



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 902

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 149 902 (44) 05.08.81 Int. Cl.³ 3(51) A 23 K 1/16
(21) AP A 23 K / 219 320 (22) 28.02.80

-
- (71) siehe (73)
(72) Ambrus, Dezső, Dipl.-Ing.; Szabolcsi, Tamás, Dipl.-Ing.;
Hutás, István, Dr., HU
(73) Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R.T.,
Budapest, HU
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286
-

(54) Mischfutter oder Vorgemisch zur Herstellung desselben

(57) Gegenstand der Erfindung sind Futtergemische, die
(2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methylsulfonsäure und deren
Salze enthalten. Die neuen Verbindungen wirken in dem Gemisch als
Antioxydants. Das Gemisch enthält 0,001 bis 10 Gew.-%
(2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methylsulfonsäure und/oder
ihrer Salze und gewünschtenfalls ein weiteres Antioxydants.

Mischfutter oder Vorgemisch zur Herstellung desselben

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Mischfutter bzw. ein Vorgemisch zur Herstellung desselben, ein Verfahren zur Herstellung desselben und die Verwendung eines neuen Stoffes als Antioxidans.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Zur Stabilisierung der biologisch aktiven, oxydationsempfindlichen Komponenten von in Viehaufzuchtbetrieben in grossem Umfang verwendeten Futtermittel werden seit längerem im allgemeinen als Antioxydants wirksame Stoffe eingesetzt. Diese Stoffe dürfen in der verwendeten Konzentration keine gesundheitsschädigenden Nebenwirkungen im Organismus hervorrufen und müssen aus dem Organismus schnell und ohne Rückstand ausgeschieden werden. Es ist bekannt, daß einige 1,2-Dihydrochinolin-Derivate als Antioxydants bevorzugt verwen-

det werden können. Die am häufigsten verwendeten Derivate sind in den HU-PS 149 469, 157 370, 161 563, 162 358, in der ZA-PS 712 702, und in der JP-PS 70 48-11103 beschrieben.

Die handelsüblichen als Antioxydants wirksamen 1,2-Dihydrochinolin-Derivate sind dunkelfarbige, schwer definierbare, im allgemeinen nicht homogene, zähe oder amorphe Substanzen. Infolge der guten Lipoidlöslichkeit und der schlechten Wasserlöslichkeit der Stoffe können sich die Verbindungen im Organismus der Tiere in den fetthaltigen Geweben ablagern und diese verfärben.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung sollen Futtermischungen bzw. Vorgemische dafür mit einem verbesserten Antioxydants bereitgestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Gemäß der Erfindung wird als Antioxydants (2,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure oder ein Salz derselben verwendet.

(2,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure, im folgenden als Sulfonsäure bezeichnet und die Salze dieser Sulfonsäure können hergestellt werden, indem man 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin unter milden Bedingungen in einem geeigneten Reaktionsmedium sulfoniert und gewünschtenfalls in ein Sulfonsäure-Salz überführt.

Unter milden Bedingungen ist die Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen zu verstehen. Bei Verwendung von starken Sulfonierungsmitteln, z.B. Oleum, wird die 7-Stellung

des Dihydrochindlin-Ringes sulfoniert (W.H. Cliffe, J. Chem. Soc. 1933, Seite 1327). Die Sulfonierung wird bei 20°C bis 80°C, vorzugsweise bei 35°C bis 45°C durchgeführt. Als Sulfonierungsmittel kommen bevorzugt Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und/oder Schwefeltrioxyd in Frage.

Als geeignetes Reaktionsmedium werden solche organischen Lösungsmittel verwendet, die mit den Sulfonierungsmitteln keine unerwünschten Nebenreaktionen zeigen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin und gesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Dioxan werden bevorzugt eingesetzt.

Die Salzbildung kann vorzugsweise ohne Isolierung der Sulfonsäure durchgeführt werden. Bekannte basische Mittel, wie z.B. Hydroxyde, Carbonate und Acetate von mono- und divalenten Kationen können verwendet werden. Unter anderen können Ammonium-Salze, sowie Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wie z.B. Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-Salze und Salze von anderen Metallen, wie z.B. Eisen- und Zink-Salze hergestellt werden. Die Salze werden vorzugsweise isoliert, indem man das Gemisch auf Eis gießt oder nach einer Extraktion mit Aceton einengt. Die Salze können zwecks weiterer Reinigung umkristallisiert werden. Die so erhaltenen Produkte können Kristallwasser enthalten, das gegebenenfalls durch Erhitzen oder z.B. durch Kochen mit Toluol entfernt werden kann. Die freie Sulfonsäure kann aus ihrem Salz vorzugsweise durch Verwendung eines Kationsaustauscher-Kunstharzes freigesetzt werden.

Das als Ausgangsstoff verwendete 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin kann nach der HU-PS 149 469 hergestellt werden, indem 1 Mol Anilin und 2 Mol Aceton in Gegenwart eines Iod-Katalysators umgesetzt werden.

Die antioxydative Wirkung der erfindungsgemäßen Sulfonsäure ist aus der Tabelle 1 ersichtlich. In der Tabelle sind die Durchschnittsergebnisse von Vergleichsmodellversuchen dargestellt. In den Versuchen wurde Sonnenblumenöl ohne natürliche antioxydative Stoffe verwendet. Die Muster wurden in einem offenen Kolben in einem Thermostaten bei 28°C gehalten. Die Peroxyd-Nummer wurde nach der Wehler-Methode zu den in der Tabelle angegebenen Zeitpunkten bestimmt. Aus der Tabelle geht hervor, daß in den Modellversuchen die beste antioxydative Wirkung durch die erfindungsgemäßen Verbindungen erzielt wurde.

Die vorzügliche antioxydative Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde auch durch eine Testserie bewiesen, in der die Karotin schonende Wirkung des Luzernenmehls untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als Vergleichssubstanz wurde einmal Luzernenmehl ohne Antioxydants und einmal mit dem bekannten Antioxydants mit der Handelsbezeichnung BHT verwendet.

Die Änderung des Luzernenmehls wurde unter natürlichen Bedingungen bei 26°C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit in Streulicht untersucht. Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Karotin erhaltende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen sehr gut ist.

Infolge der niedrigen Toxizität, der guten antioxydativen Wirkung und der vorteilhaften physikalischen Eigenschaften (mikrokristalline Struktur, Pulverform, gute Wasserlöslichkeit, weiße Farbe) können die neuen Verbindungen auf den Gebieten der Lebensmittelindustrie, der Kunststoff- und Gummiindustrie, der pharmazeutischen Industrie, der kosmetischen Industrie und vor allem in Futtergemischen und Futtermitteln sowie in Vorgemischen verwendet werden.

Die antioxydativen Wirkstoffe können zweckmäßig durch Zusatzstoffe und/oder Vorgemische in das Mischfutter eingebracht werden. Damit können die zum biologischen Gleichgewicht des Futtermittels unerläßlichen oxydierbaren Stoffe (beta-Karotin, Vitamin A, E und D) bereits am Anfang der Verwendung stabilisiert werden. Diese Tatsache ist besonders wichtig, wenn die Vorgemische bereits Substanzen enthalten, die bei der Oxydation katalysierend wirken.

Entsprechend dem großen Anwendungsbereich der neuen Verbindungen sind Gegenstand der Erfindung solche Gemische, die die neuen Verbindungen in einer Stärke von 0,001 bis 10 Gew.% enthalten. Ferner sind ein Verfahren zur Herstellung dieser Gemische sowie deren Verwendung Gegenstand der Erfindung.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte können ohne Schädigung der in den Produkten vorhandenen oxydationsempfindlichen biologisch aktiven Substanzen über lange Zeiten gelagert werden. Beim Vermischen der antioxydativen Stoffe mit den Vorgemischen und Zusatzstoffen werden diese in einer Menge von 100 bis 100 000 ppm verwendet. Die eingesetzte Menge hängt von dem jeweiligen Verwendungszweck ab.

Das Zumischen erfolgt vorzugsweise derart, daß das Antioxydans zuerst mit den oxydationsempfindlichen Stoffen homogenisiert wird, wonach die weiteren Komponenten des Vorgemisches zugemischt werden. Die Vorgemische können als Trägerstoffe trockene Futtersamen und Produkte der Mühlenindustrie enthalten. Die Vorgemische können mit anderen Futterkomponenten nach bekannten Verfahren in fertige Futtermittel überführt werden.

Als Futterkomponenten können Maisgrieß, Kleie, Sojagrieß, Fischmehl, Rübenzucker, Weizengrieß, Luzernenmehl oder Sonnenblumenextrakt eingesetzt werden. Als Futterzusatzstoffe

kommen Dicalciumphosphat, Futterkalk, Fittersalz oder Futterbrikett in Frage. Als Zusatzstoffe können weiterhin Verdünnungsmittel, Gleitmittel, Trägerstoffe und Formulierungsmittel verwendet werden. Der Futtermittelzusatz kann in Form von Pulvern, Granulaten, Pulvergemischen, Lösungen oder Emulsionen in das Futtermittel eingemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in den Nahrungs- und Futtergemischen in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.% eingesetzt werden.

Die Sulfonsäure-Salze können den Futtermitteln oder Mischfuttern auch zugemischt werden, indem man die Verbindungen nicht zu den oxydationsempfindlichen, Zusatzstoffe enthaltenden Vorgemischen, zumischt, sondern durch Vermischung mit inerten Stoffen ein "Antioxydants-Gemisch" oder durch Vermischung mit Lipoiden ein "antioxydatives Fettgemisch" herstellt und dieses Gemisch in die Futtermittel und Futtergemische einarbeitet. Zur Herstellung des "antioxydativen Fettgemisches" kann gewünschtenfalls ein Emulgiermittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Sulfonsäure und deren Salze sind in einer Konzentration von 0,001 bis 1,0 Gew.% im Gegensatz zu den bekannten als Antioxydants wirksamen Substanzen nicht toxisch. Die Verbindungen bilden gut definierte, mikrokristalline, wasserlösliche, weiße, pulverförmige Produkte, die ohne Schwierigkeit in Vorgemische, Zusatzstoffe, Futtergemische und Futtermittel eingearbeitet werden können.

Bei Geflügel, das mit den neuen Mitteln gefüttert wurde, konnten keine schädlichen Rückstände festgestellt werden. Die Verbindungen sammeln sich im Organismus der Tiere nicht an und werden schnell ausgeschieden oder abgebaut. Infolge

der Futtermittel stabilisierenden Wirkung wird die Gewichtszunahme der Tiere erhöht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit lipophilen antioxydativen Wirkstoffen kombiniert werden, besonders dann, wenn der oxydationsempfindliche Stoffe selbst lipophil ist. Ein Gemisch des Natriumsalzes der erfindungsgemäßen Sulfonsäure mit dem bekannten Äthoxyquin in einem Verhältnis von 2:1 kann mit Vorteil verwendet werden (siehe Angaben der Tabelle 1).

Das Natriumsalz der erfindungsgemäßen Sulfonsäure - wenn in einer Konzentration von 1000 ppm (viermal so groß wie die übliche Konzentration) verwendet - übt eine radikale Schutzwirkung gegen Ranzigwerden des Sonnenblumenöls aus (Tabelle 1). Das ist besonders bei langen Lagerungszeiten von großer Bedeutung. Es sei darauf hingewiesen, daß die bekannten antioxydativen Wirkstoffe auch bei einer größeren Konzentration keinen besseren Schutz bieten.

Ausführungsbeispiele:

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind aus den Beispielen ersichtlich.

Beispiel 1

Zu 40 ml Tetrachlorkohlenstoff gibt man unter Rühren 32 ml konzentrierte Schwefelsäure. Der Lösung fügt man bei 0°C 17,3 g (0,1 Mol) 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochypolin zu, wonach die Lösung 4 Stunden lang auf 40°C gehalten wird. Die erhaltenen beiden Phasen werden getrennt. Die untere Phase wird mit 40 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und auf Eis gegossen, wonach man stufenweise 2 x 100 ml 5 N und 150 ml 10 N Natriumhydroxyd-Lösung dazugibt und das

Volumen auf 650 ml ergänzt. Die alkalische Lösung wird mit Aceton extrahiert. Die Aceton-Phase wird im Vakuum eingengt und das erhaltene dunkle Öl wird zu dem Äthylacetat gegossen. Die erhaltene Suspension wird 1 Stunde gerührt, filtriert, mit einem Äthylacetat-Methanol-Gemisch gewaschen und vor Licht geschützt getrocknet. Man erhält 21,5 g (76 %) des Natrium-Salzes der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure.

Schmp.: 66 bis 68°C.

NMR: chemische Verschiebung: 6,66 bis 7,5 5,9 4,1 1,33

Intensität: 4 1 2 6

Multiplizität: Multipllett Singulett

Analyse:	C	H	N	Na	O	S
berechnet:	43,76	6,07	4,25	6,99	29,17	9,72
gefunden:	42,97	5,91	4,23	7,00	-	9,53
Wassergehalt: (DSC):	berechnet: 16,4 %					
	gefunden: 16 %					

Beispiel 2

Zu 40 ml Tetrachlorkohlenstoff gibt man 23,3 g (0,2 Mol) Chlorsulfonsäure. Zu der erhaltenen Lösung gibt man bei 0°C 17,3 g (0,1 Mol) 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin, woraufhin das Gemisch 4 Stunden lang auf 40°C gehalten wird. Das Gemisch wird wie im Beispiel 1 weiter verarbeitet. Die Qualität des erhaltenen Produktes (28,8 g) entspricht innerhalb den Fehlergrenzen der Meßtechnik dem Produkt gemäß Beispiel 1.

Ausbeute: 87,5 %.

Beispiel 3

Man geht vor wie im Beispiel 2. Das Gemisch wird auf Eis gegossen und die saure Lösung mit einer 5 N Natriumhydroxyd-Lösung neutralisiert. Das Volumen der Lösung wird

durch Zugabe einer 35 %igen wäßrigen Calciumacetat-Lösung auf 650 ml ergänzt. Die erhaltene Suspension wird mit 500 ml Aceton vermischt. Die Phasen werden getrennt. Die Aceton-Phase wird wie im Beispiel 1 beschrieben weiter verarbeitet. Man erhält das Calcium-Salz der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure in einer Ausbeute von 29,9 g (86,6 %).

Schmp.: 72 bis 75°C.

Calcium-Gehalt:

berechnet: 11,3 %

gefunden: 11,1 %.

Wassergehalt:

berechnet: 15,6 %

gefunden: 15,3 % (DSC)

Beispiel 4

Auf eine vorher in Wasserstoff Form aktivierte 120 g Dowex 50 WX 10 Kationaustauscher-Kunstharz-Säule bringt man eine Lösung von 6,5 g Natrium-Salz der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure x3 Mol Kristallwasser in 20 ml Wasser auf. Die Säule wird mit destilliertem Wasser gewaschen und die eluierte Lösung wird eingengt. Das ausgeschiedene Produkt wird filtriert, mit Äthylacetat gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Man erhält 4,5 g (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methylsulfonsäure.

Ausbeute: 88 %.

Schmp.: 256 bis 260°C.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 13,2 g Natriumsalz der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure in 10 ml Me-

thanol gibt man 2,7 g Zinkchlorid. Das Gemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 40 ml Wasser verdünnt. Die Lösung wird im Vakuum im Wasserbad eingedunstet.

Man erhält 9,9 g des Zinksalzes der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-sulfonsäure.

Ausbeute: 87 %.

Schmp.: 98 bis 100°C.

Beispiel 6

In einem dreistufigen gegenströmigen Schnellrührer wird ein Broilervorgemisch der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Vitamin A	1 100 000 NE
Vitamin D-3	220 000 NE
Vitamin E	1 500 NE
Vitamin K	250 mg
Vitamin B-1	200 mg
Vitamin B-2	600 mg
Vitamin B-6	200 mg
Vitamin B-12	2 mg
Vitamin C	1 500 mg
Ca-d-pantothenat	1 300 mg
Folsäure	30 mg
Nikotinsäure	3 500 mg
Biotin	2 mg
Antioxidans nach Beispiel 1	14 000 mg
Cholinchlorid	60 000 mg
Clopidol (3,5-Dichlor-2,6-dimethyl-4-pyridinol)	12 500 mg
ZnSO ₄ ·xH ₂ O entsprechend	5 200 mg Zn ²⁺
Ca(IO ₃)·xH ₂ O entsprechend	100 mg (I)
CoSO ₄ ·x7H ₂ O entsprechend	15 mg (Co ²⁺)

MnO amorph entsprechend	6 600 mg Mn ²⁺
CuSO ₄ x5H ₂ O entsprechend	500 mg Cu ²⁺
FeSO ₄ x7H ₂ O entsprechend	3 000 mg Fe ²⁺
Na ₂ SeO ₃ entsprechend	8 mg (Se)
Trägerstoff (Weizenmehl) ad	1 000 g

Das hergestellte Vorgemisch wird mit 100 kg Futtergemisch vermengt, wobei ^{man}gegebenenfalls Phosphor- und calciumhaltige Futtermischzusatzstoffe zugibt, wonach das Gemisch homogenisiert wird.

Beispiel 7

In einem dreistufigen gegenströmigen Schnellrührer wird ein Legegeflügelvorgemisch der folgenden Zusammensetzung hergestellt.

Vitamin A	1 000 000 NE
Vitamin D-3	200 000 NE
Vitamin E	1 600 NE
Vitamin K	200 mg
Vitamin B-1	200 mg
Vitamin B-2	500 mg
Vitamin B-6	200 mg
Vitamin B-12	2 mg
Vitamin-C	1 000 mg
Ca-d-pantothenat	1 300 mg
Folsäure	30 mg
Nikotinsäure	3 000 mg
Antioxydants-Etoxyquin nach Beispiel 1 (2:1 Gemisch)	12 000 mg
Cholinchlorid	50 000 mg
DL-Methionin	40 000 mg
ZnSO ₄ xH ₂ O entsprechend	5 200 mg Zn ²⁺

Ca(IO ₃) ₂ entsprechend	100 mg (I)
CoSO ₄ x7H ₂ O entsprechend	15 mg Co ²⁺
MnO amorph entsprechend	6 600 mg Mn ²⁺
CuSO ₄ x5H ₂ O entsprechend	500 mg Cu ²⁺
FeSO ₄ x7H ₂ O entsprechend	3 000 mg Fe ²⁺
Na ₂ SeO ₃ entsprechend	8 mg Se
Trägerstoff (Weizenmehl) ad	1 000 g

Das Vorgemisch wird zu 100 kg Mischfutter gegeben und gegebenenfalls mit Phosphor- und kalciumhaltigen Futtermittelzusatzstoffen homogen verrührt.

Beispiel 8

Es wird ein Mastschweinvorgemisch der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Vitamin A	1 000 000 NE
Vitamin D-3	140 000 NE
Vitamin E	1 600 NE
Vitamin K-3	160 mg
Vitamin B-2	500 mg
Vitamin B-6	200 mg
Vitamin B-12	2 mg
Vitamin C	250 mg
Ca-d-pantothenat	1 200 mg
Nikotinsäure	1 500 mg
Antioxydants nach Beispiel 1	1 500 mg
Cholinchlorid	40 000 mg
Zink-bacitracin	1 500 mg
L-Lysin-HCl	40 000 mg
ZnSO ₄ xH ₂ O entsprechend	9 000 mg Zn ²⁺
Ca(IO ₃) ₂ entsprechend	100 mg I

$\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechend		3 500 mg Co^{2+}
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechend		5 000 mg Cu^{2+}
$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechend		12 000 mg Fe^{2+}
Trägerstoff (Weizenmehl)	ad	1 000 g

Das Vorgemisch wird mit 100 kg Futtermisch vermengt und homogen verrührt.

Beispiel 9

In einer zweistufigen Nautor-Planetrührmaschine wird ein Milchvieh-Vorgemisch der folgenden Zusammensetzung hergestellt.

Vitamin A		350 000 NE
Vitamin D-3		300 000 NE
Antioxydants nach Beispiel 1		1 000 mg
MgO entsprechend		150 000 mg (Mg^{2+})
$\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ entsprechend		14 000 mg (Zn^{2+})
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ entsprechend		500 mg (I)
MnO amorph entsprechend		9 000 mg (Mn^{2+})
$\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechend		600 mg (Co^{2+})
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechend		2 500 mg (Cu^{2+})
$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechend		30 000 mg (Fe^{2+})
Trägerstoff (Weizenmehl)	ad	1 000 g

Das Vorgemisch wird zu 100 kg Kraftfutter gegeben und gegebenenfalls mit Phosphor- und calciumhaltigen Futterzusatzstoffen homogen vermischt.

Beispiel 10

Auf der Basis des Broilervorgemisches nach Beispiel 6 wird ein Broilerfutter der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Maisgrieß	56,3 %
Weizengrieß	10,0 %
Sojagrieß (extrahiert, 47 %)	22,0 %
Fischmehl (70 %)	8,0 %
Dicalciumphosphat	1,3 %
Futterkalk	1,0 %
Futtersalz	0,4 %
Broilervorgemisch	<u>1,0 %</u>
	100,0 %

Beispiel 11

Auf der Basis des nach Beispiel 7 hergestellten Legegeflügelvorgemisches wird ein Legegeflügelfutter der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Maisgrieß	54,5 %
Weizengrieß	10,0 %
Fischmehl (70 %)	1,0 %
Sojagrieß (47 %)	16,5 %
Extrahierte Sonnenblume	3,5 %
Luzernenmehl	5,0 %
Dicalciumphosphat	1,6 %
Futterbrikett	6,5 %
Futtersalz	0,4 %
Legegeflügelvorgemisch	<u>1,0 %</u>
	100,0 %

Beispiel 12

0,5 Gew.Teile Antioxydans nach Beispiel 1 werden mit 2,5 Gew. Teilen 50 %igem Sojalecithin homogen vermischt und das für die Aufzucht von Ratten (Versuchstiere) bestimmte Futter nach Beispiel 13 wird gegebenenfalls aus dem Antioxydans-Fettgemisch hergestellt.

Beispiel 13

Aus dem Antioxydans-Fettgemisch nach Beispiel 12 wird ein Futter für Ratten (Versuchstiere) der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fischmehl (mit 70 %igem Rohprotein)	13,0 %
Sojagrieß (extrahiert, mit 70 % Protein)	34,0 %
Antioxydans-Fettgemisch nach Beispiel 12	4,0 %
Maisgrieß	26,0 %
Kleie	8,0 %
Rübenzucker	10,0 %
Mineralstoffe	3,0 %
Vorgemisch	2,0 %

Beispiel 14

Das Antioxydans nach Beispiel 1 (25 g) wird mit 975 g Kalkmehl homogen vermischt und das erhaltene Vorgemisch wird in einer Menge von 1 % in das Mischfutter eingearbeitet.

Beispiel 15

Ein Antioxydans nach Beispiel 1 (16 g) wird mit 8 g auf 4 g Siliciumdioxid adsorbiertem Etoxyquin vermischt. Das erhaltene Vorgemisch wird in einer Menge von 0,5 % in das Mischfutter eingearbeitet.

Tabelle 1

Ranzigwerden von Sonnenblumenöl

		Peroxyd-Nummer				
ohne Antioxydans	bei 250 ppm XAX Gehalt	bei 250 ppm Äthoxyquin-Gehalt	bei 250 ppm BHT-Gehalt	bei 250 ppm Antioxydans-Gehalt nach Beispiel 1	bei 250 ppm Antioxydans-Äthoxyquin-Gemisch (2:1) nach Beispiel 1	bei 1000 ppm Antioxydans-Gehalt nach Beispiel 1
2	1	1	1	1	1	0
12	9	8	8	7	6	2
24	20	17	18	15	13	5
55	45	39	37	35	33	11
90	68	58	55	54	55	16
139	96	81	76	72	76	19

XAX = Methylen-bis-(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-quinolin)

Äthoxyquin = 6-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-quinolin

BHT = 2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenol

Tabelle 2

Änderung des Karotingehalts von Luzernenmehl
(Durchschnittsergebnis)

Tage	Karotin mg/kg		
	ohne Anti- oxydans	bei 250 ppm BHT Gehalt	bei 250 ppm Anti- oxydansgehalt nach Beispiel 1
1.	135	137	138
7.	114	124	131
28.	80	98	112
49.	57	71	92
70.	34	46	84

Erfindungsanspruch:

1. Mischfutter oder Vorgemisch zur Herstellung desselben, gekennzeichnet dadurch, daß es als Zusatz 0,0001 bis 10 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder Salze derselben und gewünschtenfalls 0,001 bis 10 Gew.% weiteres Antioxydans enthält.
2. Vorgemisch oder Mischfutter nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es 0,001 bis 1 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder Salze derselben enthält.
3. Vorgemisch nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es 0,01-10 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methylsulfonsäure und/oder Salze derselben und inerte Trägerstoffe enthält.
4. Vorgemisch nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß es 0,01 bis 2 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methylsulfonsäure und/oder Salze derselben, Lipaide und/oder Emulgiermittel enthält.
5. Vorgemisch oder Mischfutter nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es 6-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-chinolin, vorzugsweise in der Hälfte Menge der Menge der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methylsulfonsäure und/oder ihrer Salze enthält.
6. Verfahren zur Herstellung von oxydationsempfindliche Stoffe enthaltenden Vorgemischen oder Mischfuttern, gekennzeichnet dadurch, daß man ein mehrere Komponenten enthaltendes System mit 0,001 bis 10 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder deren Salze und

gewünschtenfalls mit 0,001 bis 10 Gew.% Antioxydants vermischt.

7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß man 0,01 bis 10 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder von Salzen derselben mit inerten Trägerstoffen homogen vermischt.
8. Verfahren nach Punkt 7 zur Herstellung von antioxydativen Fettgemischen, gekennzeichnet dadurch, daß man 0,01 bis 2 Gew.% (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder Salze derselben mit Lipoiden und Emulgiermitteln homogen vermischt.
9. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß man dem Gemisch 6-Äthoxy-2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin, vorzugsweise in der Hälfte der Menge der (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder ihrer Salze zufügt.
10. Verwendung von (2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-chinolin-4-yl)-methyl-sulfonsäure und/oder ihrer Salze in einem oxydationsempfindliche Stoffe enthaltenden Futtermisch.