



**Nachwachsende Rohstoffe:
Neue Synthesen mit Fetten und Ölen**

Additionen an ungesättigte Fettstoffe

Ursula Biermann

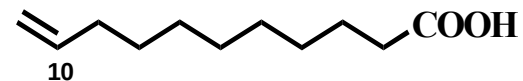
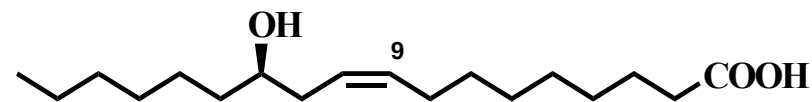
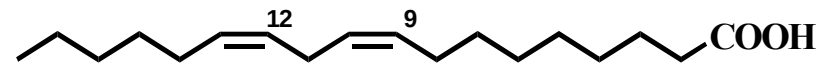
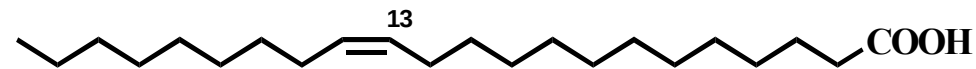
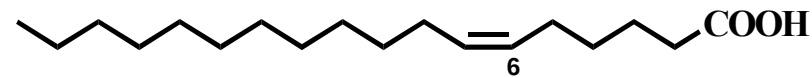
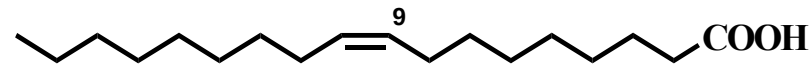


Fortbildungsveranstaltung, 28./29.09.2006 in Emden

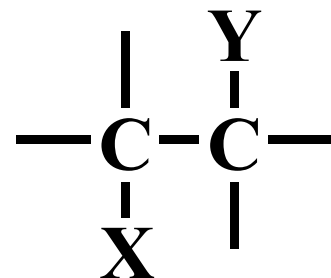
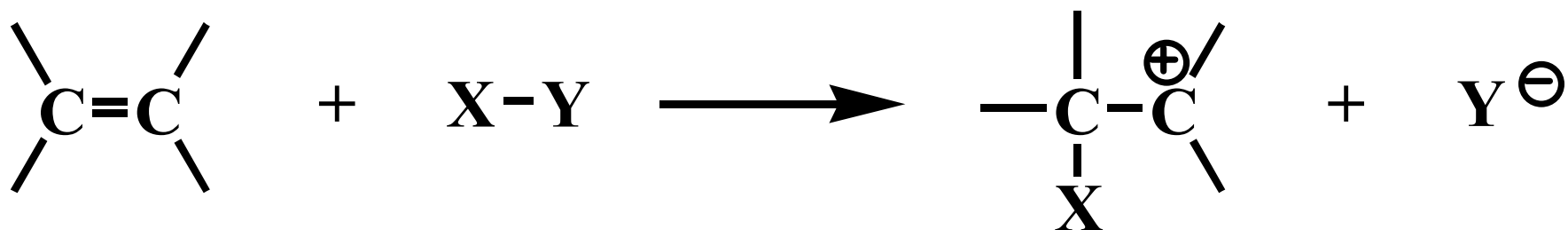
Neue Oleochemikalien durch:

- **Alkylaluminiumchlorid induzierte En Reaktionen mit Formaldehyd**
- **Aluminiumtrichlorid induzierte Additionen von Aldehyden**
- **Alkylaluminiumchlorid induzierte Friedel-Crafts Acylierungen**
- **Ethylaluminiumsesquichlorid induzierte Reaktionen mit Chlorameisensäureestern**
- **Zinn(IV)chlorid induzierte Ritter Reaktionen**
- **Thermische En Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid**
- **Diels-Alder Reaktionen**

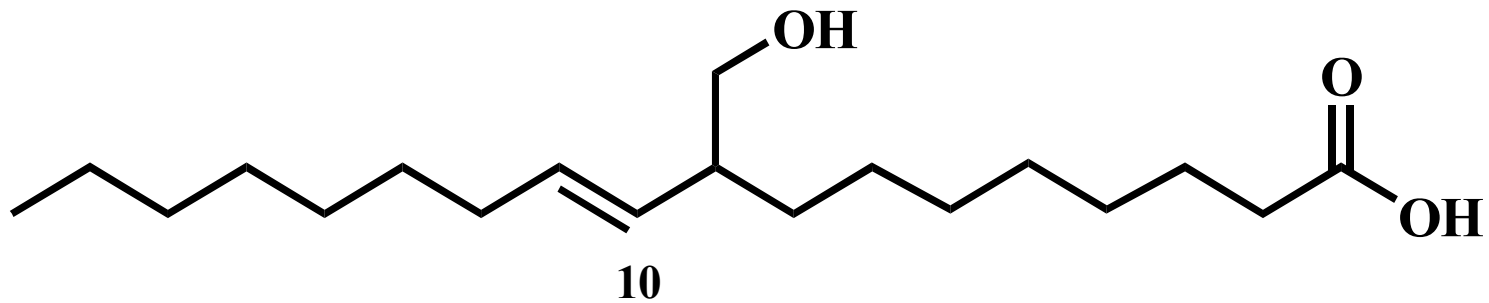
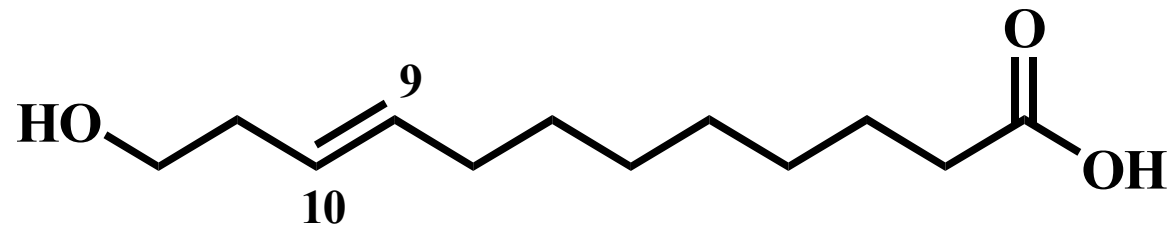
Ungesättigte Fettsäuren



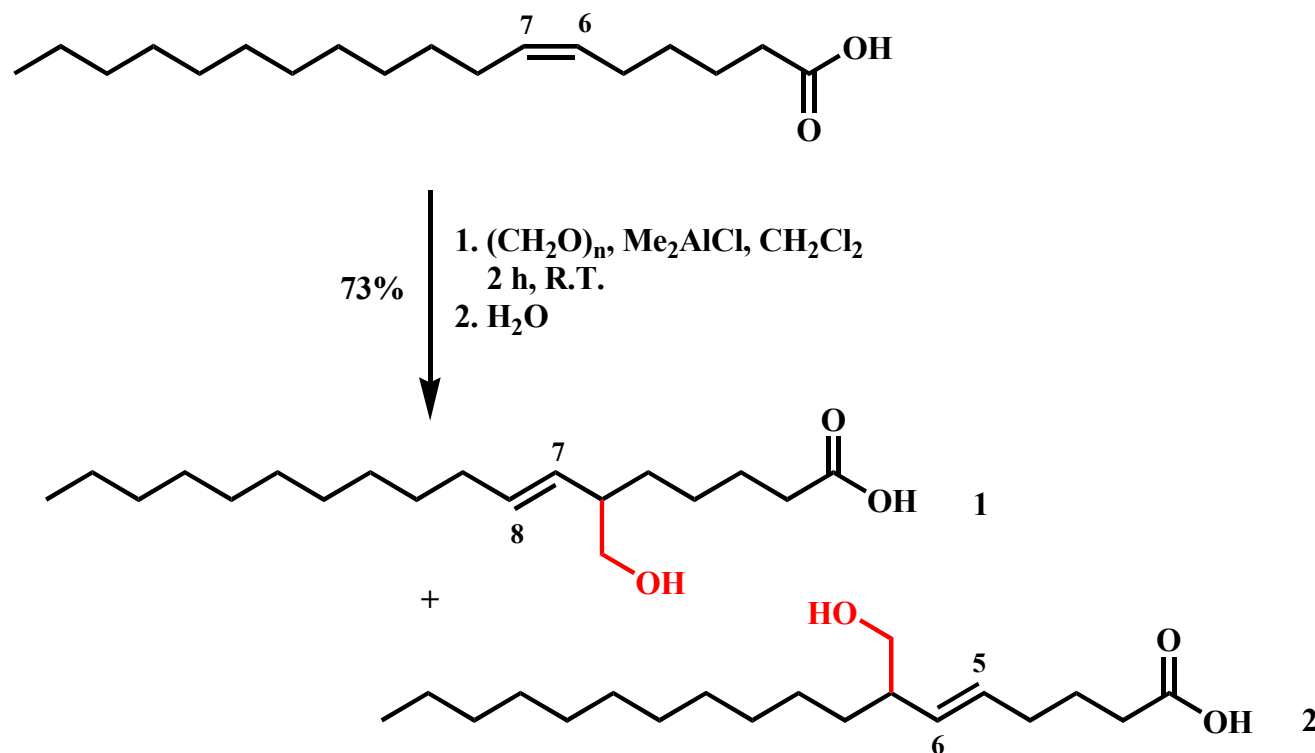
Elektrophile Addition an Olefine



ω -Hydroxycarbonsäuren



Dimethylaluminiumchlorid induzierte Addition von Formaldehyd an Petroselinsäure

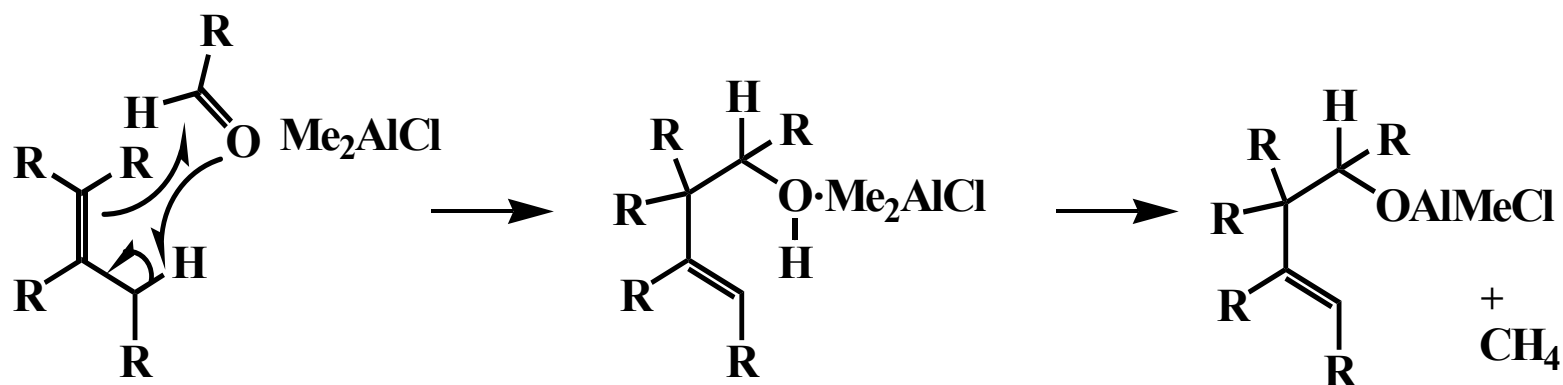


Petroselinensäure : Paraformaldehyd : Me_2AlCl = 1 : 2 : 2, [1] : [2] = 55 : 45

J. O. Metzger, U. Biermann, *Synthesis* 1992, 463 - 465

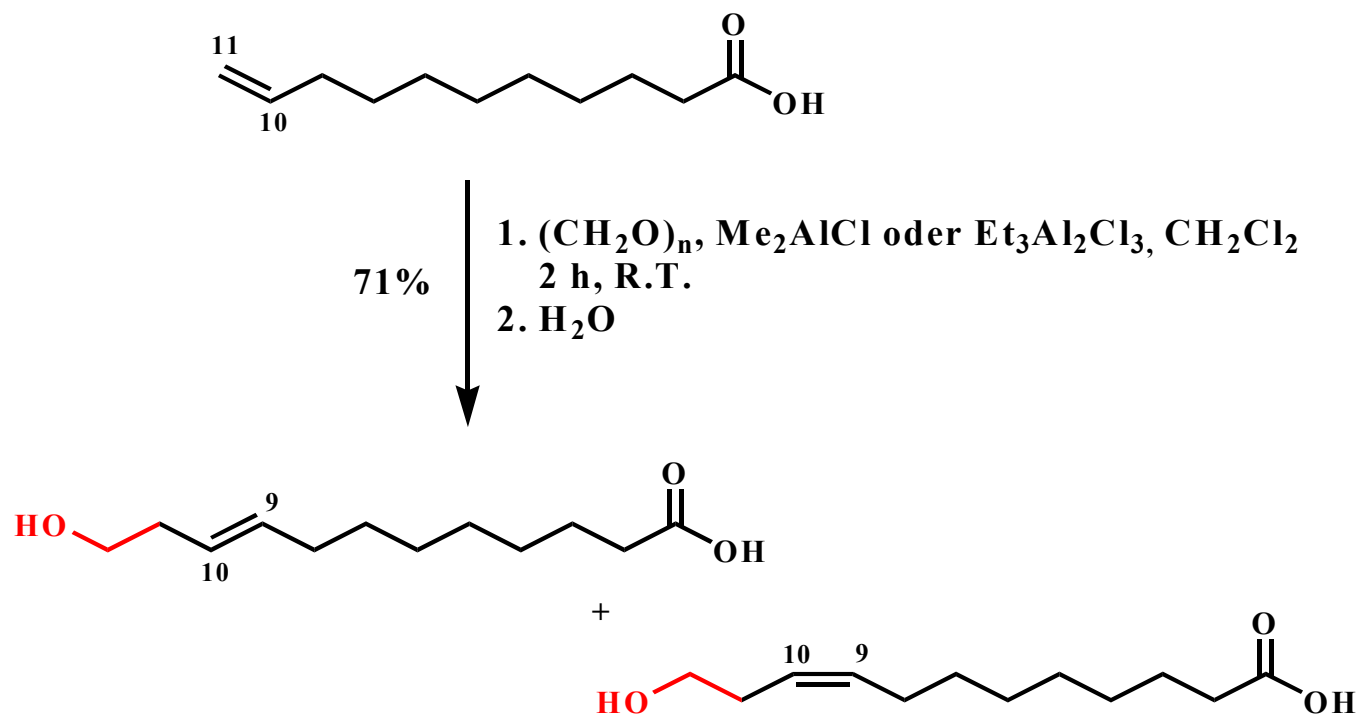


Me₂AlCl-katalysierte En Reaktion mit einem Aldehyd als Enophil



B.B. Snider und D.J. Rodini, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 1815 -1818

Dimethylaluminiumchlorid induzierte En Reaktion von 10-Undecensäure und Formaldehyd



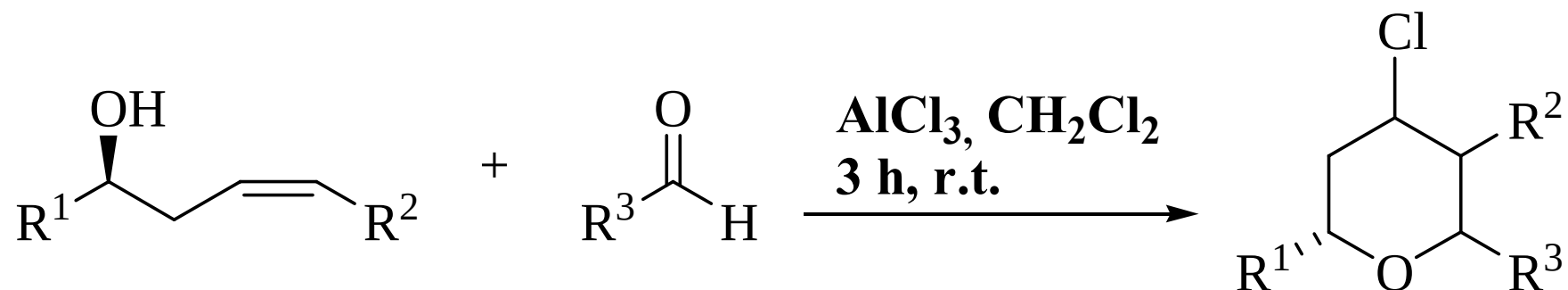
[(E)] : [(Z)] = 4 : 1

10-Undecensäure : Paraformaldehyd : Me_2AlCl = 1 : 2 : 2

J. O. Metzger, U. Biermann, *Synthesis* 1992, 463 - 465



AlCl₃-katalysierte Prins-Cyclisierung von Ricinolsäuremethylester und Aldehyden



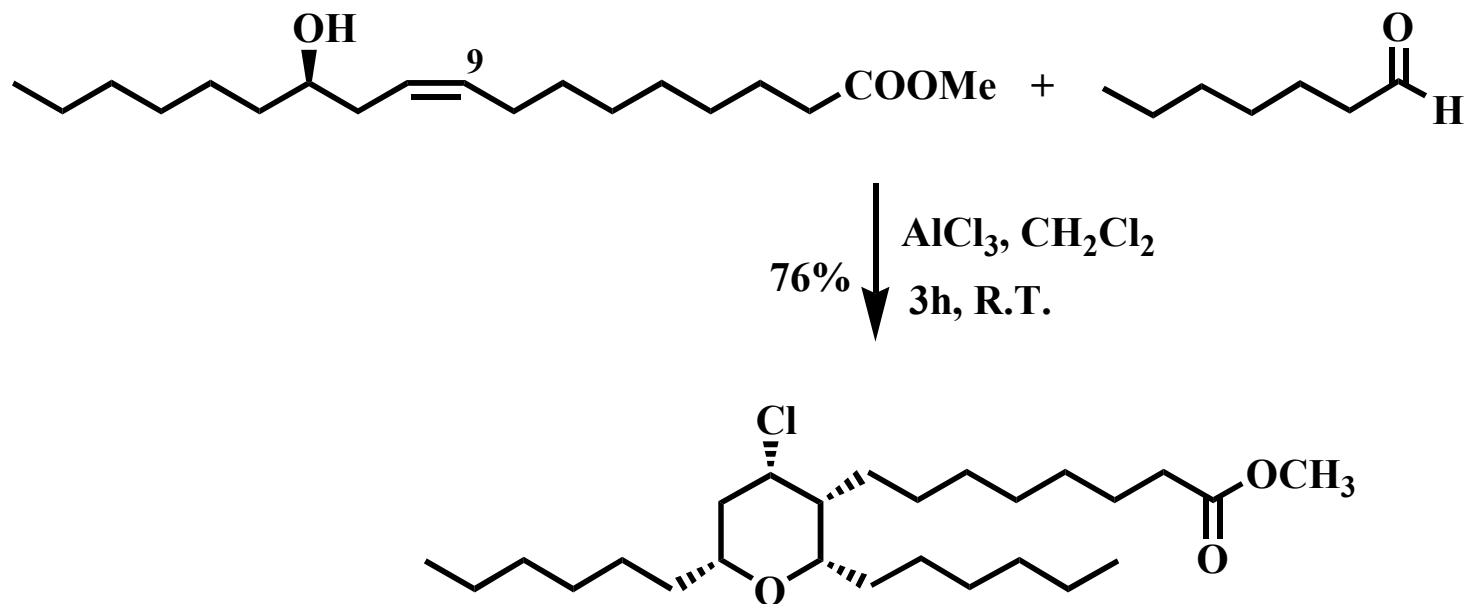
$R^1 = (CH_2)_5CH_3$; $R^2 = (CH_2)_7COOCH_3$

$R^3 = H$; C_6H_{13} ; $CH(CH_3)_2$; $C(CH_3)_3$; C_6H_5



U. Biermann, A. Lützen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2631 - 2637

AlCl_3 -katalysierte Reaktion von Ricinolsäuremethylester und Heptanal



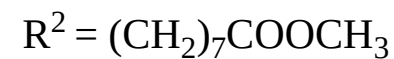
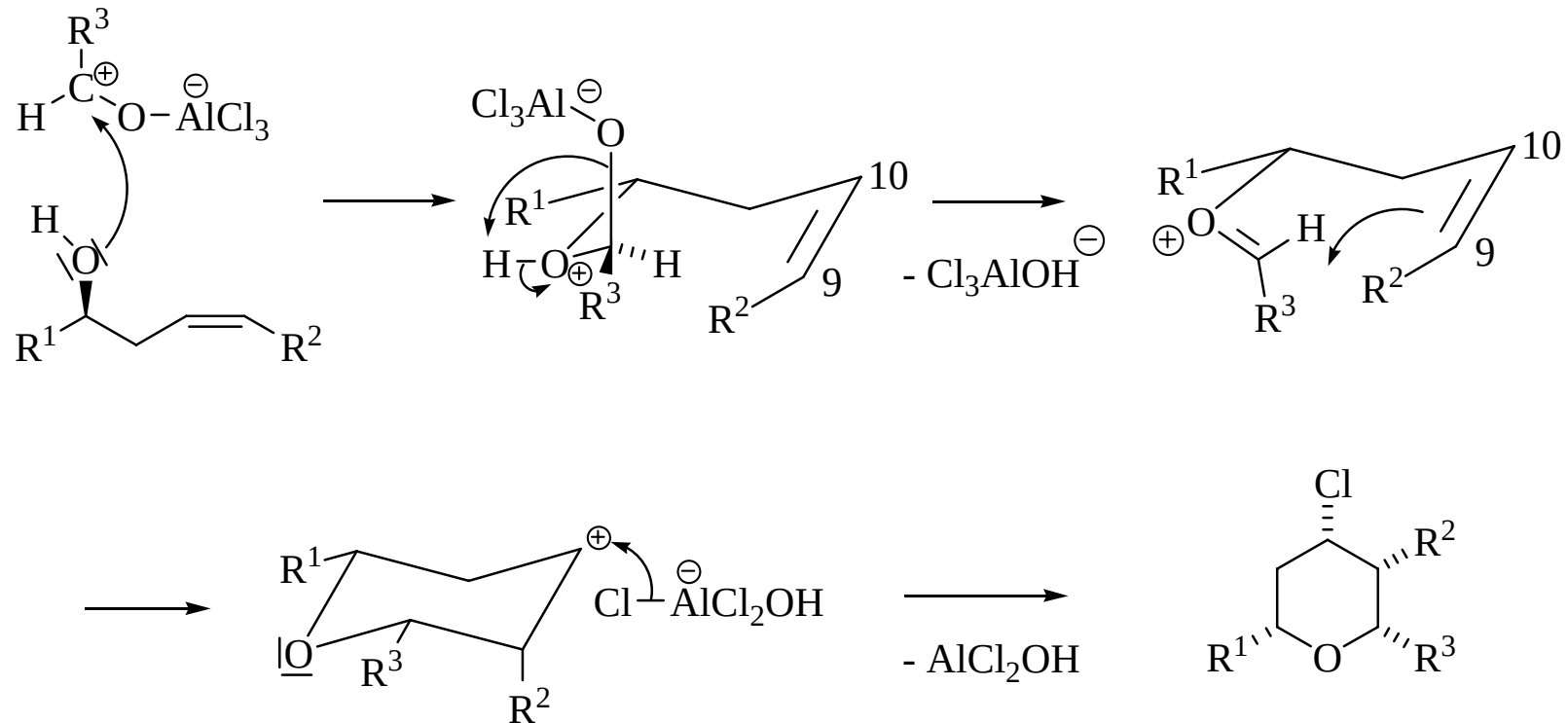
Verhältnis der Diastereomere: 86 : 9 : 5

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22.5^\circ \text{ (c = 3.1, CHCl}_3\text{)}$$

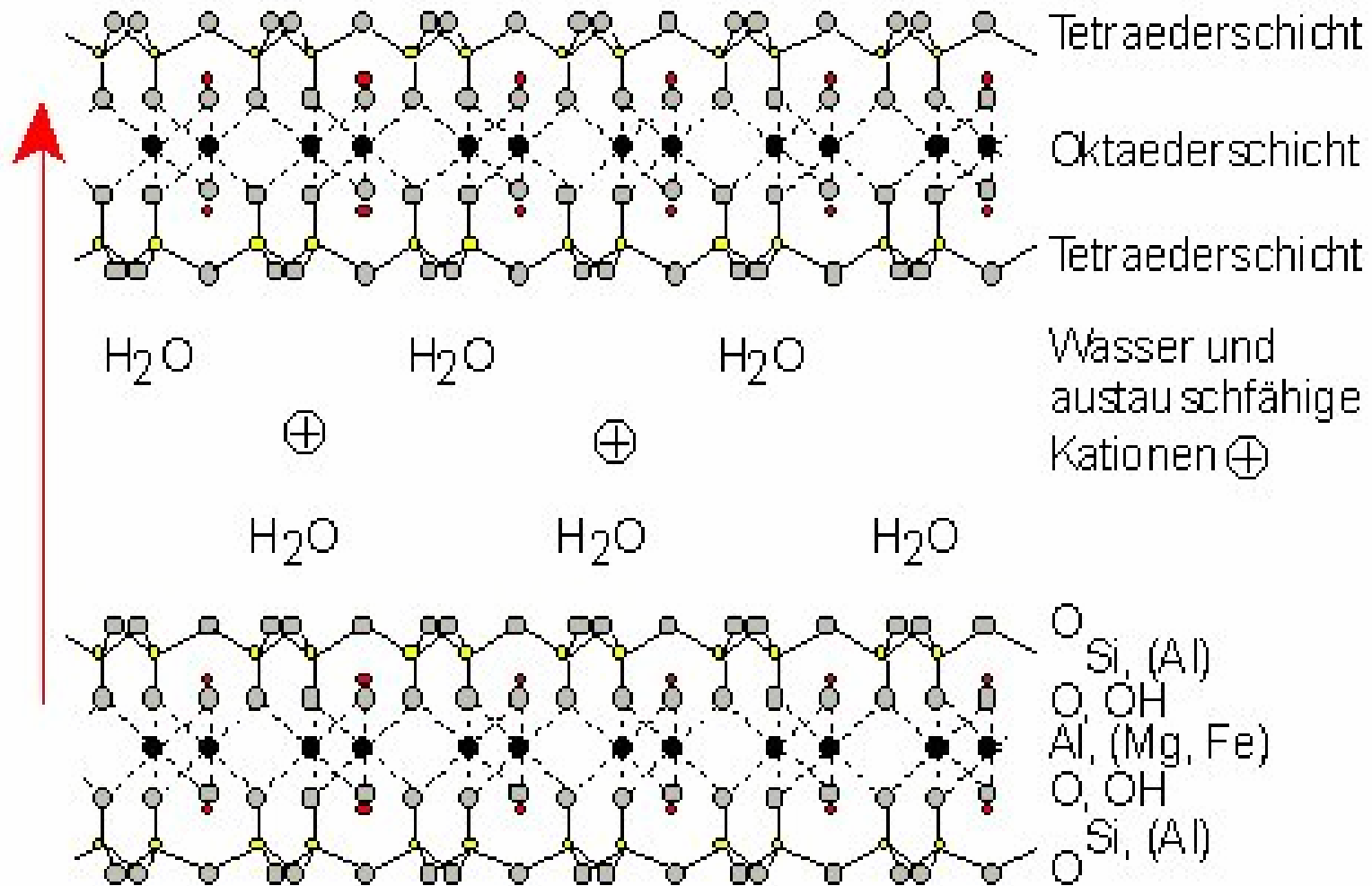
U. Biermann, A. Lützen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2631 - 2637



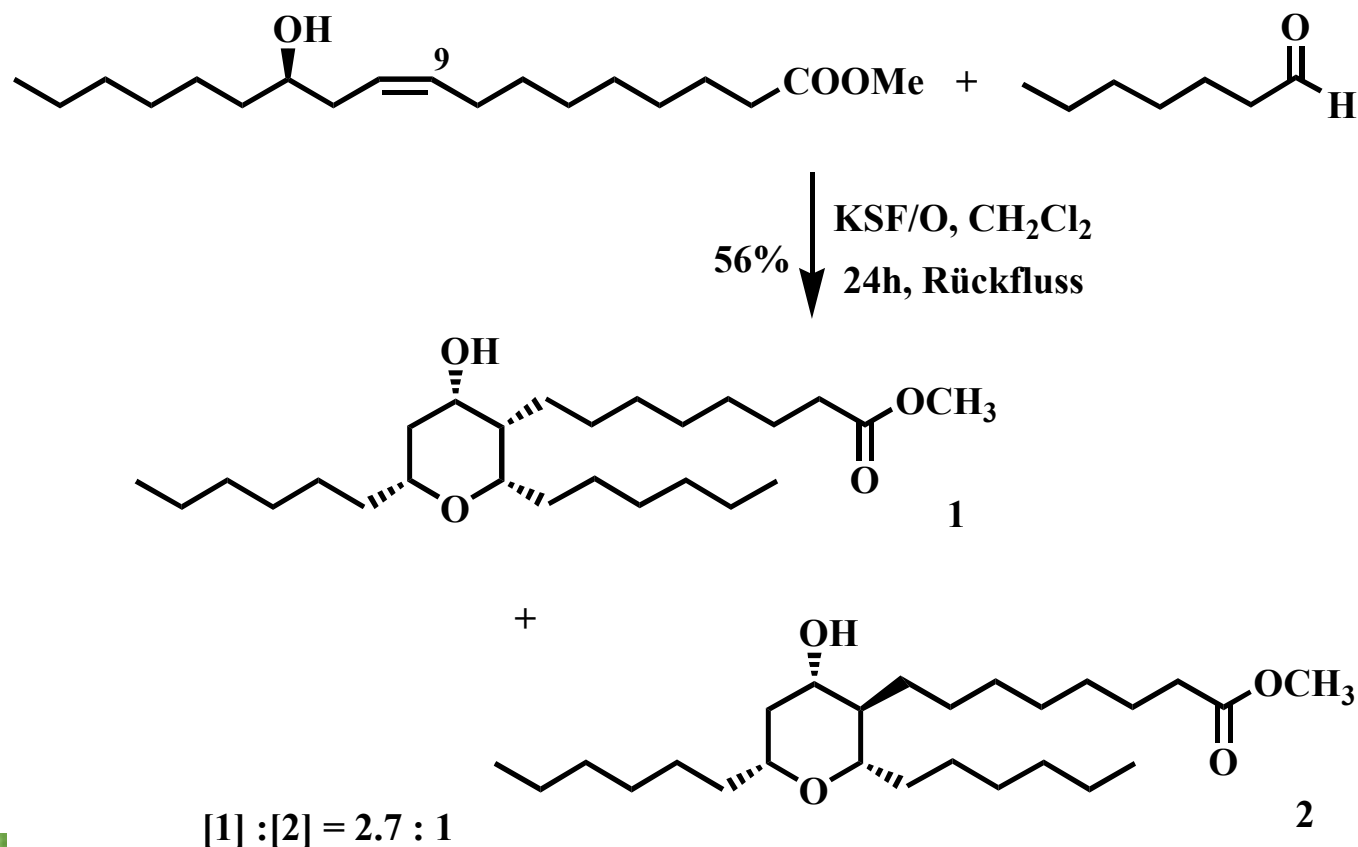
Mechanismus der AlCl_3 -katalysierten Prins-Cyclisierung von Ricinolsäuremethylester und Heptanal



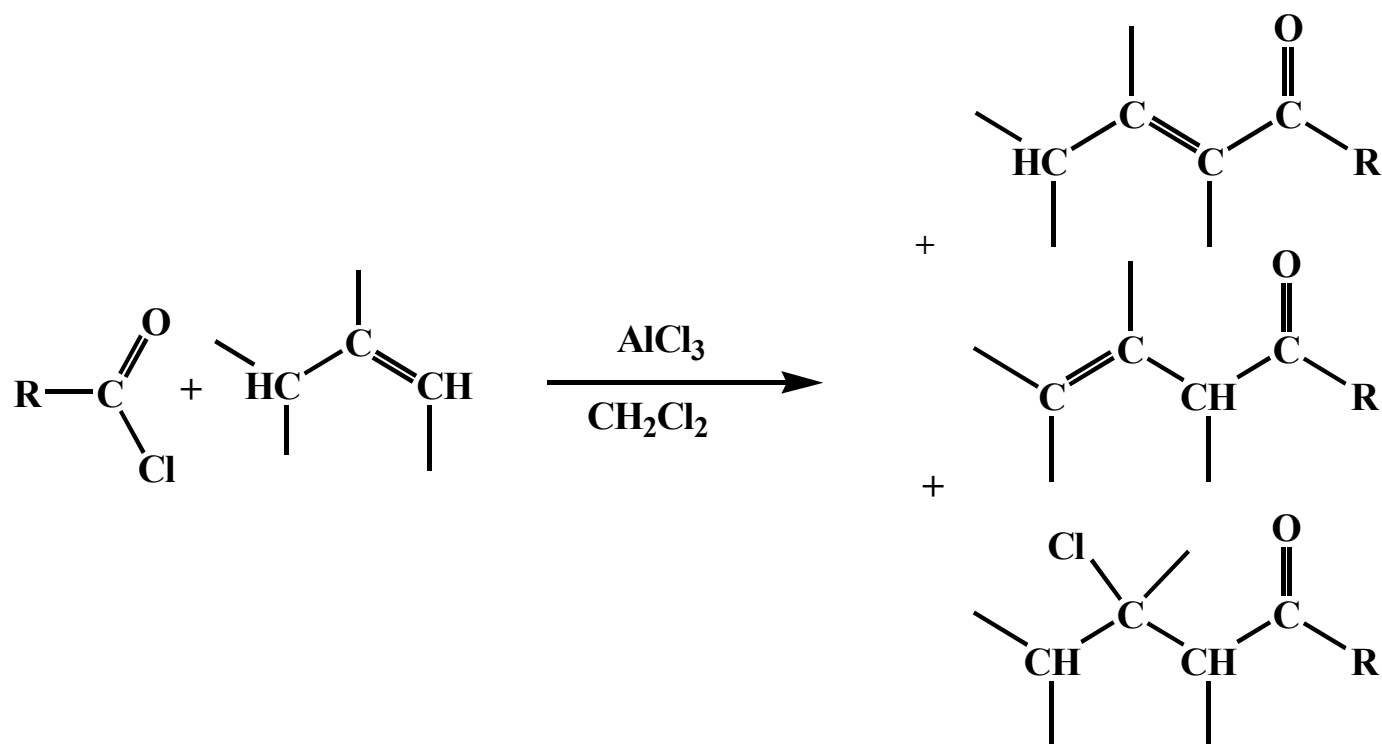
Schichtabstand
ca. 1 - 2 nm und darüber



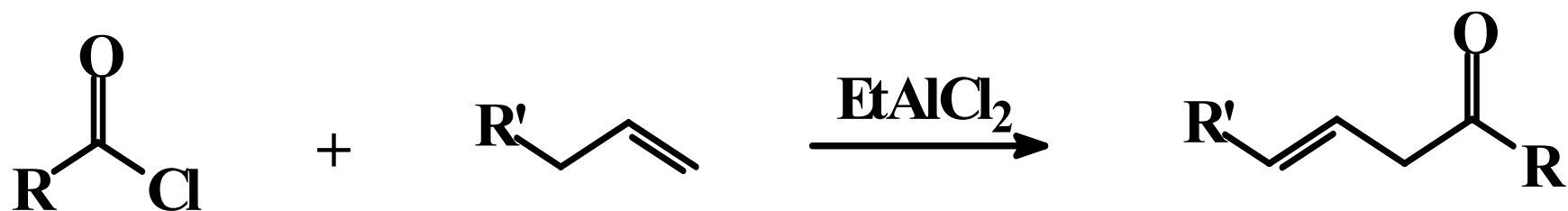
Addition von Heptanal an Ricinolsäuremethylester in Gegenwart von Montmorillonit KSF/O



U. Biermann, A. Lützen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2631 - 2637

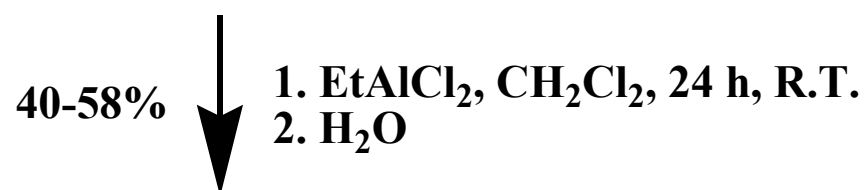
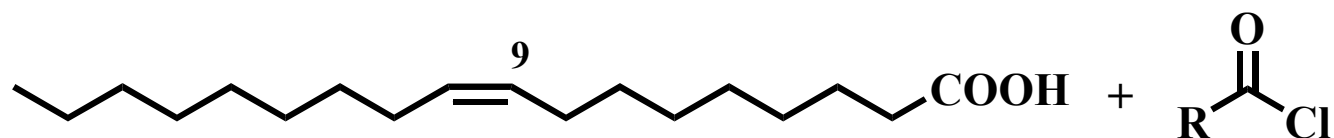


EtAlCl₂- induzierte Friedel-Crafts Acylierung von Alkenen

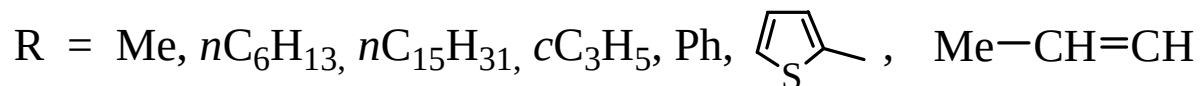


B. B. Snider, G. B. Phillips, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 464-469.

EtAlCl₂-induzierte Friedel-Crafts Acylierung von Ölsäure mit Acylchloriden

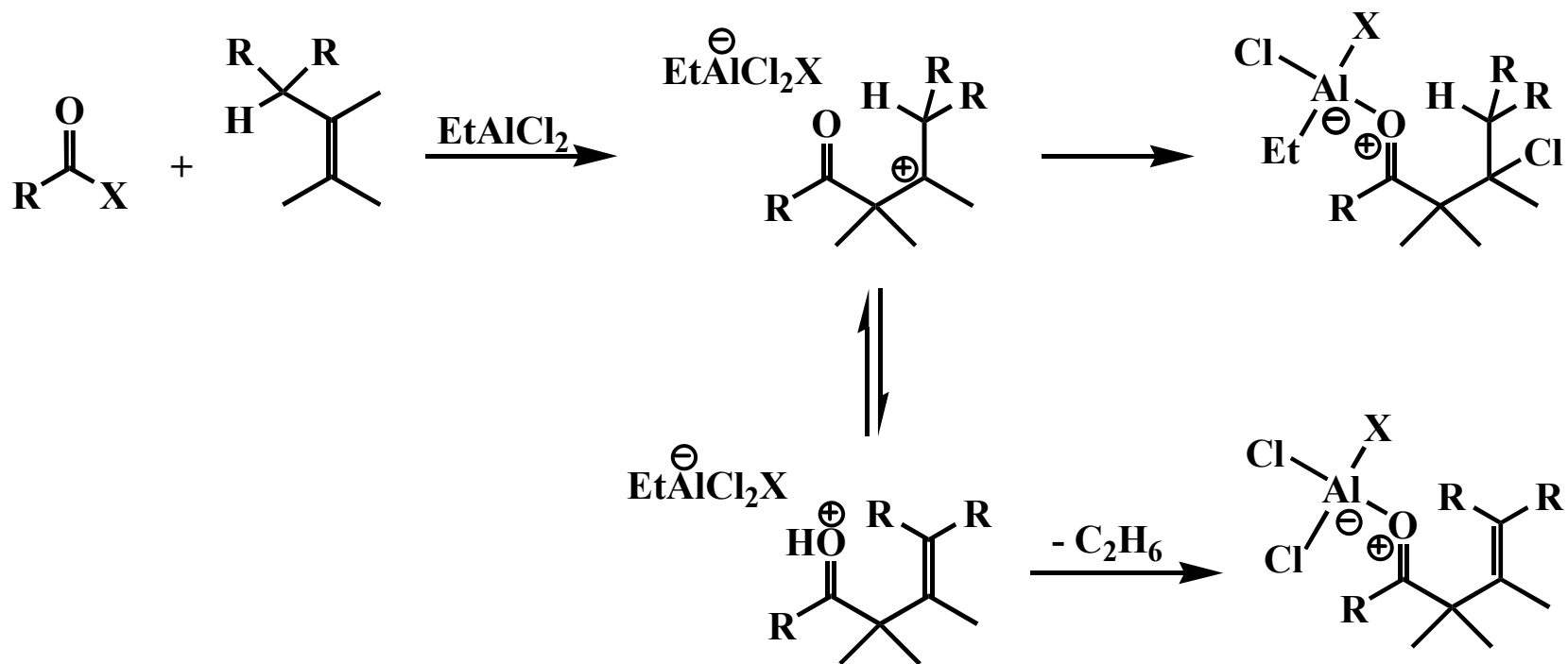


+ Regioisomer

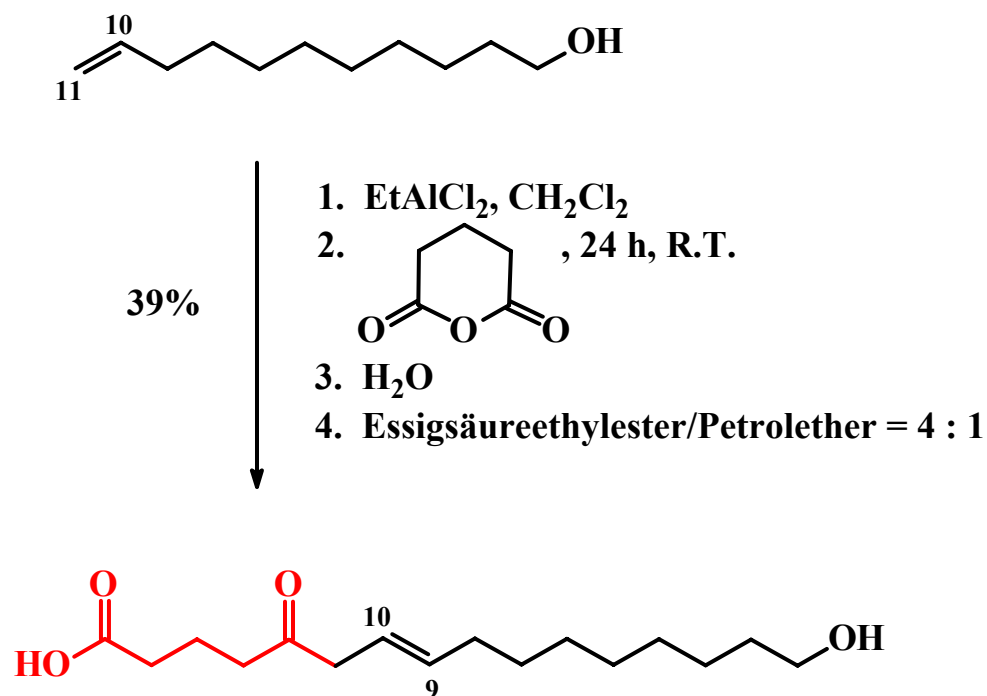


J.O. Metzger, U. Biermann, *Liebigs Ann.* 1993, 645-650.

Mechanismus der EtAlCl_2 -induzierten Acylierung von Alkenen

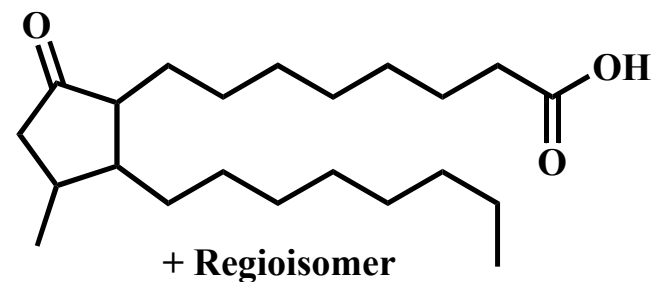
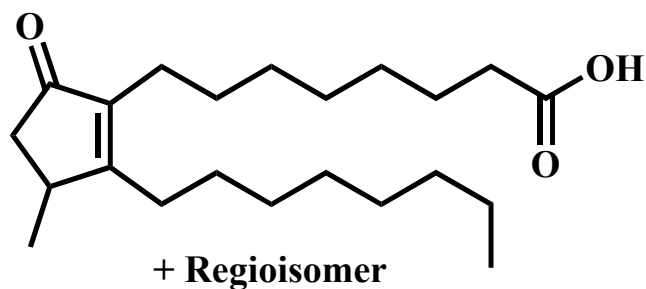
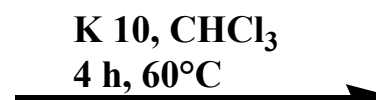
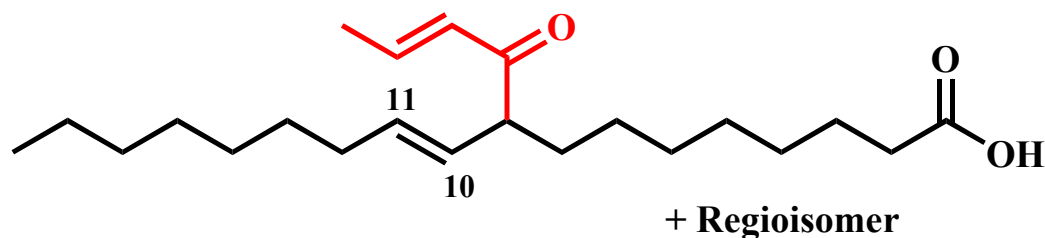


Ethylaluminiumdichlorid induzierte Acylierung von 10-Undecenol mit Glutarsäureanhydrid

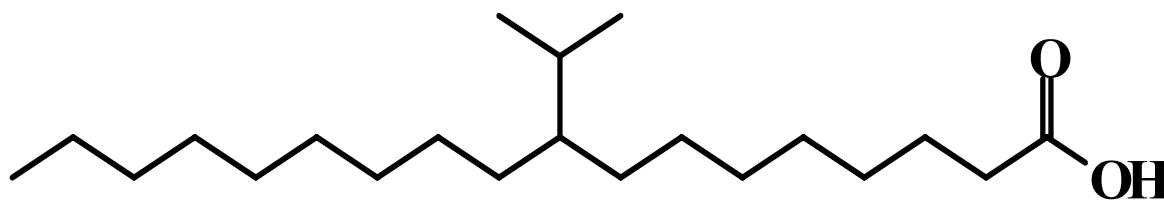


J.O. Metzger und U. Biermann, *Liebigs Ann.* 1993, 645-650.

Nazarov Cyclisierung des Acylierungsprodukts von Ölsäure und Crotonoylchlorid



Alkylverzweigte Fettstoffe für die chemische Industrie



Kosmetik



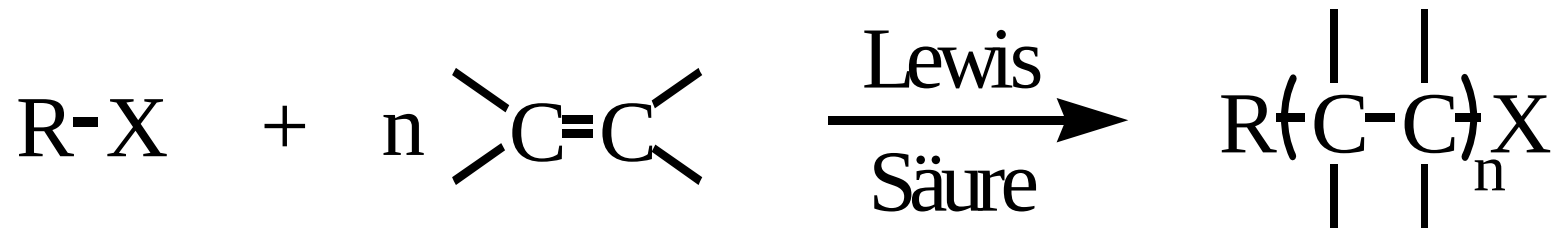
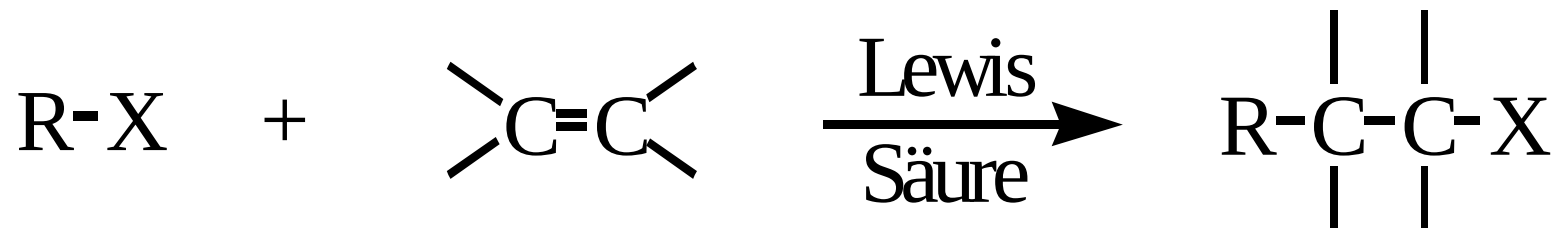
Schmierstoffe



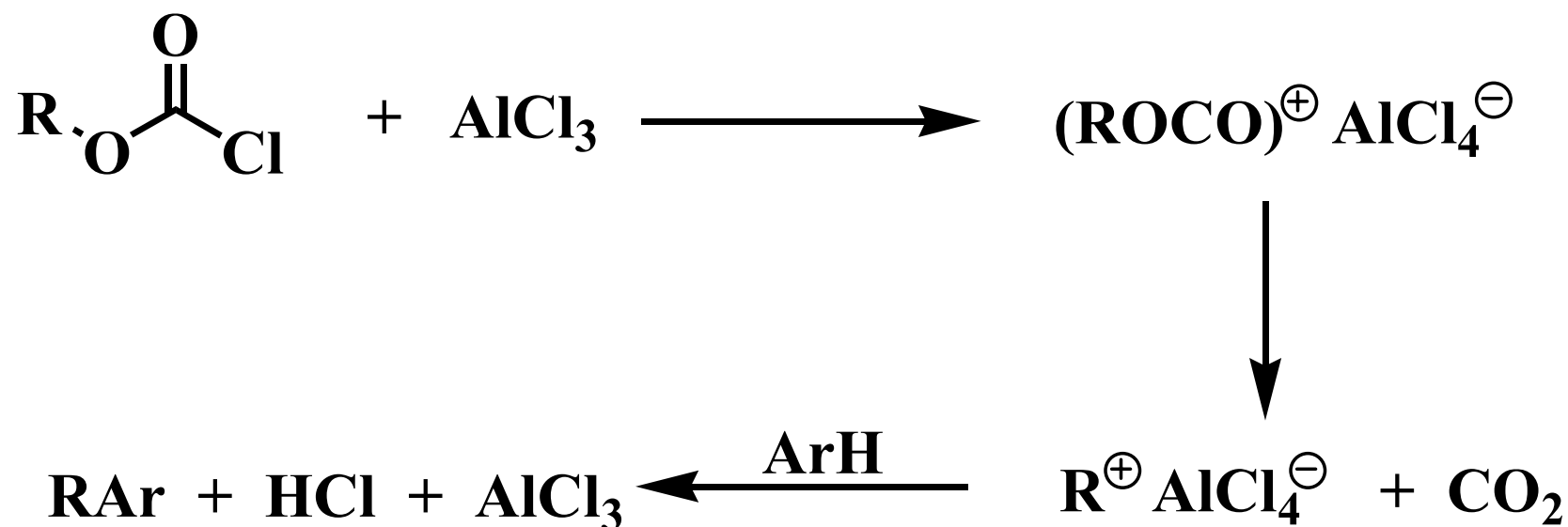
Isostearic acid (Emersol^(R) 874)

Typical composition	[%]
Straight Chain C₁₀	0.1
Straight Chain C₁₂	0.3
Branched Chain C₁₄	-
Straight Chain C₁₄	0.2
Branched Chain C₁₆	4.0
Straight Chain C₁₆	5.0
Branched Chain C₁₈	68.3
Straight Chain C₁₈	2.4
Cyclic C₁₈	13.9
C₂₀ Straight Chain	0.2
Aromatic C₁₈	5.6

Friedel-Crafts Alkylierung von Alkenen

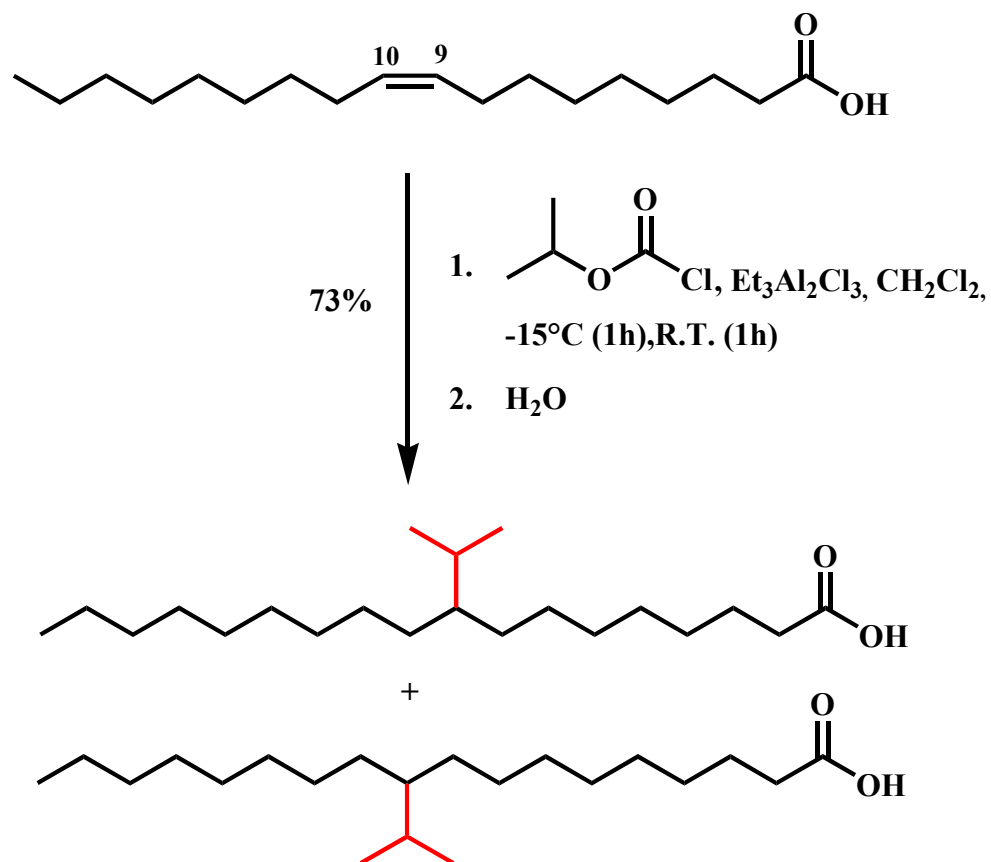


Friedel-Crafts Alkylierung von Aromaten mit Chlorameisensäureestern in Gegenwart von AlCl_3



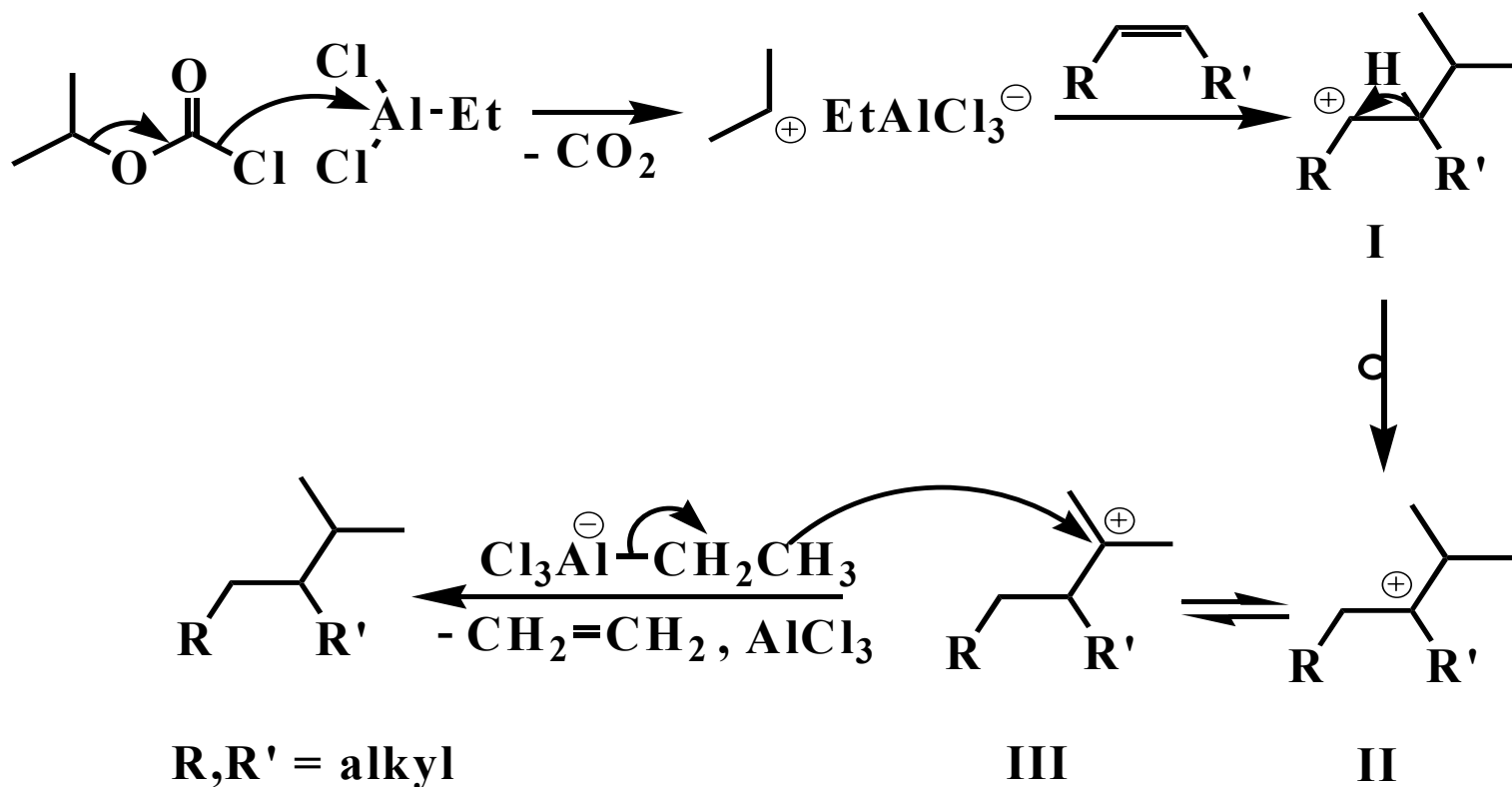
C. Friedel, J. M. Crafts, *Compt. Rend. Seances. Acad. Sci.* 1877, 84, 1450-1454.
E. H. J. Rennie, *J. Chem. Soc.* 1882, 41, 33.

Ethylaluminiumsesquichlorid induzierte Alkylierung von Ölsäure mit Isopropylchlorformiat

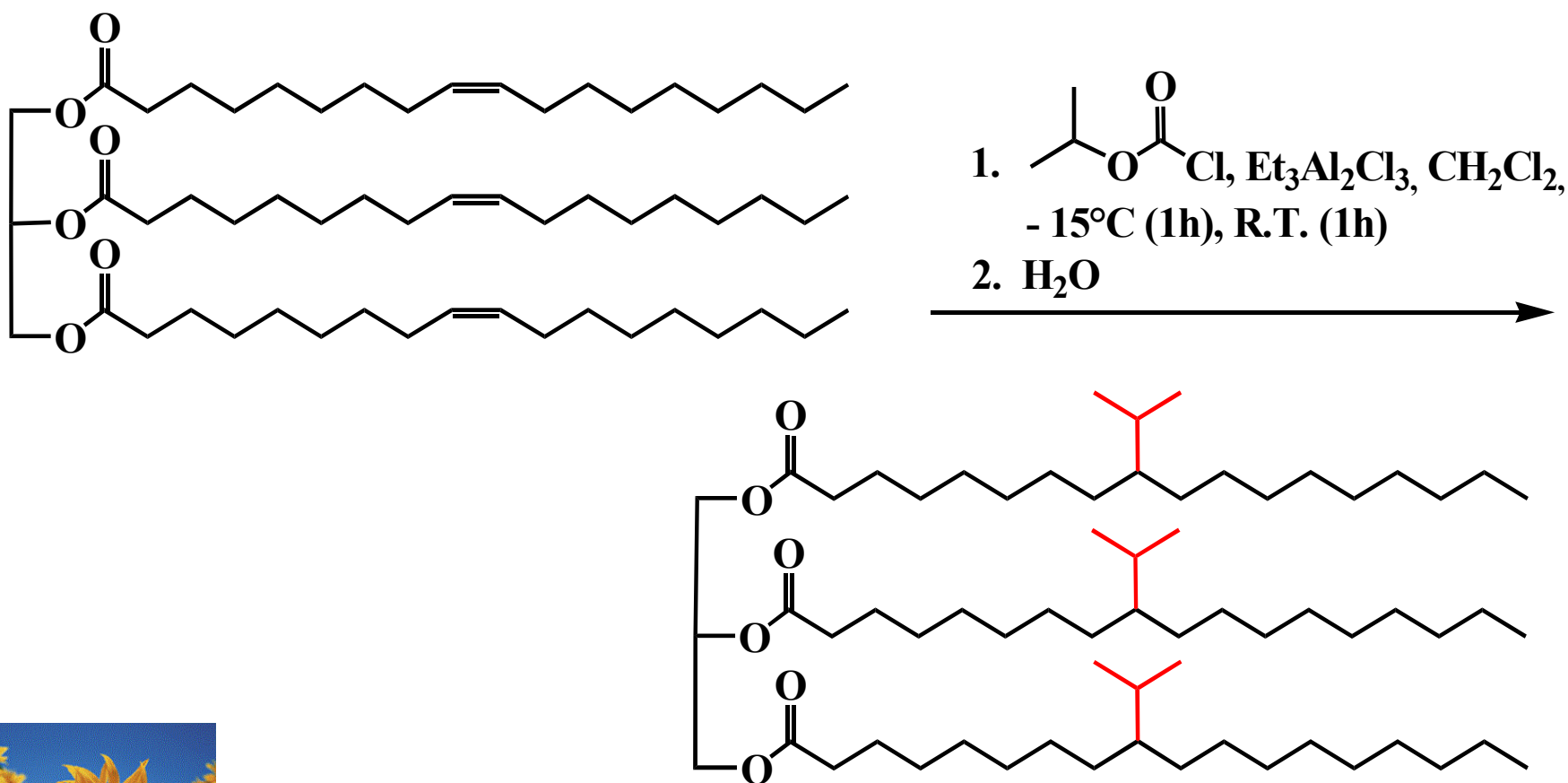


U. Biermann, J.O. Metzger, *Angew. Chem.* 1999, 111, 3874-3876

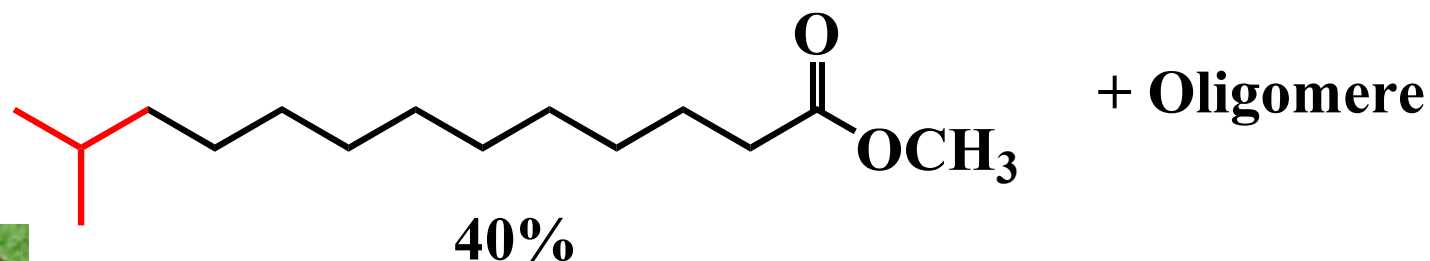
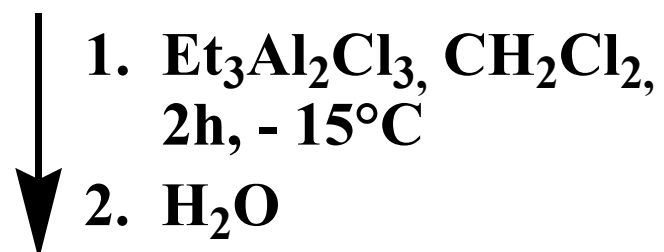
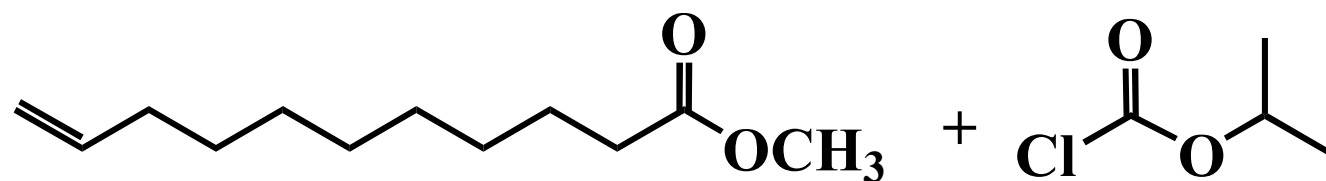
Mechanismus der Alkylierung von Alkenen mit Isopropylchlorformiat und $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$



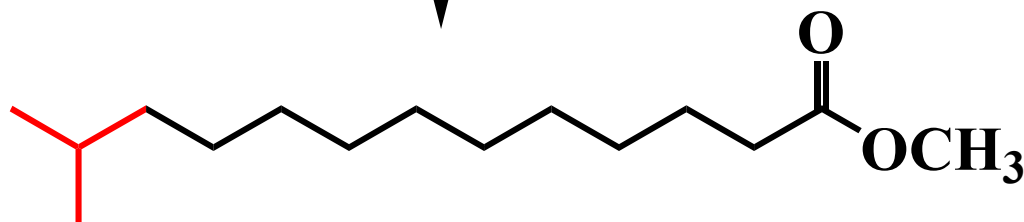
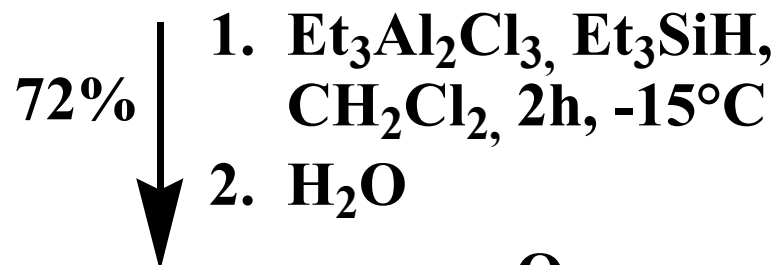
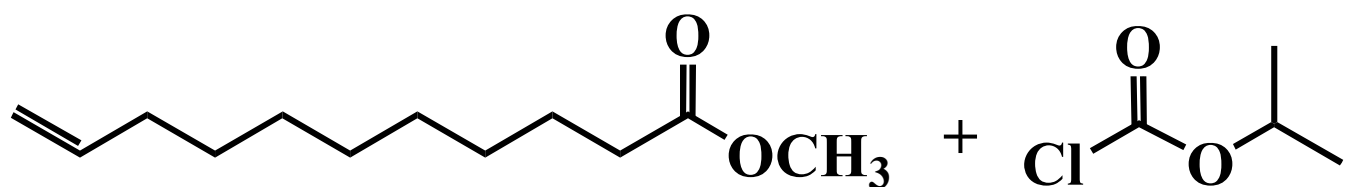
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ - induzierte Reaktion von Sonnenblumenöl und Isopropylchlorformiat



Et₃Al₂Cl₃-induzierte Reaktion von 10-Undecensäuremethylester und Isopropylchlorformiat

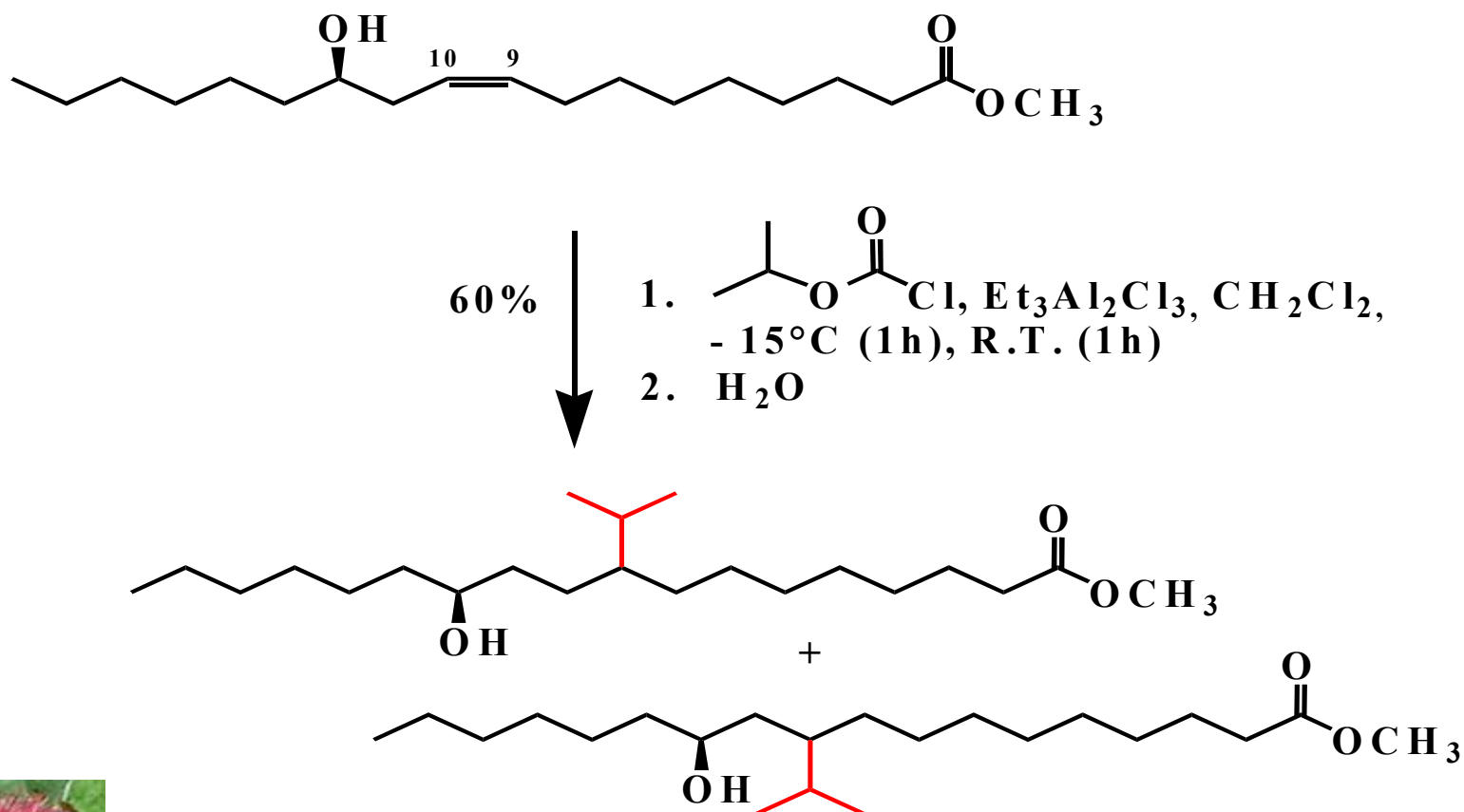


Et₃Al₂Cl₃-induzierte Reaktion von 10-Undecensäure und Isopropylchlorformiat in Gegenwart von Triethylsilan



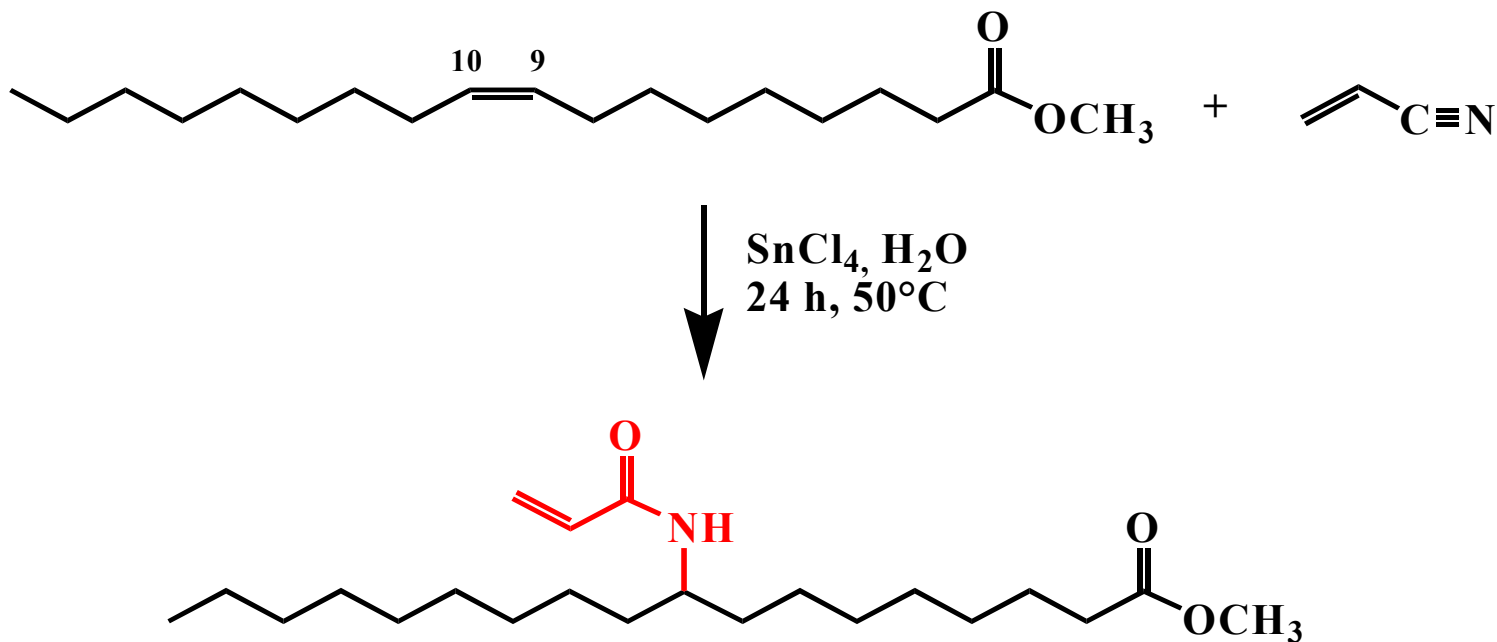
U. Biermann, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 10319-10330.

Et₃Al₂Cl₃-induzierte Reaktion von Ricinolsäuremethylester und Isopropylchlorformiat



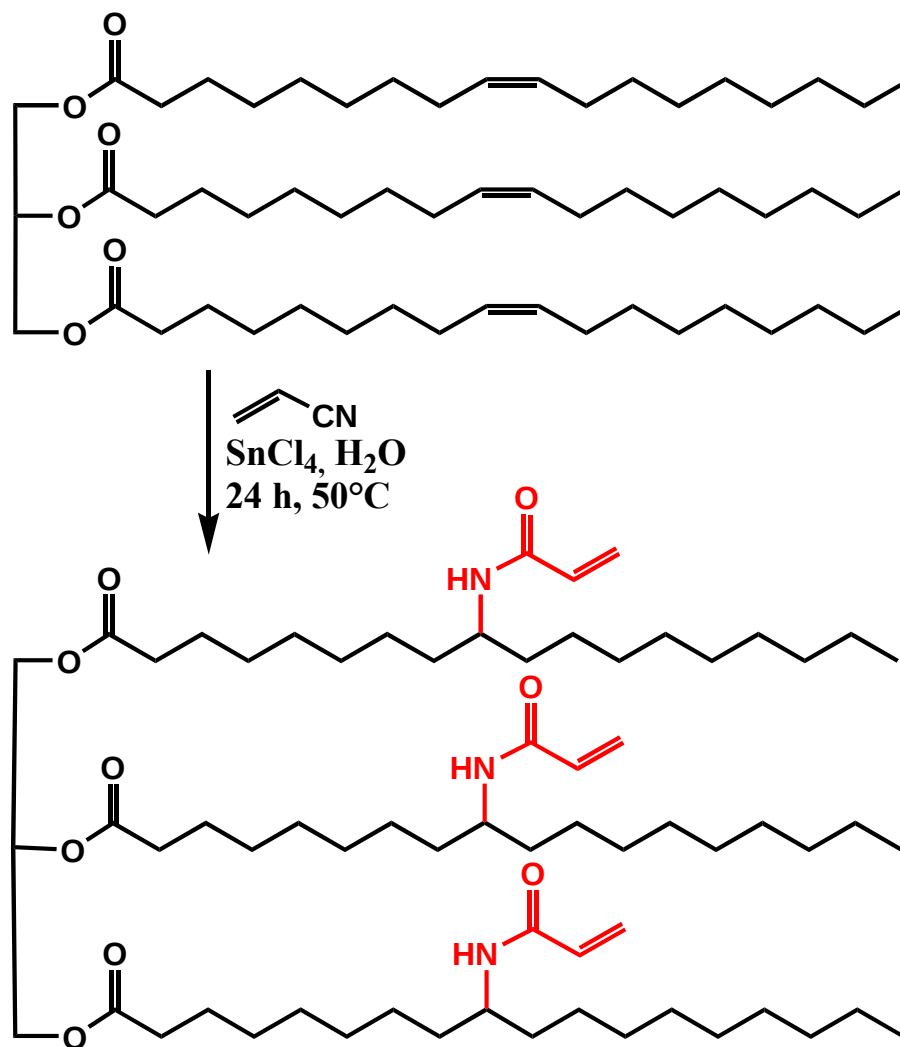
U. Biermann, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10319-10330.

SnCl₄-induzierte Addition von Acrylnitril an Ölsäuremethylester

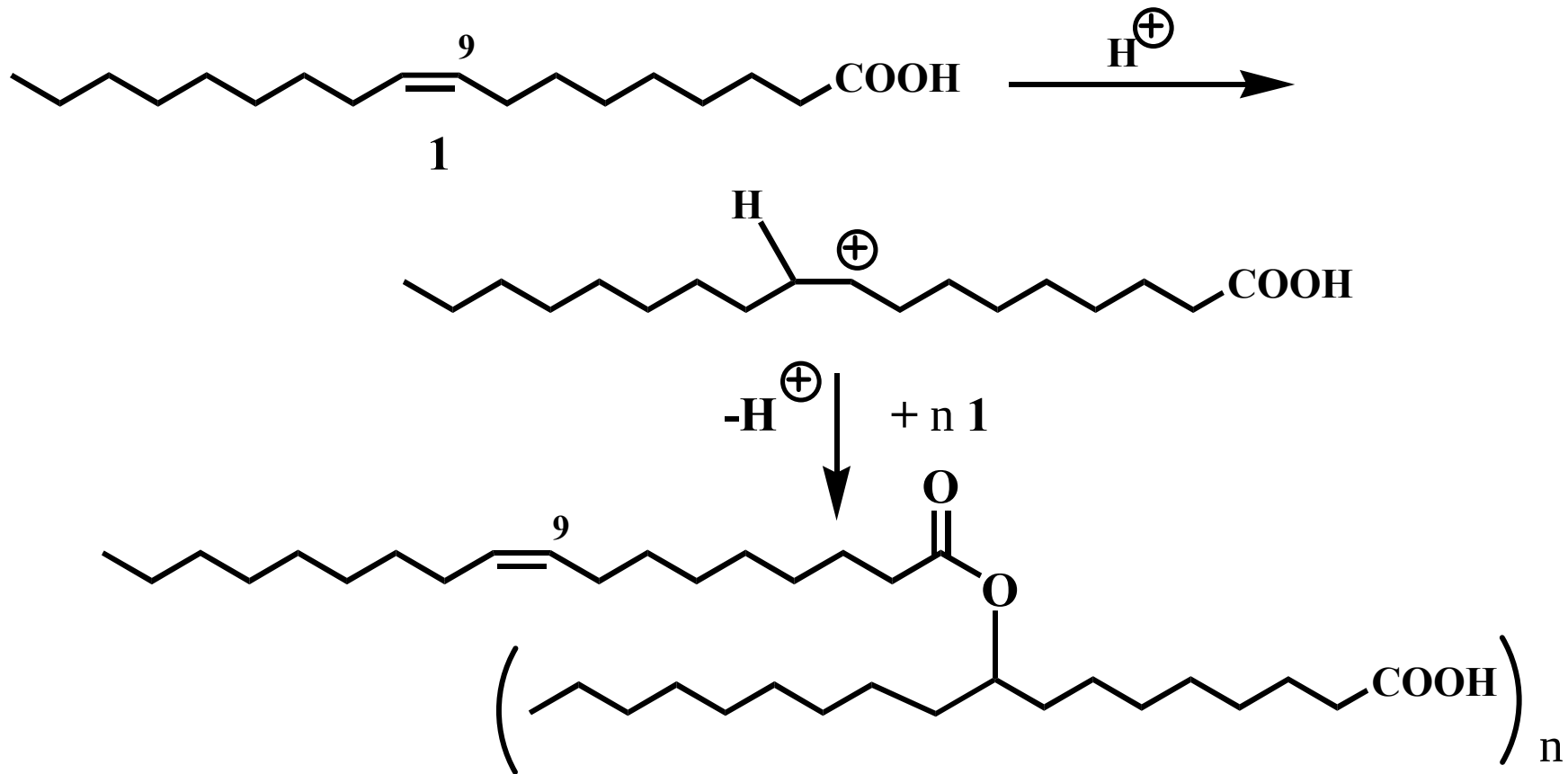


U. Biermann, S. Fürmeier und J.O. Metzger, Fett/Lipid 1998, 100, 236-246.

SnCl_4 -induzierte Addition von Acrylnitril an Sonnenblumenöl

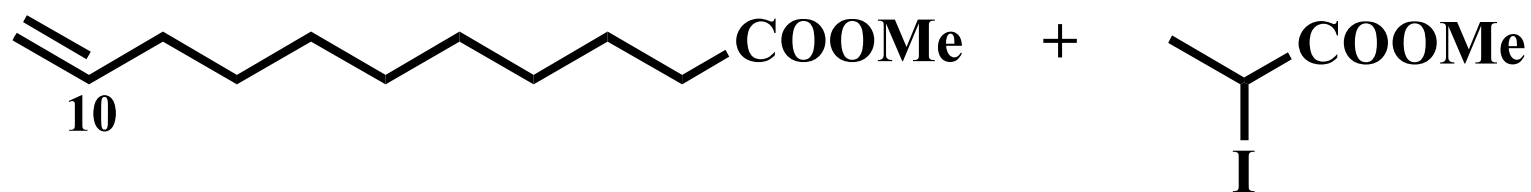


Säure-katalysierte Kondensation von Ölsäure zu Estoliden und Polyestoliden



T. A. Isbell, R. Kleiman, B. A. Plattner, *JAOCS* **1994**, 71, 169-174.

Kupfer initiierte Addition von 2-Jodpropionsäuremethylester an 10-Undecensäuremethylester



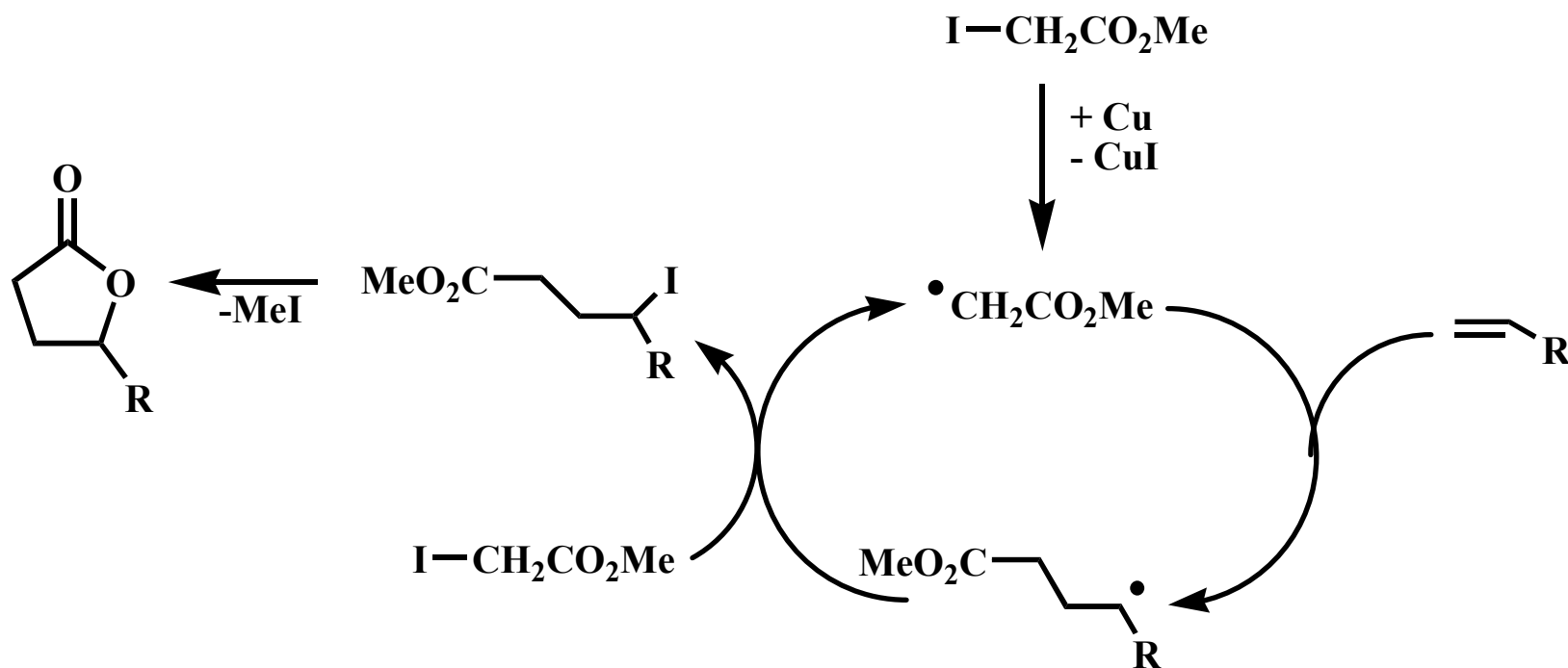
+ Cu
- MeI
100 - 130 °C
86%

[(*cis*)] : [(*trans*)] = 1.3 : 1



J.O. Metzger, R. Mahler, G Francke, *Liebigs Ann.* **1997**, 2303-2313

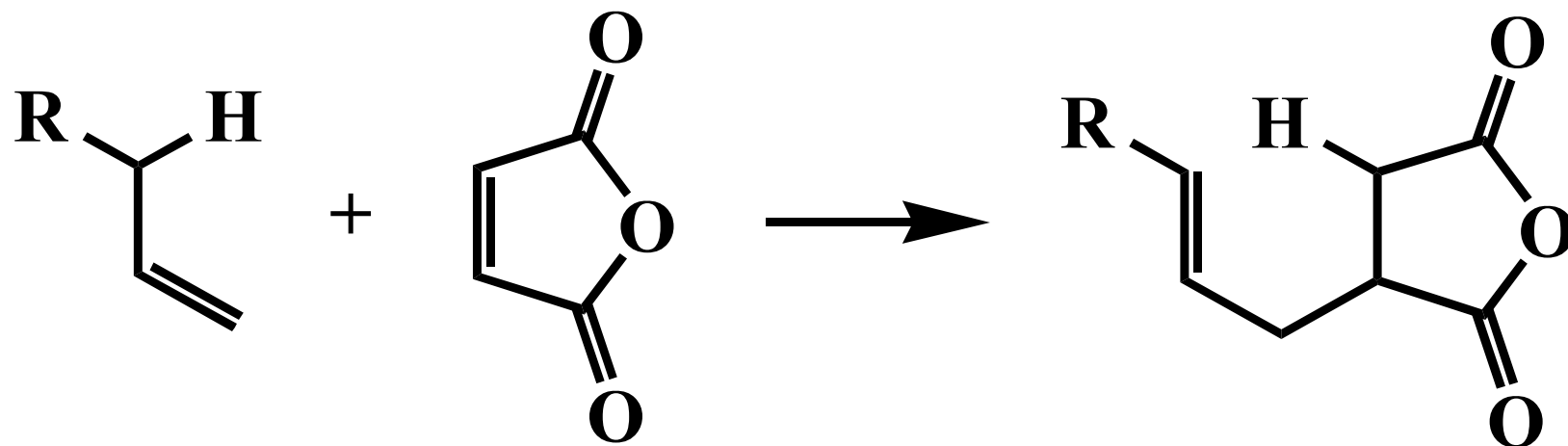
Mechanismus der Kupfer initiierten Addition aktivierter Jodalkane an Alkene



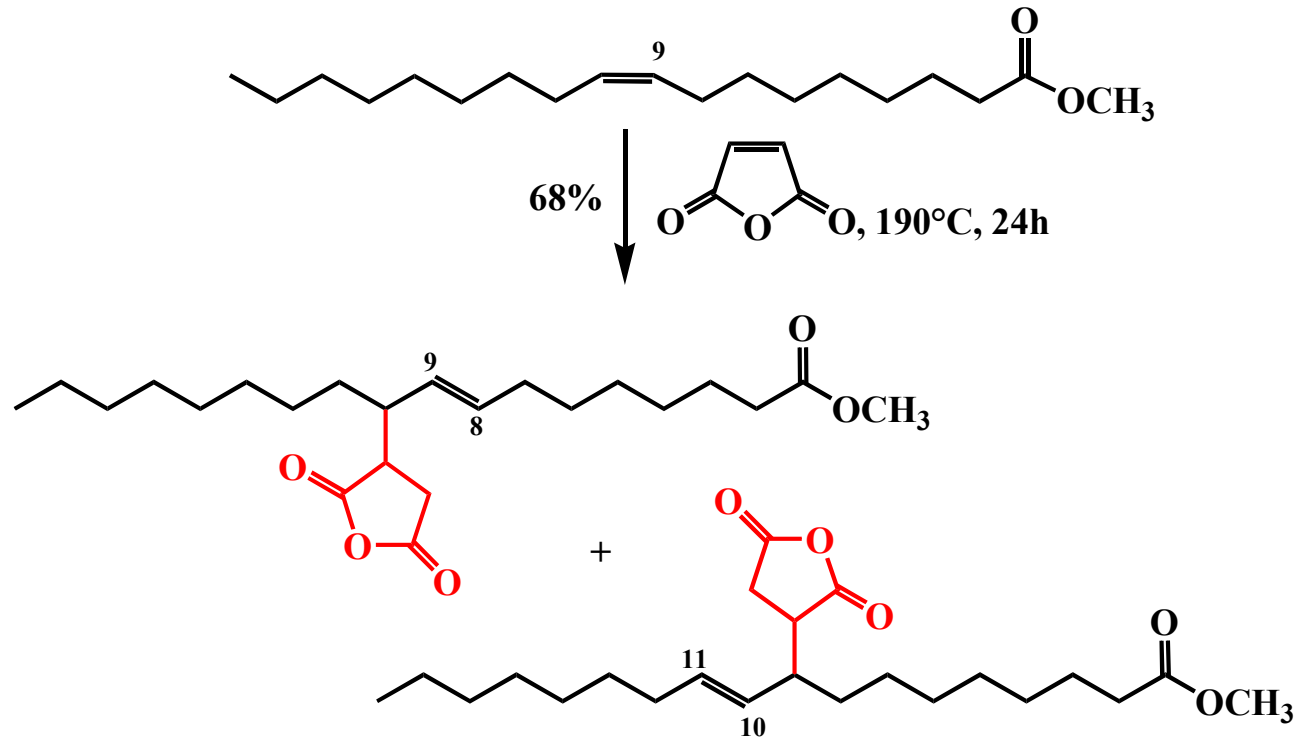
$\text{R} = \text{alkyl}, (\text{CH}_2)_8\text{COOMe}$



En Reaktion von Alkenen mit Maleinsäureanhydrid



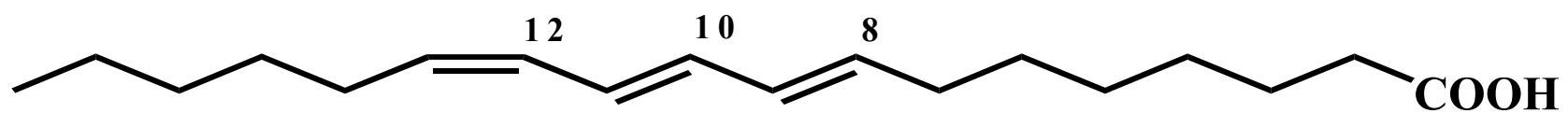
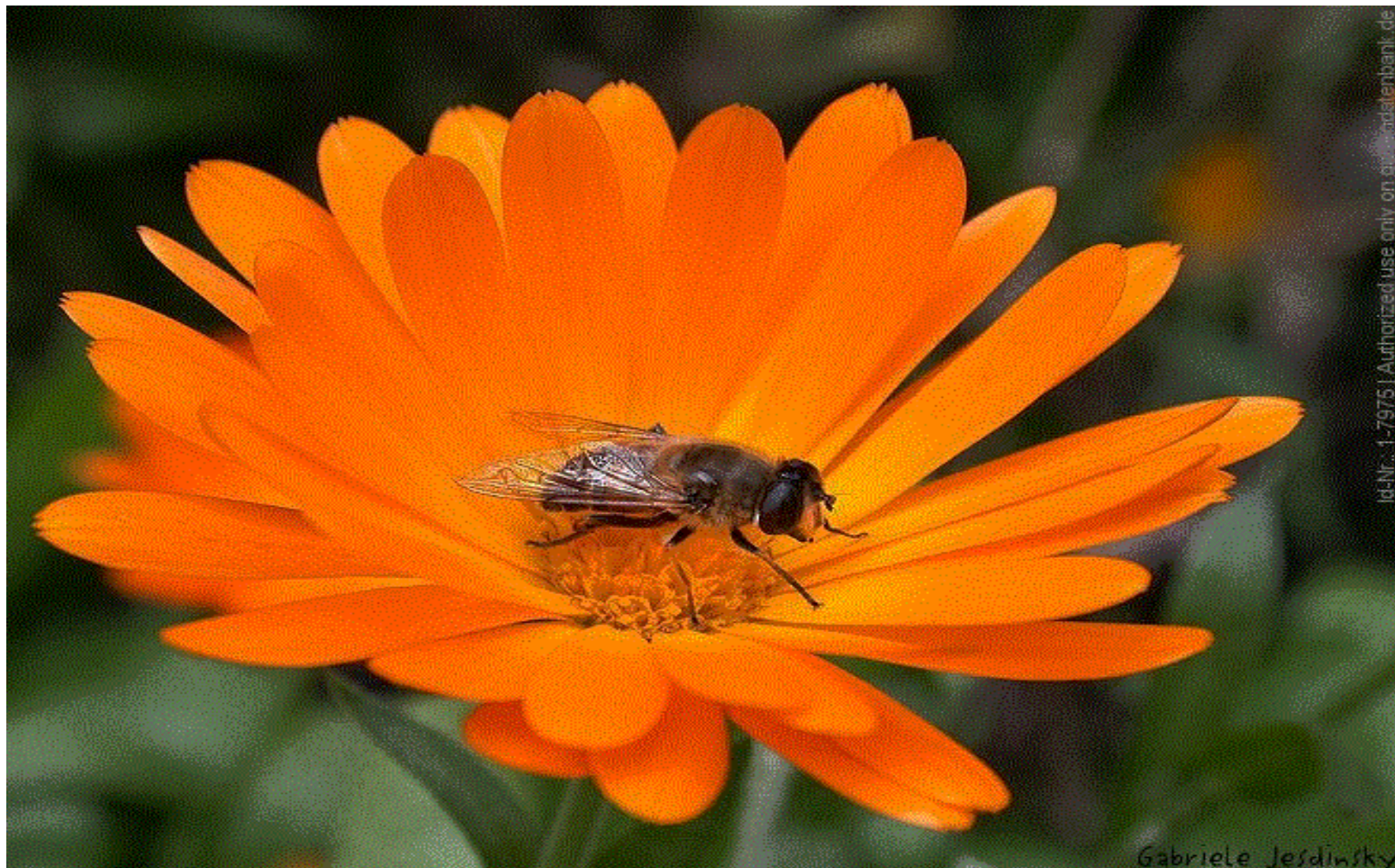
Thermische En Reaktion von Ölsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid



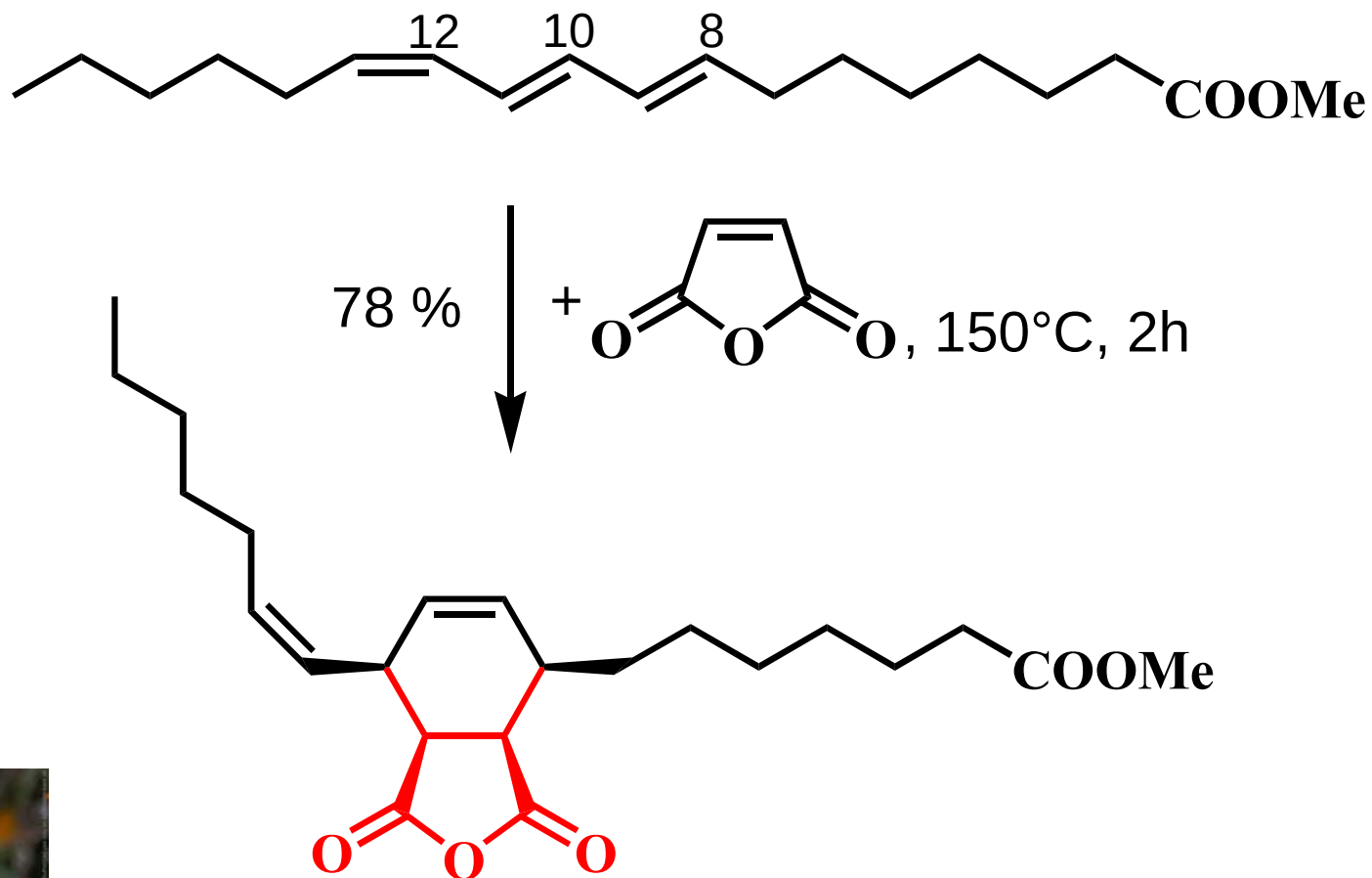
Ölsäuremethylester : Maleinsäureanhydrid = 1 : 2
[threo] : [erythro] = 4 : 1



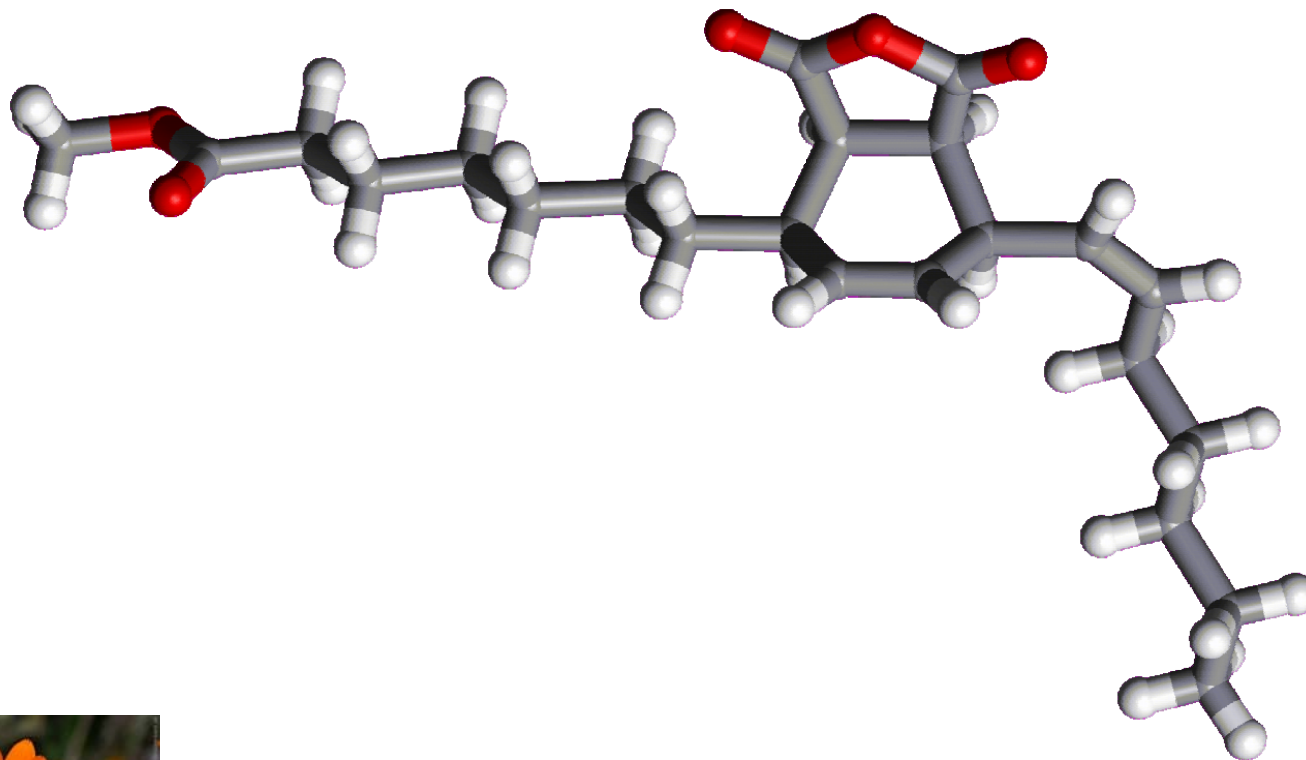
J.O. Metzger, U. Biermann, *Fat. Sci. Technol.* 1994, 96, 321-323.



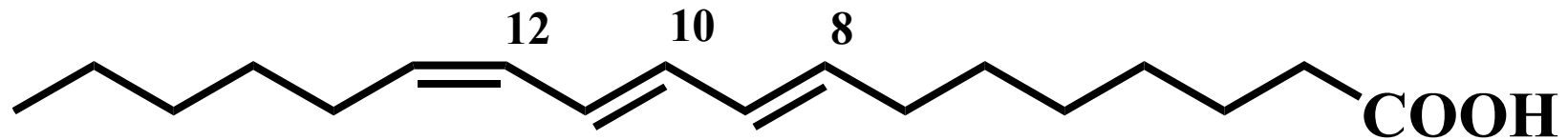
Diels-Alder Reaktion von Calendulasäuremethylester und Maleinsäureanhydride



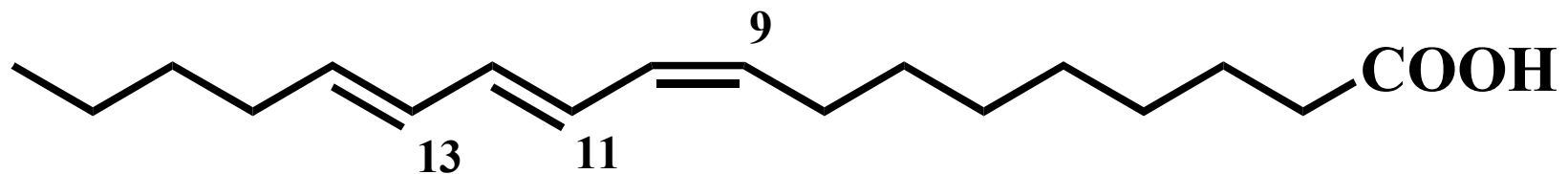
Röntgenstruktur des Diels-Alder Addukts von Calendulasäuremethylester und Maleinsäure- anhydrid



Konjugierte Trienfettsäuren



Calendulasäure

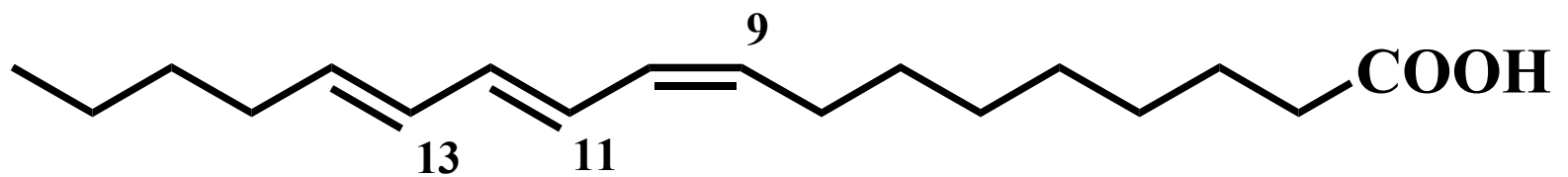


α-Eleostearinsäure

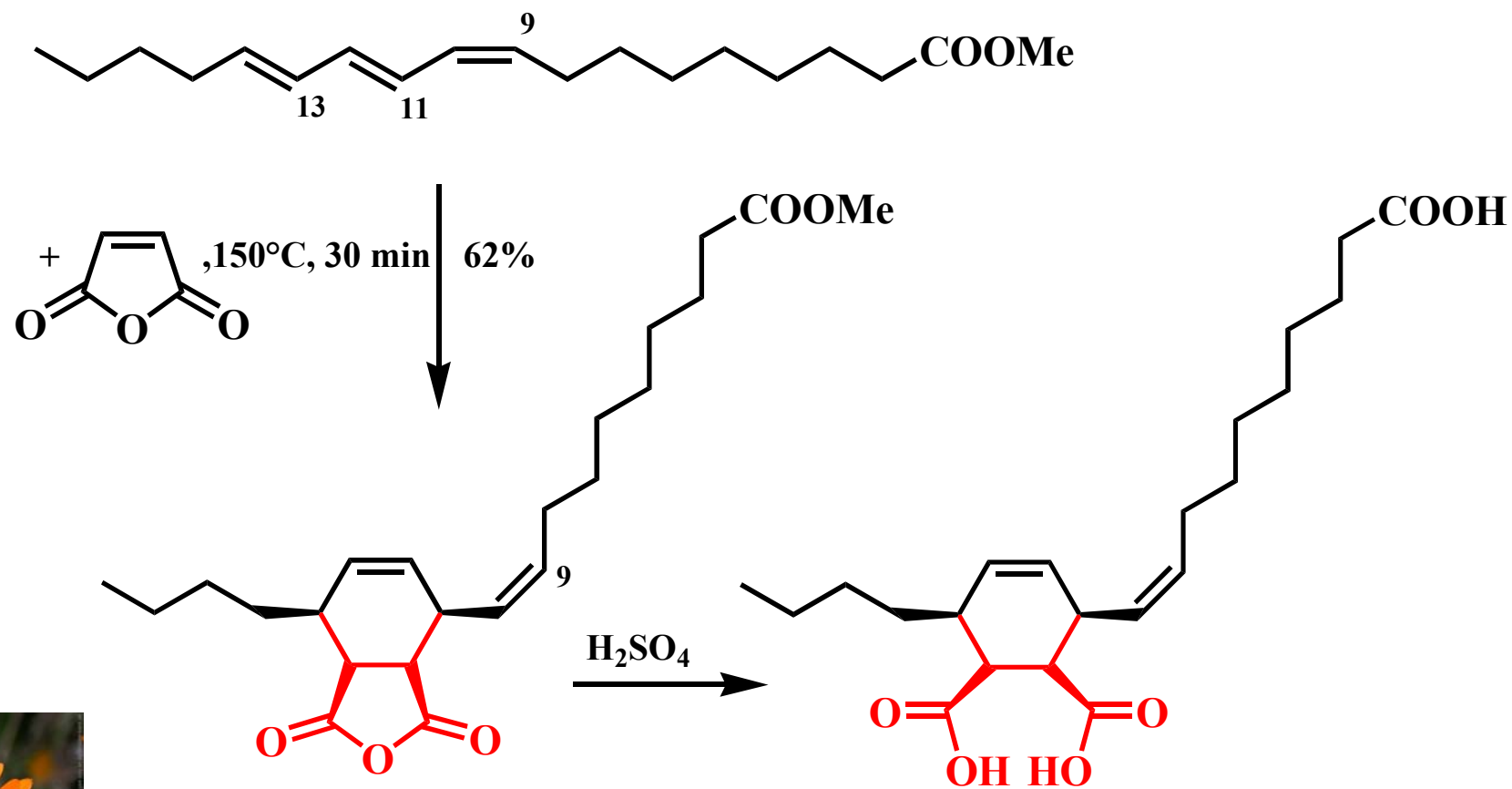




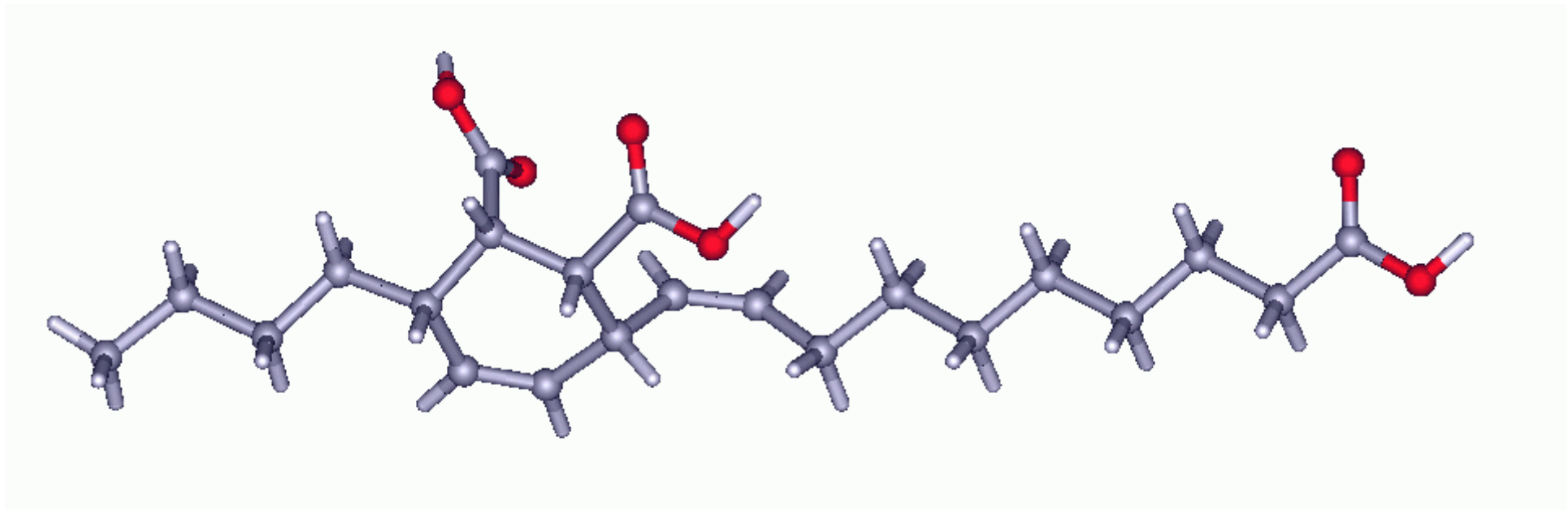
floridata.com



Diels-Alder Reaktion von α -Eleostearinsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid



Röntgenstruktur des Diels-Alder Addukts von α -Eleostearinsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid



Neue Synthesen mit Ölen und Fetten als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie



U. Biermann, W. Friedt, S. Lang,
W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger,
M. Rüsch gen. Klaas, H.J. Schäfer,
M.P. Schneider,
Angew. Chem., **2000**, 112, 2292-2310.

U. Biermann, J. O. Metzger,
Topics in Catalysis, **2004**, 27, 119-130.