivity was only observed for the reduction of 1,4-pentadiene to pentene, dienes with greater distance between the double bonds than in linoleic acid were hydrogenated with less selectivity. To explain these facts, a kinetic model, including catalyst-substrate-complexes of different stabilities, is proposed.

denen die Partialhydrierung von linolensäureesterhaltigen Substraten beschrieben wird^{23,24}.

2. Aufgabenstellung

Ein Ziel der Untersuchungen im Rahmen des BMFT-Forschungsverbundvorhabens „Neue Einsatzmöglichkeiten nativer Öle und Fette als Chemierohstoffe“ ist die verbesserte Selektivhydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäureester mit homogenen metallorganischen Mischkatalysatoren nach Ziegler. Durch gezielte Modifikation der Katalysatorsysteme soll insbesondere die Partialhydrierung von Linol- und Linolensäureestern unter gleichzeitiger Rückdrängung von Stellungs- und cis/trans-Isomerisierungen der verbleibenden Doppelbindungen erreicht werden.



Reaktionsschema 1

* Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. B. Fell und Dipl.-Chem. W. Schäfer, Institut für Technische Chemie und Petrochemie der RWTH Aachen, Worringer Weg 1, D-5100 Aachen.

3. Hydrierung von Linolsäuremethylester

3.1. Festlegung der Versuchsbedingungen

In die Hydrierung wurde ein Gemisch aus ca. 70% Linolsäuremethylester und 30% Ölsäuremethylester eingesetzt, wie es durch Veresterung von sog. „Technischer Linolsäure“ mit nachfolgender Rektifikation über eine wirksame Kolonne erhalten werden kann. Dieses Estergemisch stellt ein gutes Modell für linolsäurereiches, sog. „altes“ Sonnenblumenöl dar²⁵.

Die Katalysatoren wurden durch Umsetzung verschiedener Übergangsmetallstearate und -acetylacetonate der VIII. Nebengruppe mit Triethylaluminium hergestellt. Da hierzu ohnehin gewisse Lösemittelmengen benötigt werden, wurden die Hydrierversuche zunächst in Decan und Toluol durchgeführt. In Toluol erreichte der Katalysator nur 1/20 der in Decan möglichen Aktivität, was gleichzeitig mit einer SelektivitätseinbuÙe verbunden war. Im Gegensatz zur Hydrierung von z. B. polykondensierten Aromaten, bei der ein inhibierendes Lösemittel die Selektivität zur Bildung niedrighydrierter Zwischenprodukte erhöht²⁶, ist hier die Verwendung des nichtinhibierenden Lösemittels Decan günstiger.

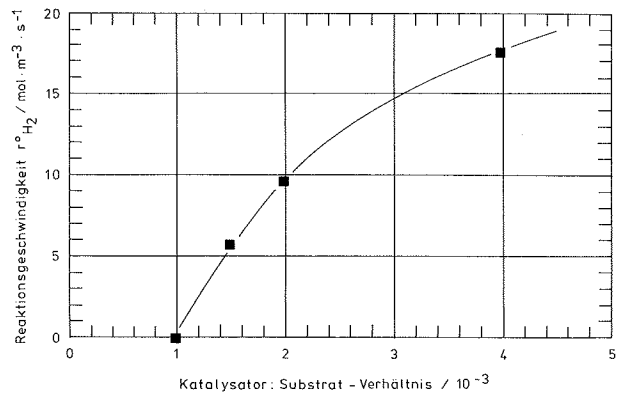


Abb. 1. Abhängigkeit der Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit $r_{H_2}^0$ vom molaren Katalysator:Substrat-Verhältnis
 Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.
 17.5 cm³ Decan, $V_R = 25$ cm³
 2 cm³ Katalysatorlösung: Ni(acac)₂/Al(C₂H₅)₃ in Decan
 $n_{UM}:n_{Sub.} = 1:1000 \dots 1:200$, $n_{UM}:n_{Al} = 1:5$
 Reaktionsbedingungen: $T = 375$ K (100°C)
 $p = 3$ MPa (30 bar)

Tabelle 1

Einfluß des Lösemittels auf die Produktzusammensetzung bei maximalem C18:1-Gehalt während der Hydrierung

Verbindung	LM: Decan Anteil	LM: Toluol Anteil
C18:0	11.0%	20.4%
C18:1	84.7%	74.8%
C18:2	4.3%	4.8%
cis	73.6%	65.5%
cis in C18:1	75.3%	69.0%

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.
 17.5 cm³ Lösemittel (Decan oder Toluol), $V_R = 25$ cm³
 0.034 mmol Ni(acac)₂ ($n_{UM}:n_{Sub.} = 1:500$)
 0.17 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{UM}:n_{Al} = 1:5$) } in 2 cm³ Lösemittel
 Reaktionsbedingungen: $T = 375$ K (100°C)
 $p = 3$ MPa (30 bar)

Zur Ermittlung der für die Hydrierversuche günstigsten Katalysatorkonzentration wurden einige Versuche mit dem besonders hydrieraktiven Ni(acac)₂/Al(C₂H₅)₃-System bei 375 K und 3 MPa (30 bar) H₂-Druck durchgeführt. Aus Abb. 1 erkennt man, daß für die Hydrierung ein Mindest-Katalysator:Substrat-Molverhältnis von 1:1000 (0.1 mol-%) benötigt wird. Unterhalb dieser Konzentration wird der Katalysator durch Begleitstoffe im Edukt vollständig inaktiviert.

Die Mindestkatalysatorkonzentration hängt sehr stark von der Vorbehandlung, aber auch von der „Alterungszeit“ der oxidations- und polymerisationsempfindlichen Linolsäure ab. So konnte ein sorgfältig gereinigter Linolsäuremethylester noch mit einem Katalysator:Substrat-Verhältnis von 1:4000 hydriert werden, nach einem Jahr Standzeit des Linolsäureesters wurde trotz Aufbewahrung unter Argon die achtfache Katalysatormenge benötigt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, mußte daher mit wesentlich größeren Katalysatorkonzentrationen gearbeitet werden.

Die Reaktionen sollten unter kinetischer Kontrolle, d. h. unter Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die chemische Reaktion am Katalysator, ablaufen. Aus diesem Grund wurden Reaktionsbedingungen gewählt, bei denen

die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion klein ist, also niedrige Temperatur und niedriger Druck.

3.2. Zeitlicher Ablauf der Hydrierung von Linolsäuremethylester

In Abb. 2 ist für einen Ni(st)₂/Al(C₂H₅)₃-Katalysator (1:10) bei 300 K und 0.3 MPa (3 bar) H₂-Druck der Hydriergrad, d. h. das zeitabhängige Verhältnis von tatsächlich aufgenommener Wasserstoffmenge zur maximal möglichen Wasserstoffaufnahme bei vollständiger Hydrierung, gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Außerdem sind die molaren Anteile von C18:0, C18:1 und C18:2, bezogen auf die Gesamtmenge an C18-Fettsäuren, sowie der cis-Anteil in der C18:1-Fraktion eingezeichnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch die Steigung der Hydriergradkurve gegeben ist, bleibt bis zu einem Hydriergrad von 95% konstant. Die Reaktion ist also von 0. Ordnung bezogen auf die Summe der Edukte C18:1 und C18:2. Dennoch werden diese beiden Komponenten im Gemisch unterschiedlich schnell hydriert. Zu Beginn der Reaktion wird fast nur C18:2 zu C18:1 ohne Bildung von C18:0 umgesetzt, und erst wenn der C18:2-Gehalt unter 10% abgesunken ist, setzt die Hydrierung von C18:1 zu Stearinsäuremethylester C18:0 ein.

Bei Hydrierung mit Co(st)₂/Al(C₂H₅)₃ als Katalysator

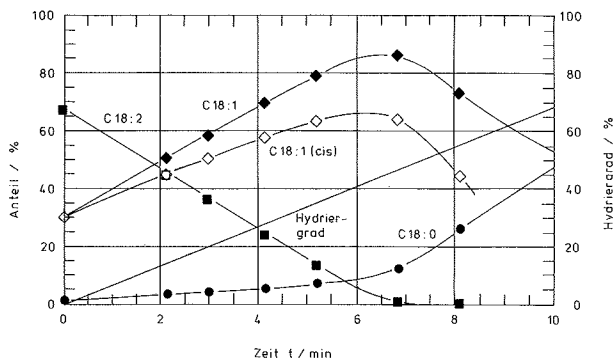


Abb. 2. Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator (Hydrier-versuch 2/1)

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.
 17.5 cm³ Decan ($V_R = 25 \text{ cm}^3$)
 0.085 mmol Ni(st)₂ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Sub.}} = 1 : 200$) } in 2 cm³
 0.85 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K (27}^\circ\text{C)}$
 $p = 0.3 \text{ MPa (3 bar)}$

gelten für den prinzipiellen Verlauf der Hydriergrad- und Konzentrationskurven die bei Ni(st)₂/Al(C₂H₅)₃ gemachten Angaben (s. Abb. 3).

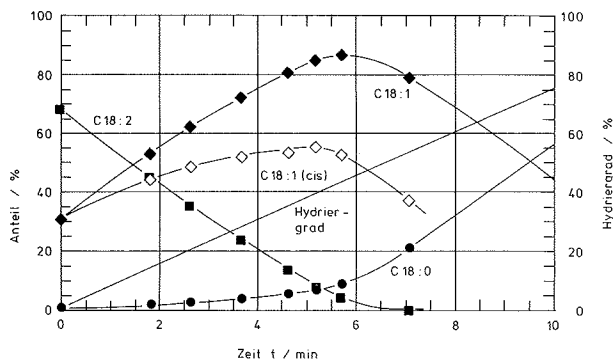


Abb. 3. Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator (Hydrier-versuch 2/2)

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.
 17.5 cm³ Decan ($V_R = 25 \text{ cm}^3$)
 0.085 mmol Co(st)₂ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Sub.}} = 1 : 200$) } in 2 cm³
 0.85 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K (27}^\circ\text{C)}$
 $p = 0.3 \text{ MPa (3 bar)}$

Bei dem Pd(acac)₂/Al(C₂H₅)₃-Katalysator ist die Hydriergeschwindigkeit von C18:2 höher als die von C18:1, was sich in einem Knick in der Hydriergradkurve äußert. Die Folge davon ist eine größere Selektivität zu C18:1 (s. Abb. 4).

Neben dem Linolsäuremethylester wurde auch ein Methylestergemisch konjugiert-ungesättigter Octadecadiensäure eingesetzt. Wie die Werte in Tab. 2 (Vers. 2/4 und 2/5) zeigen, verläuft die Hydrierung bei den konjugierten Verbindungen jedoch nur unwesentlich selektiver.

4. Hydrierung von α, ω -Alkadienen

4.1. Einleitung

Aus früheren Untersuchungen über homogene Katalysatoren vom Ziegler-Typ ist bekannt, daß diese Systeme konjugierte und bestimmte cyclische Alkadiene selektiv

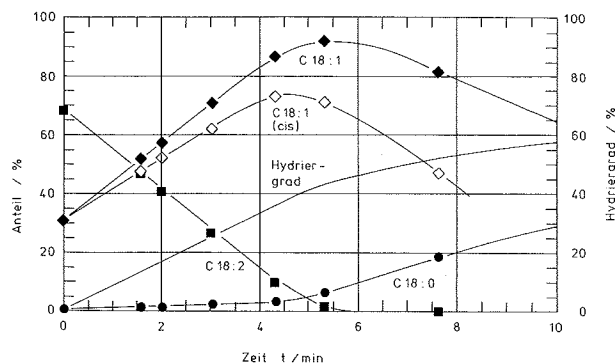


Abb. 4. Hydrierung von technischem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Palladium-ZSL-Katalysator (Hydrier-versuch 2/3)

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn.
 17.5 cm³ Decan ($V_R = 25 \text{ cm}^3$)
 0.085 mmol Pd(acac)₂ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Sub.}} = 1 : 200$) } in 2 cm³
 0.85 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{\text{ÜM}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K (27}^\circ\text{C)}$
 $p = 0.3 \text{ MPa (3 bar)}$

zum Monoen hydrieren können²⁷⁻³⁰. Bei den eigenen Arbeiten zur homogen katalysierten Hydrierung von Linolsäuremethylester mit dem ZSL-Katalysatorsystem wurde festgestellt, daß der maximal erreichbare Anteil an Octadecensäureestern als Zwischenprodukt im partiell hydrierten Gemisch ebenfalls deutlich höher liegt, als dies durch rein statistische Hydrierung der Doppelbindungen zu erklären wäre.

Ausgehend von einem Gemisch aus 69% Linolsäuremethylester und 31% Ölsäuremethylester wäre bei zufälligem Angriff auf die Doppelbindungen ein maximaler C18:1-Anteil von nur 52% zu erwarten, beobachtet werden hingegen stets Werte über 80%. Die beiden 1,4-ständigen Doppelbindungen in der Linolsäure reagieren also nicht unabhängig voneinander, sondern als ein einheitliches System, z. B. indem sie sich als zweizähliger Chelatligand an den Katalysatorkomplex anlagern und diesen damit gleichzeitig für die Anlagerung eines schwächer komplexierenden Monoens blockieren.

Zur Verifizierung dieser Vorstellungen wurden Hydrier-versuche an einem einfachen Alkadien mit 1,4-ständigen Doppelbindungen, nämlich 1,4-Pentadien und zum Vergleich hierzu auch an 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien und 1,7-Octadien durchgeführt.

4.2. Hydrierung der α, ω -Alkadiene

Alle verwendeten Alkadiene wurden in Decan oder Octan als Lösemittel sowohl mit einem Ni(st)₂/Al(C₂H₅)₃- als auch mit einem Co(st)₂/Al(C₂H₅)₃-Katalysator hydriert. Die Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die folgenden vier Abbildungen (Abb. 5-8) zeigen die Hydrierkurven für den Cobalt-Katalysator, die entsprechenden Kurven für den Nickel-Katalysator sind im Prinzip identisch.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme blieb bei allen Alkadienen bis zu einem Hydriergrad von 95% konstant, der Hydriergrad ist also proportional zur Hydrierdauer. Bei Reaktionsbeginn wird bevorzugt 1-Olefin gebildet, Nebenprodukte sind in mengenmäßiger Reihenfolge Alkan, (E)-2-Olefin, (Z)-2-Olefin und andere Monoolefine.

1,6-Heptadien und 1,7-Octadien, und damit auch alle

Tabelle 2

Hydrierung von techn. Linolsäuremethylester (A) und konjugiertem techn. Linolsäuremethylester (B) mit verschiedenen ZSL-Katalysatoren

Vers. Sub.	Kat. (ÜM)	$(-r_{H_2})_I$	$(a_{ÜM, H_2})_I$	$(-r_{H_2})_{II}$	$(a_{ÜM, H_2})_{II}$	max. Stoffmengenanteil/% von		
		$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	C 18 : 1	C 18 : 1 (cis)	
2/1	A	Ni(st) ₂	1.16	0.34	1.16	0.34	87	67
2/2	A	Co(st) ₂	1.44	0.43	1.44	0.43	85	55
2/3	A	Pd(acac) ₂	1.54	0.45	0.63	0.18	93	74
2/4	B	Ni(st) ₂	1.25	0.37	0.86	0.25	91	
2/5	B	Co(st) ₂	0.86	0.24	0.34	0.10	88	

Reaktionsgeschwindigkeiten $-r_{H_2}$ und auf die Stoffmenge Übergangsmetall bezogene Katalysatoraktivitäten $a_{ÜM, H_2}$ für den Reaktionszeitabschnitt der bevorzugten Dienhydrierung (Index I) und den Abschnitt der ausschließlichen Monoenhydrierung (Index II), sowie maximale molare Anteile an C 18 : 1 und C 18 : 1 (cis) innerhalb von C 18 während des Hydrierverlaufs.

Ansatz: 5 g = 17 mmol Linolsäuremethylester, techn. (Substrat A)
 bzw. 5 g = 17 mmol konjug. Linols.me.ester, techn. (Substrat B)
 17.5 cm³ Decan ($V_R = 25 \text{ cm}^3$)
 0.085 mmol ÜM-Komplex ($n_{ÜM} : n_{Sub.} = 1 : 200$)
 0.85 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{ÜM} : n_{Al} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan
 Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (27°C)
 $p = 0.3 \text{ MPa}$ (3 bar)

Tabelle 3

Hydrierung homologer α, ω -Alkadiene mit ZSL-Katalysatoren auf Nickel- oder Cobaltbasis

Vers.	Substrat	Katalysator (ÜM)	$-r_{H_2}^o$	$a_{ÜM, H_2}^o$	max. Stoffmengenanteil/% von	
			$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	Olefin	1-Olefin
3/1	1,7-Oct	Ni(st) ₂	0.95	0.190	50	36
3/2	1,7-Oct	Co(st) ₂	1.49	0.297	48	36
3/3	1,6-Hept	Ni(st) ₂	1.22	0.243	48	37
3/4	1,6-Hept	Co(st) ₂	2.02	0.404	50	35
3/5	1,5-Hex	Ni(st) ₂	2.96	0.591	61	44
3/6	1,5-Hex	Co(st) ₂	2.16	0.431	58	44
3/7	1,4-Pent	Ni(st) ₂	1.98	0.396	75	55
3/8	1,4-Pent	Co(st) ₂	2.22	0.222	72	58

Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeiten $-r_{H_2}^o$ und auf die Stoffmenge Übergangsmetall bezogene Anfangs-Katalysatoraktivitäten $a_{ÜM, H_2}^o$, sowie maximale molare Anteile an Monoolefin und 1-Monoolefin während des Hydrierverlaufs

Ansatz: 40 mmol α, ω -Alkadien (dest. und/oder über Al₂O₃ filtriert)
 Lösemittel: Decan für 1,7-Octadien und 1,6-Heptadien } Gesamtvolumen der
 Octan für 1,5-Hexadien und 1,4-Pentadien } Mischung $V_R = 20 \text{ cm}^3$
 0.1 mmol ÜM-Komplex ($n_{ÜM} : n_{Sub.} = 1 : 400$) } in 2 cm³ Decan oder Octan
 0.4 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{ÜM} : n_{Al} = 1 : 4$) }
 (für Versuch 3/8 wurde die doppelte Katalysatormenge benötigt)
 Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (27°C)
 $p = 0.3 \text{ MPa}$ (3 bar)

höheren α, ω -Diolefine, unterscheiden sich im Hydrierverhalten nicht. Das Dien selbst wird hydriert und nur wenig zu Dienen mit innenstehenden Doppelbindungen isomerisiert. Da diese Isomeren langsamer hydriert werden, reichern sie sich bis zum Ende der Dienhydrierung auf maximal 5 % der Reaktionsmasse an.

Eine Selektivität der Hydrierung zum Monoen ist praktisch nicht gegeben. Die Ausbeute an Monoolefin beträgt nur 50 %, wobei der Anteil an doppelbindungsisomeren Monoenen hoch ist.

Auch die Hydrierung von 1,5-Hexadien verläuft ähnlich wie bei den höheren α, ω -Diolefinen. Die maximalen An-

teile an Monoolefin und 1-Olefin liegen etwas höher, das 2-Olefin-Maximum ist deutlicher ausgeprägt. Es ist zu beachten, daß der Anteil an Dien-Isomeren im Gemisch klein bleibt. Bei der Doppelbindungs-isomerisierung des 1,5-Hexadien entsteht unmittelbar ein 1,4-Dien und diese werden, wie auch die folgenden Versuche mit dem 1,4-Pentadien zeigen, aufgrund der 1,4-Stellung der Doppelbindungen bevorzugt hydriert.

1,4-Pentadien wird, ähnlich wie bei Fettsäureestern mit ihren 1,4-ständigen Doppelbindungen, selektiv bis zur einfach ungesättigten Verbindung hydriert. In der Reaktionsmischung ist nur sehr wenig 1,3-Dien nachzuweisen, der

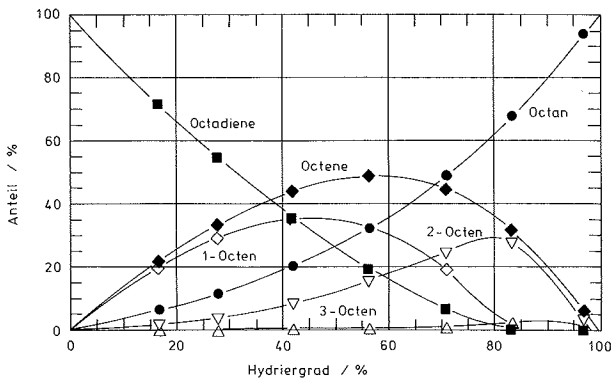


Abb. 5. Hydrierung von 1,7-Octadien mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator (Hydrierversuch 3/2)

Ansatz: 40 mmol 1,7-Octadien, über Al_2O_3 filtriert
 11.8 cm³ Decan ($V_R = 20 \text{ cm}^3$)
 0.1 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Sub.}} = 1:400$) } in 2 cm³
 0.4 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Al}} = 1:4$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (27°C)
 $p = 0.3 \text{ MPa}$ (3 bar)

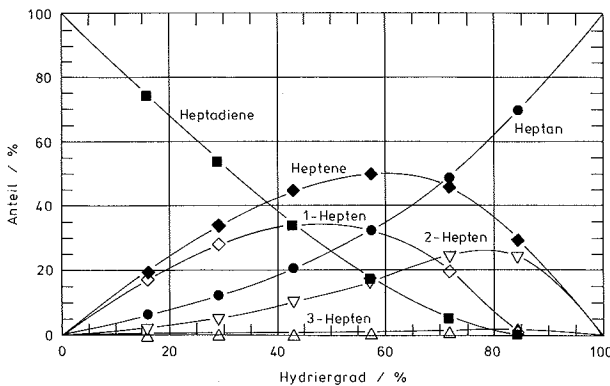


Abb. 6. Hydrierung von 1,6-Heptadien mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator (Hydrierversuch 3/4)

Ansatz: 40 mmol 1,6-Heptadien, destilliert und über Al_2O_3 filtriert
 12.5 cm³ Decan ($V_R = 20 \text{ cm}^3$)
 0.1 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Sub.}} = 1:400$) } in 2 cm³
 0.4 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Al}} = 1:4$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (27°C)
 $p = 0.3 \text{ MPa}$ (3 bar)

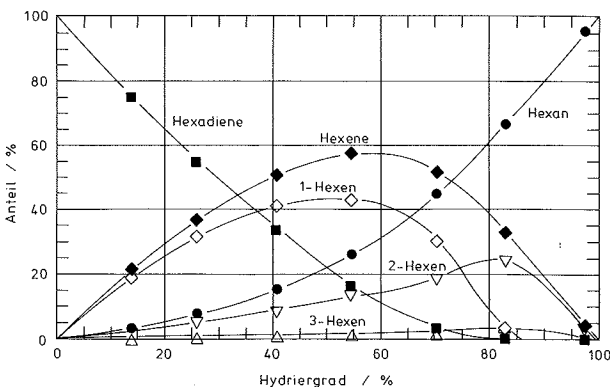


Abb. 7. Hydrierung von 1,5-Hexadien mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator (Hydrierversuch 3/6)

Ansatz: 40 mmol 1,5-Hexadien, destilliert und über Al_2O_3 filtriert
 13.1 cm³ Octan ($V_R = 20 \text{ cm}^3$)
 0.1 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Sub.}} = 1:400$) } in 2 cm³
 0.4 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Al}} = 1:4$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (27°C)
 $p = 0.3 \text{ MPa}$ (3 bar)

Anteil dieser konjugierten Verbindungen an der Dienfraktion bleibt stets kleiner als 2%. Bis zu einem Hydriergrad von 50%, entsprechend einem Pentadienumsatz von 85%, wird bevorzugt 1-Penten gebildet, was gegen einen Reaktionsverlauf über konjugiertes 1,3-Pentadien spricht. Bei einer der Hydrierung vorausgehenden Isomerisierung zum Konjudien müßte nämlich, wie es z. B. bei der Hydrierung von 1,4-Dienen mit Chromarencarbonyl-Katalysatoren beobachtet wurde, das 2-Alken Hauptprodukt sein³¹.

Erst nach dem vollständigen Umsatz des Pentadiens wird das gebildete 1-Penten hydriert (oder zu 2-Penten isomerisiert, welches dann anschließend hydriert wird). Solange noch 1,4-Pentadien vorhanden ist, bleiben die freien Koordinationsstellen des Katalysators durch das Dien blockiert, so daß die Monoenhydrierung nur langsam erfolgen kann.

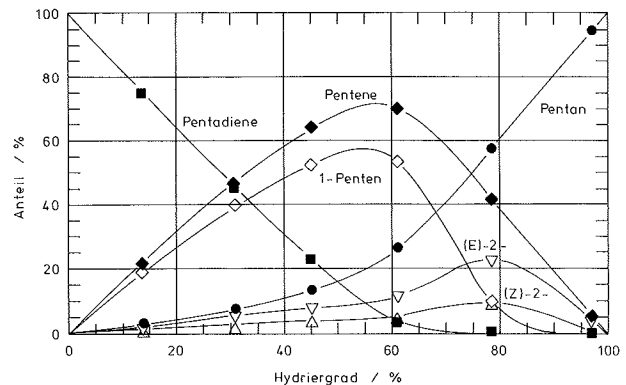


Abb. 8. Hydrierung von 1,4-Pentadien mit einem homogenen Cobalt-ZSL-Katalysator (Hydrierversuch 3/8)

Ansatz: 40 mmol 1,4-Pentadien, über Natrium getrocknet
 14.0 cm³ Octan ($V_R = 22 \text{ cm}^3$)
 0.2 mmol $\text{Co}(\text{st})_2$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Sub.}} = 1:200$) } in 4 cm³
 0.8 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($n_{\text{ÜM}}:n_{\text{Al}} = 1:4$) } Octan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (27°C)
 $p = 0.3 \text{ MPa}$ (3 bar)

4.3. Hydrierung von α,ω -Alkadien/ α -Alken-Gemischen

Durch die Hydrierung eines Gemisches von 1,4-Pentadien mit 1-Hexen und im Vergleich hierzu auch eines 1,5-Hexadien/1-Penten-Gemisches sollten die oben entwickelten Vorstellungen vom Reaktionsablauf der durch den homogenen ZSL-Katalysator bewirkten Selektivhydrierung von Dienen mit 1,4-ständigen Doppelbindungen noch einmal bestätigt werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Zusammensetzungs-Zeit-Kurven jeweils getrennt für die C_5 - und C_6 -Fraktion. Man erkennt, daß die Hydrierung und Isomerisierung von 1-Hexen durch 1,4-Pentadien stark gehemmt wird. Ein Einfluß von 1,5-Hexadien auf 1-Penten ist erwartungsgemäß bedeutend geringer.

5. Deutung der Versuchsergebnisse

Schon *Kalechits*³² erkannte, daß die Kinetik der Hydrierung von Alkenen mit Katalysatoren vom Ziegler-Typ mit dem von enzymatischen Reaktionen bekannten Michaelis-Menten-Ansatz³³ beschrieben werden kann, was auf die Bildung eines Katalysator-Substrat-Komplexes vor der eigentlichen Hydrierung schließen läßt.

Für Alkadiene ergibt sich das auf der nächsten Seite abgebildete Reaktionsschema 2.

Monoen M und Dien D konkurrieren um die Komplexbildung des Katalysators Kat. Assoziation und Dissoziation erfolgen sehr schnell, so daß diese Schritte mit Gleichge-

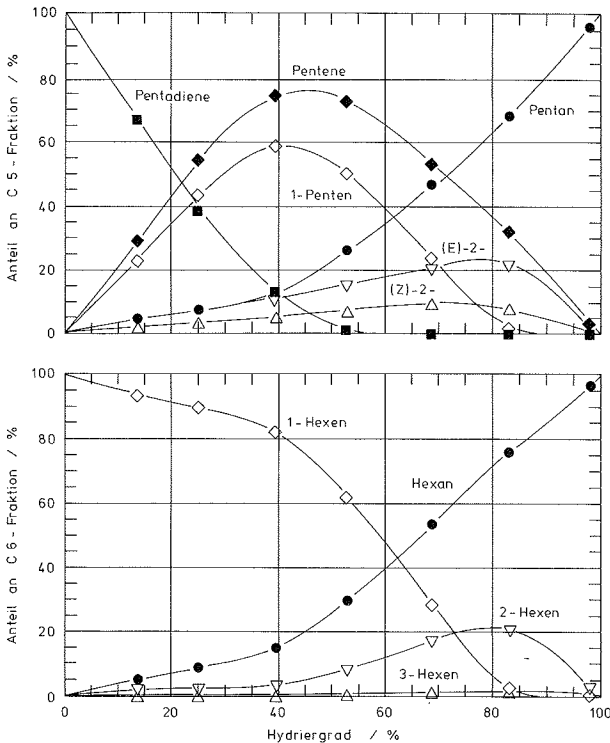
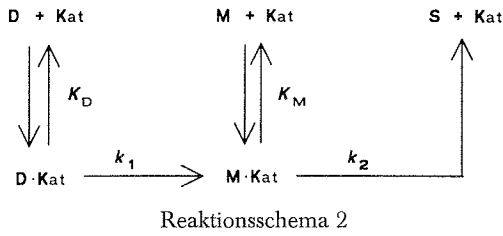


Abb. 9 + 10. Gemeinsame Hydrierung von 1,4-Pentadien und 1-Hexen mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator
 Ansatz: 20 mmol 1,4-Pentadien, über Natrium getrocknet
 20 mmol 1-Hexen, über Natrium getrocknet
 13.5 cm³ Octan ($V_R = 21$ cm³)
 0.15 mmol Ni(st)₂ ($n_{UM} : n_{Sub.} = 1 : 267$)
 0.6 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{UM} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 3 cm³ Octan
 Reaktionsbedingungen: $T = 300$ K (27°C)
 $p = 0.3$ MPa (3 bar)

wichtskonstanten K_i beschrieben werden können.

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

Die Hydrierung erfolgt aus dem Katalysator-Substrat-Komplex in einer langsamen Reaktion 1. Ordnung.

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

Die Stoffänderungsgeschwindigkeiten können damit mit folgenden Gleichungen beschrieben werden.

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

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

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

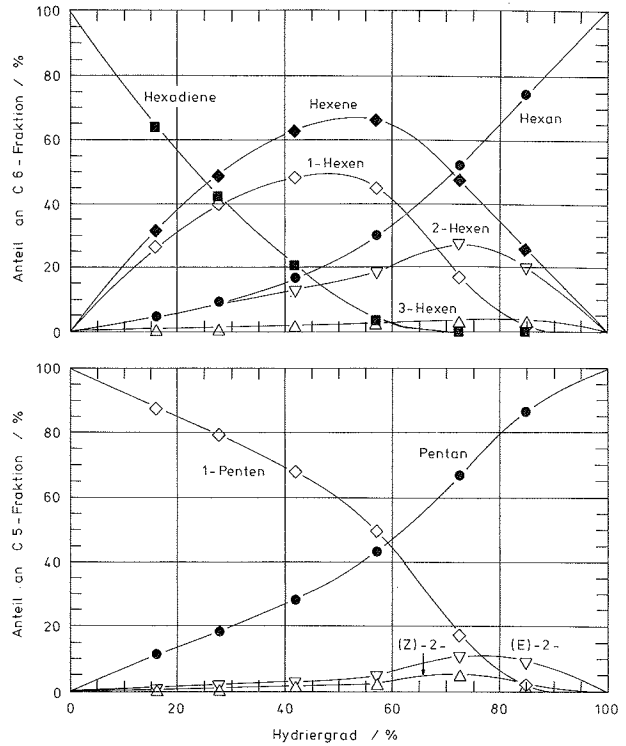


Abb. 11 + 12. Gemeinsame Hydrierung von 1,5-Hexadien und 1-Penten mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator
 Ansatz: 20 mmol 1,5-Hexadien, destilliert und über Al₂O₃ filtriert
 20 mmol 1-Penten, über Natrium getrocknet
 13.5 cm³ Octan ($V_R = 22$ cm³)
 0.2 mmol Ni(st)₂ ($n_{UM} : n_{Sub.} = 1 : 200$)
 0.8 mmol Al(C₂H₅)₃ ($n_{UM} : n_{Al} = 1 : 4$) } in 4 cm³ Octan
 Reaktionsbedingungen: $T = 300$ K (27°C)
 $p = 0.3$ MPa (3 bar)

$$r_{H_2} = \frac{d n_{H_2}}{V_R \cdot dt} = -(r_1 + r_2) = -\frac{k_1 \cdot c_{Kat}^0}{\frac{K_D}{c_D} \left(1 + \frac{c_M}{K_M}\right) + 1} - \frac{k_2 \cdot c_{Kat}^0}{\frac{K_M}{c_M} \left(1 + \frac{c_D}{K_D}\right) + 1}$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit bis kurz vor Ende der Reaktion konstant ist, muß die gesamte Katalysatormenge komplexiert sein, es gilt also $c_{D \cdot Kat} + c_{M \cdot Kat} = c_{Kat}^0 = \text{konst.}$ Die Selektivität wird durch die Verhältnisse k_1/k_2 und K_M/K_D festgelegt. In Tab. 4 sind diese Parameter für die durchgeführten Versuche angegeben. Die Festlegung der Werte erfolgte durch Simulation der Konzentrations-Zeit-Kurven nach den oben angegebenen Gleichungen.

Im Falle der Alkadiene wird die Selektivität nur durch die unterschiedlichen Stabilitäten der Katalysator-Substrat-Komplexe verursacht. 1,7-Octadien und 1,6-Heptadien können den 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 die gleiche Chance hat, als Ligand angelagert und hydriert zu werden. Der Katalysator ist also völlig unselektiv in der Wahl der Doppelbindung.

Für Pentadien/Penten beträgt das Verhältnis der Komplexdissoziationskonstanten 7.5, die Doppelbindungen des Pentadien werden also wesentlich stärker gebunden als eine Penten-Doppelbindung und deshalb gegenüber dieser bevorzugt hydriert. 1,5-Hexadien nimmt eine Mittelstellung ein.

Durch Vergleich der Komplex-Stabilitäten wird auch die Hemmung der Hexenhydrierung durch 1,4-Pentadien verständlich. Solange noch 1,4-Dien vorhanden ist, wird dieses die Monoolefine aus dem Katalysatorkomplex weitgehend verdrängen und damit deren Hydrierung oder Isomerisierung verzögern.

Tabelle 4

Durch Simulation ermittelte Verhältnisse zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k sowie Dissoziations-Gleichgewichtskonstanten K der Katalysator-Dien- und Katalysator-Monoen-Komplexe

Substrat	Katalysator	k_1/k_2	K_M/K_D
1,4-Pentadien	Ni, Co	1	7.5
1,5-Hexadien	Ni, Co	1	3.2
1,6-Heptadien	Ni, Co	1	2.0
1,7-Octadien	Ni, Co	1	2.0
Linolsäuremethylester	Ni, Co	1	20
Linolsäuremethylester	Pd	2.4	20
Konjudiens.me.ester	Ni	1.1-1.5	26

Für Linolsäuremethylester und Ni- bzw. Co-Katalysator ist der Unterschied in den Katalysatorkomplex-Stabilitäten für Dien und Monoen noch größer. Im Falle der Hydrierung mit Pd-Katalysator und der Hydrierung konjugierter Fettsäureester 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. Daraus erklärt sich die besonders hohe Selektivität in diesen Fällen.

6. Schlußbetrachtung

Die Versuche haben gezeigt, daß mit homogenen ZSL-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 Linolsäureesterhydrierung erreichbar, wie sie auch mit heute gebräuchlichen heterogenen Härtungskontakten unter kinetischer Kontrolle der Reaktion erzielt werden³⁴. Der maximale Anteil an Ölsäure und deren Isomeren als Zwischenprodukt liegt nur wenig unter Werten für kommerzielle Katalysatoren^{35,36}, die aber ihrerseits höhere Anteile an trans- und Stellungsisomeren liefern³⁷. Für den homogenen Katalysator spricht weiterhin die bereits unter sehr milden Bedingungen erreichte hohe Aktivität, was für die Hydrierung empfindlicher Substrate von Vorteil ist.

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 wird, wird zur Zeit noch durch die hohe Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte erschwert.

Ziel der nächsten Untersuchungen ist die Übertragung der an Linolsäuremethylester und den Modelldienen gewonnenen Erkenntnisse auf die Hydrierung von Linolensäureestern unter Erhalt von Linolensäureestern. Eine derartige Selektivität ist besonders schwierig zu erreichen, da in beiden Estern 1,4-ständige Doppelbindungen vorliegen und damit beide Ester ähnlich starke Liganden für das Katalysatormetall sind.

7. Beschreibung der Versuche

7.1. Ausgangsmaterialien

Technischer Linolsäuremethylester (69 % Linolsäuremethylester, 31 % Ölsäuremethylester) wurde durch extractive Veresterung von „Techn. Linolsäure“ (Fluka) mit Methanol in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt^{38,39}. Das nach Trocknung und Vakuumdestillation erhaltene Produkt genügte jedoch noch nicht den für die Hydrierung notwendigen Reinheitsanforderungen. Durch sehr sorgfältige Vakuumrektifikation (Fischer Spaltrohrkolonne HMS 1000, mind. 50 theoret. Böden, Rücklaufverhältnis 30) konnten die störenden Verunreinigungen sowie der Großteil gesättigter Fettsäureester als Vorlauf und als Sumpfrückstand abgetrennt werden.

Die Herstellung von konjugiertem Linolsäuremethylester erfolgte durch kaliummethylat-katalysierte Isomerisierung des wie oben beschrieben hergestellten und gereinigten technischen Linolsäuremethylesters^{40,41}. Auch hier mußte zur Endreinigung sorgfältig rektifiziert werden.

1,6-Heptadien wurde durch Metathese von Cyclopenten mit Ethylen hergestellt^{42,43}, alle anderen Olefine waren Handelsprodukte. Zur Reinigung genügte Destillation und Abtrennung von Peroxiden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1⁴⁴.

Alle verwendeten Lösemittel wurden mit Calciumchlorid vorgetrocknet und unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit über Natrium destilliert. Die Übergangsmetallacetylacetonate und -stearate wurden vor dem Einsatz zur Katalysatorherstellung 18 Stunden lang bei 345 K im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

7.2. Katalysator

Der für die Hydrierungen benötigte ZSL-Katalysator wurde für jeden Versuch separat hergestellt. Die verwendeten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Katalysatorsysteme verlangen eine Handhabung unter Inertgas. Hierzu wurde eine aus 100 cm³-Vierhals-Schlenkkolben mit Magnetrührkern, Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleich und Pt-Widerstandsthermometer bestehende Apparatur dreimal evakuiert und mit Argon gespült und anschließend noch dreimal im Vakuum ausgeheizt und mit Argon beaufschlagt.

Bei 385-395 K wurden innerhalb von 2 Minuten 0.4 mmol Übergangsmetallverbindung, suspendiert in 2 cm³ Decan, zu der berechneten Menge Triethylaluminium, gelöst in 6 cm³ Decan, unter Rühren zugetropft. Es trat sofort Schwarzfärbung der Lösung ein. Nach einer Alterungszeit von 30 Minuten bei gleicher Temperatur wurde die für den Hydrierversuch festgelegte Menge (meist 2 cm³) mit einer Spritze entnommen und sofort in die Reaktion eingesetzt.

7.3. Hydrierung

Zur Hydrierung stand ein 125 cm³-Edelstahlautoklav mit elektrischem Druckaufnehmer und einem verschließbaren Tauchrohr zur Probenentnahme zur Verfügung. Die Rührung erfolgte mittels eines elliptischen Magnetrührkernes bei einer Drehzahl von 900 Umdrehungen je Minute.

In den mehrfach evakuierten und mit Argon gefluteten Autoklav wurden zunächst Substrat und Lösemittel vorgelegt. Nach Zugabe der frisch hergestellten Katalysatorlösung wurde bei ausgeschalteter Rührung Wasserstoff bis zum gewünschten Druck aufgepreßt. Das Starten der Reaktion erfolgte durch Einschalten des Rührers. Durch eine

Gasnachführeinrichtung mit automatischer Registrierung des Durchflusses (Peteric Gassteuereinheit 9903; Büchi AG, Uster/Schweiz) wurde der Druck im Autoklav konstant gehalten und die verbrauchte Wasserstoffmenge als Funktion der Hydrierzeit aufgezeichnet.

7.4. Aufarbeitung der Produkte

Während des Versuchs wurden in regelmäßigen Abständen Proben von je 0.25 cm³ entnommen. Die Katalysatorabtrennung konnte nach oxidativer Fällung durch Stehenlassen an der Luft mittels Filtration erreicht werden. Fettsäuremethylester-Proben wurden vor der gaschromatographischen Analyse mit der zehnfachen Menge Decan verdünnt.

7.5. Analytik

Die Bestimmung von Hydriergrad und Zusammensetzung der während der Versuche entnommenen Proben erfolgte durch quantitative Gaschromatographie. Eine Auftrennung der Fettsäuremethylester nach Anzahl, Konformation und zumindest in einigen Fällen auch nach Position der Doppelbindungen gelang auf einer mit Cyanopropylsilikon beschichteten Kapillarsäule^{45, 46} (50 m Chrompack Cp-Sil-88, 355 K isotherm, 80 kPa H₂, FID-Detektor).

Die Olefine wurden auf einer unpolaren Kapillarsäule untersucht (50 m Hewlett-Packard Pona-HP, isotherm, 150 kPa He, FID-Detektor).

Ein FID-Detektor besitzt für alle Isomerisierungs- und Hydrierprodukte einer polyungesättigten Verbindung die gleiche molare Anzeigeempfindlichkeit^{47, 48}. Das Verhältnis der Peakfläche einer Einzelsubstanz zur Gesamtfläche aller Peaks kohlenstoffzahlgleicher Verbindungen (Substrat und alle Hydrier- sowie Isomerisierungsprodukte) gibt damit direkt den Molanteil der Einzelsubstanz innerhalb dieser Gruppe an. Werden verschiedene Substrate unterschiedlicher Kettenlänge gleichzeitig hydriert, muß die Auswertung für die Produkte getrennt nach den Substraten durchgeführt werden.

Formelzeichen

<i>a</i>	s ⁻¹	Katalysatoraktivität
		$a_{\text{ÜM}, \text{H}_2} = - \frac{dn_{\text{H}_2}}{n_{\text{ÜM}} \cdot dt} = - \frac{r_{\text{H}_2}}{c_{\text{ÜM}}}$
<i>c</i>	mol · m ⁻³	Konzentration
<i>k</i>	s ⁻¹	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
<i>K</i>	mol · m ⁻³	Dissoziations-Gleichgewichtskonstante
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
<i>p</i>	Pa	Druck
<i>r</i>	mol · m ⁻³ · s ⁻¹	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit (Formel als Index) und Äquivalent-Reaktionsgeschwindigkeit (Nummer als Index)
<i>t</i>	s	Reaktionszeit
<i>T</i>	K	Temperatur
<i>V_R</i>	m ³	Reaktionsvolumen

Indices

Al	Aluminium	M	Monoen
D	Dien	S	gesättigte Verbindung
H ₂	Wasserstoff	Sub	Substrat
Kat	Katalysator	ÜM	Übergangsmetall
0	Anfangswert		

- 1,2 Nummer einer chemischen Reaktion
I,II Kennzeichnung bestimmter Zeitabschnitte während der Hydrierung

Abkürzungen

acac Acetylacetonat st Stearat

Literatur

- ¹M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2230 [1939].
- ²Brian R. James, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley & Sons, New York 1973.
- ³M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov, Russ. Chem. Rev. **38**, 273 [1969].
- ⁴A. Rufinska und R. Giezyński, Wiadomosci Chemiczne **34**, 291 [1980].
- ⁵M. F. Sloan, A. S. Matlack und D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **85**, 4014 [1963].
- ⁶S. J. Lapperte und W. R. Schütt, J. Org. Chem. **28**, 1947 [1963].
- ⁷K. Ziegler, B. Holzkamp und H. Martin, Angew. Chem. **67**, 541 [1955].
- ⁸G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti und G. Umberto, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2975 [1957].
- ⁹V. G. Lipovich, F. K. Schmidt und I. V. Kalechits, Kinet. Katal. **8**, 939 [1967]; Kinet. Catal. **8**, 812 [1967].
- ¹⁰V. G. Lipovich, F. K. Schmidt und I. V. Kalechits, Kinet. Katal. **8**, 1300 [1967]; Kinet. Catal. **8**, 1099 [1967].
- ¹¹Y. Tajima und E. Kunioka, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **45**, 478 [1968].
- ¹²A. Misono und Y. Uchida, Jap. Pat. 7 021 082 [1970], zit. n. 2, S. 357 u. C.A. **73**, 87 459 k [1970].
- ¹³A. G. Hinze und D. J. Frost, J. Catal. **24**, 541 [1972].
- ¹⁴R. Stern, P. Amigues, G. Cecchi und E. Ucciani, Actes Congr. Mond. - Soc. Int. Etude Corps Gras, 13th [1976], Symp. 1, S. 17-28, zit. n. C.A. **87**, 199 242 e [1977].
- ¹⁵R. Stern, E. Ucciani, A. Hirschauer und G. Cecchi (Institut Français du Pétrole), Ger. Offen. 2 503 486 [1975] u. Fr. Appl. 7 403 365 [1974], zit. n. C.A. **83**, 166 158 w [1975].
- ¹⁶K. L. Ganguli und H. J. van den Berg, Chem. Eng. Sci. **33**, 27 [1978].
- ¹⁷K. L. Ganguli und H. J. van den Berg, Chem. Eng. J. (Lausanne) **19**, 11 [1980].
- ¹⁸G. N. Sharifkanova, N. F. Noskova und D. V. Sokol'skii, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) **52**, 2422 [1979], J. Appl. Chem. USSR **52**, 2296 [1979].
- ¹⁹N. I. Marusich, N. F. Noskova und D. V. Sokol'skii, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) **52**, 2558 [1979], J. Appl. Chem. USSR **52**, 2421 [1979].
- ²⁰N. I. Marusich und N. F. Noskova, Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim. **1980**, 31, zit. n. C.A. **94**, 45 803 w [1981].
- ²¹A. S. Khibystov, A. R. Brodskii, N. F. Noskova und D. V. Sokol'skii, J. Phys. Colloq. (Orsay, Fr.) **1980**, 343.
- ²²A. R. Brodskii, N. F. Noskova und D. V. Sokol'skii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **278**, 1386 [1984]; Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. **278**, 944 [1984].
- ²³P. Svoboda, J. Hetflejš und J. Soucek, Chem. Prum. **30**, 89 [1980], zit. n. C.A. **92**, 148 891 m [1980].
- ²⁴P. Svoboda, J. Soucek, F. Uhlir und J. Hetflejš, Czech. CS 197 143 [1982], zit. n. C.A. **97**, 55 589 g [1982].
- ²⁵H. Baumann, M. Bühler, H. Föchem, F. Hirsinger, H. Zoebelin und J. Falbe, Angew. Chem. **100**, 41 [1988].
- ²⁶B. Fell und P. Elsler, Erdöl-Erdgas-Kohle **103**, 231 [1987].
- ²⁷Y. Tajima und E. Kunioka, J. Catal. **11**, 83 [1968].
- ²⁸C. Lassau, R. Stern, L. Sajus (Institut Français du Pétrole), Ger. Offen. 2 116 313 [1971], zit. n. C.A. **76**, 24 664 q [1972].
- ²⁹S. Dzierzgowski, R. Giezyński, S. Pasynkiewicz und A. Korda, Roczn. Chem. **51**, 1127 [1977], zit. n. C.A. **88**, 22 192 h [1978].
- ³⁰G. Jannes, J. Mol. Catal. **3**, 71 [1977].
- ³¹E. N. Frankel und R. O. Butterfield, J. Org. Chem. **34**, 3930 [1969].
- ³²F. K. Schmidt, V. G. Lipovich, S. M. Krasnopol'skaya und I. V. Kalechits, Kinet. Catal. (USSR) **11**, 286 [1970], zit. n. 2, S. 373.

- ³³ *Karl Hauff*, Katalyse, de Gruyter, Berlin 1976, S. 224.
- ³⁴ *W. Zschau*, Fette · Seifen · Anstrichmittel **87**, 237 [1985].
- ³⁵ *P. van der Plank*, Fette · Seifen · Anstrichmittel **76**, 337 [1974].
- ³⁶ *R. R. Allen*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **58**, 166 [1981].
- ³⁷ Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V. (DGF), Fette · Seifen · Anstrichmittel **78**, 385 [1976].
- ³⁸ *B. Fell, G. Entenmann, R. Jira, G. Hübner und J. Falbe*, in: *Methodicum Chemicum*, Bd. 5 (C-O-Verb.), Thieme-Verlag, Stuttgart 1975, S. 641.
- ³⁹ Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981, S. 501.
- ⁴⁰ *J. Balthes, F. Weghorst und O. Wechmann*, Fette · Seifen · Anstrichmittel **63**, 413 [1961].
- ⁴¹ *F. Weghorst und J. Balthes*, Fette · Seifen · Anstrichmittel **67**, 447 [1965].
- ⁴² *G. Pütz*, Dissertation, RWTH Aachen 1989, S. 184.
- ⁴³ *A. N. Bashkirov, R. A. Fridman, S. B. Mitina und L. G. Liberov*, U.S.S.R. 607 831 [1978], zit. n. C.A. **89**, 75 237 [1978] u.⁴², S. 123.
- ⁴⁴ *R. Crigee*, Herstellung und Umwandlung von Peroxyden, in: *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VIII, 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, S. 73.
- ⁴⁵ *N. van Landuyt, B. Denoulet, F. David und P. Sandra*, *International Analyst* **1987**, 28.
- ⁴⁶ *C. R. Scholfield und H. J. Dutton*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **47**, 1 [1970].
- ⁴⁷ *Rudolf Kaiser*, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. III/2, 2. Aufl., Hochschultaschenbuch-Verlag, Mannheim 1969, S. 278.
- ⁴⁸ *R. G. Ackman und J. C. Sipos*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **41**, 377 [1964].

Danksagung

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.
Den Firmen Henkel KGaA, Düsseldorf; Hoechst AG, Frankfurt; Unichema Chemie GmbH, Emmerich; Schering AG, Berlin und Degussa AG, Frankfurt danken wir für die Unterstützung durch Chemikalienspenden.

Eingegangen am 18. September 1989.