

Selektivhydrierung von Fettstoffen mit metallorganischen Mischkatalysatoren nach Ziegler-Sloan-Laporte IV: Isomerenverteilung während der Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester*

Von B. Fell und W. Schäfer**

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

Die Hydrierung von Linolsäuremethylester mittels eines metallorganischen Mischkatalysators vom Ziegler-Typ, bestehend aus Nickelstearat und Triethylaluminium, erfolgt zum größten Teil ohne vorherige Konjugation oder trans-Isomerisierung, wobei beide Doppelbindungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit abgesättigt werden. Solange noch zweifach ungesättigtes Edukt vorhanden ist, hemmt dies die Hydrierung und Isomerisierung des einfach ungesättigten Zwischenproduktes. Bei der Hydrierung von Linolensäuremethylester wird kaum Selektivität zur Bildung von Linolsäureester beobachtet, als Zwischenprodukt tritt vielmehr ein Gemisch aus zweifach und einfach ungesättigten C18-Carbonsäuremethylestern auf, wobei in den zweifach ungesättigten Verbindungen nach vollständigem Umsatz des Linolensäuremethylesters beide Doppelbindungen durch mindestens zwei Methylengruppen getrennt sind. Polyene mit 1,4-ständigen Doppelbindungen werden also bevorzugt vor Polyenen mit weiter auseinanderstehenden Doppelbindungen hydriert.

1. Einleitung

Linolsäuremethylester läßt sich mit Ziegler-Sloan-Laporte-Katalysatoren auf Basis von Nickel, Cobalt oder Palladium schnell und selektiv zu Octadecensäureester hydrieren. Über diese Versuche und über ein kinetisches Modell zur Erklärung der Selektivität haben wir bereits berichtet¹. Während der Hydrierung von Linol- und Linolensäureestern findet eine Isomerisation der verbleibenden Doppelbindungen statt, über die aus der Literatur nur wenig Daten erhältlich sind²⁻⁴. Aus diesem Grund erschienen uns Untersuchungen zur quantitativen Zusammensetzung der Isomere ngemische während des Hydrierablaufes von Interesse.

Als Substrate kamen die Methylester von Linolsäure (99%) und α -Linolensäure (90%) zum Einsatz. Als Katalysator wurde das System Nickelstearat/Triethylaluminium ausgewählt, da dieses unter den Hydrierkatalysatoren vom Ziegler-Typ auf Nichtedelmetallbasis die höchste Aktivität und Selektivität besitzt.

2. Hydrierung von Linolsäuremethylester

Abb. 1 zeigt die Konzentrationsverläufe von Edukt, einfach ungesättigtem Zwischenprodukt und dem Endprodukt Stearinsäuremethylester für die Hydrierung von 99%igem Linolsäuremethylester (9c,12c-Octadecadiensäuremethylester). Die Reaktion läuft mit fast gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit ab ($a^0 = 1150 \text{ Mol H}_2/\text{Mol Ni} \cdot \text{Stunde}$). Die Isomerenverteilungen für die einzelnen Meßpunkte in der C18:1-Fraktion ist in Abb. 2 dargestellt.

Linolsäuremethylester (1,4-Dien) wird schnell hydriert und langsam isomerisiert. Solange noch 1,4-Diene vorhanden sind, werden diese bevorzugt, und zwar zur einfach ungesättigten Verbindung, hydriert. Hauptprodukte sind C18:1 (9c) und C18:1 (12c) zu etwa gleichen Anteilen. Diese beiden Doppelbindungen in der Linolsäure werden

Selective Hydrogenation of Fats and Derivatives Using Ziegler-Type Organometallic Catalysts IV: Distribution of Isomers during Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methylesters

Hydrogenation of methyl linoleate using a Ziegler-type catalyst, containing nickel stearate and triethyl aluminium, proceeds mainly without previous conjugation or trans-isomerization. Both olefinic double bonds are hydrogenated with equal probability. As long as the reaction mixture contains double unsaturated esters, these compounds are inhibiting hydrogenation and isomerization of single unsaturated esters. During hydrogenation of methyl linoleate there is only less selectivity to formation of methyl linoleate. Intermediate product is a mixture of single and double unsaturated fatty acid methylesters. In the latter compounds after consumption of triple unsaturated esters both double bonds are separated by two or more methylene groups. Polyenic compounds with 1,4-position of olefinic double bonds are preferably hydrogenated than polyenic compounds with greater distance between the double bonds.

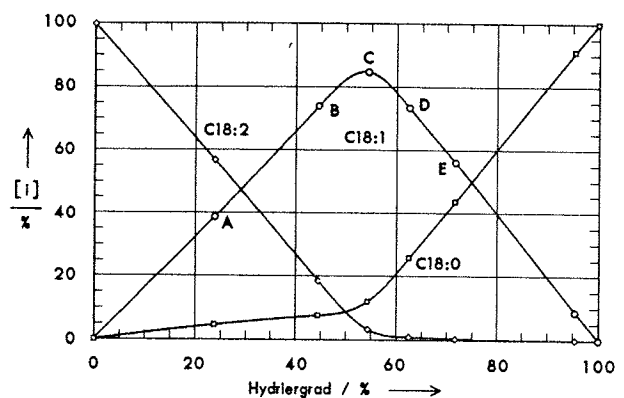


Abb. 1. Hydrierung von reinem Linolsäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Ansatz: 16.5 g = 56 mmol Linolsäuremethylester, 99%; rektifiziert
kein Lösemittel
0.28 mmol Ni(st)₂ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$)
2.80 mmol (H₅C₂)₃Al ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } in 2 cm³ Decan
Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K} (25^\circ\text{C})$
 $p = 3 \text{ MPa} (30 \text{ bar})$

also mit gleicher Geschwindigkeit und zum größten Teil ohne vorherige Konjugation hydriert, anderenfalls müßten auch C18:1 (10t) und C18:1 (11t) Hauptprodukte sein. Die kleinen Anteile konjugierter Ester (1,3-Diene) werden sofort hydriert und treten daher im analysierten Reaktionsgemisch nicht auf. Andere Stellungsisomere (1,5-Diene etc.) werden nur äußerst langsam gebildet und reichern sich aufgrund der geringeren Tendenz zur Hydrierung gegen Ende der Dienhydrierung an (vgl. Tab. 1).

Nach Beendigung der Linolsäurehydrierung werden die einfach ungesättigten Verbindungen hydriert. Die Hy-

Tabelle 1

Isomergehalt in der C18:2-Fraktion während der Hydrierung von Linolsäuremethylester (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 2)

Hydriergrad (%)	0	23.9	44.5	54.4
Umsatz $U_{18:2}$ (%)	0	43.8	81.4	96.8
trans-Isomere (%)	0.7	12.7	34.9	65.6
Stellungsisomere (%)	1.1	5.2	12.4	46.9

* Auszug aus der Dissertation von W. Schäfer, RWTH Aachen, 1990, Verlag der Augustinus-Buchhandlung, D-5100 Aachen, ISBN 3-925038-64-7.

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

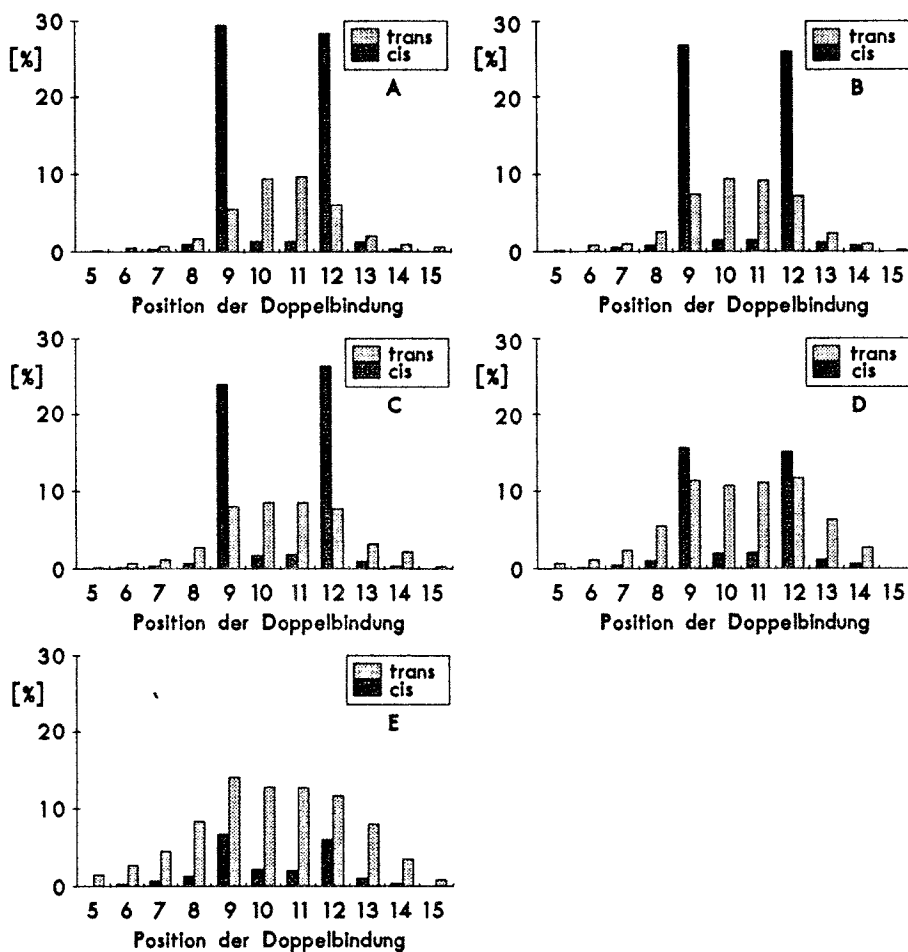


Abb. 2. Prozentuale Zusammensetzung der C18:1-Fractionen („Iso-Ölsäuren“) zu den in Abb. 1 mit den Buchstaben A bis E bezeichneten Meßpunkten

driergeschwindigkeit ist, wie die symmetrische Isomerenverteilung zeigt, unabhängig von der Position der Doppelbindung. Die Isomerisierung von C18:1 ist gehemmt, solange noch C18:2 vorhanden ist, erst nach vollständiger Hydrierung der letzteren Komponente steigt die Isomerisierungsrate steil an (vgl. Tab. 2). Dies kann nach dem eingangs erwähnten Modell¹ dadurch erklärt werden, daß das 1,4-Dien als stärkerer Komplexligand alle Monoene vom Katalysator verdrängt, so daß diese weder hydriert noch isomerisiert werden.

Tabelle 2

Isomergehalt in der C18:1-Fraktion während der Hydrierung von Linolsäuremethylester (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 2)

Hydriergrad (%)	0	23.9	44.5	54.4	62.5	71.6
trans-Isomere (%)	0	35.9	40.7	44.9	63.0	78.6
Stellungsisomere (%)	0	31.8	32.7	35.3	46.7	61.7
Isomere, gesamt (%)	0	42.1	47.0	51.1	69.3	87.7

3. Hydrierung von Linolensäuremethylester

Die Hydrierung von α -Linolensäuremethylester (9c,12c,15c-Octadecatriensäuremethylester) wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Linolsäuremethylester durchgeführt. Die Anfangs-Hydrieraktivität des Katalysators beträgt $a^0 = 820 \text{ Mol H}_2/\text{Mol Ni} \cdot \text{Stunde}$, sie nimmt im Laufe der Reaktion nur wenig ab. Die Zusam-

mensetzungen der Reaktionsmasse während der Hydrierung ist den Abb. 3-5 zu entnehmen.

Der eingesetzte α -Linolensäuremethylester ist nicht isomerenrein, er enthält neben 10% Linolensäuremethylester etwa 1% C18:3-Stellungsisomere, überwiegend γ -Linolensäuremethylester (6c,9c,12c), und 11% trans-Isomere der

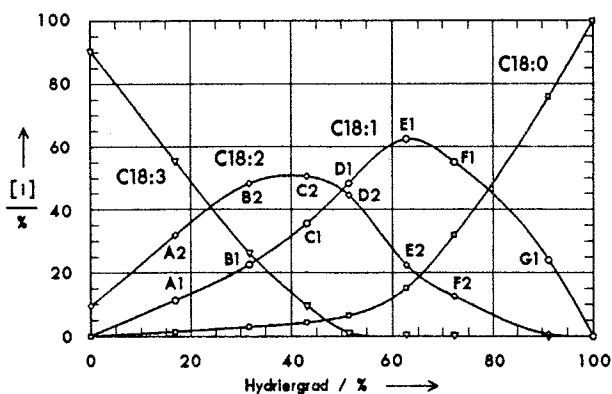


Abb. 3. Hydrierung von α -Linolensäuremethylester mit einem homogenen Nickel-ZSL-Katalysator

Ansatz: 16.5 g = 56 mmol α -Linolensäuremethylester (90%); rektifiziert
(0% C18:0, 0.1% C18:1, 9.5% C18:2, 90.4% C18:3)
kein Lösemittel

0.28 mmol $\text{Ni}(\text{st})_2$ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Ester}} = 1 : 200$) } in 2 cm³
2.80 mmol $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Al}$ ($n_{\text{Ni}} : n_{\text{Al}} = 1 : 10$) } Decan

Reaktionsbedingungen: $T = 300 \text{ K}$ (25°C)
 $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar)

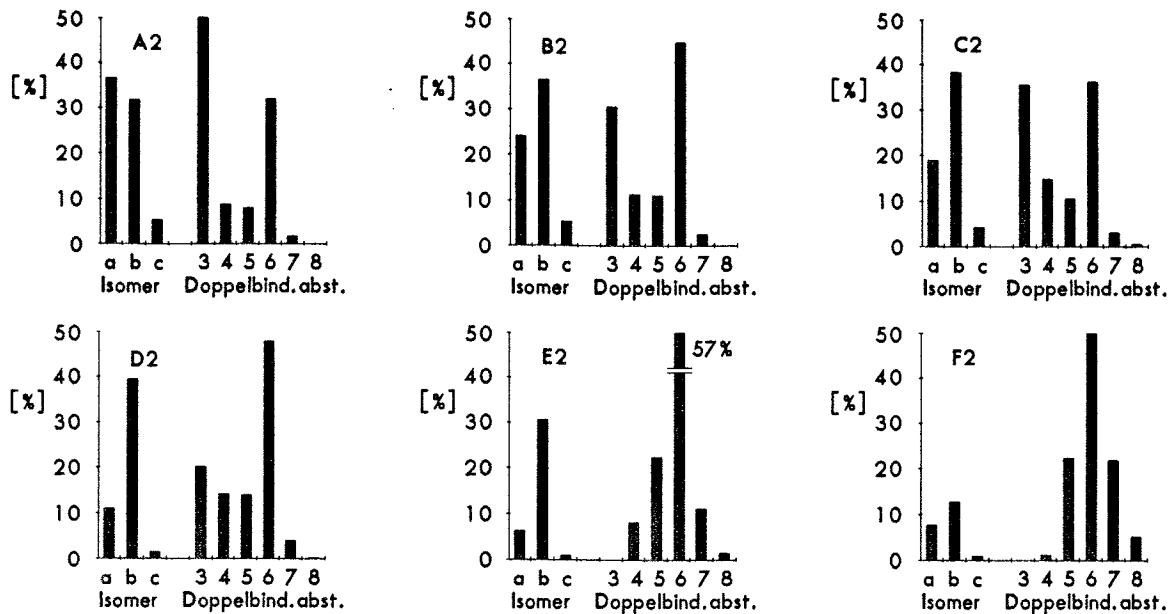


Abb. 4. Prozentuale Zusammensetzung der C18:2-Fractionen („Iso-Linolsäuren“) zu den in Abb. 3 mit A2 bis F2 bezeichneten Meßpunkten
 Isomere: a = 9 c, 12 c; b = 9 c, 15 c; c = 12 c, 15 c
 Doppelbindungsabstand: 3 = 1,4-Dien; 4 = 1,5-Dien usw.

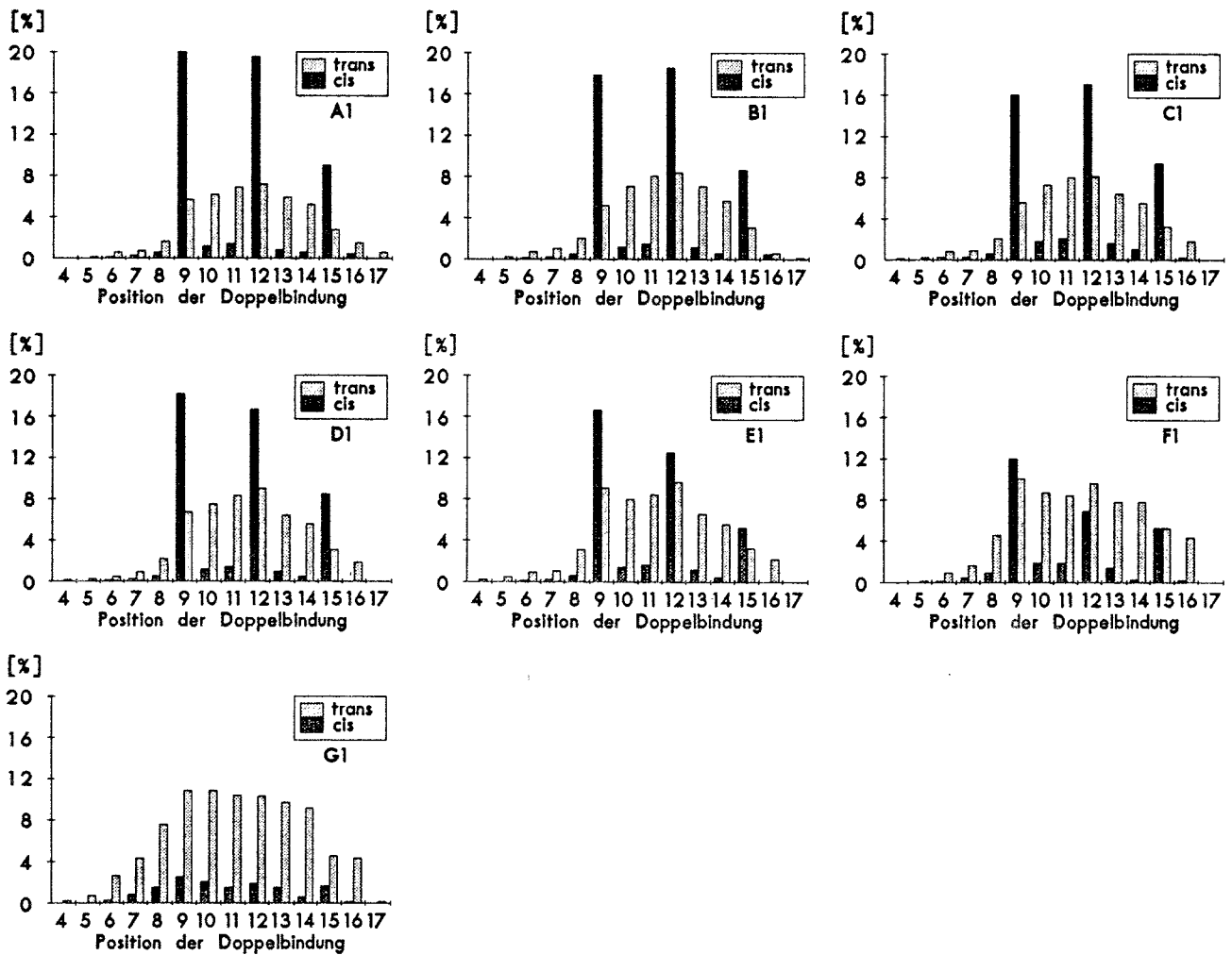


Abb. 5. Prozentuale Zusammensetzung der C18:1-Fractionen („Iso-Ölsäuren“) zu den in Abb. 3 mit A1 bis G1 bezeichneten Meßpunkten

Tabelle 3

Isomergehalt in der C18:3-Fraktion während der Hydrierung von α -Linolensäuremethylester (Ansatz und Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 4)

Hydriergrad (%)	0	16.9	31.8	43.0
Umsatz $U_{18:2}$ (%)	0	38.7	70.9	89.4
trans-Isomere (%)	11.1	17.1	25.9	32.3
Stellungsisomere (%)	1.1	1.6	1.2	5.5

α -Linolensäure. Während der Hydrierung tritt weitere cis/trans-Isomerisierung auf, die Positionsisomerisierung der Doppelbindungen läuft mit niedriger Geschwindigkeit ab.

Die Monohydrierung des Linolensäuremethylesters führt zu den beiden 9c,12c- und 12c,15c-Octadecadiensäureestern mit 1,4-ständigen Doppelbindungen und dem 9c,15c-Octadecadiensäureester mit 1,7-ständigen Doppelbindungen. Die beiden homokonjugierten Diencarbonsäureester und der Diencarbonsäureester mit den isolierten 1,7ständigen Doppelbindungen werden – statistische Verhältnisse bei der über 1,4-Dienmetallkomplexe verlaufenden Hydrierung vorausgesetzt – im Verhältnis 1:1 gebildet (Abb. 6).

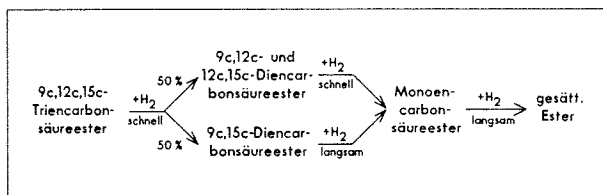


Abb. 6. Reaktionsschema für die Hydrierung von Linolensäuremethylester

Die beiden Octadecadiensäureester mit 1,4-Stellung der Doppelbindungen werden, da sie ähnlich starke Liganden für das Katalysatormetall sind, gleichzeitig mit der Linolensäure hydriert, so daß die Selektivität, mit der aus dem dreifach ungesättigten Linolensäuremethylester zweifach ungesättigte Octadecadiensäuremethylester gebildet werden, nur wenig über 50% liegt. Der 9,15-Octadecadiensäuremethylester reichert sich als 1,7-Dien, welches wie die Monoene als schwacher Ligand durch die 1,4-Diene vom Katalysator verdrängt wird, mit zunehmender Reaktionsdauer in der C18:2-Fraktion an.

Nach dem vollständigen Umsatz des Linolensäuremethylesters und der Octadecadiensäureester mit 1,4-ständigen Doppelbindungen werden alle anderen Diene mit weiter auseinanderstehenden Doppelbindungen und die Monoene gleichzeitig hydriert. In der C18:1-Fraktion fällt der vergleichbar geringe Anteil an 15-Octadecensäure auf. Die nahe am Molekülende stehende Doppelbindung in 15-Position wird also bevorzugt vor Doppelbindungen in 9- oder 12-Position abgesättigt.

4. Beschreibung der Versuche

4.1. Ausgangsmaterialien

Die Fettsäuremethylester wurden unter Schutzgas durch extraktive Veresterung der reinen Fettsäuren (Nippon Oil & Fats: Linoleic-99 und Linolenic-90) hergestellt⁵. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumrektifikation über eine Kolonne mit 30 theoretischen Böden. Beide gereinigten Ester wurden bei Raumtemperatur unter Argon und im Dunkeln aufbewahrt.

Decan (Fluka) wurde unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit über Natrium destilliert. Nickelstearat (Strem Chemicals, Newburyport, U. S. A.) wurde vor dem Einsatz zur Katalysatorherstellung 18 Stunden bei 345 K im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Triethylaluminium wurde von der Fa. Schering bezogen.

4.2. Versuchsdurchführung

Der Ablauf der Katalysatorherstellung und der Hydrierung wurde bereits in Teil I der Veröffentlichung beschrieben¹.

Die Katalysatorabtrennung aus den hydrierten Proben erfolgte durch saure Extraktion. Zu diesem Zweck wurde jede Probe (etwa 0.25 cm³) in 0.5 cm³ Ether aufgenommen und mit 0.3 cm³ halbkonzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde mit einer $Na_2CO_3/NaHCO_3/Na_2SO_4$ -Mischung (1:2:1)⁶ entsäuert und getrocknet, filtriert und eingengt.

5. Analytik der Isomergemische während der Hydrierung von Linol- und Linolensäuremethylester

5.1. Allgemeines Verfahren

Während der Hydrierung des Linol- oder Linolensäuremethylesters wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und zunächst gaschromatographisch die Zusammensetzung nach Anzahl der Doppelbindungen sowie der Anteil an konjugiertem Ester ermittelt. Die Auswertung des IR-Spektrums der Probe ergab den Gesamt-trans-Gehalt. Der Rest der Probe wurde durch halbpräparative HPLC in die Fraktionen C18:3, C18:2, (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 zerlegt, wobei die beiden letzten oft etwas unsauber getrennt waren. Die Isomeren C18:1 (16c) und (15c), teilweise auch (14c), wurden unter den gewählten Bedingungen zusammen mit den C18:1(trans)-Isomeren eluiert, sie konnten aber gaschromatographisch von diesen getrennt werden. Die HPLC-Fractionen 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 aufgenommenen Gemisch-GC die Mengenverhältnisse der HPLC-Fractionen 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 ω -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 Fraktionen konnte, da die Mengenverhältnisse der Fraktionen untereinander ja bekannt waren, der Absolutgehalt der Isomeren in der ursprünglichen Probe bestimmt werden.

5.2. Gaschromatographie

Die gaschromatographische Untersuchung der Fettsäu-

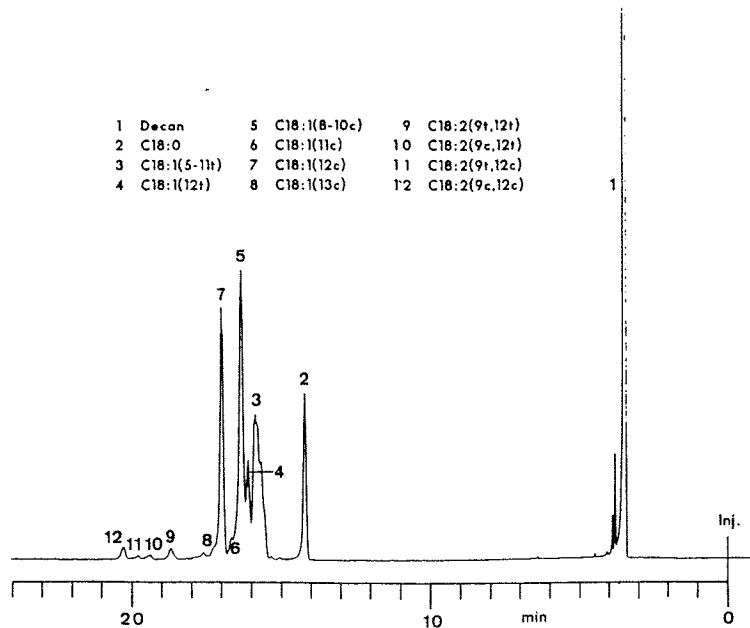


Abb. 7. Gaschromatogramm eines partiell hydrierten reinen Linolsäuremethylesters

remethylester wurde auf einer mit Cyanopropylsilikon beschichteten Kapillarsäule⁷ durchgeführt (50 m Chrompack Cp-Sil-88, 355 K isotherm, 80 kPa H₂, FID-Det.). Abb. 7 zeigt das GC einer partiell hydrierten Probe von Linolsäuremethylester, Abb. 8 das entsprechende Chromatogramm von partiell hydriertem Linolensäuremethylester.

5.3. 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^{8,9}. Durch Eichmessung an Ölsäure-/Elaidinsäuremethylester-Gemischen in Decan (ca. 20 % Fettester) ergab sich die Regressionsformel:

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

5.4. HPLC

Die katalysatorfreien Proben wurden mit Aceton verdünnt und auf einer halbpräparativen reversed-phase-Säule aufgetrennt.

Chromatographische Daten:

Säule: 250 x 8 mm Multosphere RP 18/18-4 μ , 65000 Trennstufen (CS-Chromatographie Service, Langerwehe b. Aachen)

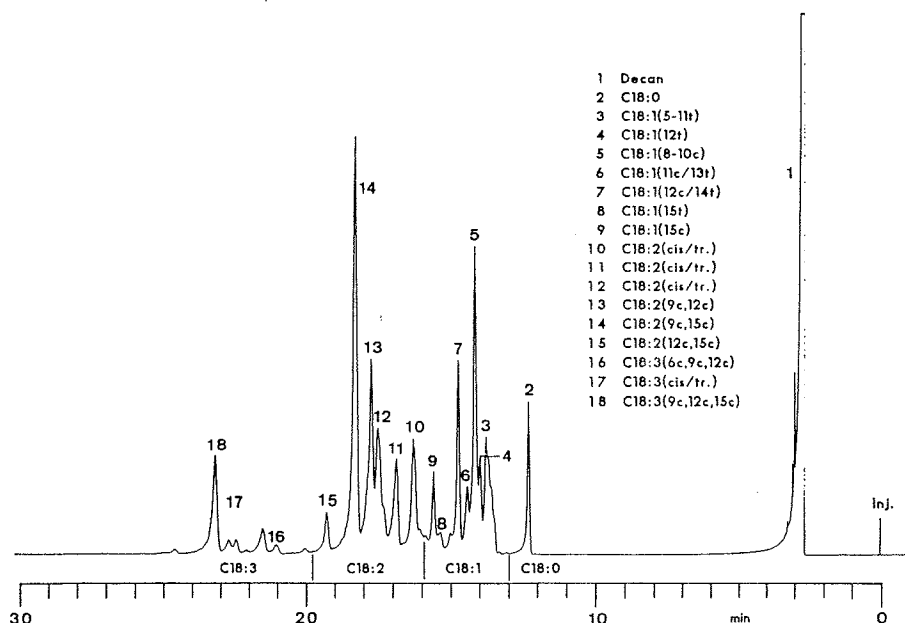


Abb. 8. Gaschromatogramm eines partiell hydrierten reinen Linolensäuremethylesters

mobile Phase: Acetonitril/Wasser-Azeotrop,
 $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 Probe: $100 \mu\text{L}$; C18:1-Gehalt ca. 8 mg
 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 $40 \mu\text{L}$ Hexan je mg Fettsäureester aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.

Abb. 9 zeigt das HPLC (RI-Detektion) der partiell hydrierten Linolsäureester-Probe, deren GC in Abb. 7 wiedergegeben ist.

5.5. Ozonolyse

Aus den durch HPLC-Trennung erhaltenen Proben wurde das Hexan abgedunstet und durch das gleiche Volumen an Schwefelkohlenstoff ersetzt. Von dieser Lösung wurden 0.2 cm^3 , entsprechend 5 mg Fettsäureester, bei 230 K ozonisiert.

Die Durchführung der Ozonolysen erfolgte mit einem Mikro-Ozonisator der Fa. Suppelco^{10,11}. Als Ende der Ozonaufnahme diente die Blaufärbung einer dem Ozonisiiergefäß nachgeschalteten schwefelsauren Kaliumiodid/Stärke-Indikatorlösung, zur Sicherheit wurde nach dem Farbumschlag noch eine Minute weiterozonisiert.

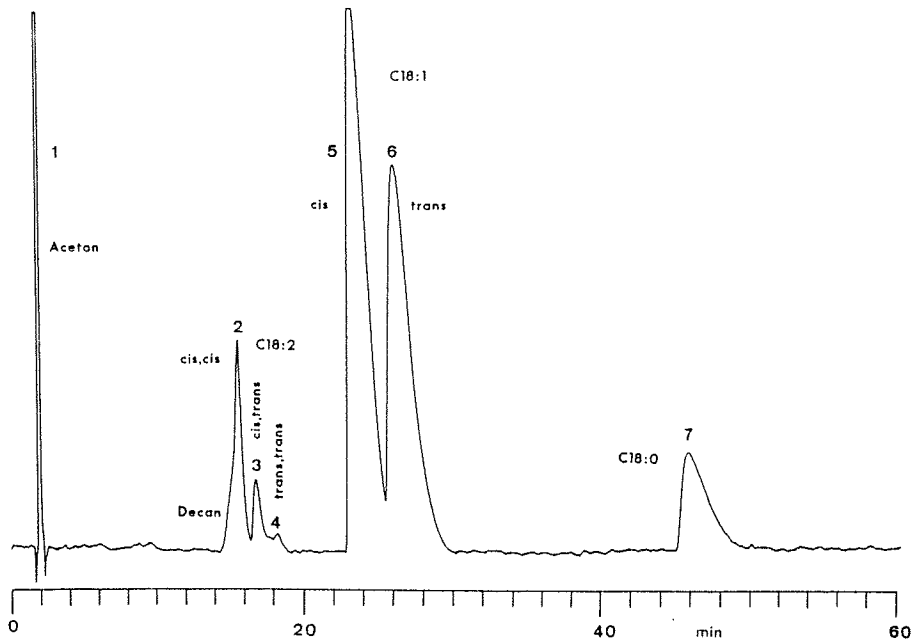


Abb. 9. HPLC-Trennung der Probe aus Abb. 7 (RI-Detektion)

1 Aceton	3 C18:2(cis, tr.)	6 C18:1(tr.)
2 C18:2(cis, cis) und Decan (fronting)	4 C18:2(tr, tr.)	7 C18:0
	5 C18:1(cis)	

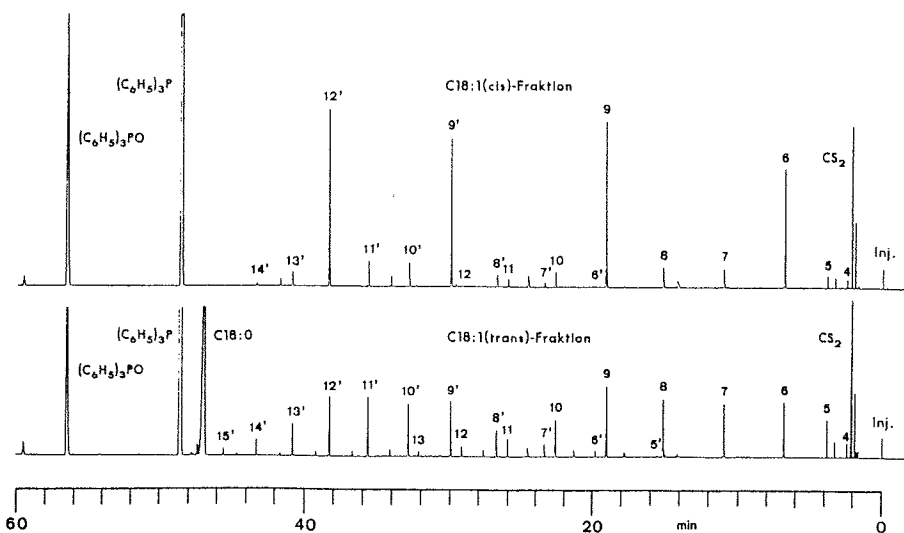


Abb. 10. Gaschromatogramme der Ozonolyseprodukte aus den C18:1-Fractionen von Abb. 9

oben: C18:1(cis)-Fraktion unten: C18:1(trans)-Fraktion
 Bezifferung: $n = \text{Aldehyd } \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$, $n' = \text{Oxoester } \text{OHC}-\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-4}\text{CO}_2\text{CH}_3$

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 (Säule: Hewlett-Packard SE 54-HP-FS, 5 min 325 K isotherm, dann 5 K/min bis 525 K, 100 kPa N₂, FID-Det.) injiziert werden. Es wurden berechnete Korrekturfaktoren verwendet, wobei davon ausgegangen wurde, daß Kohlenstoffatome mit zwei Bindungen zu Sauerstoff keinen Beitrag und alle anderen Kohlenstoffatome den gleichen Beitrag zum Detektorsignal liefern¹².

Abb. 10 zeigt die Gaschromatogramme der Ozonolyseprodukte aus den HPLC-Fractionen C18 : 1 (cis) und C18 : 1 (trans) von Abb. 9.

Literatur

- ¹ B. Fell u. W. Schäfer, *Fat Sci. Technol.* **92**, 264 [1990].
- ² P. Abley u. F. J. McQuillin, *J. Catal.* **24**, 536 [1972].
- ³ 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].
- ⁴ 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].

- ⁵ Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981, S. 501.
- ⁶ Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften e. V. (DGF), DGF-Methode C-VI 11b (81).
- ⁷ N. van Landuyt, B. Denoulet, F. David u. P. Sandra, *International Analyst* **1987**, 28.
- ⁸ R. R. Allen, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **46**, 552 [1969].
- ⁹ S. P. Kochhar u. J. P. Rossell, *International Analyst* **1987**, 23.
- ¹⁰ M. Beroza u. B. A. Bierl, *Mikrochimica Acta* **4**, 720 [1969].
- ¹¹ M. Beroza u. B. A. Bierl, *Analyt. Chem.* **38**, 1976 [1966].
- ¹² Rudolf Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. IV/2b, 2. Aufl., Hochschultaschenbuchverlag, Mannheim 1969, S. 202.

D a n k s a g u n g

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.

Für die Unterstützung bei den Versuchsdurchführungen möchten wir Frau Dipl.-Chem. G. Gurke danken.

Eingegangen am 14. Dezember 1990.