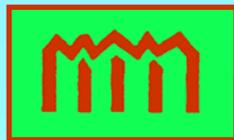


Nachwachsende Rohstoffe:  
Neue Synthesen mit Ölen und Fetten:  
**Oxidation ungesättigter Fettstoffe**

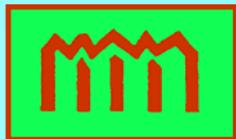
*Mark Rüschen. Klaas*

**Emden, 28./29.9.2006**



# Vorbemerkung

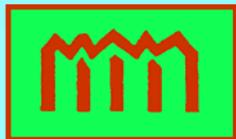
**Bei der Nutzung Nachwachsender Rohstoffe  
geht es nur zweitrangig um besonders  
ausgefeilte Synthesemethoden**



# Vorbemerkung

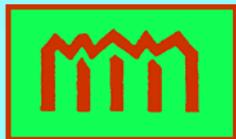
**Bei der Nutzung Nachwachsender Rohstoffe geht es nur zweitrangig um besonders ausgefeilte Synthesemethoden**

**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**

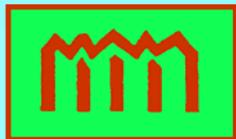


## Zweite Vorbemerkung

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

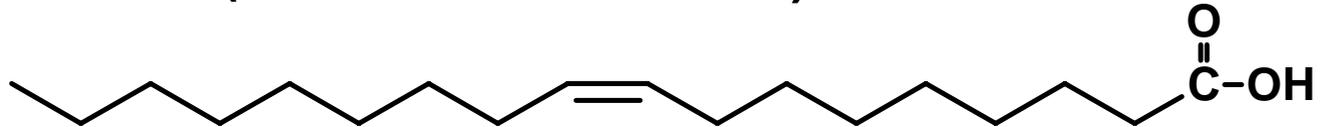
**Synthesemethoden sind dann erfolgreich, wenn**

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



# Typische Fettsäuren

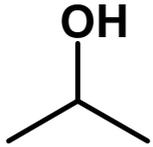
z.B. Ölsäure (cis-9-Octadecensäure)



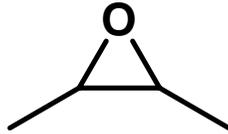
- sind gradzahlig und gradkettig
- enthalten ggfs. eine oder mehrere, isolierte cis-C=C-Bindungen
- enthalten keine weiteren funktionellen Gruppen

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

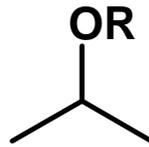
# Funktionelle Gruppen in oxyfunktionalisierten Fettsäuren



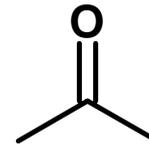
Hydroxy



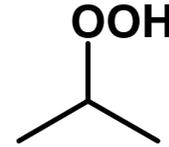
Epoxy



Alkoxy

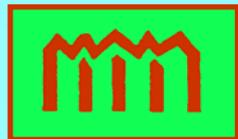


Oxo

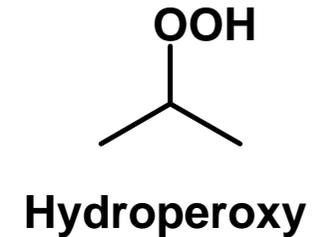
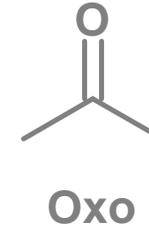
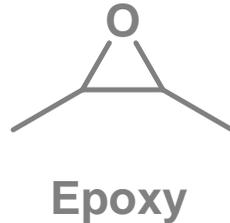
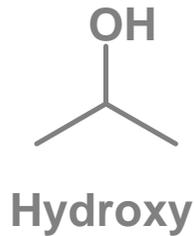


Hydroperoxy

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



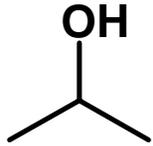
# Funktionelle Gruppen in oxyfunktionalisierten Fettsäuren



**instabiles, primäres Oxidationsprodukt  
unerwünscht in Lebensmitteln**

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

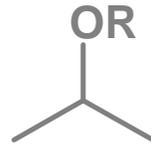
# Funktionelle Gruppen in oxyfunktionalisierten Fettsäuren



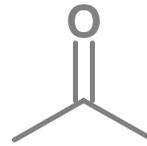
Hydroxy



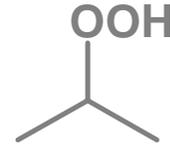
Epoxy



Alkoxy



Oxo



Hydroperoxy

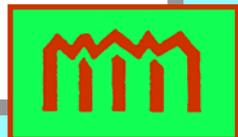


**stabil**

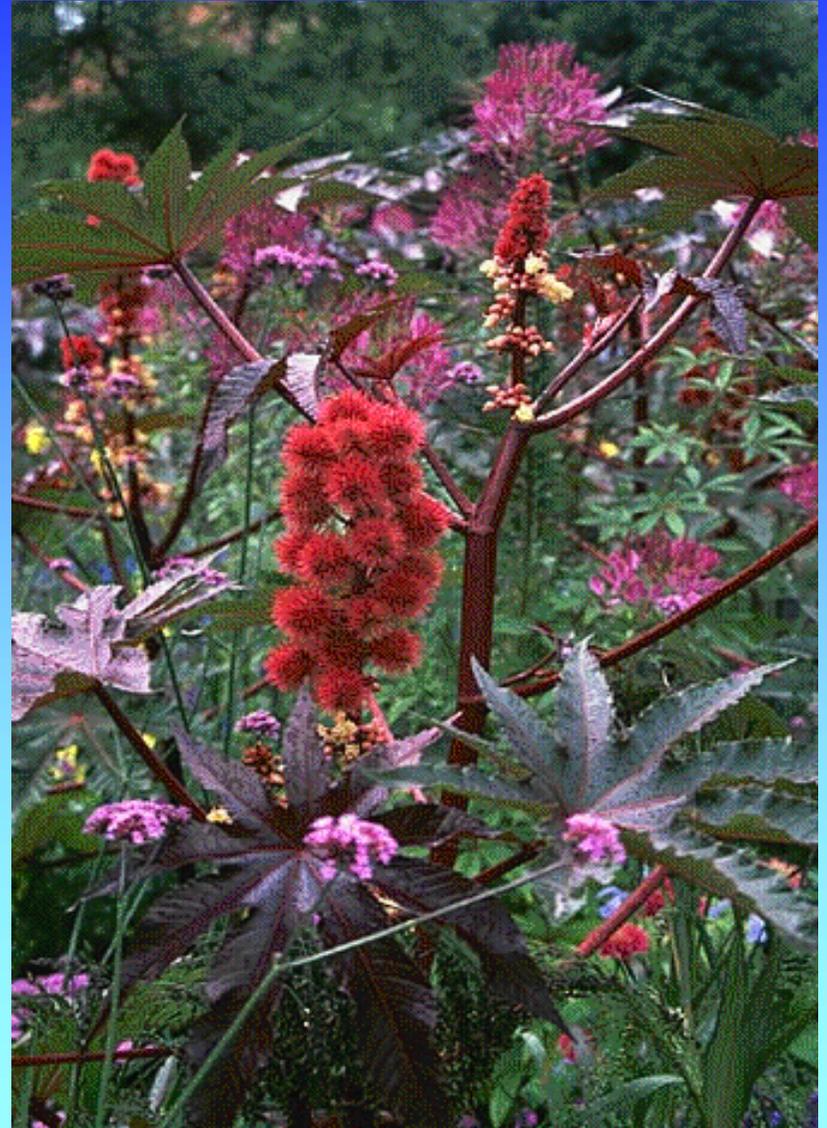
**ungeeignet für Nahrungszwecke**

**wichtig für viele Non-Food-Anwendungen**

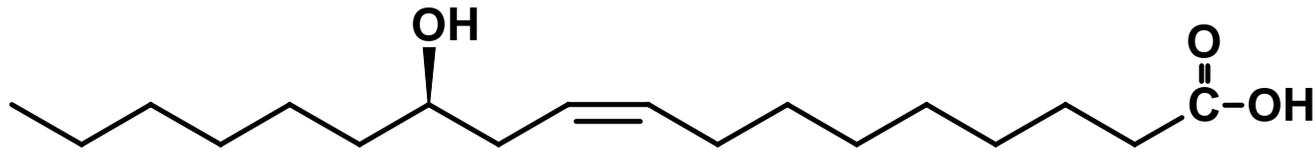
**(Polymere, Detergentien, Schmierstoffe)**



*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)

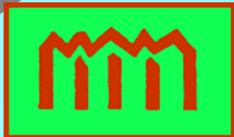
# Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

**Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen**

**Andere biogene Fettsäurequellen**

**Chemische und biochemische Konversionen**

**Produktion neuer Fettsäuren in bekannten Kulturpflanzen**

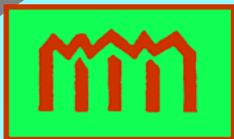


# Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

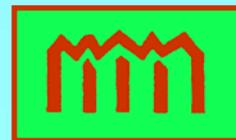
**Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen**

**ionen**

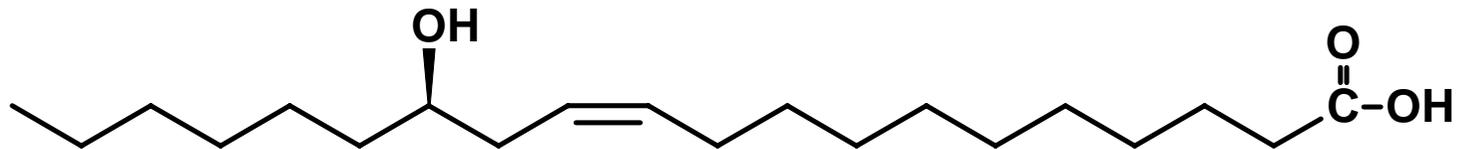
**kannten**



# Neue ölliefernde Kulturpflanzen: Lesquerella



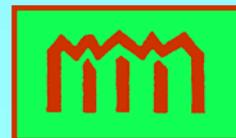
# Neue ölliefernde Kulturpflanzen: Lesquerella



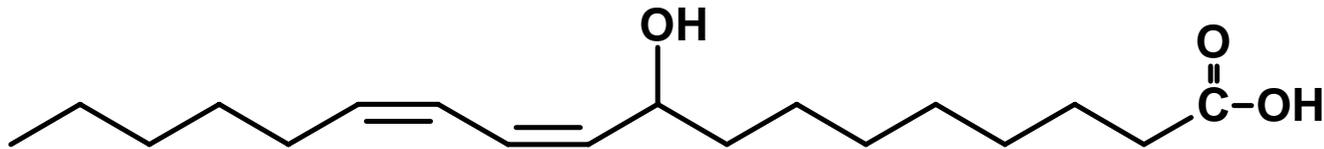
**Lesquerelolsäure: 14-(*R*)-Hydroxy-11-cis-Eicosensäure**

- 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*



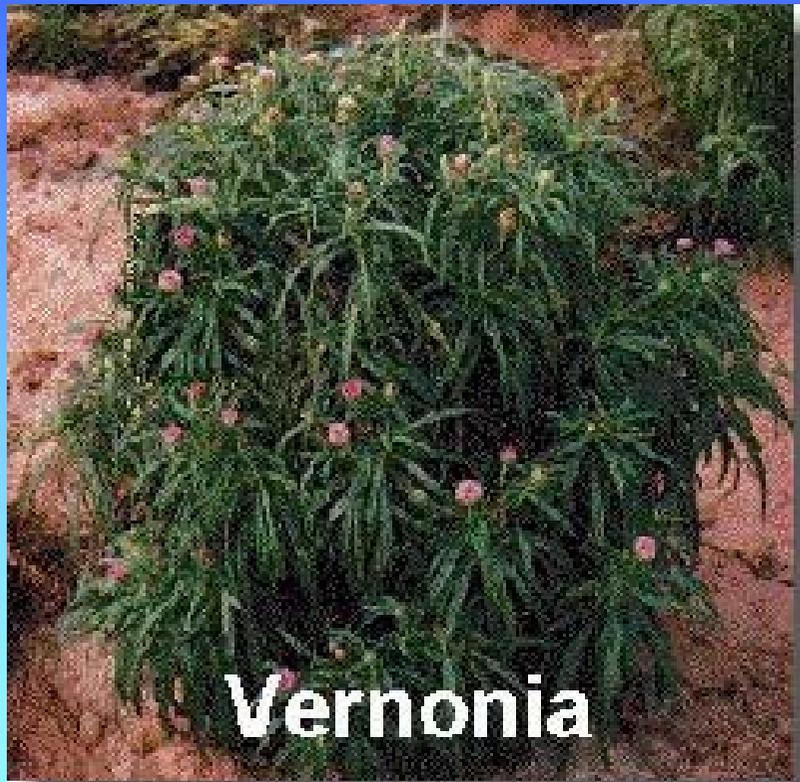
# Neue ölliefernde Kulturpflanzen: *Dimorphotheca pluvialis*



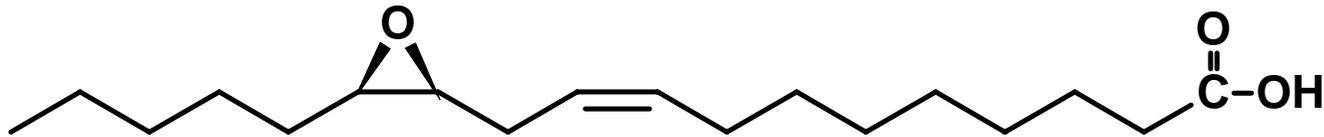
**9-(S)-Hydroxy-10,12-cis,cis-Octadecadiensäure**

- 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**

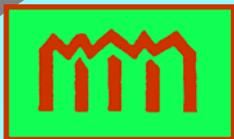
- zu 80 % im Samenöl von *Vernonia galamensis* bzw. zu 65 % in dem von *Euphorbia lagascae* enthalten
- Status: kleinflächiger, kommerzieller Anbau von *Vernonia* in Kenia, Simbabwe und Pakistan  
*Euphorbia*: ???, für mitteleuropäisches Klima geeignet
- Potential: Reaktivverdünner für Lacke, PVC-Stabilisator

# Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

**Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen**

**Andere biogene Fettsäurequellen**

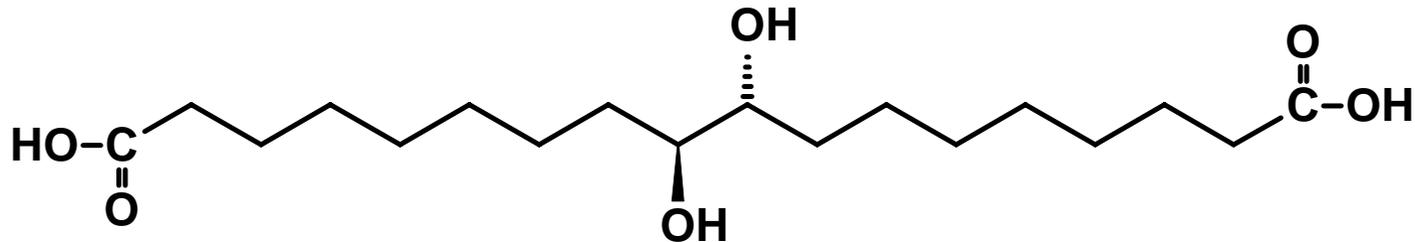
ten



**Andere biogene  
Fettsäurequellen:  
Kork**



## Andere biogene Fettsäurequellen: Kork



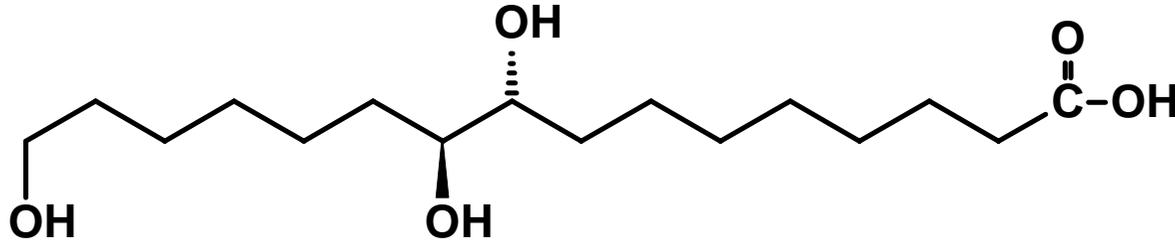
Phloionsäure: *meso*-9,10-Dihydroxy-Octadecansäure

- 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)

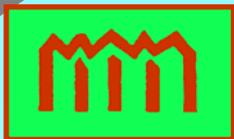
# Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

**Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen**

**Andere biogene Fettsäurequellen**

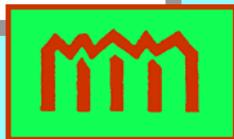
**Chemische und biochemische Konversionen**

**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)**

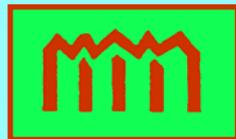
**großflächige Freisetzung**

**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)**

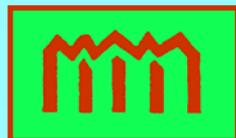
**großflächige Freisetzung**

**Agroindustrie**

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

**leichter kontrollierbare  
Treibhauskulturen**

**Chemie-/Pharmaindustrie**



# Zusätzliches Motiv zur Entwicklung von Alternativen zu Ricinus: Ricinproblematik

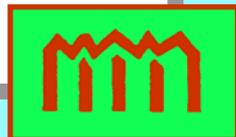
Der Presskuchen aus der Gewinnung von Ricinusöl enthält ca.  
3 % Ricin, ein hochtoxisches Protein:

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

1962: Patentierung als Kampfstoff (Atemgift)

2002: Ansätze zur Nutzung durch Terrorgruppen

also: Ricin-freier Ricinus  
oder  
Ricinolsäure aus anderen Kulturpflanzen

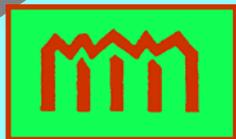


# Wege zu anderen oxyfunktionalisierten Fettstoffen

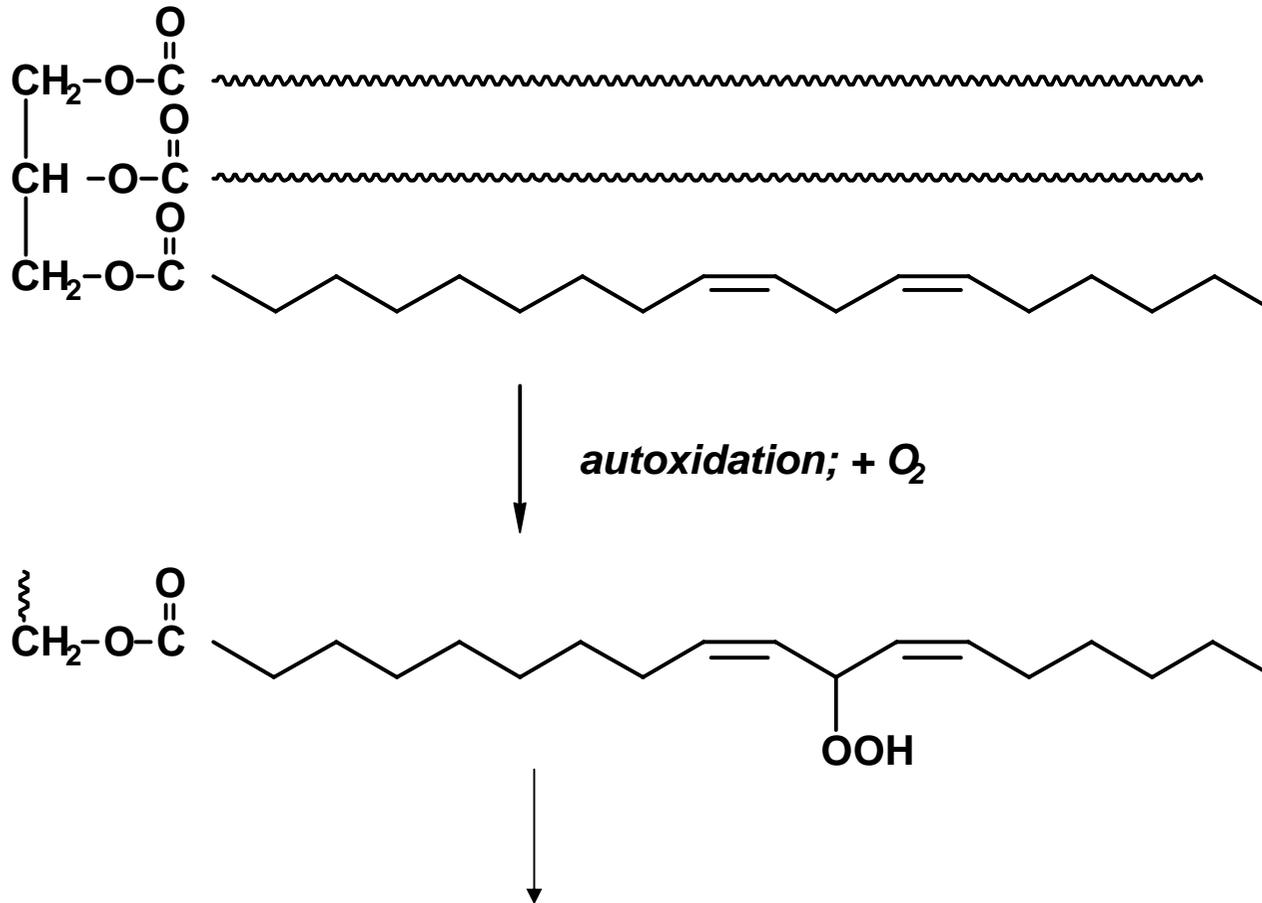
**Neue Öl-liefernde Kulturpflanzen**

**Andere biogene Fettsäurequellen**

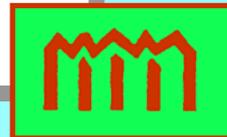
**Chemische und biochemische Konversionen**



# Fettsäurehydroperoxide als Zwischenprodukte für Lacke

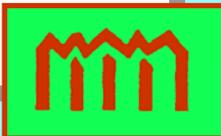


Polymerisation in Lacken, Coatings, Linoleum usw.



# Common Siccatives

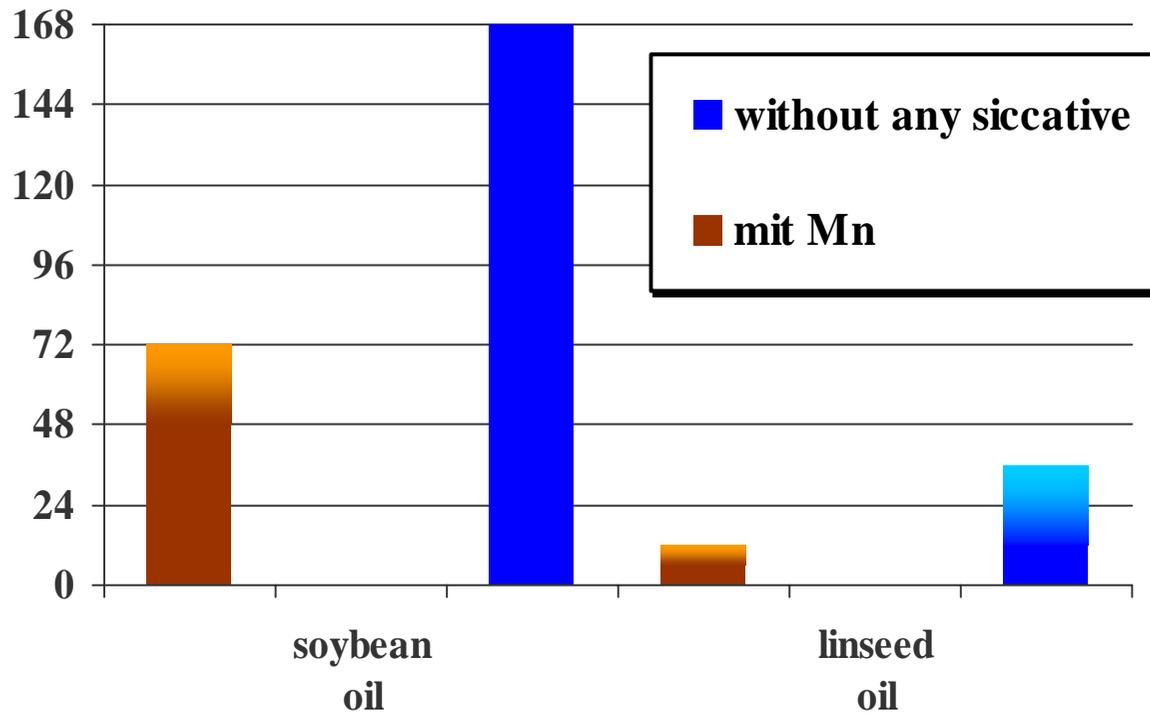
- **metal salts; soluble in organic solvents**
- **1-electron-transfer reactions (to start a radical chain)**
- **most important Co, Mn -salts**
- **often in combinations with Ce, Zn, Ca, Fe -salts**
- **typically 2 - 5 weight-%**
- **Pb -salts no longer applied for environmental reasons**



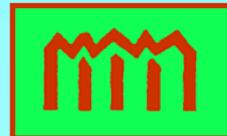
# Effect of a Manganese-Siccative

„sand-dry“ [h]  
acc. to DIN 53150

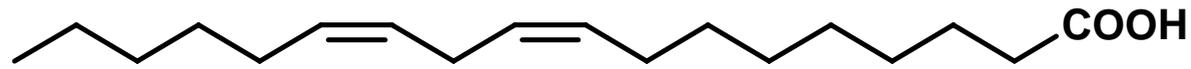
more than  
7 days



100 cm<sup>2</sup> stainless steel sheets; 0,05 mm film-thickness



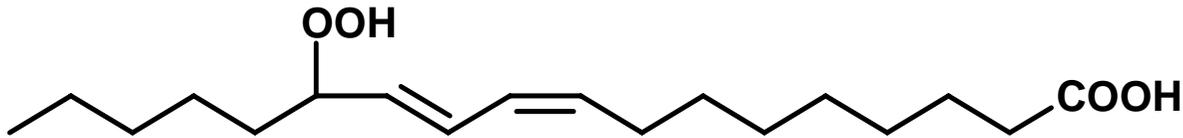
# Nature's Alternative: Lipoxygenases



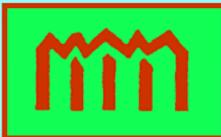
linoleic acid

$O_2; H_2O$

*[Lipoxygenase] e.g. from soybeans*



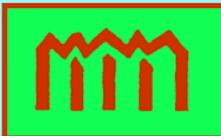
13-hydroperoxy-9-cis-11-trans-octadecadienoic acid



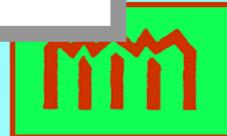
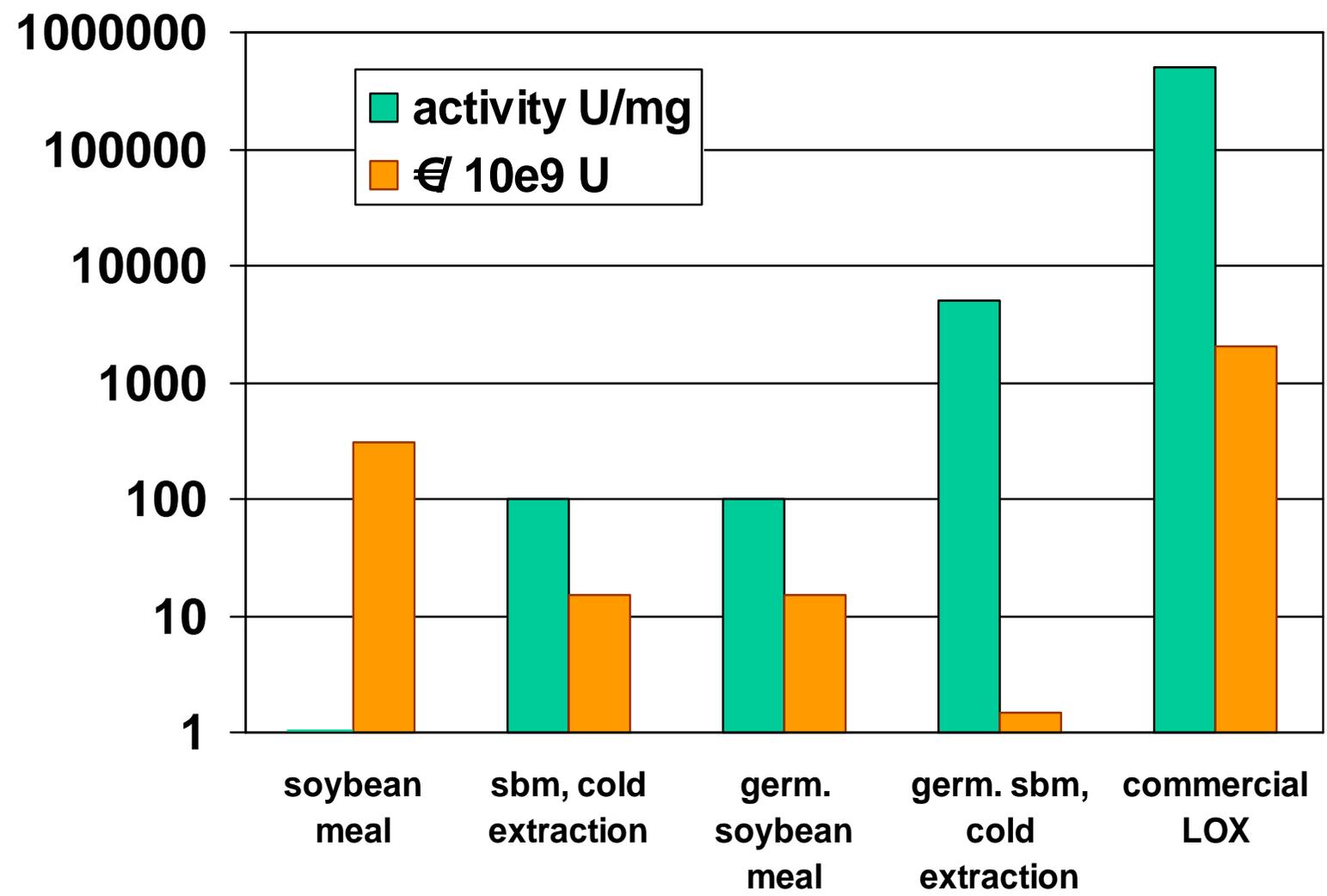
# Lipoxygenases (LOX)

- 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



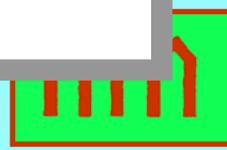
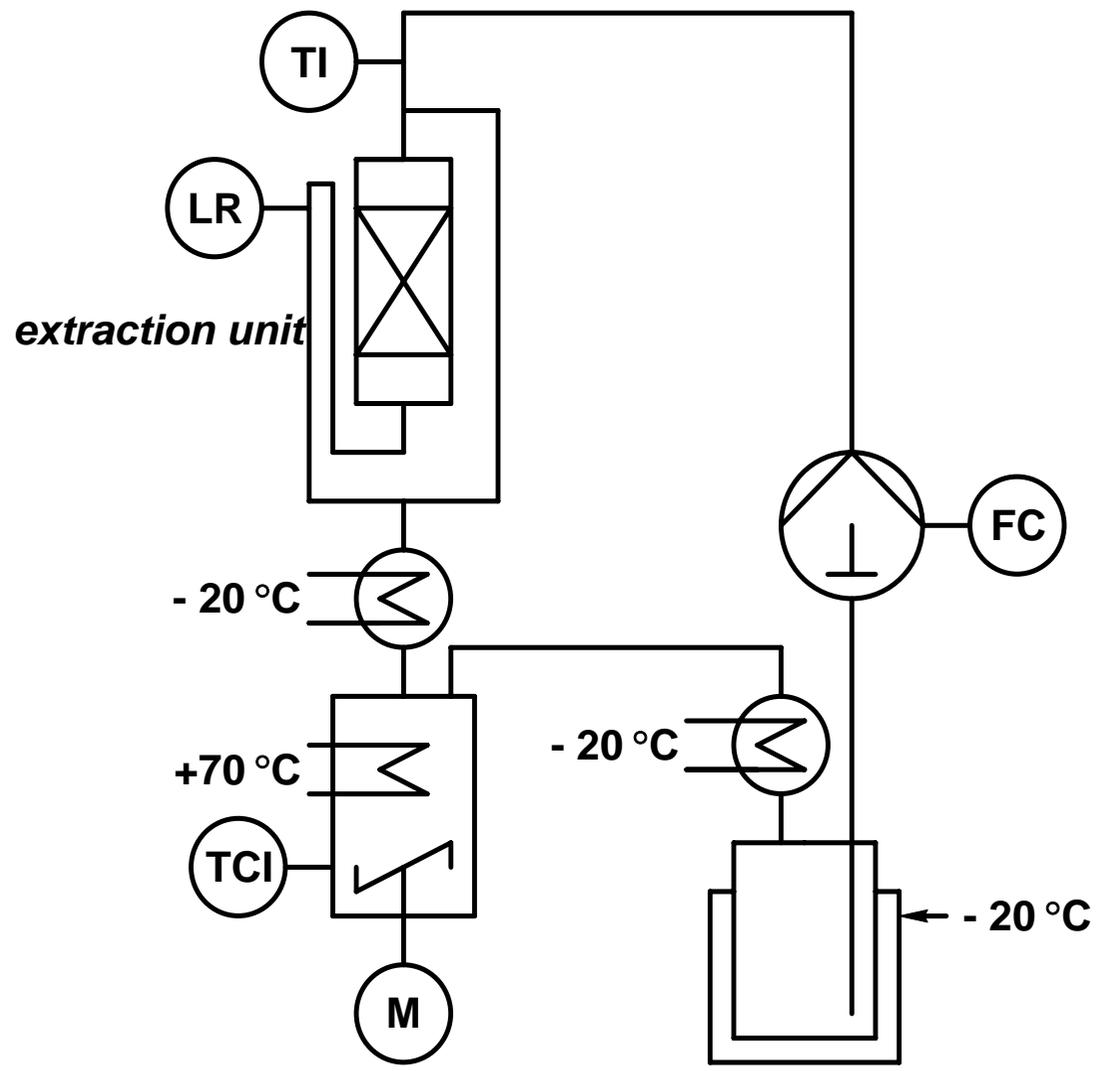
LOX

extract



oil

+ ...





## **cold extraction of germinating soybeans**

**residue**



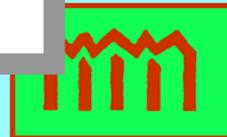
**LOX**

**extract**



**oil**

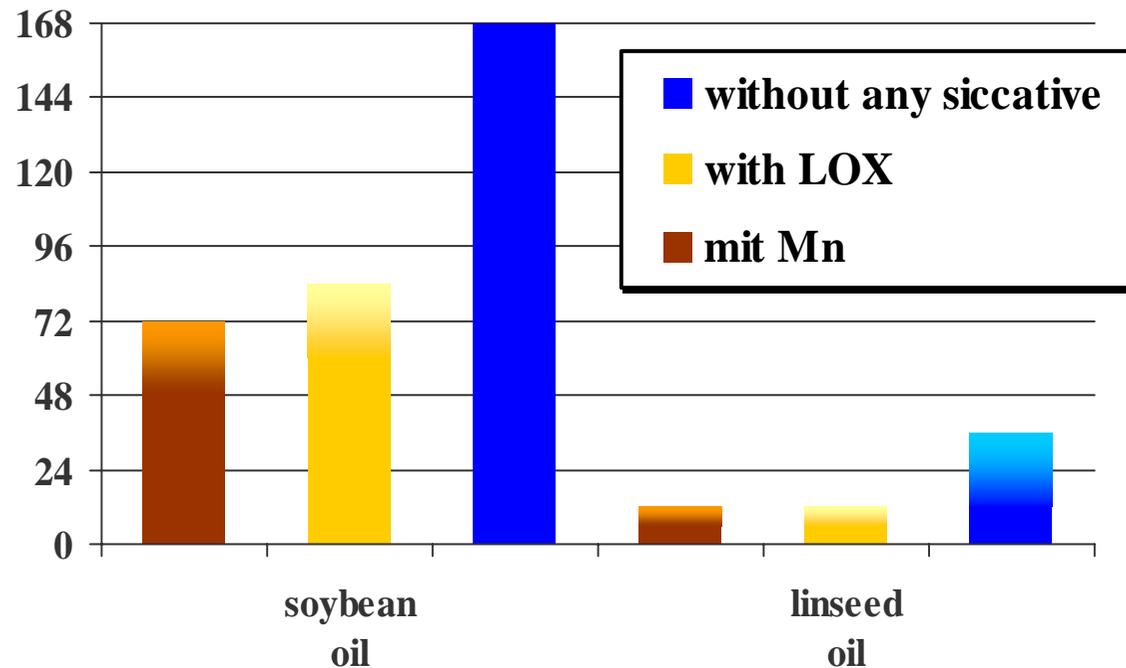
**+ . . .**



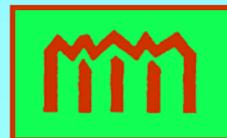
# Effect of Lipoxxygenases as Biogeneous Siccatives

„sand-dry“ [h]  
acc. to DIN 53150

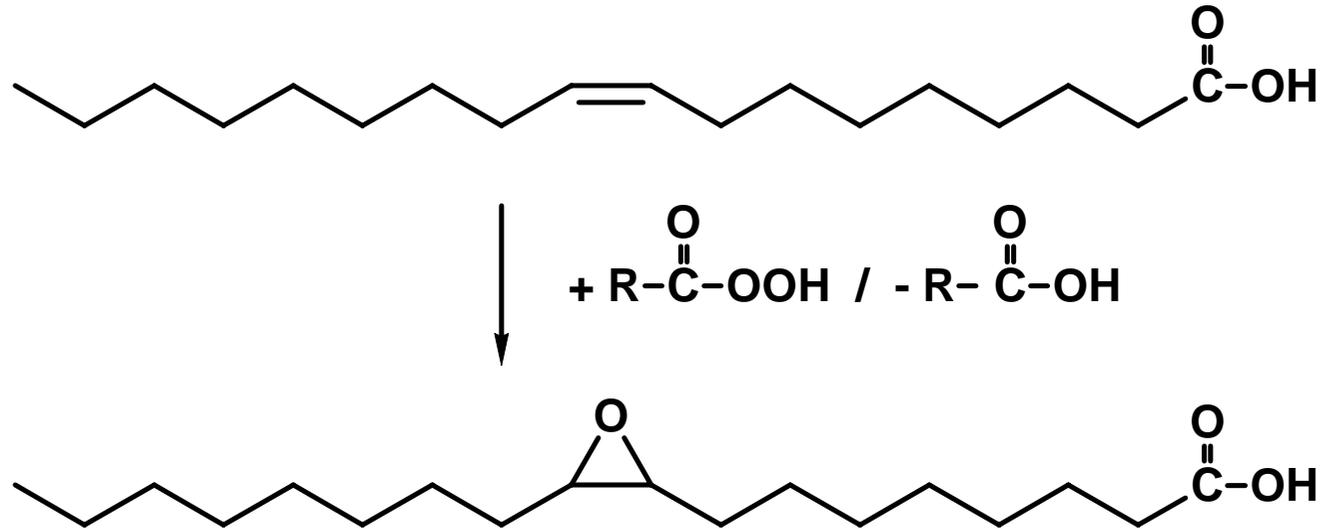
more than  
7 days



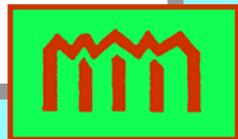
100 cm<sup>2</sup> stainless steel sheets; 0,05 mm film-thickness



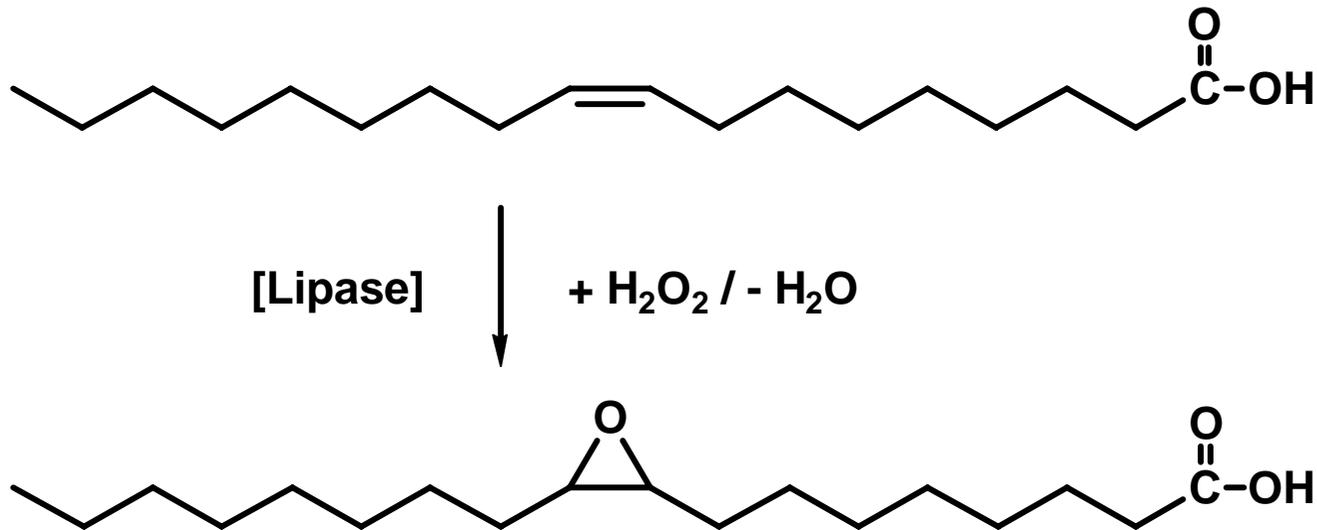
# Chemische Konversionen: Epoxidierung



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

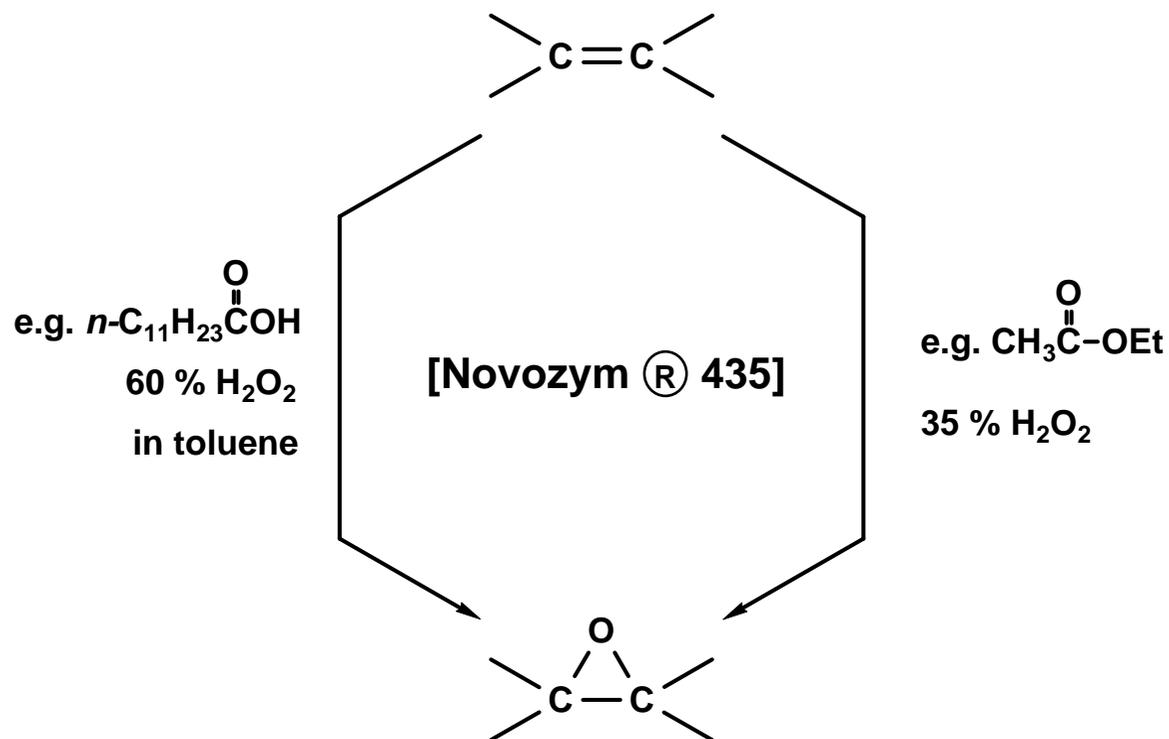


## Andere Epoxidierungsmethoden: 1. Chemo-enzymatische „Selbst-“Epoxidation



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

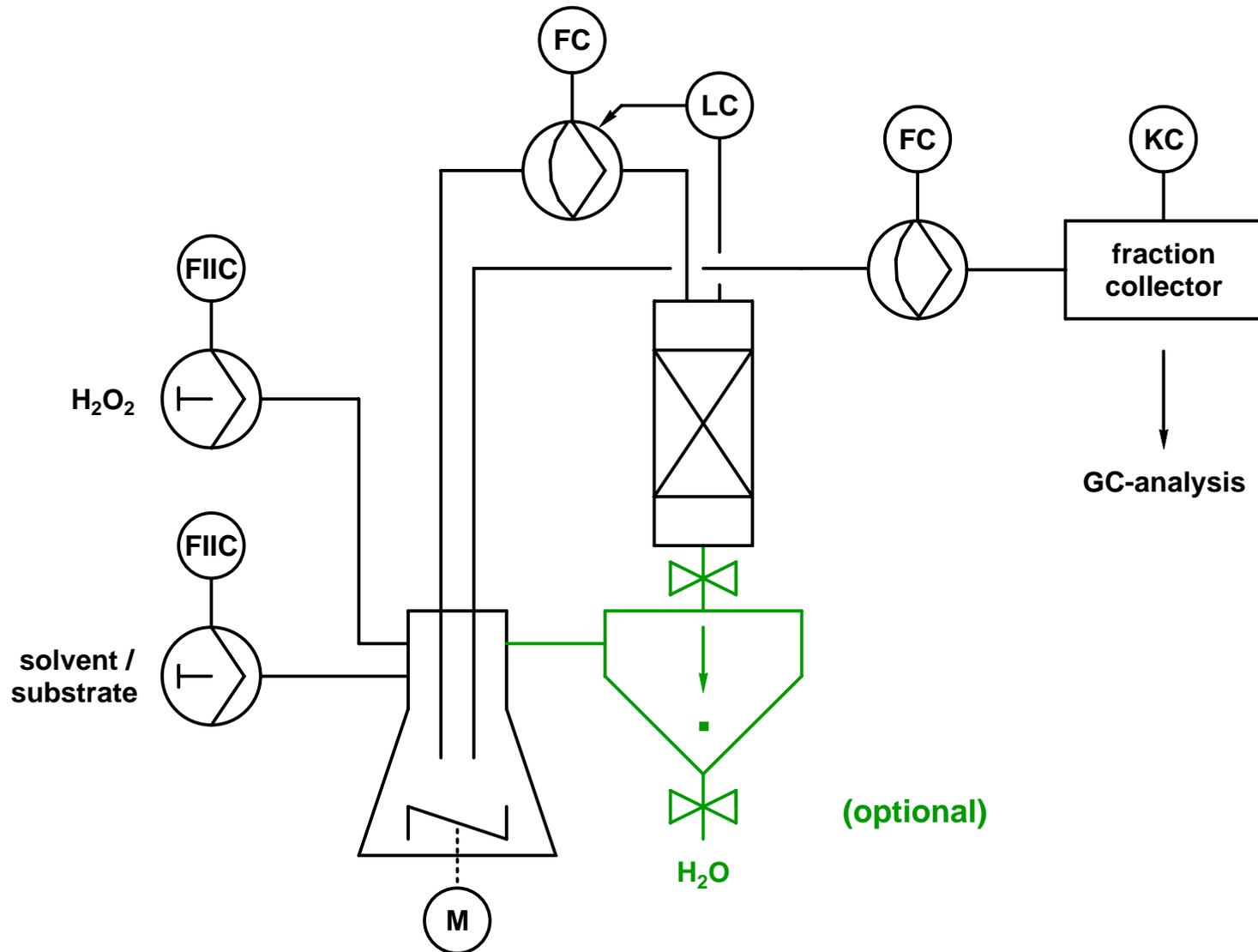
# Two Methods for Chemo-enzymatic Epoxidation



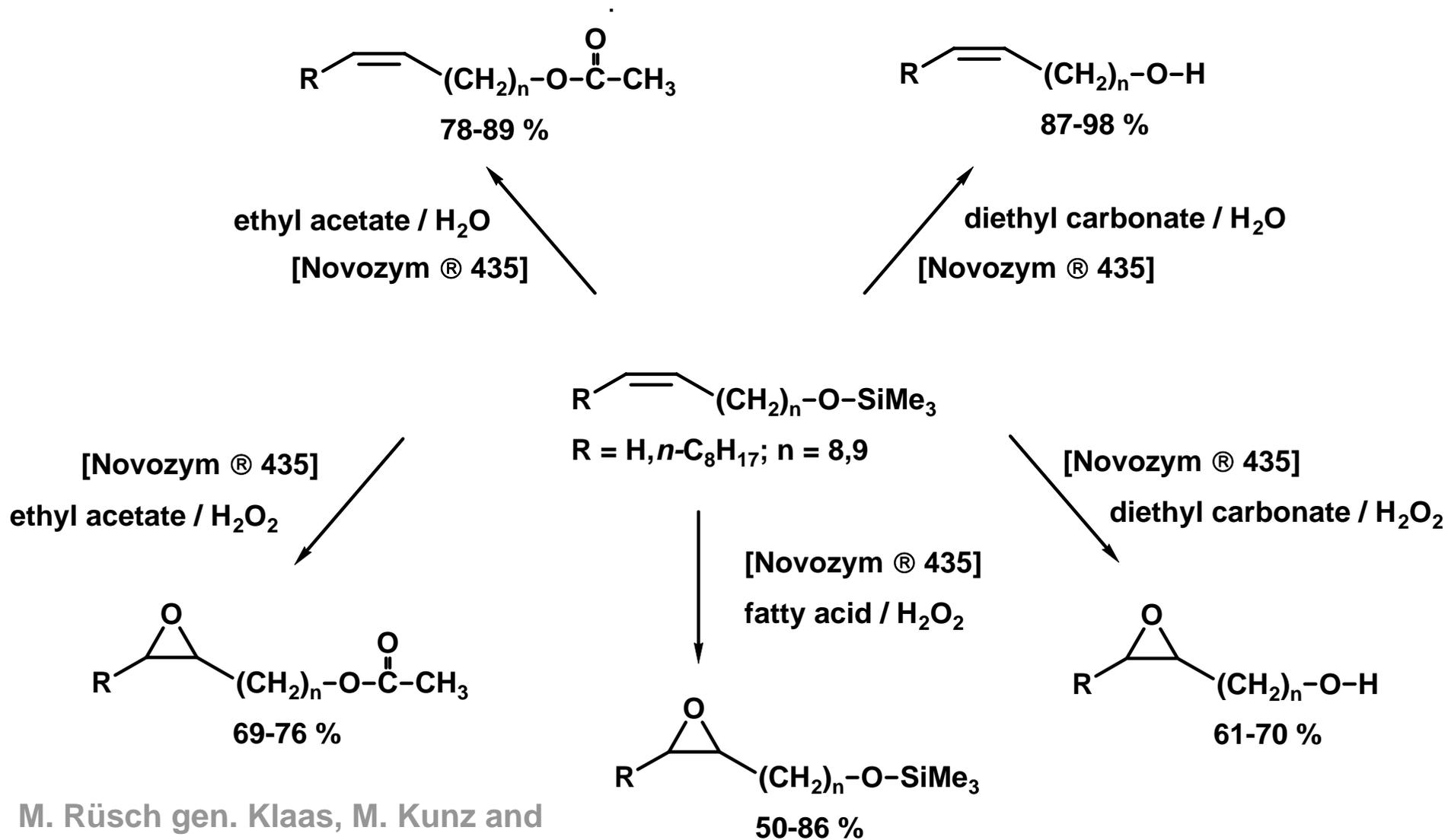
- + high-boiling fatty acids can be easily separated from low-boiling epoxides
- + fatty acids used catalytically
- solvent
- 60 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  uncommon in lab

- + low-boiling esters can be easily separated from high-boiling epoxides
- ester is "consumed"
- + no additional solvent
- + 35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  accessible for everyone

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

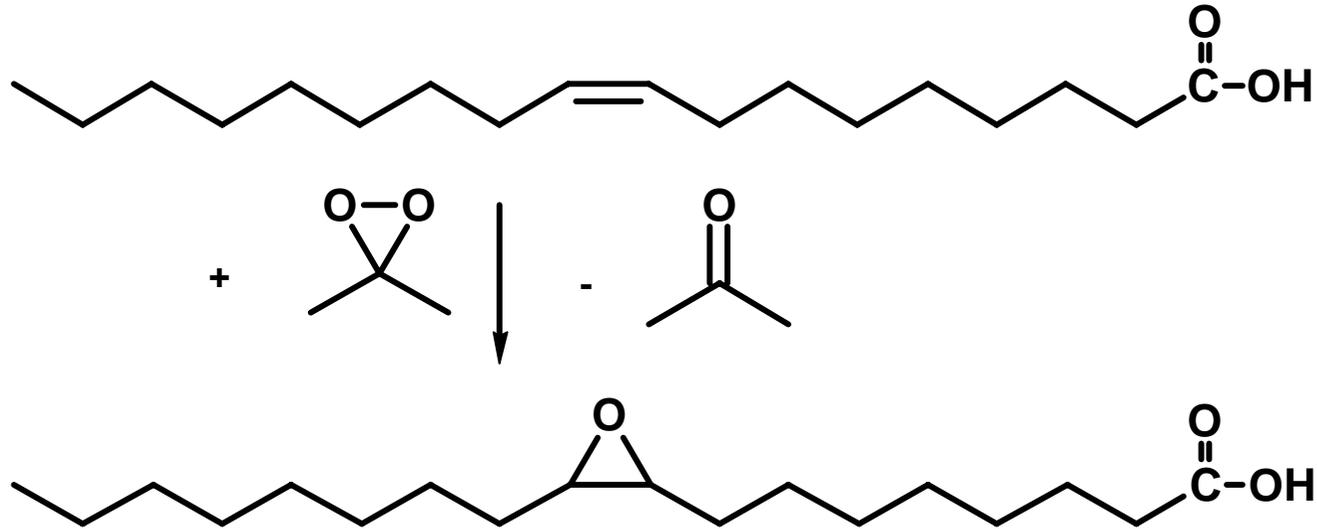


# Chemo-enzymatic Conversions of Unsaturated Fatty Alcohol Trimethylsilyl Ethers

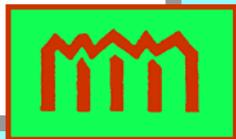


M. Rüschen, Klaas, M. Kunz and  
S. Warwel, *J. Mol. Catal. B.* 1999

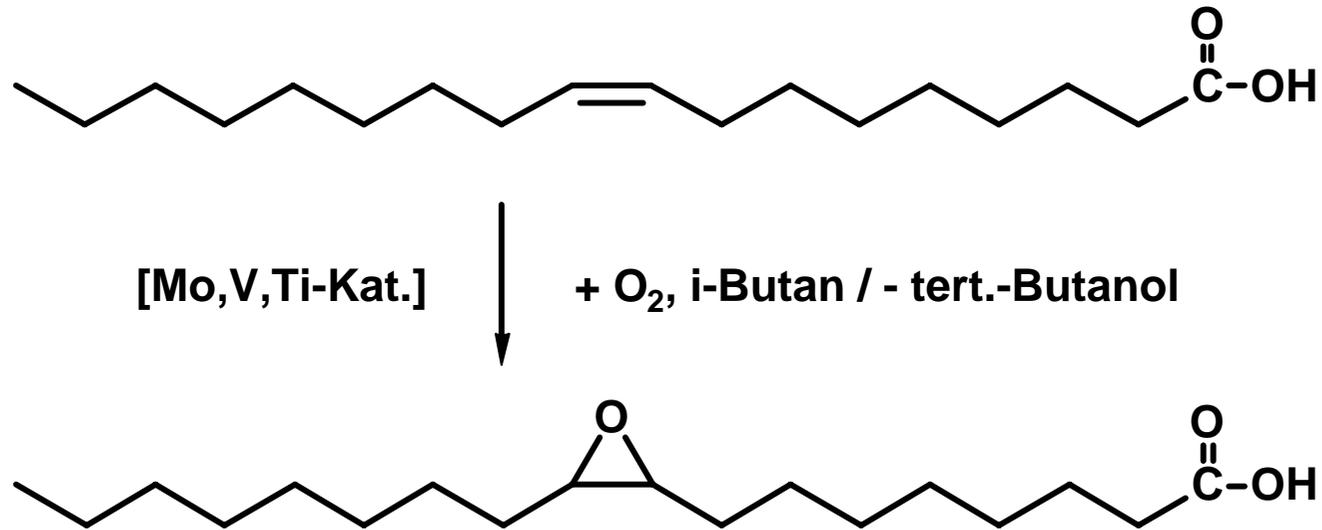
## Andere Epoxidierungsmethoden: 2. Dioxiran



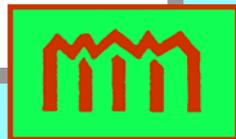
- sehr selektive und einfach durchzuführende Methode zur Herstellung kleiner Mengen im Labor
- sehr hoher Anfall von Abfallsalzen (z.B. 4 kg pro 30 g Linolensäureepoxid)
- in-situ-Methoden vielversprechend



## Andere Epoxidierungsmethoden: 3. Der „Halcon-Prozess“

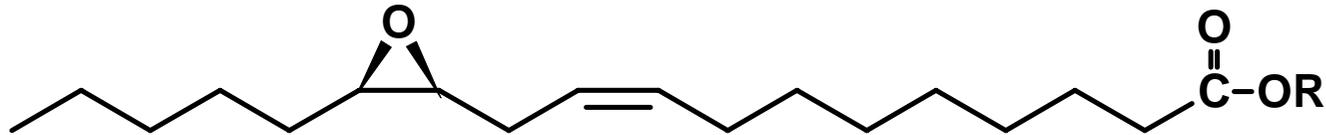


- großtechnische Methode zur Propen-Epoxidierung
- funktioniert analog auch mit Fettstoffen sehr gut
- Anlagen-Grösse ?



# Epoxyfettstoffe: Biogen vs. industriell

## Vernonia-Öl



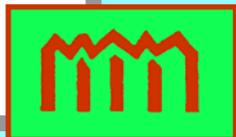
Iodzahl: 86  
EO-Gehalt: 3,8 %  
Viskosität: 112 mPas

reine Epoxide  
einheitliche Konfiguration

## kommerzielles ESBO

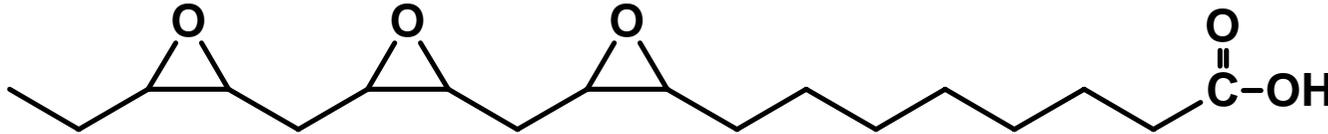
Iodzahl: < 5  
EO-Gehalt: 6,1-7,7 %  
Viskosität: 538 mPas

Epoxide, Diöle, Estolide  
billig



# Epoxyfettstoffe: Biokatalytisch vs. industriell

**ELSO, chemo-enzymatisch**



**Iodzahl: 3**

**EO-Gehalt: 9,9 %**

**kristalliner Feststoff**

**reine Epoxide**

**Racemat**

**kommerzielles ESBO**

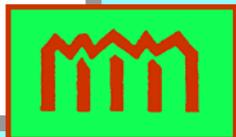
**Iodzahl: < 5**

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

**Viskosität: 538 mPas**

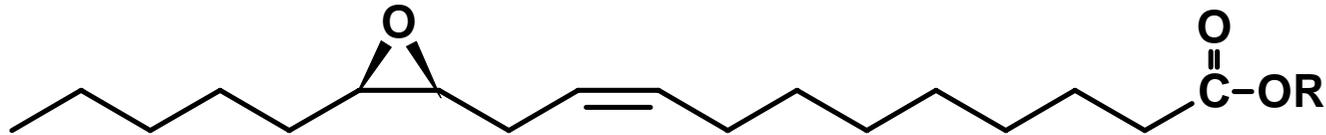
**Epoxide, Dirole, Estolide**

**billig**



# Epoxyfettstoffe: Biogen vs. biokatalytisch

## Vernonia-Öl



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

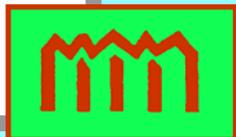
reine Epoxide  
einheitliche Konfiguration

## „Vernonia-Substitut“:

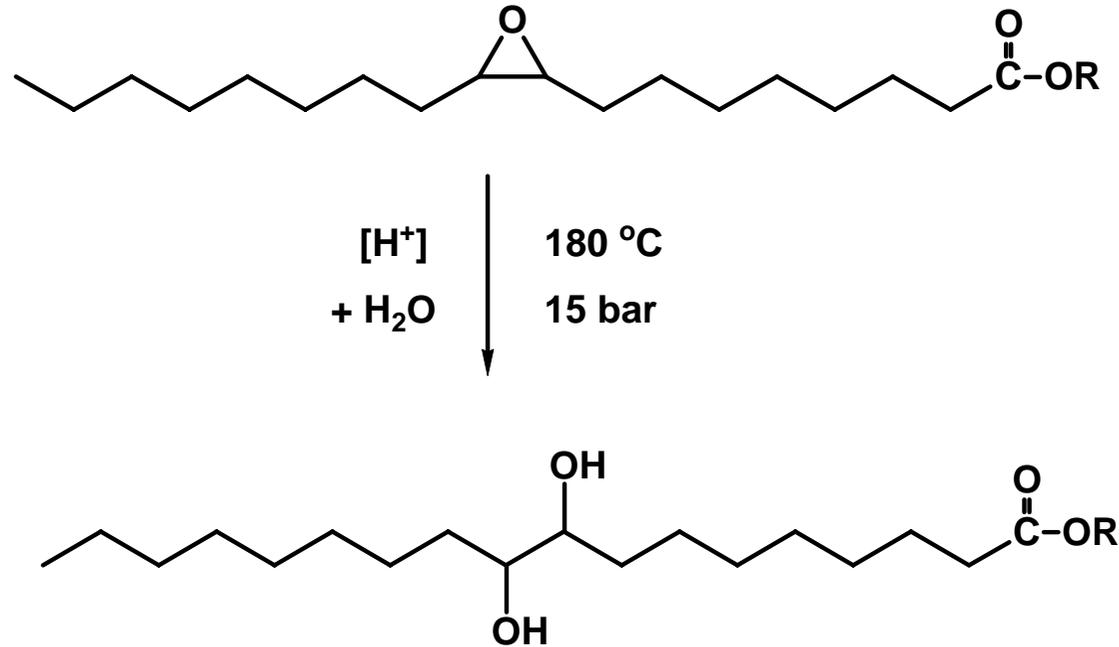
durch partielle chemo-enzymatische  
Epoxidierung eines 3:1  
Sonnenblumen-/Leinöl-Gemisches

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

reine Epoxide  
Isomerengemisch

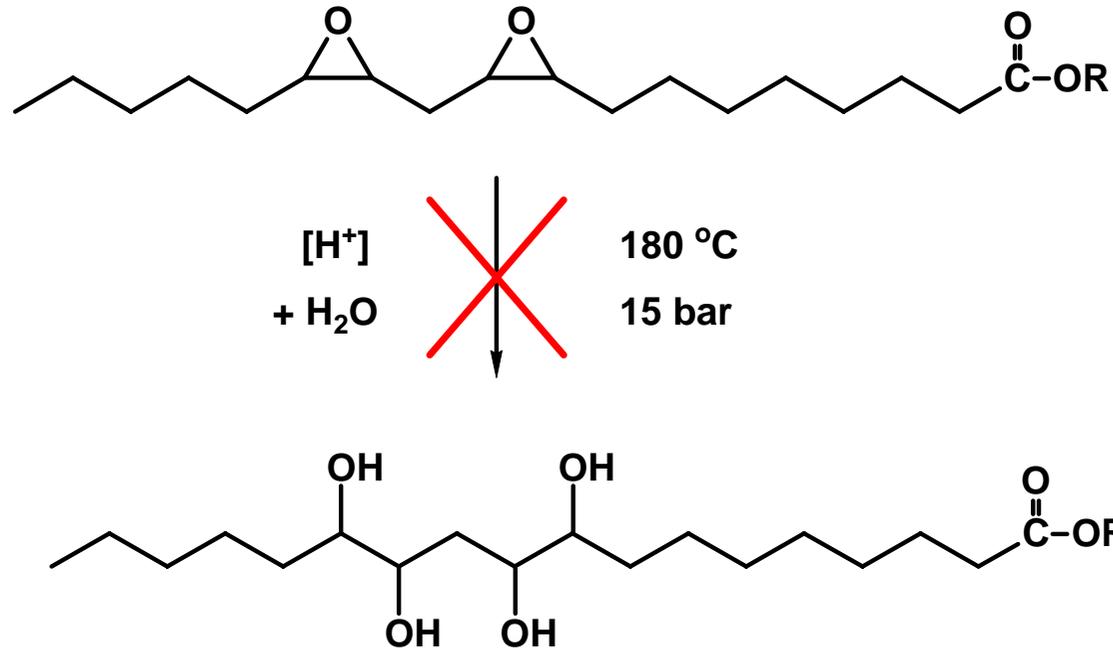


# Chemische Konversionen: Dihydroxyfettsäuren durch Hydrolyse von Epoxiden



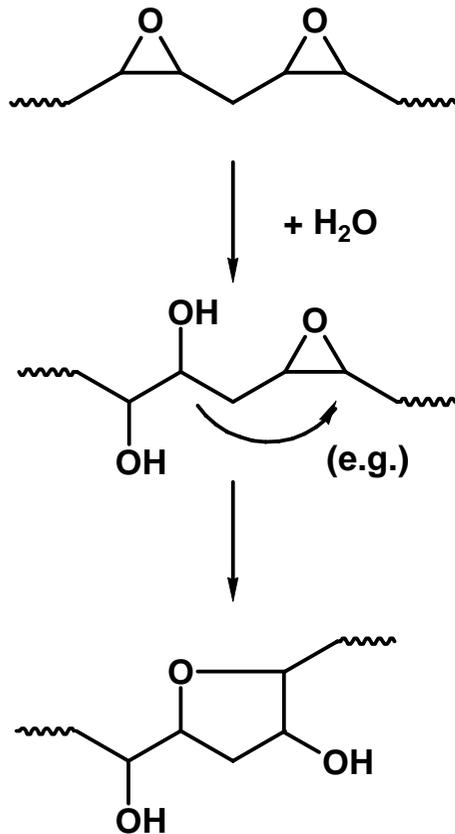
- racemisches trans-Diol, Selektivität ca. 60 %
- mehr Hydroxygruppen als Ricinusöl (OHV 210-250 statt 150)
- einige 1000 t/a (D, US, Malaysia) für Polyurethane u.a.

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



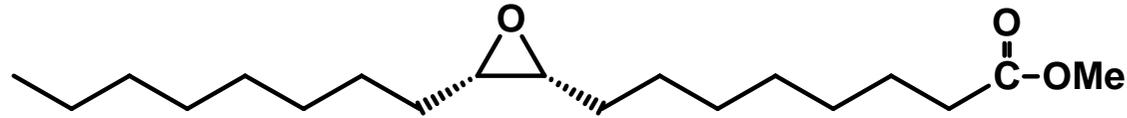
- Ausgangsmaterial: „high-oleics“-Öle  $\Rightarrow$  OHV 210-320 (theor. 340)
- Ausgangsmaterial: Linolsäureester  $\Rightarrow$  OHV 238 (theor. 620)

# Chemische Konversionen: Mechanismus der Hydrolyse von Bis-Epoxiden

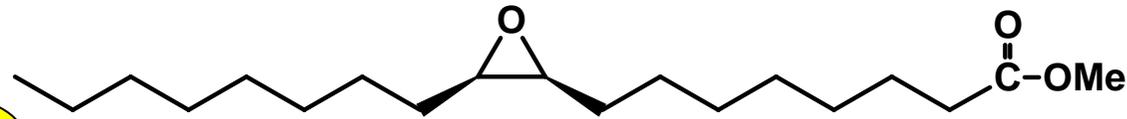


- im ersten Schritt wird eine Epoxygruppe hydrolysiert
- danach befinden sich die neugebildeten Hydroxygruppen in der idealen Position, um mit der zweiten Epoxygruppe zu reagieren
- es kommt so zur Ausbildung eines Tetrahydrofuranringes und zu nur zwei statt vier Hydroxygruppen

# Biochemische Konversionen: Epoxyhydrolasen



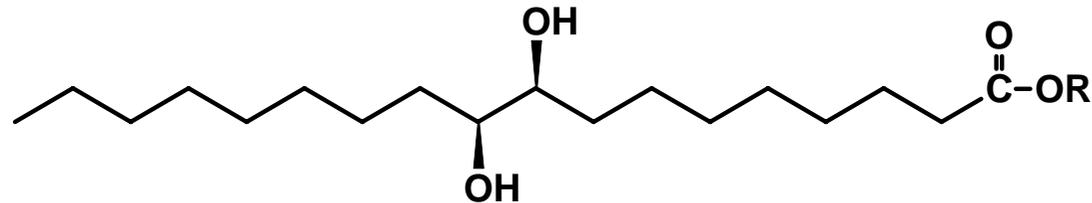
racemisches *cis*-Epoxid



Geeignet zur  
Hydrolyse von  
Bis-Epoxiden?

[Epoxydhydrolase  
z.B. aus Sojabohnen]

20 °C  
pH 7.4  
+ H<sub>2</sub>O

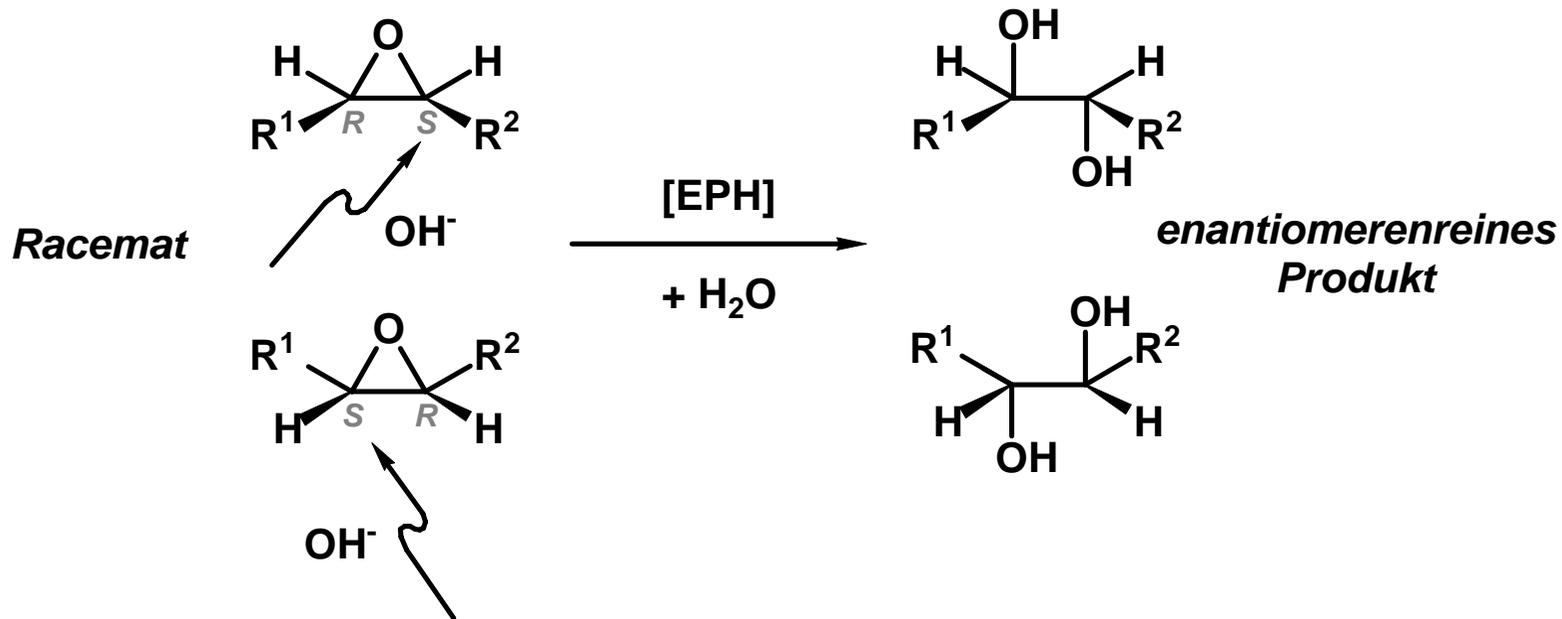


9-*R*-10-*R*-Dihydroxystearinsäuremethylester

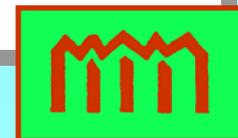
Ausbeute > 90 %; ee > 95 %



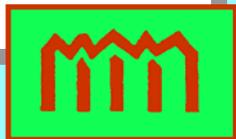
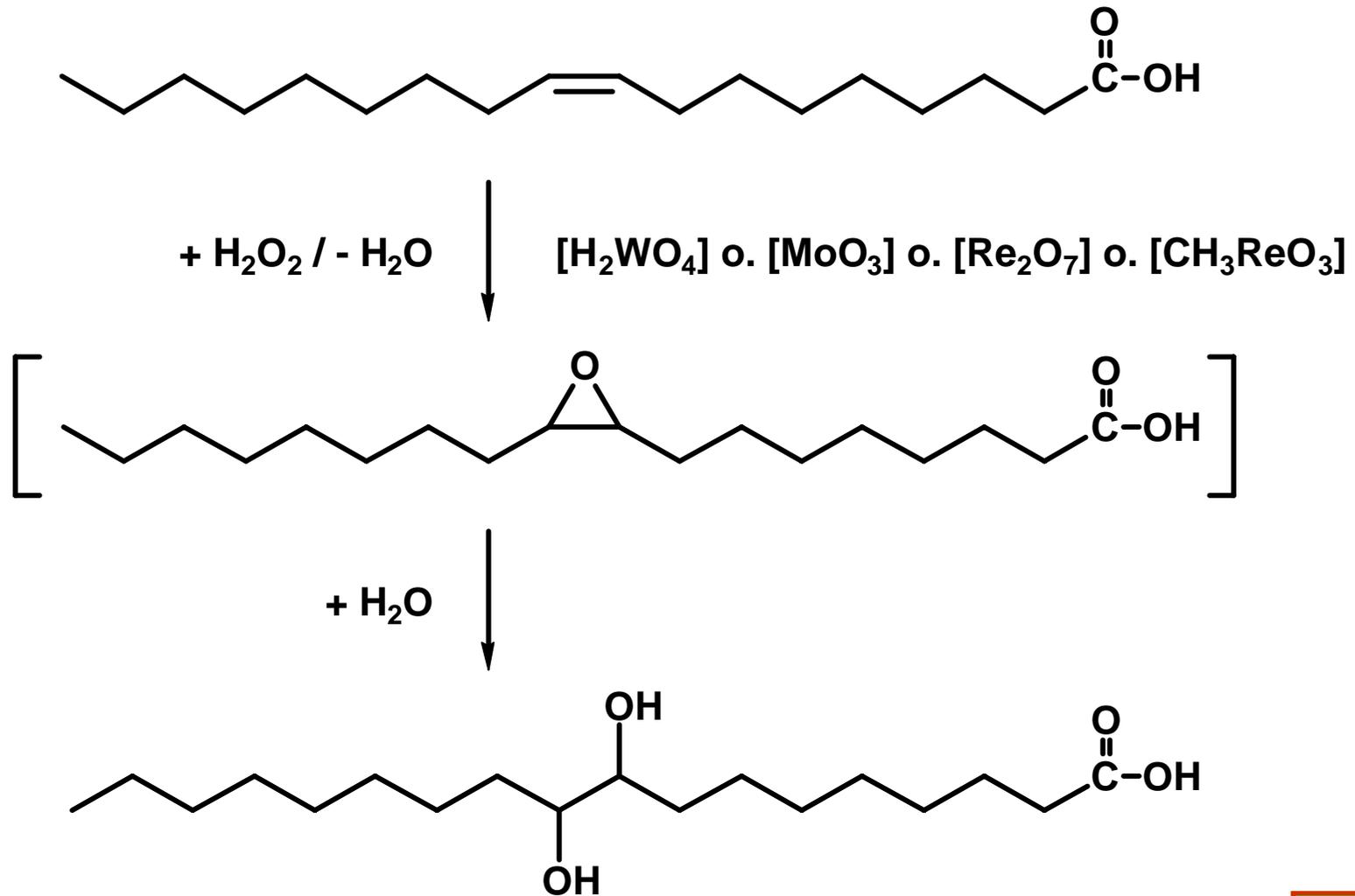
# Biochemische Konversionen: Epoxyhydrolase



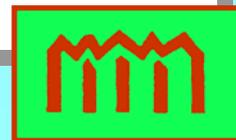
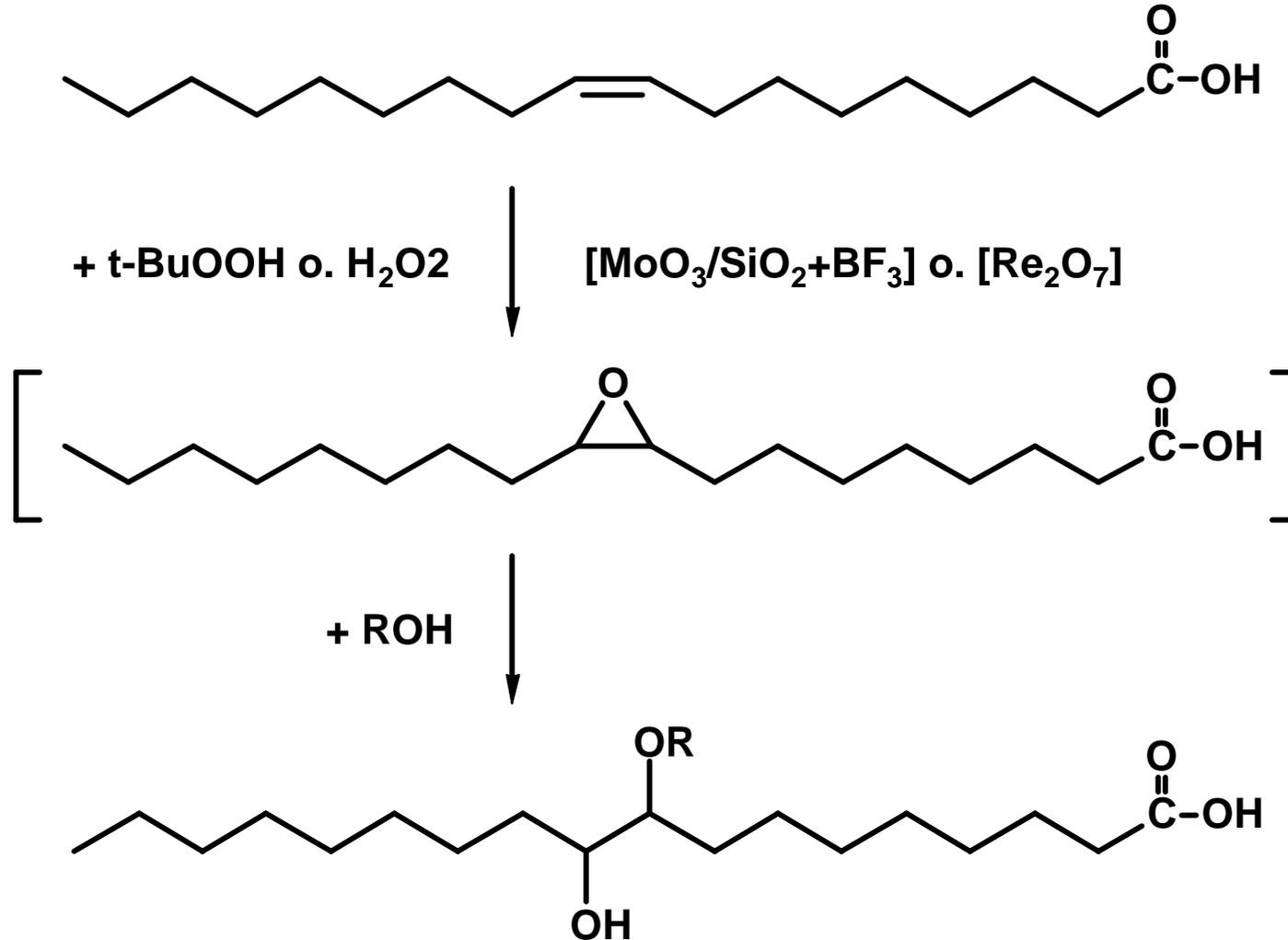
- Mechanismusumkehr nach 50 % Umsatz (aus der Reaktionskinetik erkennbar)
- aus zwei enantiomeren Edukten wird ein enantiomerenreines Produkt
- 100 % Umsatz; 100 % e.e. möglich



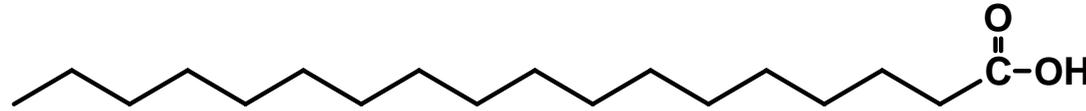
# Chemische Konversionen: trans-Hydroxylierung



# Chemische Konversionen: Alkoxyhydroxylierung



# Chemische Konversionen: Hydroxylierung gesättigter Fettsäuren



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

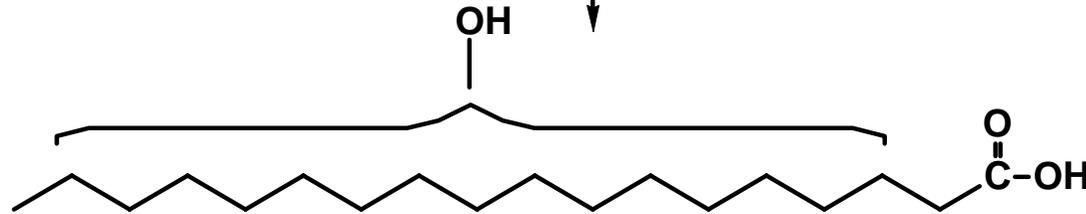
60 °C, 16 h  
unkatalytisch

CF<sub>3</sub>COOH  
35 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- TFA-Recycling
- Korrosion
- keine Regioselektivität

85 % Umsatz

+ OH<sup>-</sup>  
- CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>



Stearinsäure  
OHV 156

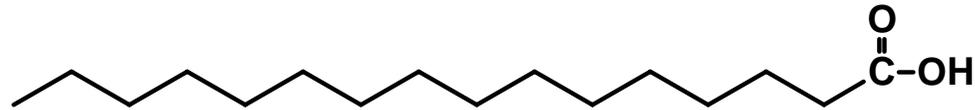
Laurinsäure  
OHV 134

C<sub>12</sub>-Disäure  
OHV 104

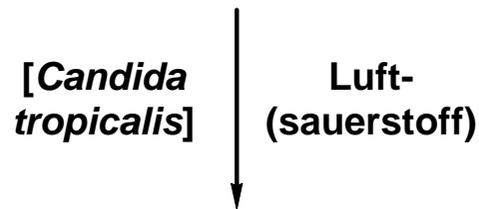
C<sub>18</sub>-Guerbet  
OHV 127

Rindertalg  
OHV 184

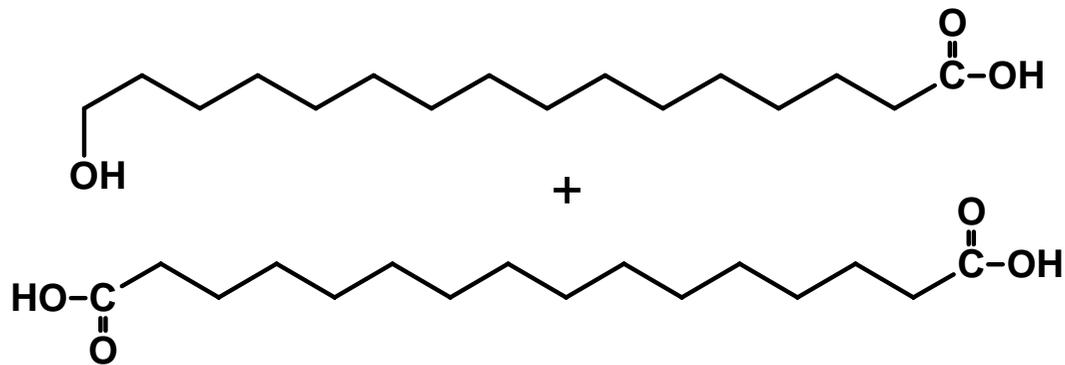
# Biochemische Konversionen: $\omega$ -Hydroxylierung gesättigter Fettsäuren



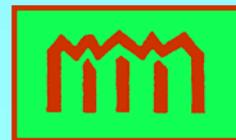
- + billiges Edukt
- + gutes Oxidans
- + Regioselektivität
- + in Wasser
- + substratspezifisch



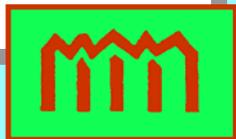
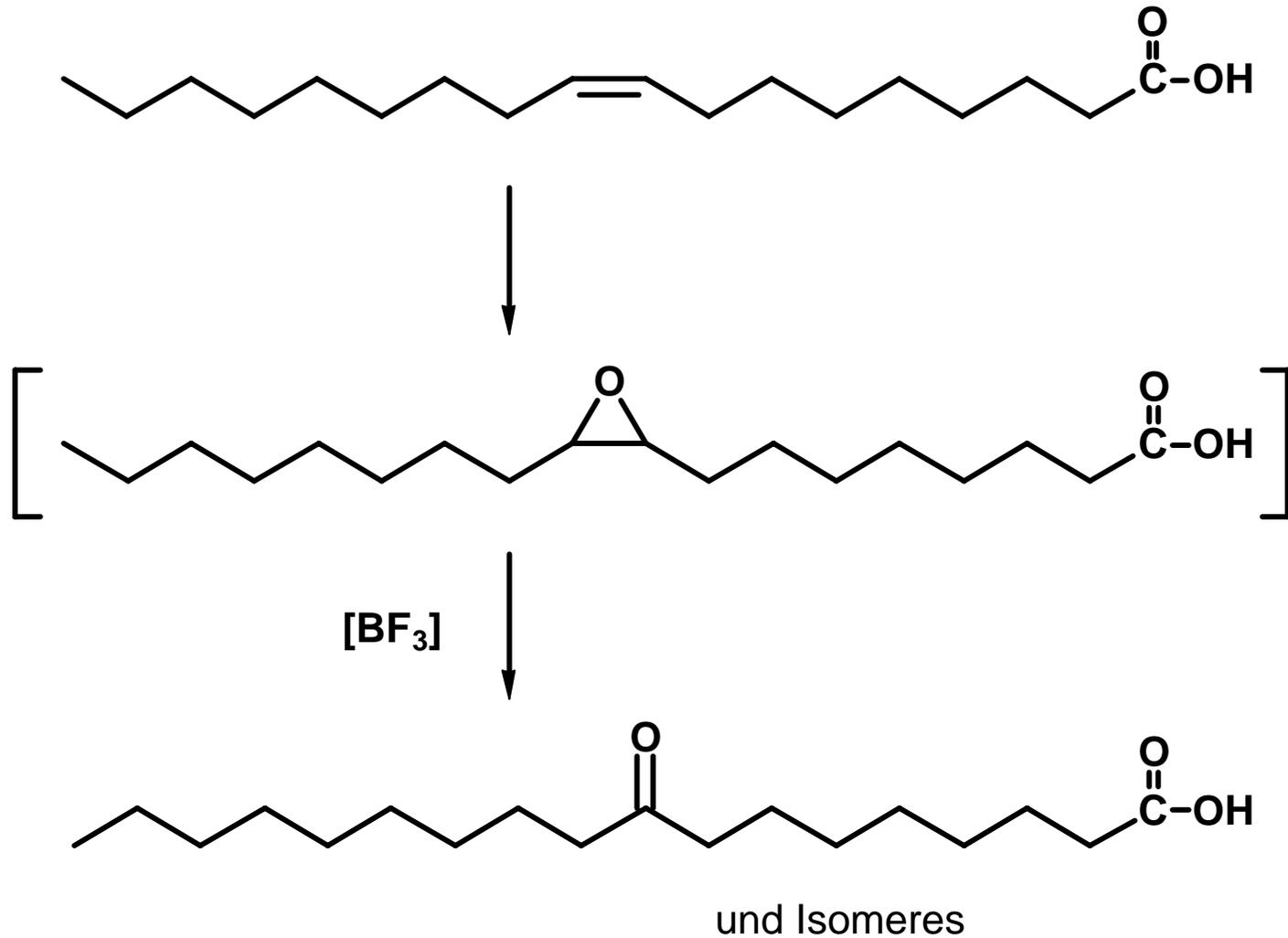
- Isolierung des Produkts
- abhängig vom Substrat



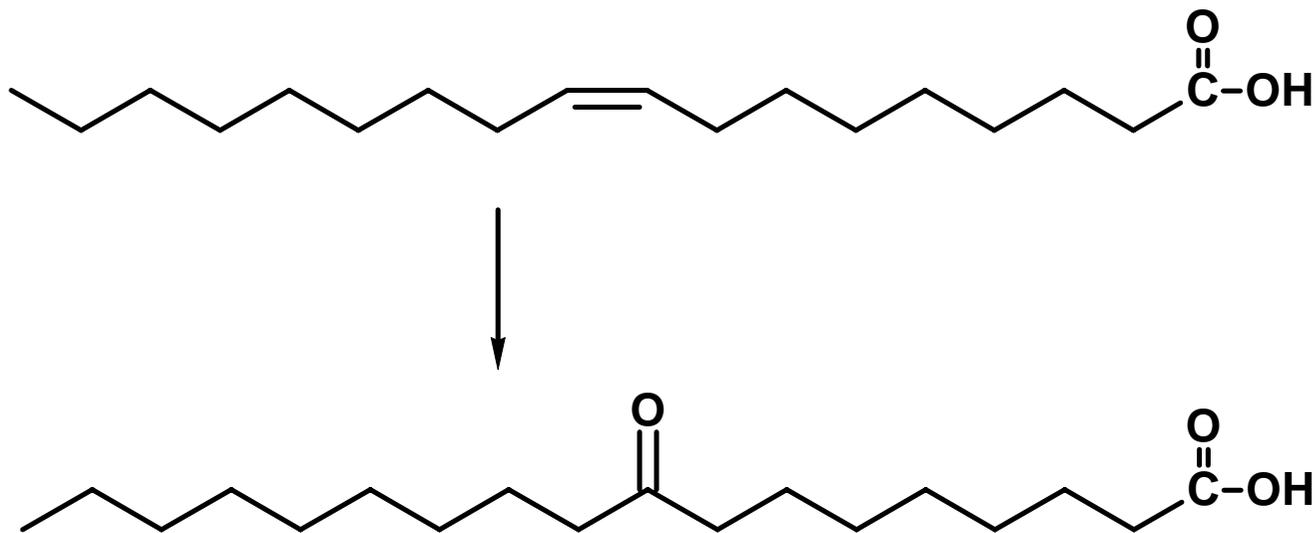
36 % Umsatz; 28 g/l



# Chemische Konversionen: Ketonisierung

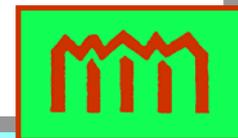


# Chemische Konversionen: Ketonisierung

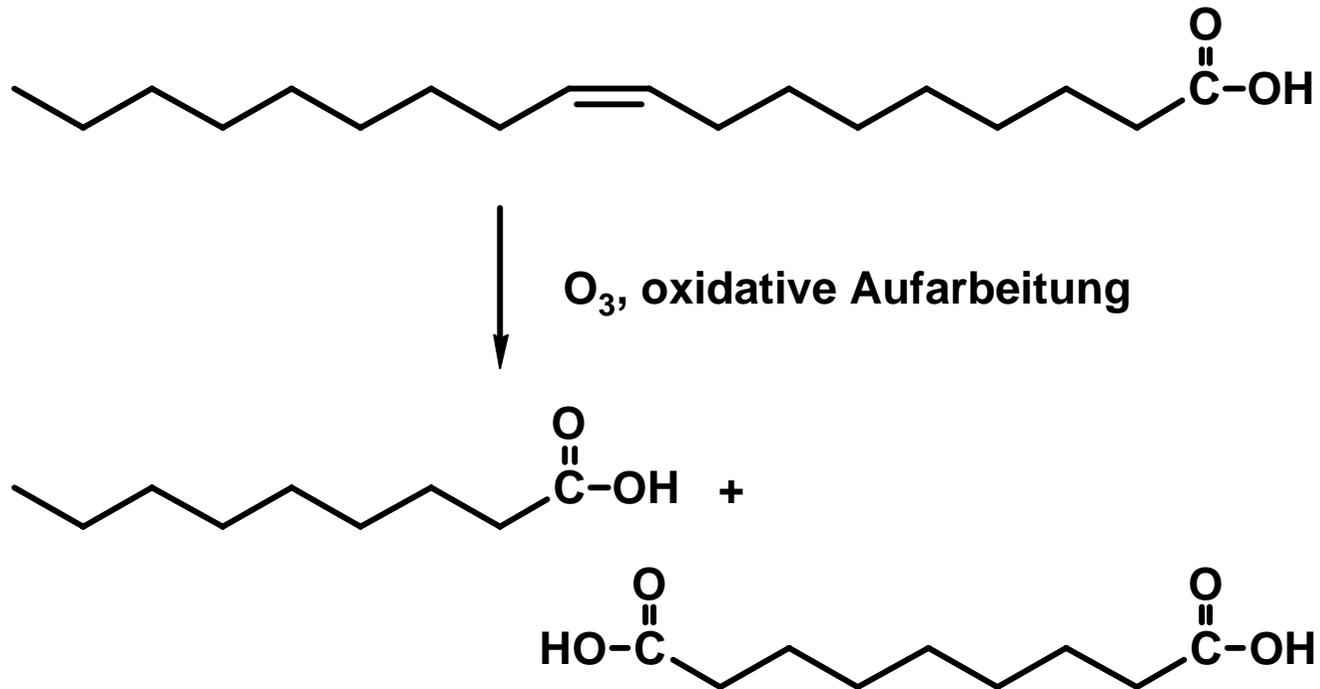


und Isomere

- 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{t-BuOOH}$



# 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) / CH<sub>3</sub>COOOH
- Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## Zweistufig über Dirole

- NaIO<sub>4</sub>
- Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## Zweistufig über Ketone

- HNO<sub>3</sub>
- Mn(II) / O<sub>2</sub>  
aber Kettenlängen !

Es gibt bislang leider kein Verfahren  
zur selektiven C=C-Spaltung mit Kat. / O<sub>2</sub>

