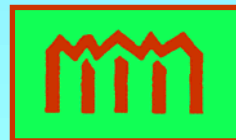


Nachwachsende Rohstoffe:
Neue Synthesen mit Ölen und Fetten:
Oxidation ungesättigter Fettstoffe

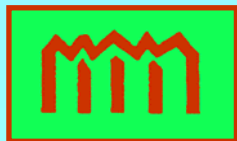
Mark Rüschen. Klaas

Emden, 28./29.9.2006



Vorbemerkung

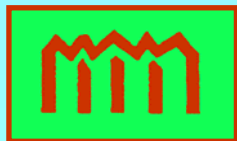
**Bei der Nutzung Nachwachsender Rohstoffe
geht es nur zweitrangig um besonders
ausgefeilte Synthesemethoden**



Vorbemerkung

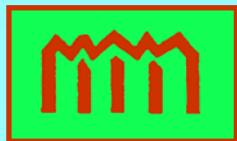
Bei der Nutzung Nachwachsender Rohstoffe geht es nur zweitrangig um besonders ausgefeilte Synthesemethoden

**Nachwachsende Rohstoffe sind dann erfolgreich, wenn es gelingt, lange Synthesewege zu vermeiden.
(*Syntheseleistung der Natur nutzen*)**



Zweite Vorbemerkung

**Fette und Öle sind immer Gemische
verschiedener Fettsäuren**

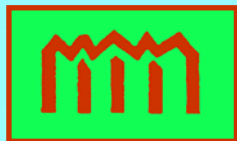


Zweite Vorbemerkung

**Fette und Öle sind immer Gemische
verschiedener Fettsäuren**

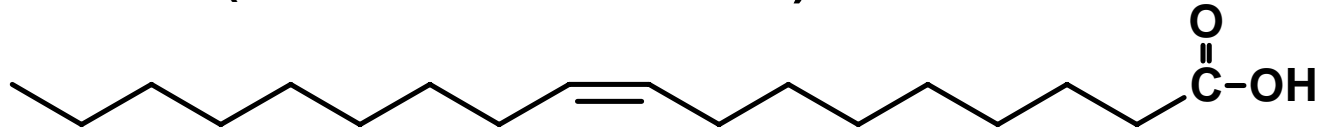
Synthesemethoden sind dann erfolgreich, wenn

- a) Produktgemische akzeptabel
oder erwünscht (Tenside!) sind**
- b) die Synthesen aus den Gemischen
zu reinen Produkten führen
(*konvergente Schlüsselreaktionen*)**



Typische Fettsäuren

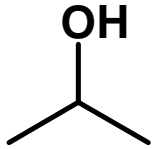
z.B. Ölsäure (cis-9-Octadecensäure)



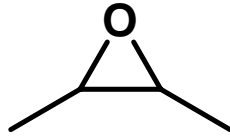
- sind gradzahlig und gradkettig
- enthalten ggfs. eine oder mehrere, isolierte cis-C=C-Bindungen
- enthalten keine weiteren funktionellen Gruppen

Oxyfunktionalisierte Fettstoffe enthalten dagegen Fettsäuren mit zusätzlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in der Fettsäurekette

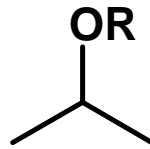
Funktionelle Gruppen in oxyfunktionalisierten Fettsäuren



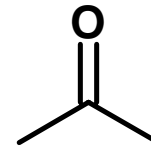
Hydroxy



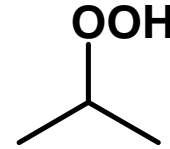
Epoxy



Alkoxy

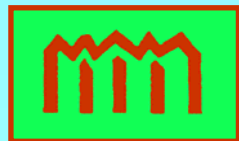


Oxo

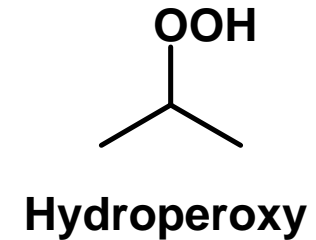
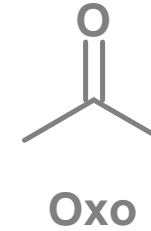
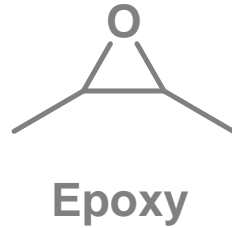
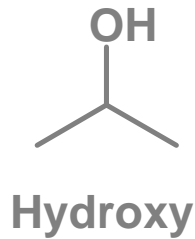


Hydroperoxy

Oxyfunktionalisierte Fettstoffe enthalten dagegen Fettsäuren mit zusätzlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in der Fettsäurekette



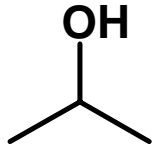
Funktionelle Gruppen in oxyfunktionalisierten Fettsäuren



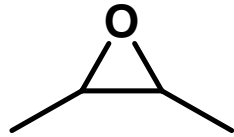
**instabiles, primäres Oxidationsprodukt
unerwünscht in Lebensmitteln**

**erwünscht für manche Polymeranwendungen
(Lacke, Coatings, Linoleum)**

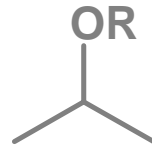
Funktionelle Gruppen in oxyfunktionalisierten Fettsäuren



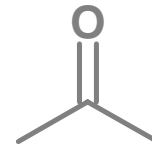
Hydroxy



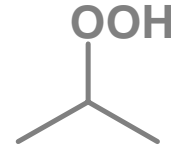
Epoxy



Alkoxy



Oxo



Hydroperoxy

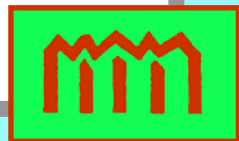


stabil

ungeeignet für Nahrungszwecke

wichtig für viele Non-Food-Anwendungen

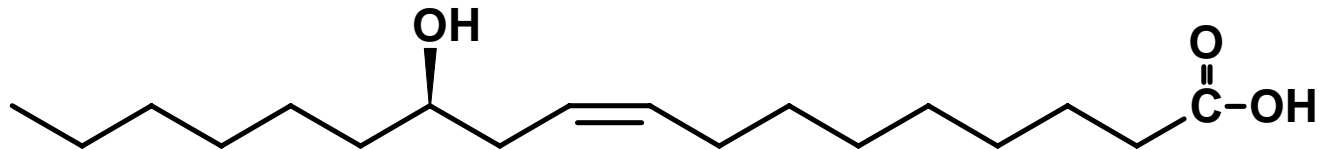
(Polymere, Detergentien, Schmierstoffe)



Ricinus communis L.



Ricinusöl:
die direkte, industriell relevante Quelle
einer Hydroxyfettsäure



Ricinolsäure: 12-(*R*)-Hydroxy-9-cis-Octadecensäure

- zu 85 % im Öl der Samen von *Ricinus communis L.* enthalten
- 600.000 t/a aus China, Indien, Brasilien
- Seifen-Schmierfette, Detergentien (Türkisch-Rotöl), Polymere (Alkydharze, Polyurethane, Nylon 11)

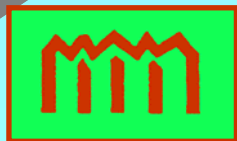
Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen

Andere biogene Fettsäurequellen

Chemische und biochemische Konversionen

Produktion neuer Fettsäuren in bekannten Kulturpflanzen

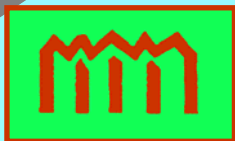


Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

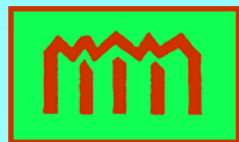
Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen

ionen

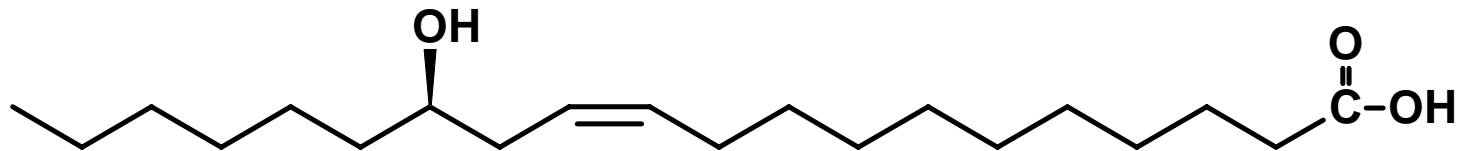
kannten



Neue ölliefernde Kulturpflanzen: Lesquerella



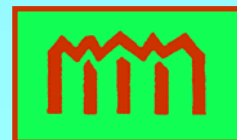
Neue ölliefernde Kulturpflanzen: Lesquerella



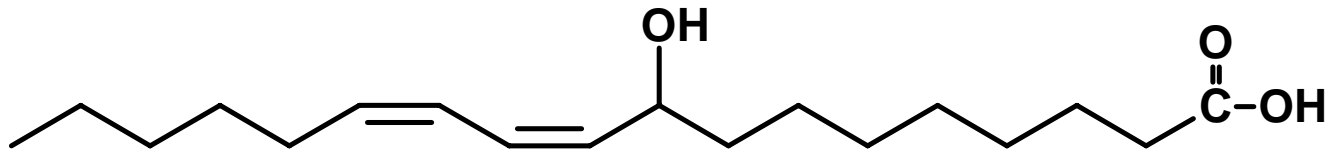
Lesquerelolsäure: 14-(*R*)-Hydroxy-11-cis-Eicosensäure

- zu 60 % im Öl der Samen von *Lesquerella fendleri* enthalten
- Status: Testanbau in den USA (Arizona), 40.000 ha bis 2007
- Potential: wie Ricinolsäure (aber Nylon 13)

Neue ölliefernde Kulturpflanzen:
Dimorphotheca pluvialis



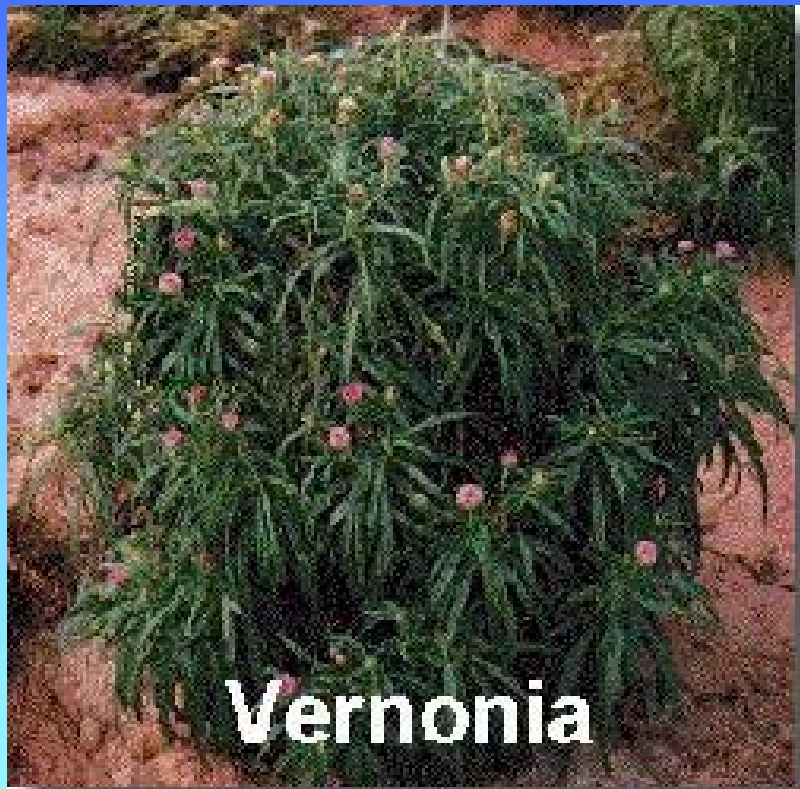
Neue ölliefernde Kulturpflanzen: *Dimorphotheca pluvialis*



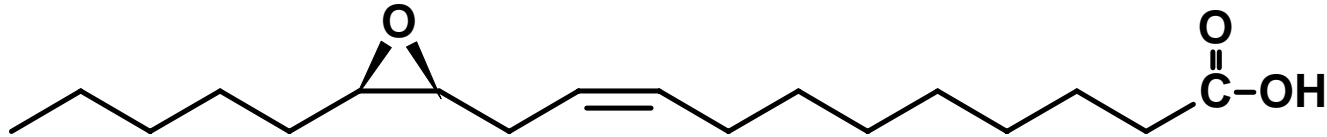
9-(S)-Hydroxy-10,12-cis,cis-Octadecadiensäure

- zu 60 % im Öl der Samen von *Dimorphotheca pluvialis* enthalten
- Status: EU-Programm (FRA, BEL, ESP) bis 2000
- Potential: technisch neu, aber vielversprechend
konjugierte C=C-Bindung

Neue ölliefernde Kulturpflanzen:
Vernonia und *Euphorbia*



Neue ölliefernde Kulturpflanzen: *Vernonia* und *Euphorbia*



Vernolsäure: 12-(*R*),13-(*S*)-Epoxy-9-cis-Octadecensäure

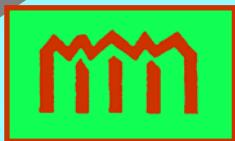
- zu 80 % im Samenöl von *Vernonia galamensis* bzw. zu 65 % in dem von *Euphorbia lagascae* enthalten
- Status: kleinflächiger, kommerzieller Anbau von *Vernonia* in Kenia, Simbabwe und Pakistan
Euphorbia: ???, für mitteleuropäisches Klima geeignet
- Potential: Reaktivverdünner für Lacke, PVC-Stabilisator

Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen

Andere biogene Fettsäurequellen

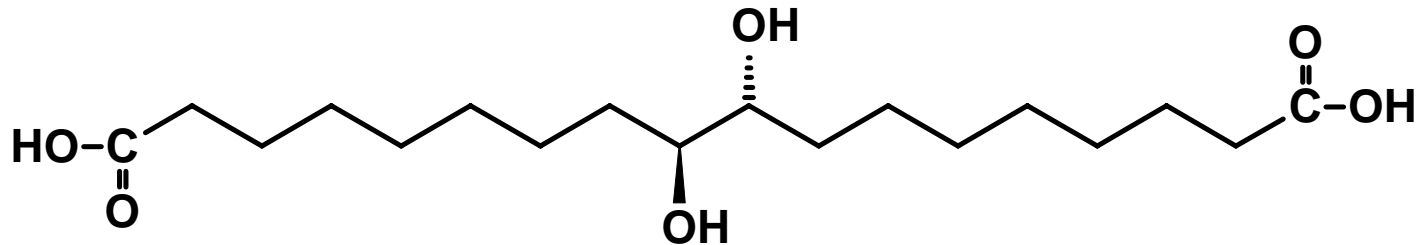
ten



**Andere biogene
Fettsäurequellen:
Kork**



Andere biogene Fettsäurequellen: Kork



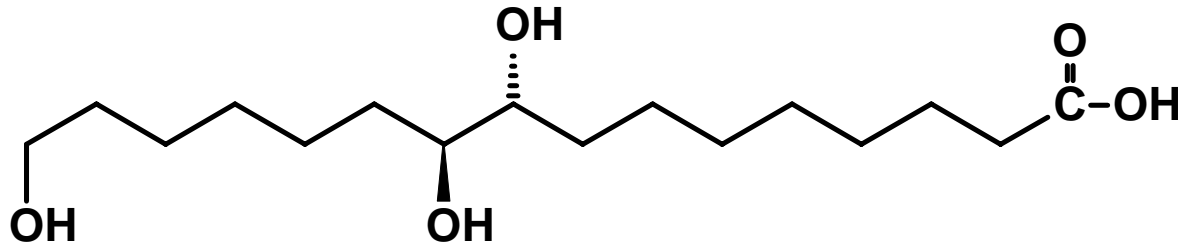
Phloionsäure: *meso*-9,10-Dihydroxy-Octadecansäure

- zu 15-40 % im Polyester-Anteil (Suberin) des Korks der Korkeiche (*Quercus suber L.*) enthalten
- Status: 300.000 t/a Kork, aber keine Suberin-Gewinnung
- Potential: Polyester, Polyurethane, möglicherweise Schmierfette

Andere biogene Fettsäurequellen: Schellack



Andere biogene Fettsäurequellen: Schellack



Aleuritinsäure: ???-9,10,16-Trihydroxy-Hexadecansäure

- zu 20-40 % in der harzigen Ausscheidung der indischen Laus *Kerria lacca* enthalten
- Status: 20.000 t/a Schellack, durch Kristallisation Gewinnung einiger 100 kg Aleuritinsäure für Kosmetika
- Potential: Polyester, ideal für Polyurethane (zweistufig)

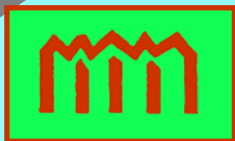
Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen

Andere biogene Fettsäurequellen

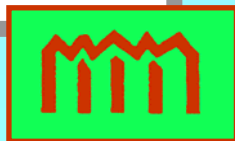
Chemische und biochemische Konversionen

Produktion neuer Fettsäuren in bekannten Kulturpflanzen



Produktion neuer Fettsäuren in bekannten Kulturpflanzen

- Die Biosynthesewege zahlreicher Fettsäuren (incl. Ricinolsäure und Vernolsäure) in den wichtigen Ölpflanzen (u.a. Raps) sind aufgeklärt.
 - Die verantwortlichen Gene und die Methoden zu ihrer Übertragung sind bekannt.
- ⇒ Es ist daher möglich, die Fettsäurezusammensetzung z.B. von Rapsöl in weiten Grenzen zu variieren; einige solcher Varianten, z.B. „lauric rape“ werden bereits kommerziell angebaut.
- ? Warum gibt es dann noch keinen „Ricinol-Raps“?



Zielrichtungen moderner Pflanzenzüchtungsmethoden

**Ertragssteigerung
bei den allerwichtigsten
(US-amerikanischen)
Kulturpflanzen
(u.a. Soja, Mais, Baumwolle)**

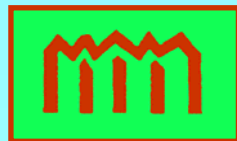
großflächige Freisetzung

Agroindustrie

**Gewinnung teurer,
spezieller Inhaltsstoffe
(z.B. Pharmaka)
in Kulturpflanzen**

**leichter kontrollierbare
Treibhauskulturen**

Chemie-/Pharmaindustrie



Zielrichtungen moderner Pflanzenzüchtungsmethoden

**Ertragssteigerung
bei den allerwichtigsten
(US-amerikanischen)
Kulturpflanzen
(u.a. Soja, Mais, Baumwolle)**

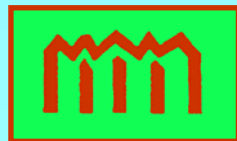
großflächige Freisetzung

Agroindustrie

**Gewinnung teurer,
spezieller Inhaltsstoffe
(z.B. Pharmaka)
in Kulturpflanzen**

**leichter kontrollierbare
Treibhauskulturen**

Chemie-/Pharmaindustrie



Zusätzliches Motiv zur Entwicklung von Alternativen zu Ricinus: Ricinproblematik

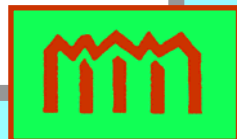
Der Presskuchen aus der Gewinnung von Ricinusöl enthält ca.
3 % Ricin, ein hochtoxisches Protein:

Gift:	LD ₅₀ µg /kg (Maus)
Kaliumcyanid	2500
Curare, Strychnin, Aflatoxin	400
Ricin	3
„Seweso-Dioxin“	0,6
Botulinus-Toxin	10 ⁻⁵

1962: Patentierung als Kampfstoff (Atemgift)

2002: Ansätze zur Nutzung durch Terrorgruppen

also: Ricin-freier Ricinus
oder
Ricinolsäure aus anderen Kulturpflanzen

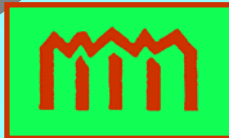


Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

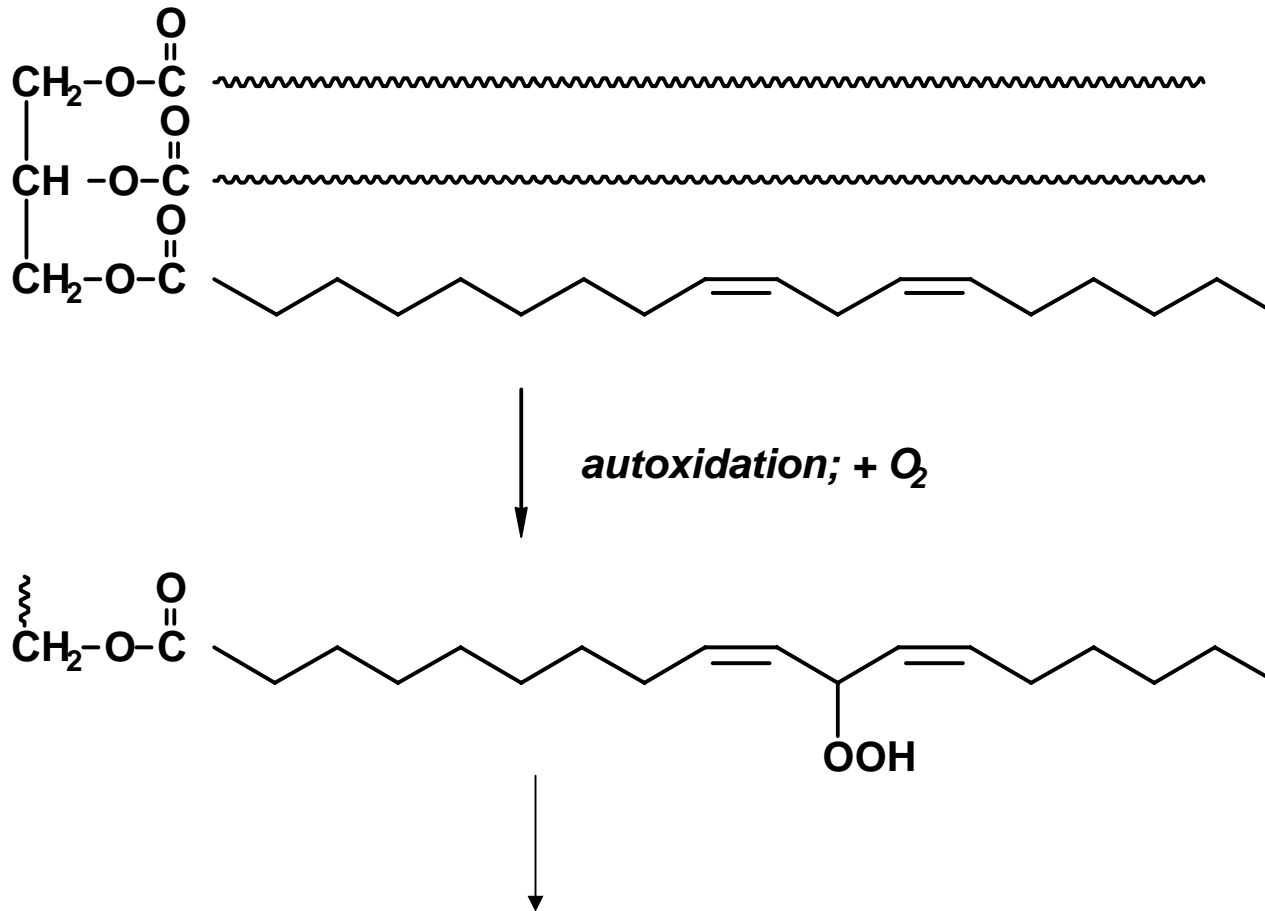
Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen

Andere biogene Fettsäurequellen

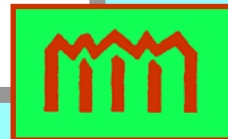
Chemische und biochemische Konversionen



Fettsäurehydroperoxide als Zwischenprodukte für Lacke

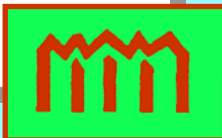


Polymerisation in Lacken, Coatings, Linoleum usw.



Common Siccatives

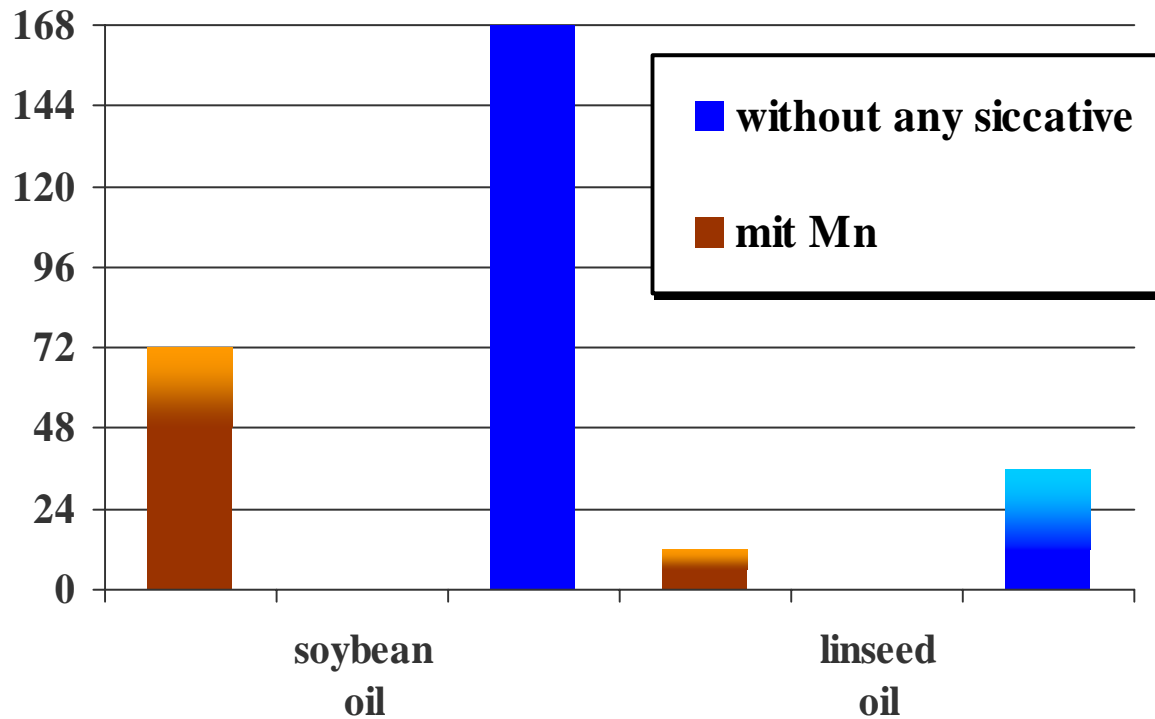
- **metal salts; soluble in organic solvents**
- **1-electron-transfer reactions (to start a radical chain)**
- **most important Co, Mn -salts**
- **often in combinations with Ce, Zn, Ca, Fe -salts**
- **typically 2 - 5 weight-%**
- **Pb -salts no longer applied for environmental reasons**



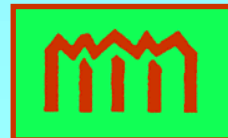
Effect of a Manganese-Siccative

„sand-dry“ [h]
acc. to DIN 53150

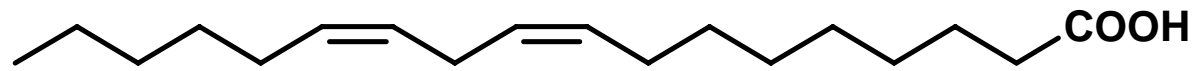
more than
7 days



100 cm² stainless steel sheets; 0,05 mm film-thickness



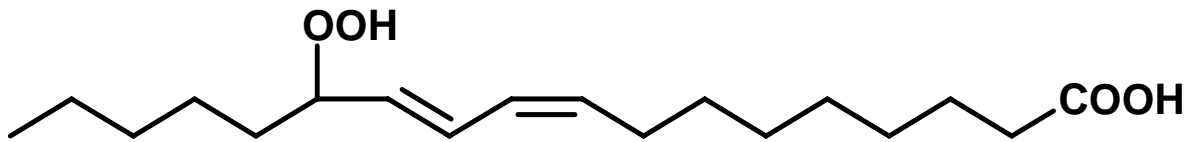
Nature's Alternative: Lipoxygenases



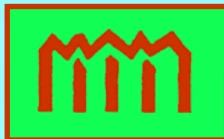
linoleic acid

$O_2; H_2O$

[Lipoxygenase] e.g. from soybeans



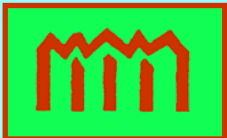
13-hydroperoxy-9-cis-11-trans-octadecadienoic acid



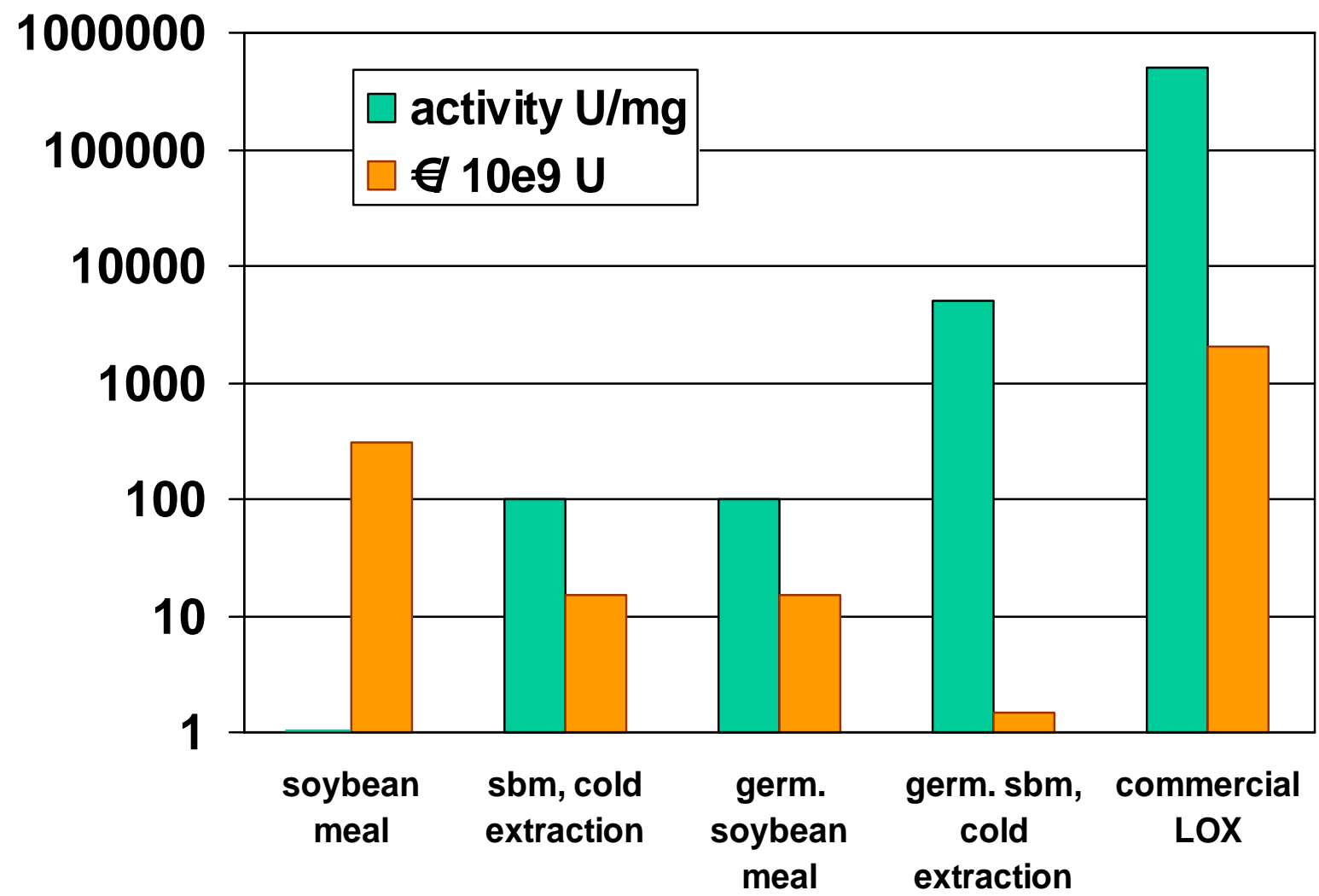
Lipoxygenases (LOX)

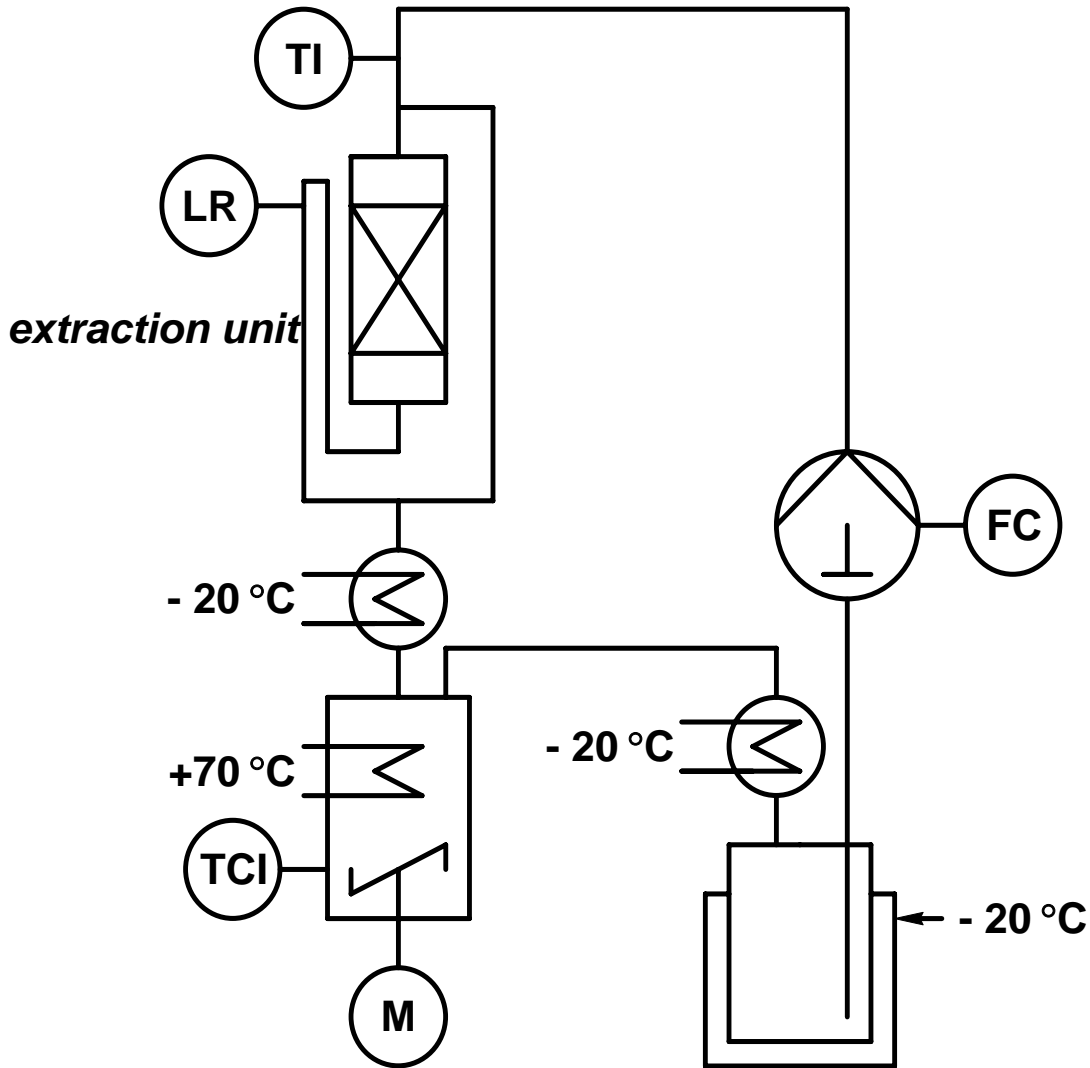
- well-known enzyme class: E.C. 1.13.11.12
- commercially available (from soybeans)
- no industrial application known
- much, much to expensive for our purposes

⇒ preparation of a crude LOX preparation
by cold extraction
of germinating soybean
with acetone



Cold Extraction of Germinating Soybeans - why ?





**cold extraction
of germinating
soybeans**

residue



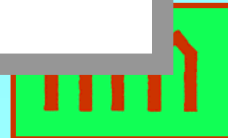
LOX

extract



oil

+ ...





cold extraction of germinating soybeans

residue



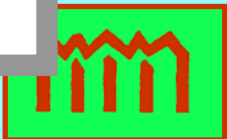
LOX

extract



oil

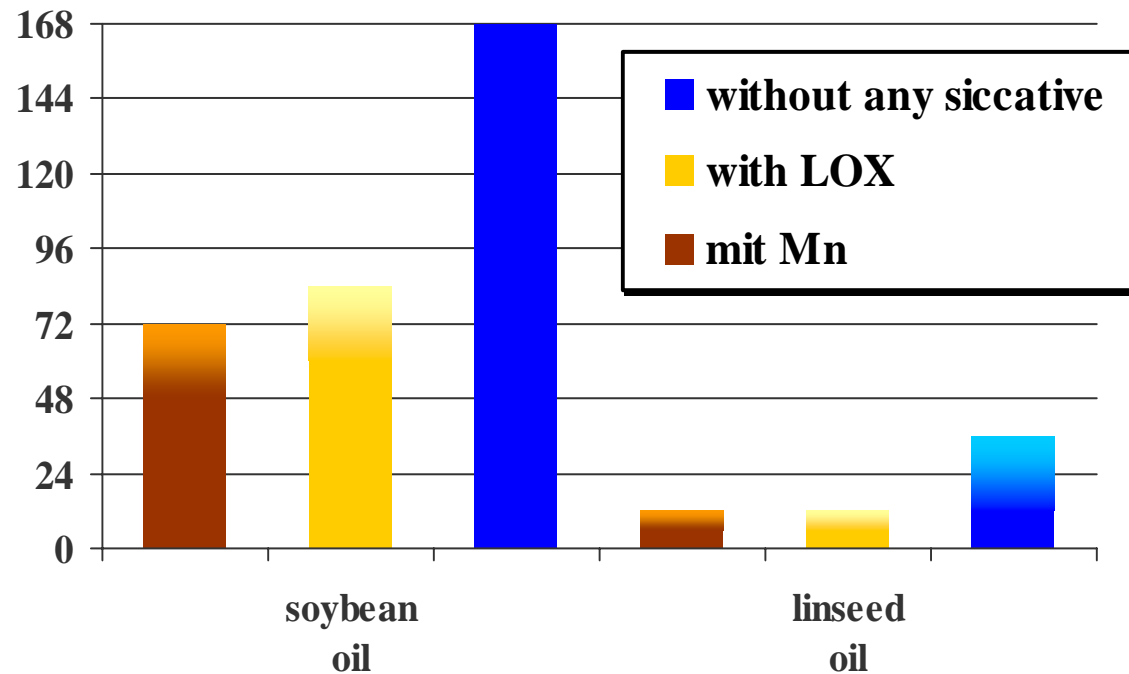
+ . . .



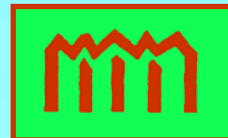
Effect of Lipoxygenases as Biogeneous Siccatives

„sand-dry“ [h]
acc. to DIN 53150

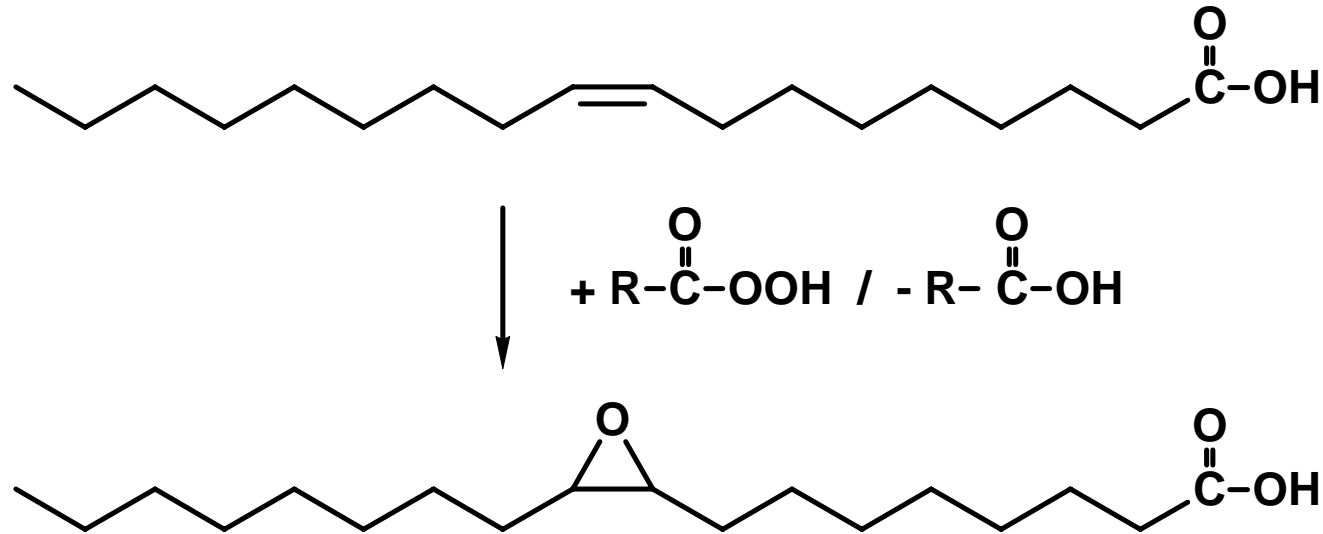
more than
7 days



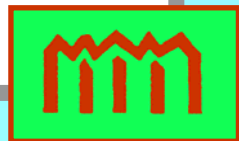
100 cm² stainless steel sheets; 0,05 mm film-thickness



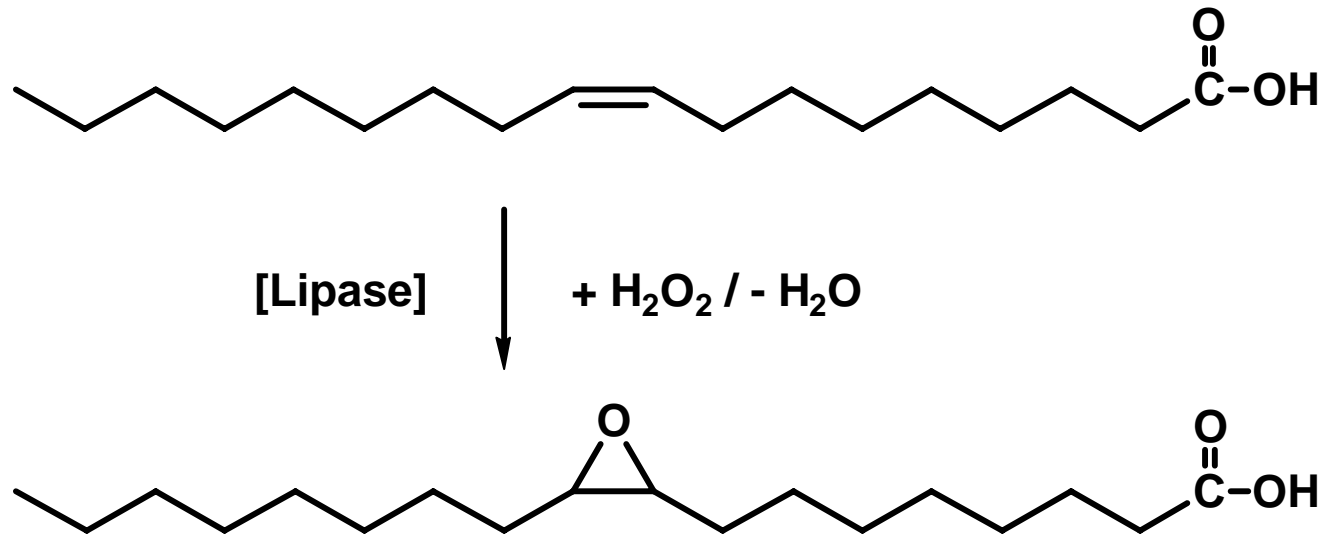
Chemische Konversionen: Epoxidierung



- 250.000 t/a
- Ausgangsmaterial Sojaöl (ESBO), seltener Leinöl (ELSO)
- Verwendung als PVC-Stabilisator
- Folgeprodukte für Polyurethane

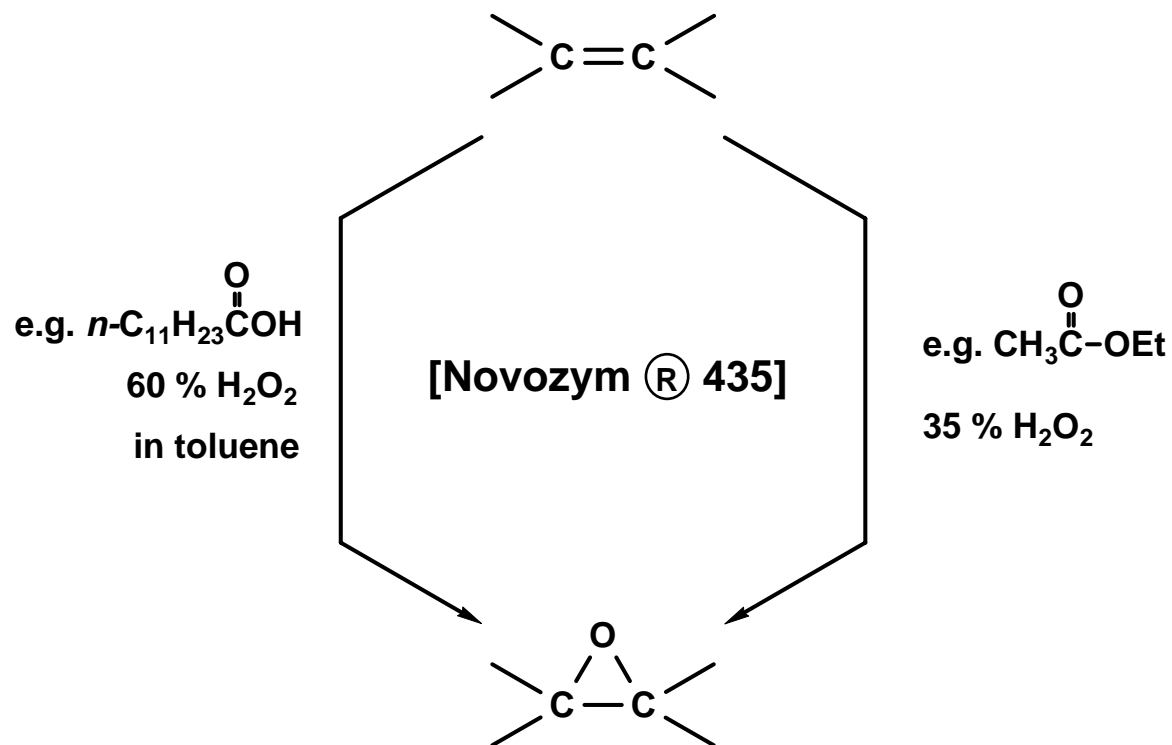


Andere Epoxidierungsmethoden: 1. Chemo-enzymatische „Selbst-“Epoxidation



- stabile, immobilisierte Lipase verfügbar
- keine Folgereaktion, da frei von starken Säuren
- sehr variabel
- Lösungsmittel notwendig

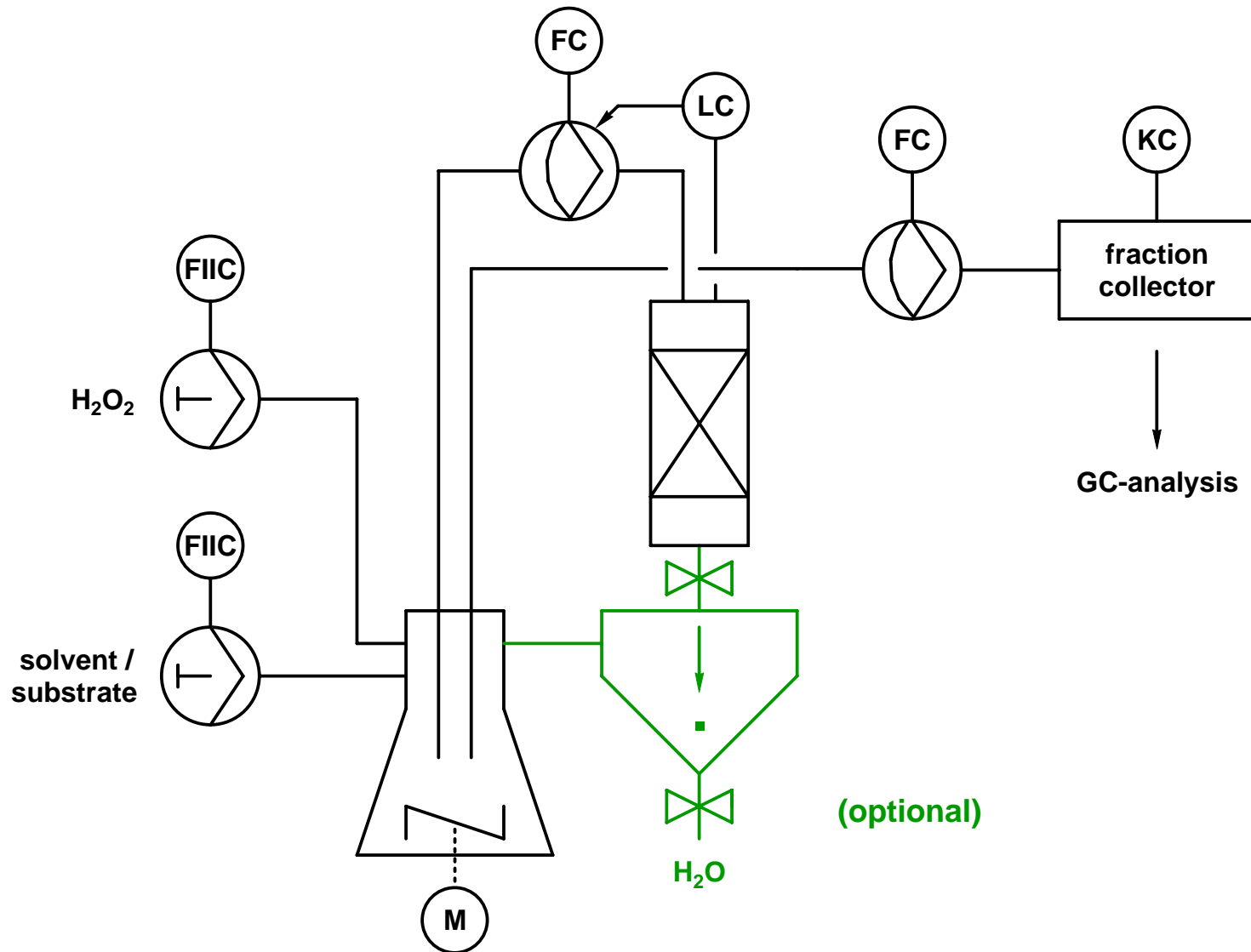
Two Methods for Chemo-enzymatic Epoxidation



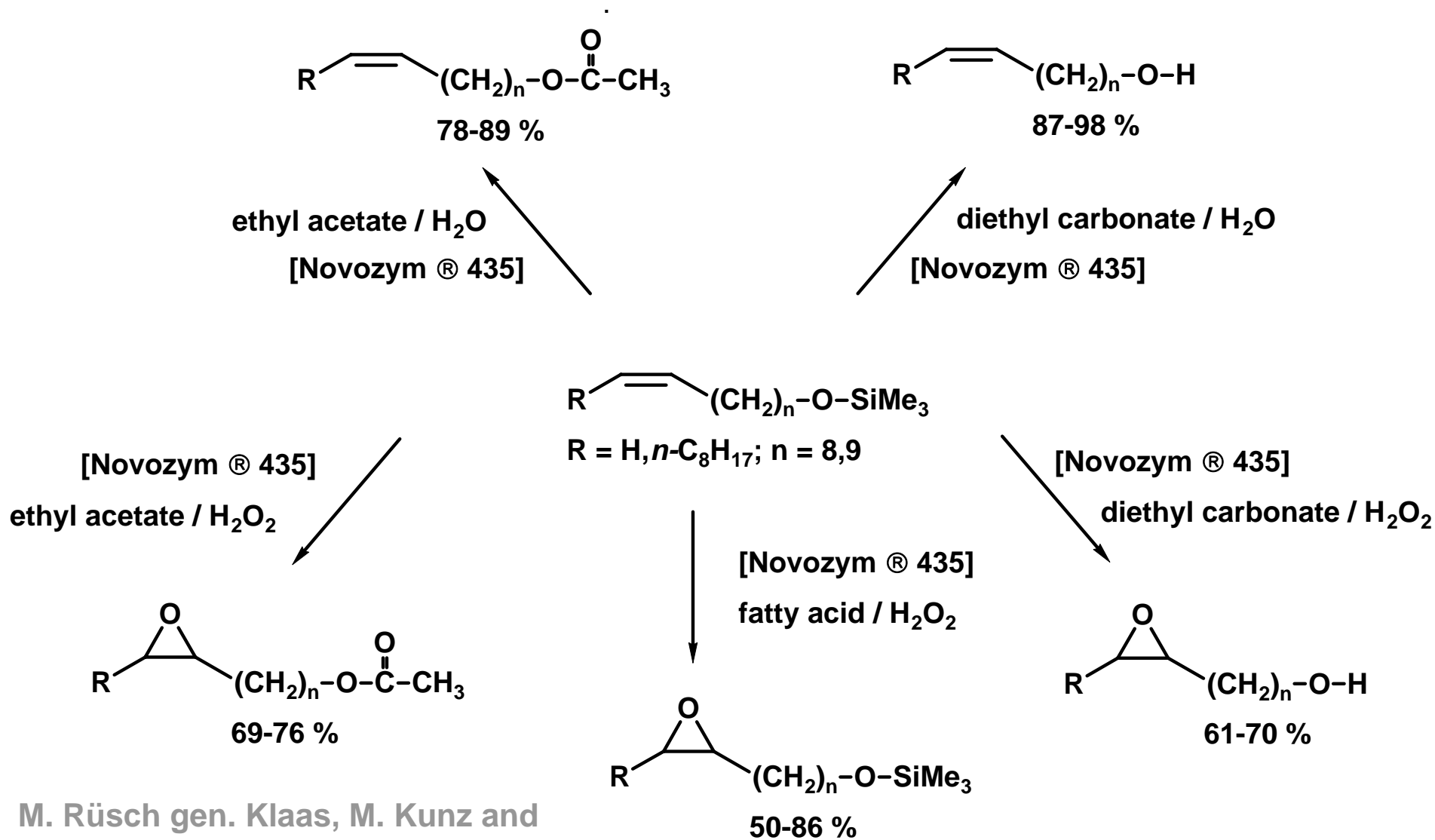
- + high-boiling fatty acids can be easily separated from low-boiling epoxides
- + fatty acids used catalytically
- solvent
- 60 % H_2O_2 uncommon in lab

- + low-boiling esters can be easily separated from high-boiling epoxides
- ester is "consumed"
- + no additional solvent
- + 35 % H_2O_2 accessible for everyone

Simplified Flow Sheet of a Mini-Plant for Continuous Chemo-Enzymatic Epoxidation

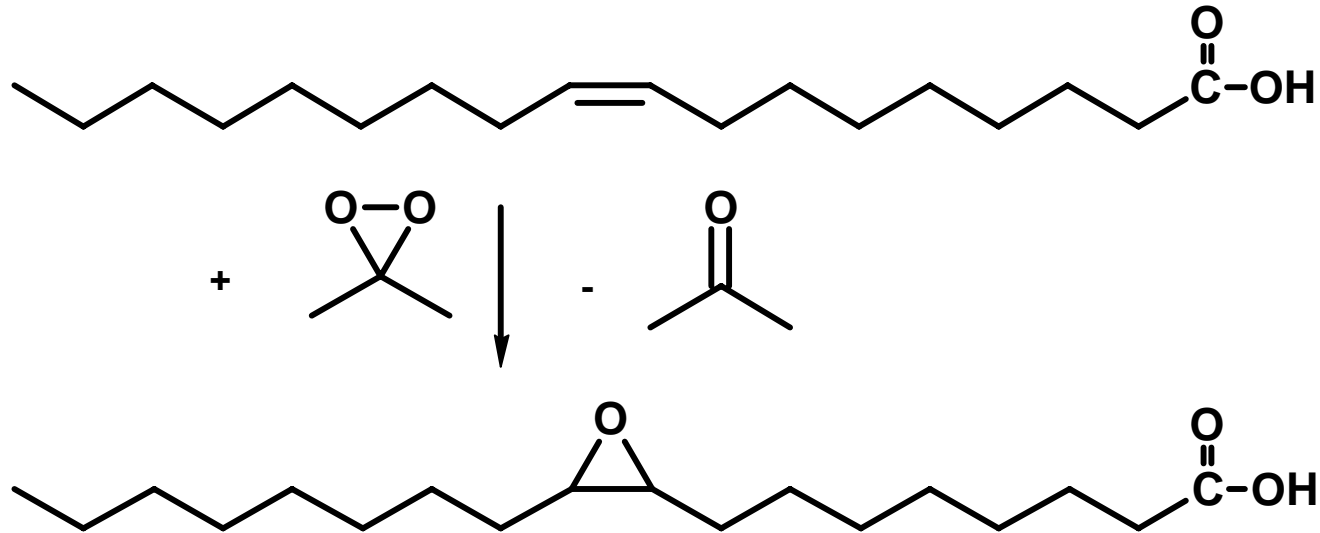


Chemo-enzymatic Conversions of Unsaturated Fatty Alcohol Trimethylsilyl Ethers

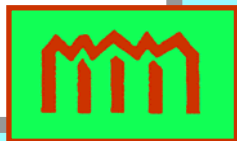


M. Rüschen, Klaas, M. Kunz and
S. Warwel, *J. Mol. Catal. B.* 1999

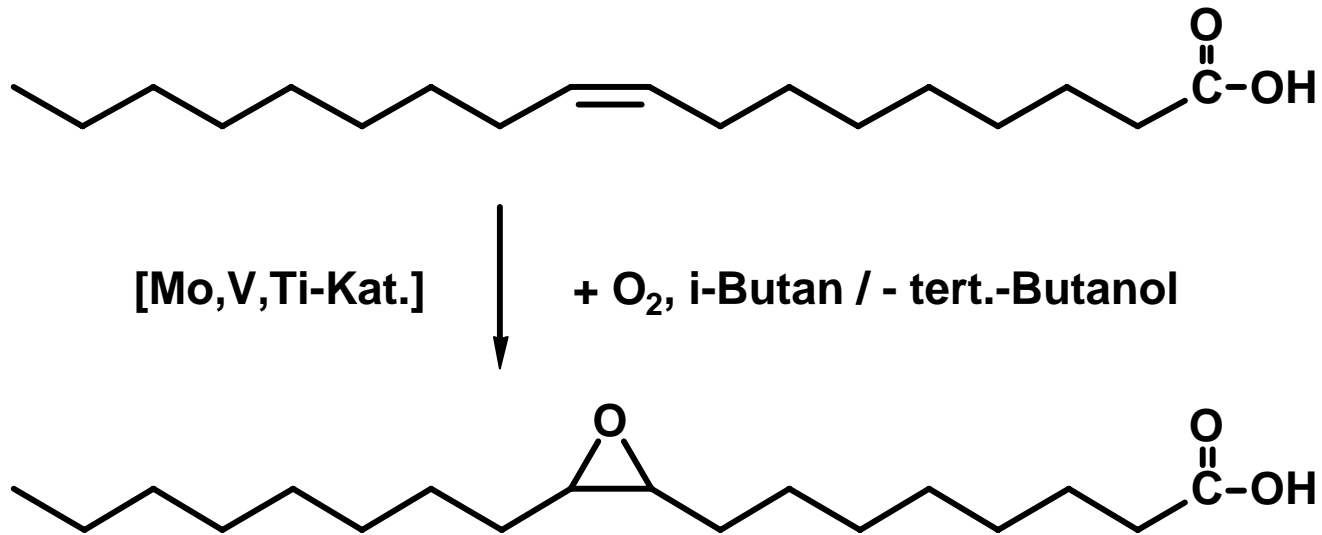
Andere Epoxidierungsmethoden: 2. Dioxiran



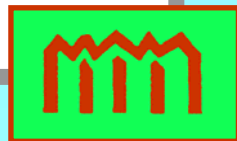
- sehr selektive und einfach durchzuführende Methode zur Herstellung kleiner Mengen im Labor
- sehr hoher Anfall von Abfallsalzen (z.B. 4 kg pro 30 g Linolensäureepoxid)
- in-situ-Methoden vielversprechend



Andere Epoxidierungsmethoden: 3. Der „Halcon-Prozess“

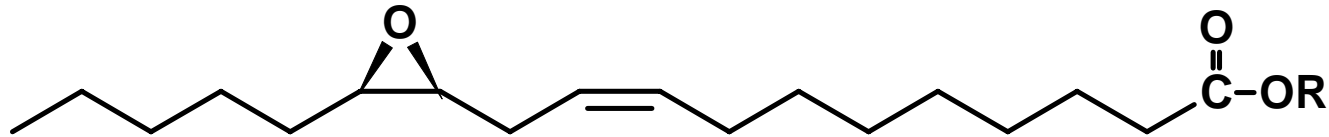


- großtechnische Methode zur Propen-Epoxidierung
- funktioniert analog auch mit Fettstoffen sehr gut
- Anlagen-Grösse ?



Epoxyfettstoffe: Biogen vs. industriell

Vernonia-Öl



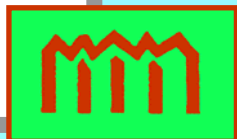
Iodzahl: 86
EO-Gehalt: 3,8 %
Viskosität: 112 mPas

reine Epoxide
einheitliche Konfiguration

kommerzielles ESBO

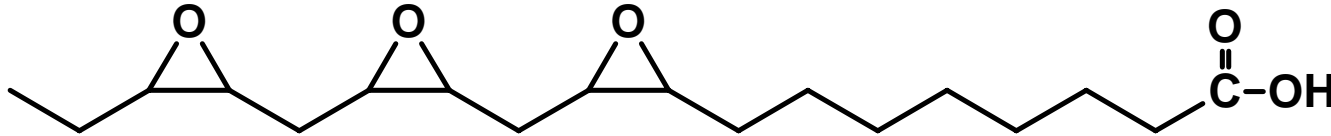
Iodzahl: < 5
EO-Gehalt: 6,1-7,7 %
Viskosität: 538 mPas

Epoxide, Diöle, Estolide
billig



Epoxyfettstoffe: Biokatalytisch vs. industriell

ELSO, chemo-enzymatisch



Iodzahl: 3

EO-Gehalt: 9,9 %

kristalliner Feststoff

reine Epoxide

Racemat

kommerzielles ESBO

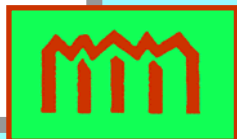
Iodzahl: < 5

EO-Gehalt: 6,1-7,7 %

Viskosität: 538 mPas

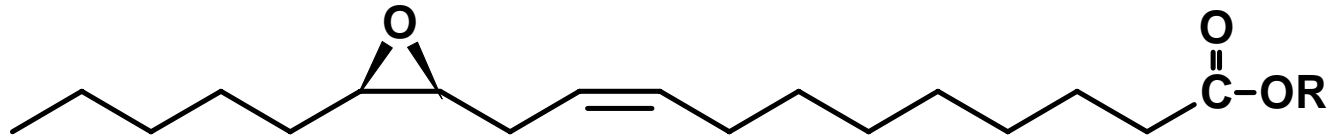
Epoxide, Dirole, Estolide

billig



Epoxyfettstoffe: Biogen vs. biokatalytisch

Vernonia-Öl



Iodzahl: 86
EO-Gehalt: 3,8 %
Viskosität: 112 mPas

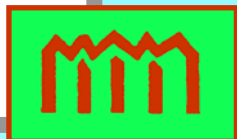
reine Epoxide
einheitliche Konfiguration

„Vernonia-Substitut“:

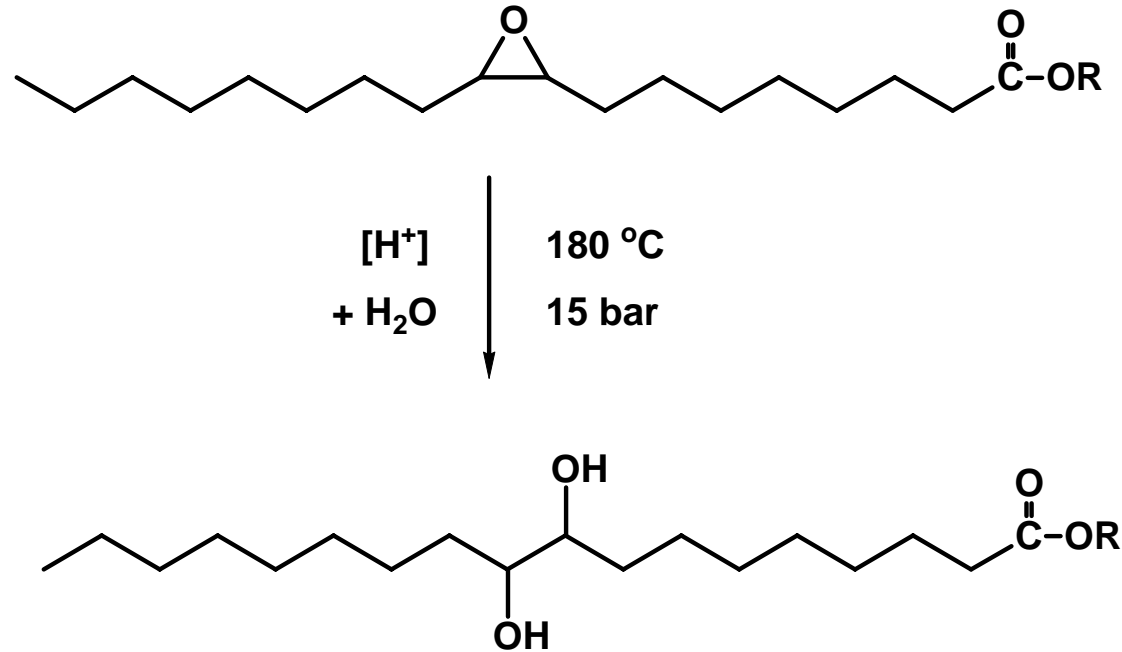
durch partielle chemo-enzymatische
Epoxidierung eines 3:1
Sonnenblumen-/Leinöl-Gemisches

Iodzahl: 92
EO-Gehalt: 3,8 %
Viskosität: 143 mPas

reine Epoxide
Isomerengemisch

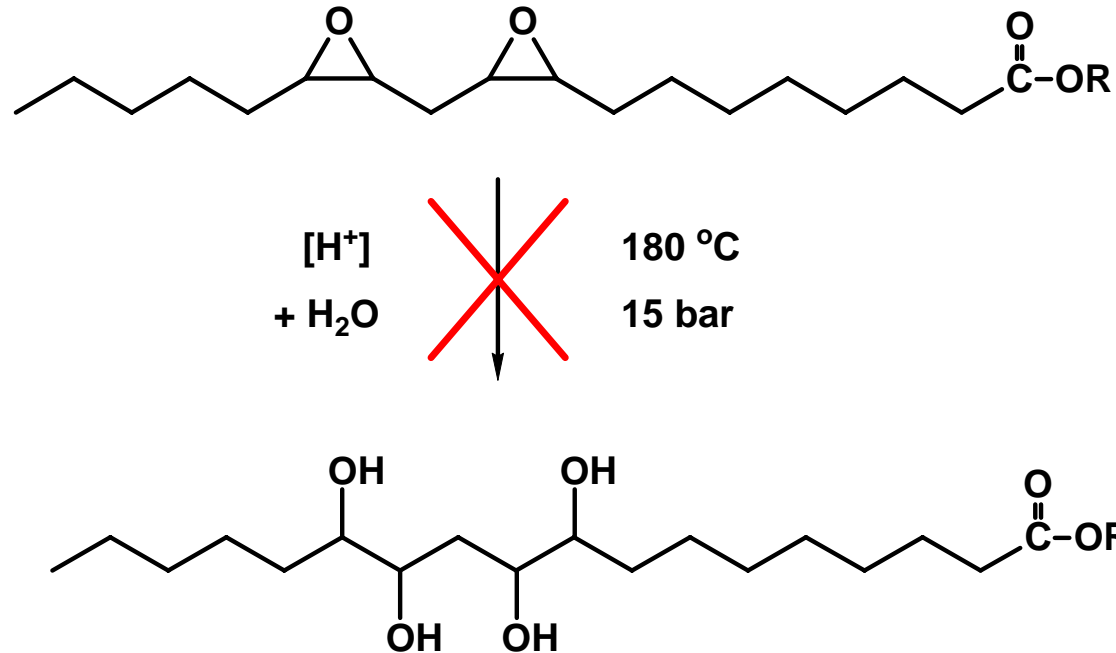


Chemische Konversionen: Dihydroxyfettsäuren durch Hydrolyse von Epoxiden



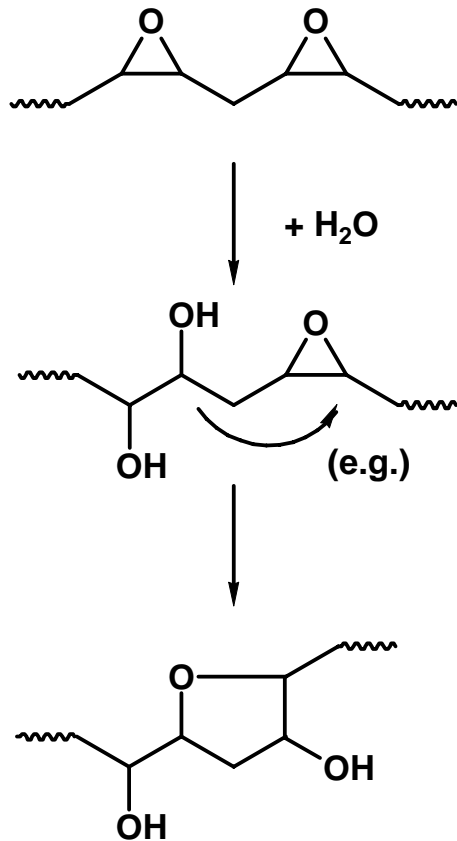
- racemisches trans-Diol, Selektivität ca. 60 %
- mehr Hydroxygruppen als Ricinusöl (OHV 210-250 statt 150)
- einige 1000 t/a (D, US, Malaysia) für Polyurethane u.a.

Chemische Konversionen: Mehr Hydroxygruppen durch Hydrolyse von Bis-Epoxiden?



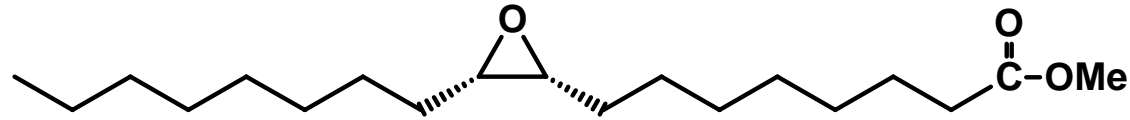
- Ausgangsmaterial: „high-oleics“-Öle \Rightarrow OHV 210-320 (theor. 340)
- Ausgangsmaterial: Linolsäureester \Rightarrow OHV 238 (theor. 620)

Chemische Konversionen: Mechanismus der Hydrolyse von Bis-Epoxiden

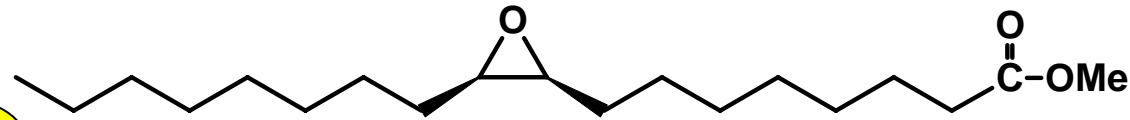


- im ersten Schritt wird eine Epoxygruppe hydrolysiert
- danach befinden sich die neugebildeten Hydroxygruppen in der idealen Position, um mit der zweiten Epoxygruppe zu reagieren
- es kommt so zur Ausbildung eines Tetrahydrofuranringes und zu nur zwei statt vier Hydroxygruppen

Biochemische Konversionen: Epoxyhydrolasen



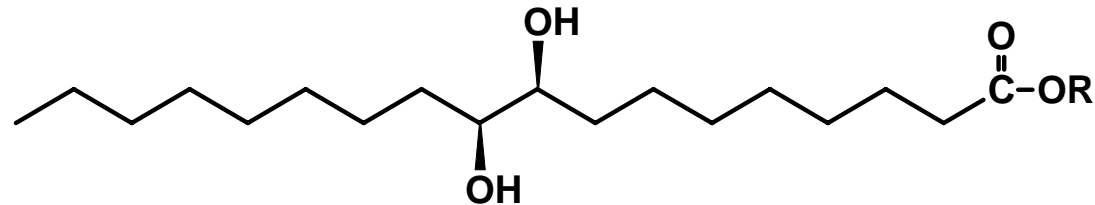
racemisches *cis*-Epoxyd



Geeignet zur
Hydrolyse von
Bis-Epoxiden?

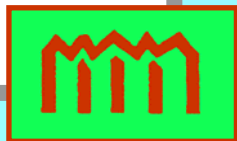
[Epoxydhydrolase
z.B. aus Sojabohnen]

20 °C
pH 7.4
+ H₂O

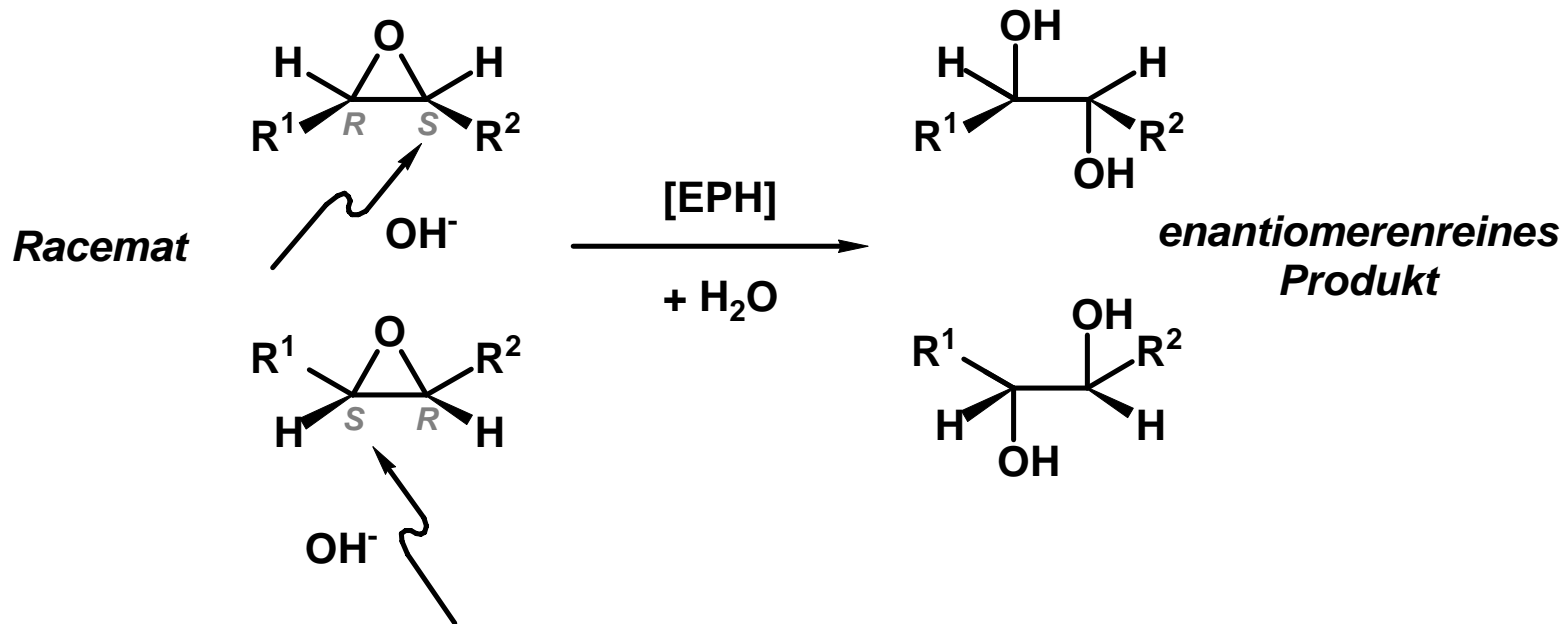


9-*R*-10-*R*-Dihydroxystearinsäuremethylester

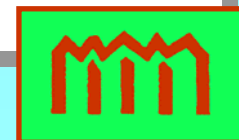
Ausbeute > 90 %; ee > 95 %



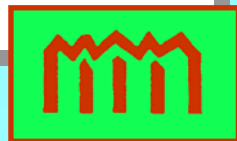
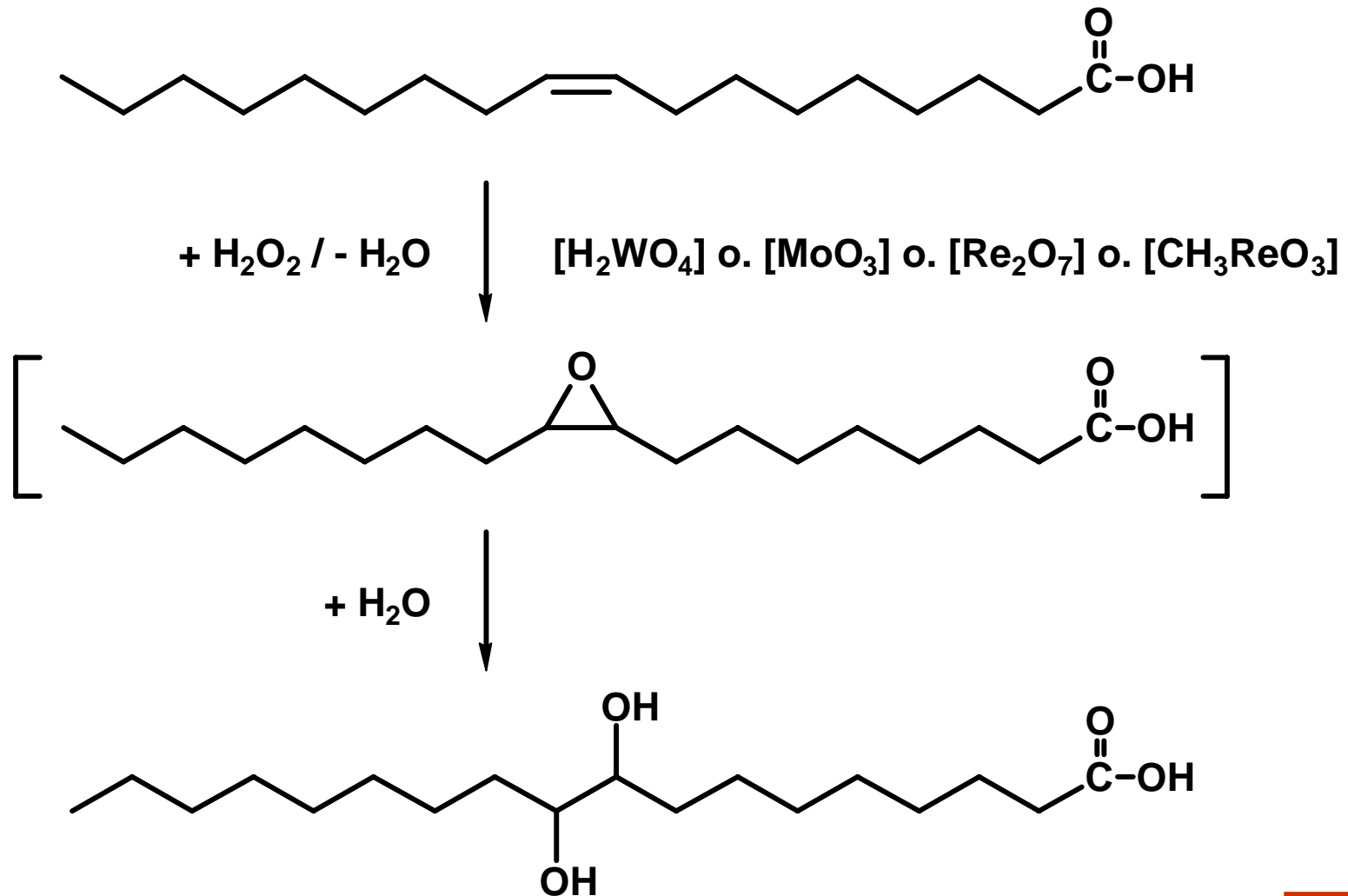
Biochemische Konversionen: Epoxyhydrolase



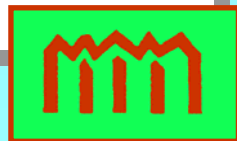
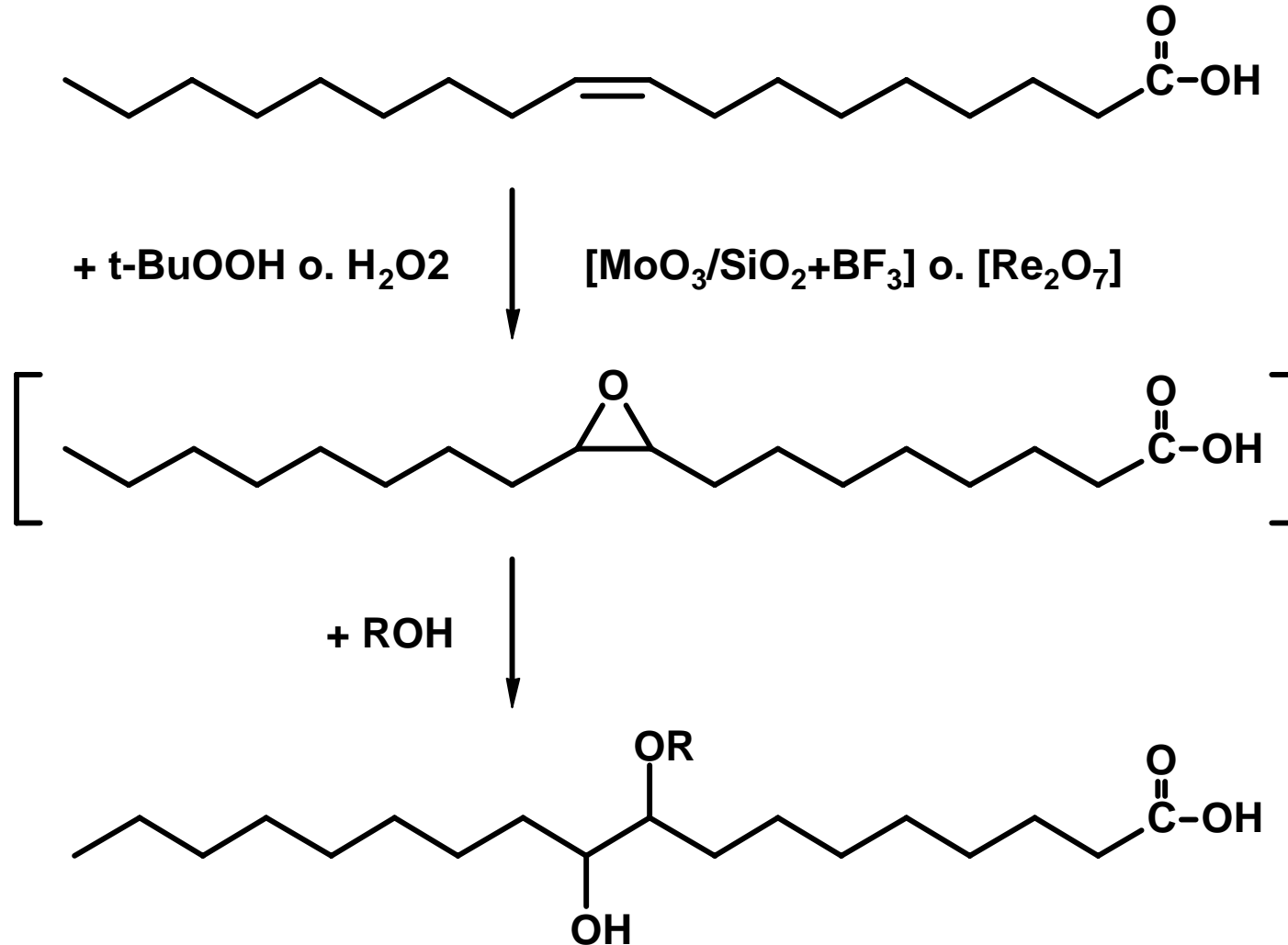
- Mechanismusumkehr nach 50 % Umsatz (aus der Reaktionskinetik erkennbar)
- aus zwei enantiomeren Edukten wird ein enantiomerenreines Produkt
- 100 % Umsatz; 100 % e.e. möglich



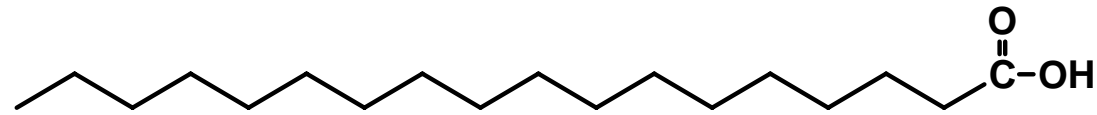
Chemische Konversionen: trans-Hydroxylierung



Chemische Konversionen: Alkoxyhydroxylierung



Chemische Konversionen: Hydroxylierung gesättigter Fettsäuren



- + billige Edukte
- + gutes Oxidans
- + Strukturvielfalt
- + kein Katalysator
- + Produkt fällt aus

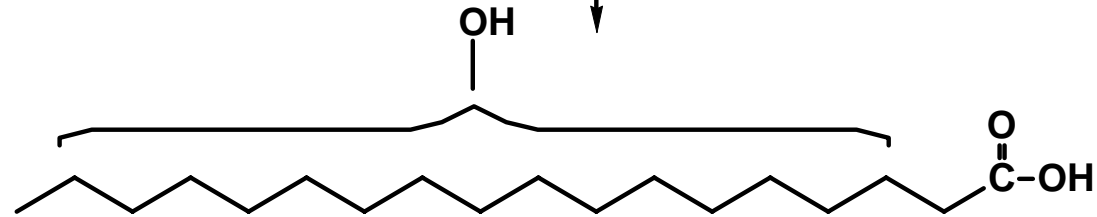
60 °C, 16 h
unkatalytisch

CF₃COOH
35 % H₂O₂

- TFA-Recycling
- Korrosion
- keine Regioselektivität

85 % Umsatz

+ OH⁻
- CF₃COO⁻



Stearinsäure
OHV 156

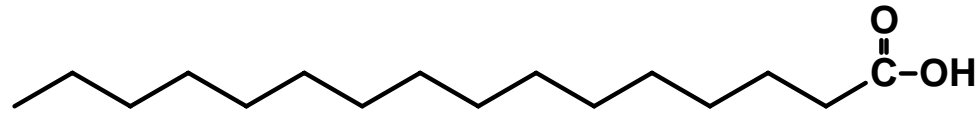
Laurinsäure
OHV 134

C₁₂-Disäure
OHV 104

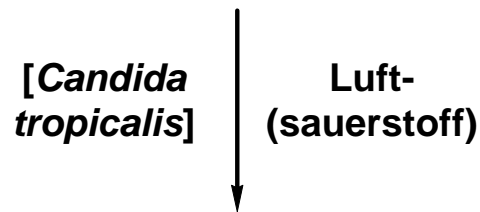
C₁₈-Guerbet
OHV 127

Rindertalg
OHV 184

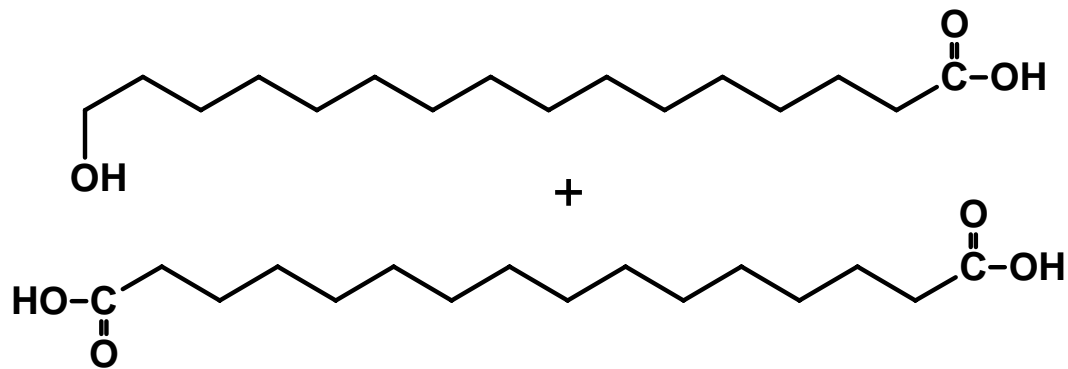
Biochemische Konversionen: ω -Hydroxylierung gesättigter Fettsäuren



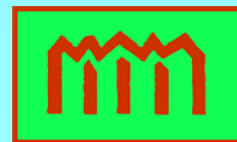
- + billiges Edukt
- + gutes Oxidans
- + Regioselektivität
- + in Wasser
- + substratspezifisch



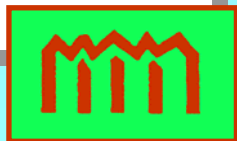
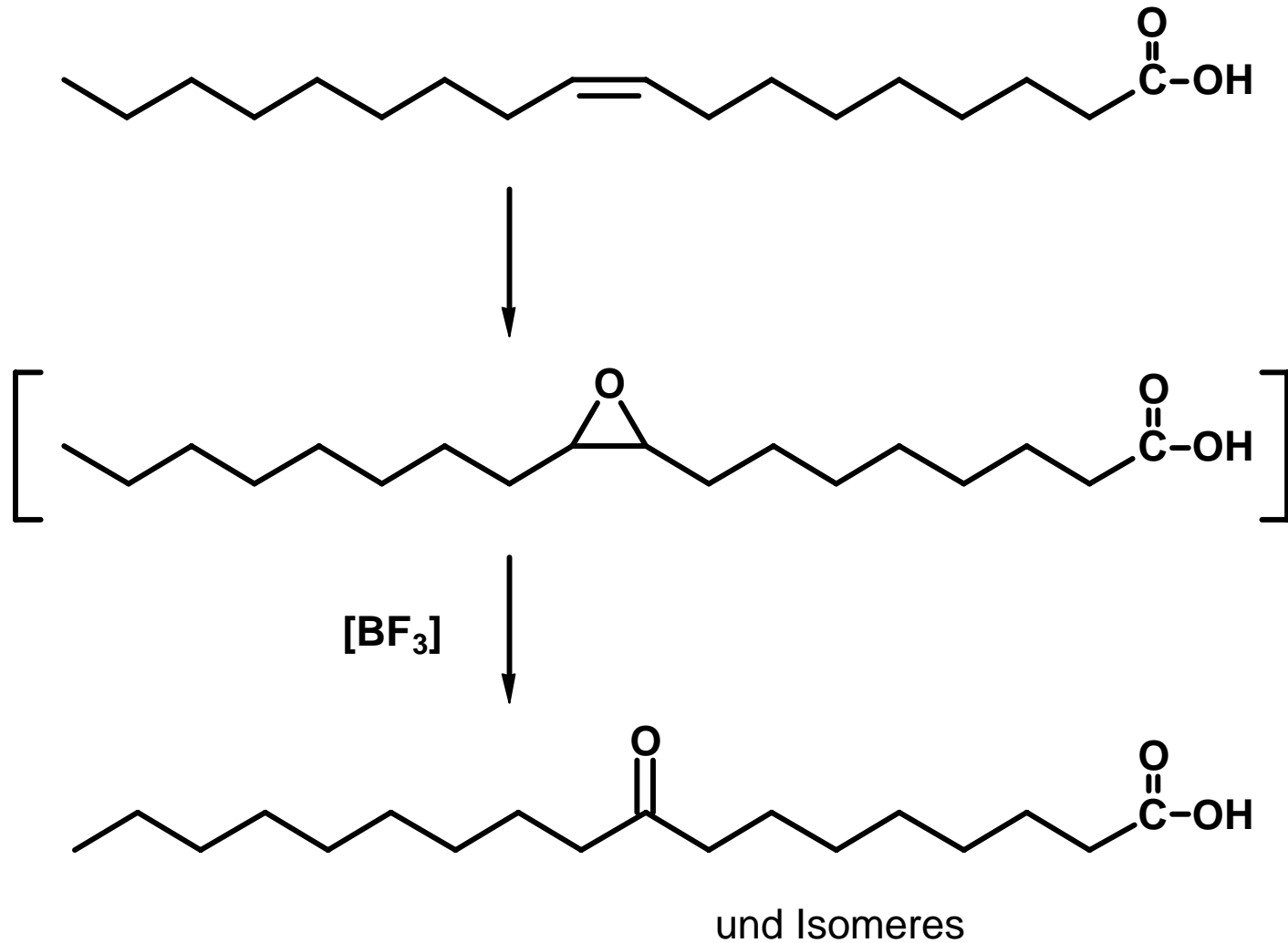
- Isolierung des Produkts
- abhängig vom Substrat



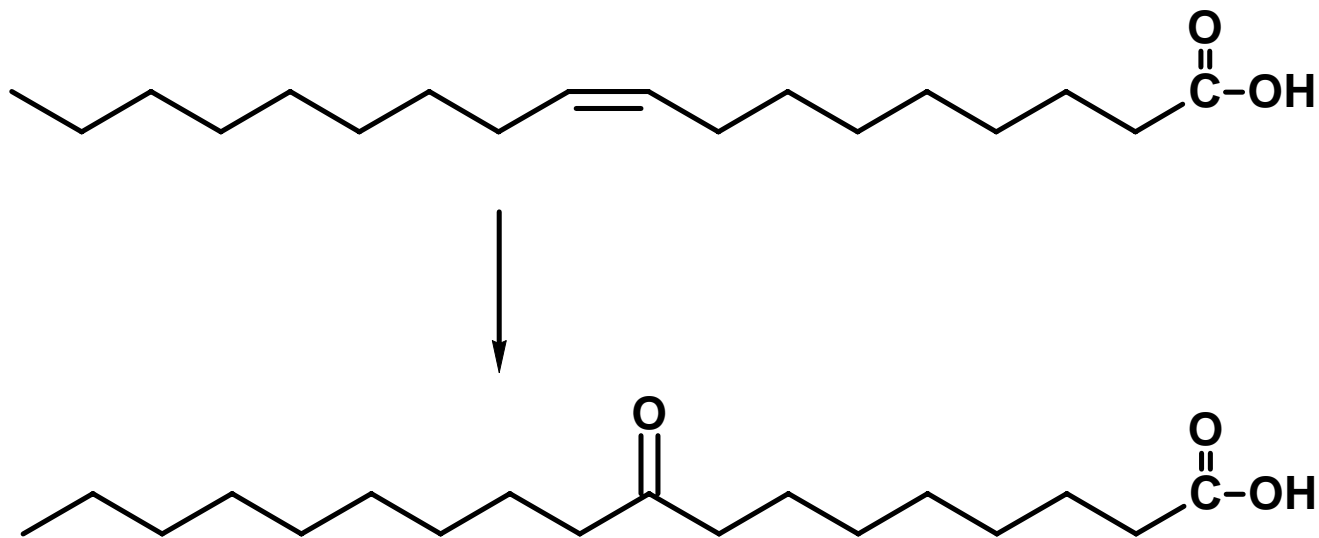
36 % Umsatz; 28 g/l



Chemische Konversionen: Ketonisierung

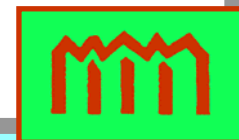


Chemische Konversionen: Ketonisierung

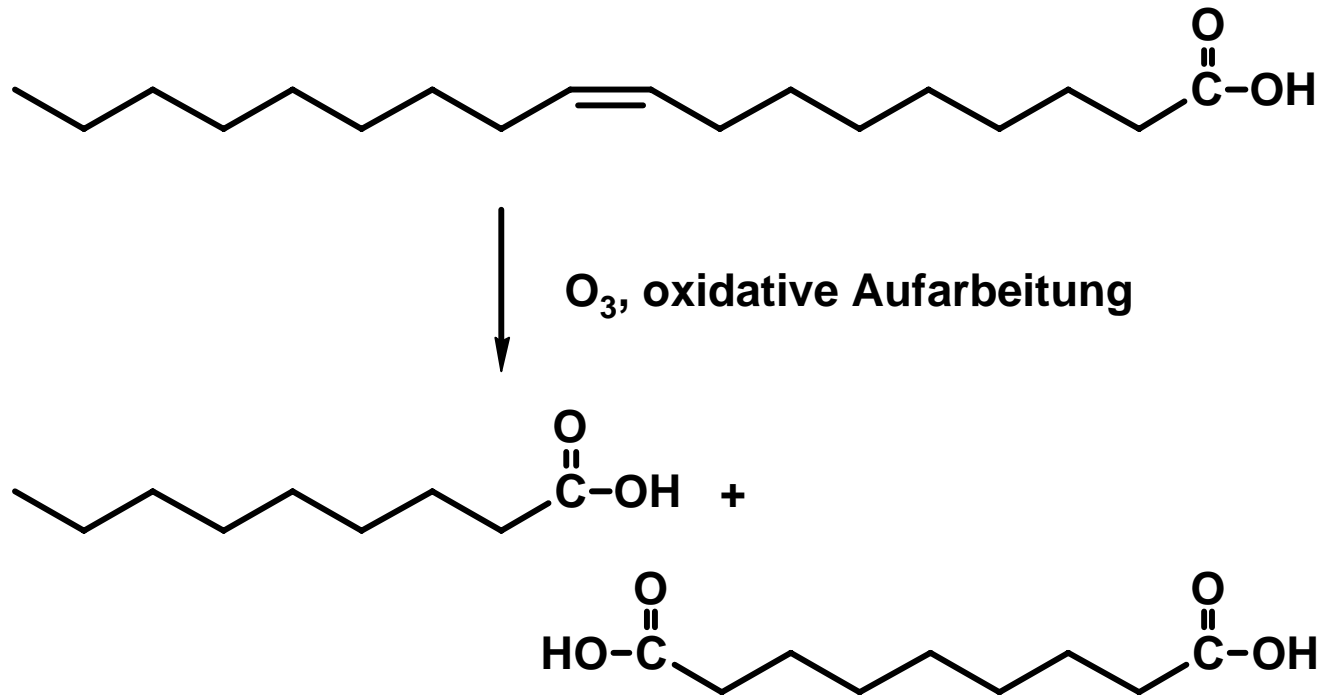


und Isomere

- Wacker-Hoechst: $\text{PdCl}_2 / \text{CuCl} / \text{O}_2$
- weniger Isomerisierung: $\text{RhCl}_3 / \text{FeCl}_3 / \text{O}_2$
- $\text{PdSO}_4 / \text{HPA} / \text{O}_2$ oder H_2O_2 oder $t\text{-BuOOH}$



Chemische Konversionen: Ozonolyse



- 40.000 t / a
- anspruchsvolle Produktaufarbeitung
- „know-how“ für den Umgang mit industriellen Ozonmengen

Chemische Konversionen: oxidative Spaltung ohne Ozon

Einstufig

- Ru(VIII) / CH₃COOOH
- Re₂O₇ / H⁺ / H₂O₂

Zweistufig über Dirole

- NaIO₄
- Re₂O₇ / H⁺ / H₂O₂
- Ru(PPh₃)₃Cl₂ / H₂O₂

Zweistufig über Ketone

- HNO₃
- Mn(II) / O₂
aber Kettenlängen !

Es gibt bislang leider kein Verfahren zur selektiven C=C-Spaltung mit Kat. / O₂

