

Schriftenreihe
„Nachwachsende Rohstoffe“
Band 12

Chemische Nutzung heimischer Pflanzenöle

Abschlußkolloquium des BML-Forschungsverbunds

Im Auftrage des
Bundesministeriums für Ernährung
Landwirtschaft und Forsten, Bonn

TOC



1998

UB/TIB Hannover
118 748 173

89



Landwirtschaftsverlag GmbH
48165 Münster

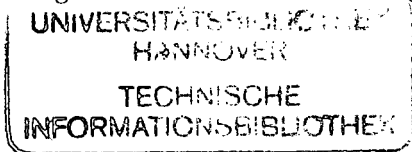
Inhalt

Vorwort	11
---------------	----

Teilvorhaben 1

Biologisch abbaubare Tenside aus heimischen Ölen

Biologisch abbaubare Tenside aus heimischen Ölen	13
1 Einleitung	13
2 Produktgruppen	14
3 Fettsäuremodifizierte Aminosäuren	15
3.1 Einleitung	15
3.2 Synthesen	18
3.3 Tenseideigenschaften	21
3.3.1 Oberflächenspannung und kritische mizellare Konzentration (CMC)	21
3.3.2 Schäumvermögen	24
3.3.3 Schaumstabilität	25
3.3.4 Tauchnetzvermögen	26
3.3.5 Tenseideigenschaften Zusammenfassung	28
4 Partialglyceride	29
4.1 1,3-sn-Diglyceride	31
4.2 1(3)-sn-Monoglyceride	32
4.3 Monoglyceridsulfate	37
4.4 Aminosäuremodifizierte 1,3-Diglyceride	38
5 Zuckerester	39
5.1 Einleitung	39
5.2 Probleme	40
5.3 Enzymatische Veresterung von Mono- und Disacchariden	40
5.4 Lipasekatalysierte Herstellung von Zuckerestern	41
5.5 Tenseideigenschaften	45
5.5.1 Bestimmung der kritischen mizellaren Konzentration – CMC	45
5.5.2 Bestimmung des Tauchnetzvermögens	46
5.5.3 Tenseideigenschaften – Zusammenfassung	47



6	Ausblick.....	47
7	Literatur.....	48

Teilvorhaben 2

Chemische Umwandlung heimischer Pflanzenöle an der Doppelbindung und endständigen CH-Bindungen zu anwendungsnahen Produkten

	Anodische Additionen an Konjuenfettsäure - Methode, Produkte und deren Eigenschaften.....	50
1	Einleitung.....	51
2	Problemstellung.....	53
3	Ergebnisse.....	53
3.1	Anodische Oxidation von Konjuensäuremethylester.....	53
3.2	Darstellung von Konjuenfettsäurederivaten.....	56
3.3	Anodische Oxidation der Konjuenfettsäure-derivate 4 - 8 und der technischen Konjuenfettsäure (Isomerginsäure).....	58
3.4	Umsetzungen des Diacetoxikonjuenfettsäuremethylesters (2 I).....	60
3.4.1	Eliminierung von 2 I zum Elaeostearinsäureester (11).....	60
3.4.2	Verseifung von 2 I in Methanol/Wasser.....	61
3.4.3	Oxidation des Dihydroxyoctadecensäureesters 13 zum Diketon 15.....	62
3.4.4	Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der hergestellten Dihydroxyfettstoffe.....	62
3.5	Eigenschaften der neuen Oleoprodukte.....	64
3.5.1	Kritische Micellkonzentration und Erniedrigung der Oberflächenspannung.....	64
3.5.2	Schäumungs- und Benetzungsvermögen.....	68
3.5.3	Emulgiervermögen.....	69
3.5.4	Eigenschaften als Weichmacher und Antibiotika.....	70
4	Zusammenfassung.....	71
5	Experimenteller Teil.....	71
6	Literatur.....	73

Nukleophile Additionen und Substitutionen an ungesättigten Fettsäuren	75
1 Einleitung	77
2 Ergebnisse.....	77
2.1 Addition von Nukleophilen an konjugierte Enonfettsäuremethylester	77
2.2.1 Darstellung der Enonfettsäuren 2 und 7.....	77
2.1.2 Addition von Nukleophilen an Enonfettsäuremethylester	80
2.1.2.1 Addition von Phenylhydrazin an 12-Oxo-10-octadecensäuremethylester (2a)	81
2.1.2.2 Addition von Kohlenstoff-Nukleophilen an die Enonfettsäuren 2 und 7	81
2.2 Addition von Nukleophilen an Allylcarbonate der Ölsäure und 10-Undecensäure unter Palladium-Katalyse	84
2.2.1 Darstellung der Allylcarbonate 22 bzw. 23 der Ölsäure bzw. 10-Undecensäure.....	85
2.2.2 Addition von Kohlenstoffnukleophilen an die Allylcarbonate 22 bzw. 25 der Ölsäure bzw. der 10-Undecensäure.....	87
2.2.3 Palladium(0)-katalysierte Addition von Sauerstoffnukleophilen an die Allylcarbonate 22 bzw. 25 des Ölsäuremethylesters bzw. 10-Undecensäuremethylesters	89
2.2.3.1 Addition von Phenolderivaten	89
2.2.3.2 Addition von Kohlenhydraten.....	95
2.2.3.3 Addition von α -Tocopherol (Vitamin E) und Östradiol	98
2.2.3.4 Addition von Stickstoffnukleophilen.....	100
2.2.4 Addition von Kohlenstoffnukleophilen an das Allyldiacetat 54.....	101
2.4 Anwendungsorientierte Untersuchungen an den hergestellten Fettsäurederivaten	102
2.4.1 Tensiometrische Messungen an ausgesuchten Verbindungen	102
2.4.1.1 Derivate der 10-Undecensäure	102
2.4.1.2 Derivate der Ölsäure	103
2.4.2 Untersuchungen zur bakteriostatischen Wirkung von Fettsäurederivaten.....	104

2.4.3	Test auf eine Emulgatorwirkung	105
3	Zusammenfassung und Ausblick	105
4	Experimenteller Teil	107
5	Literatur:	109
Mikrobielle ω- und β-Oxidation von Fettsäuren		111
1	Einleitung und Problemstellung	112
2	Ergebnisse	113
2.1	Dicarbonsäuren durch mikrobielle Oxidation von Palmitin-, Stearin-, Öl- und Erucasäure mit <i>Candida tropicalis</i> S76	113
2.2	Synthesen und Fermentation mit geschützten Fettalkoholen	116
2.3	Umsetzungen von Linol- und Ricinolsäure mit <i>Candida tropicalis</i> S76	118
2.3.1	Oxidation von Linolsäure	118
2.3.2	Oxidation von Ricinolsäure	119
2.4	Inhibitionsversuche zur Akkumulation von ω -Hydroxyfettsäuren und Dicarbonsäuren mit <i>Candida tropicalis</i> S76	119
2.5	Untersuchungen zur zellfreien (ω -2) - (ω -1) - Oxidation von Fettsäuren	121
2.5.1	Einleitung	121
2.5.2	Charakterisierung der Hydroxylase im Rohextrakt ..	122
2.5.3	Batch Versuch mit Ölsäure	126
2.5.4	Versuche zur Regeneration von NADPH	126
2.6	Oxidation von Öl-, Linol- und Erucasäure zu 3-Hydroxydicarbonsäure	130
2.6.1	Einleitung	130
2.6.2	Transformation von Ölsäure mit Mutanten von <i>Candida tropicalis</i>	130
2.6.3	Transformation von Linolsäure	132
2.7	Darstellung anwendungsnahe Produkte	135
3	Zusammenfassung	138
4	Experimenteller Teil	139
5	Literatur	139

Teilvorhaben 3

Bereitstellung neuartiger Fettstoffe

Bereitstellung neuartiger Fettstoffe	141
1 Einleitung	141
2 Kationische Additionen.....	142
2.1 Alkylaluminiumchlorid induzierte En-Additionen von Formaldehyd: Synthese von Homoallylalkoholen.....	142
2.2 Ethylaluminiumdichlorid induzierte Additionen von Acetalen: Synthese von Homoallylethern	145
2.3 Aluminiumchlorid induzierte Additionen von Aldehyden: Synthese von Tetrahydropyranen	147
2.4 Alkylaluminiumchlorid induzierte Friedel-Crafts- Acylierungen: Synthese von β,γ -ungesättigten Ketonen.....	150
3 Radikalische Additionen.....	155
3.1 Mangan(III)acetat initiierte Additionen	155
3.2 Radikalische Additionen von aktivierten Halogenalkanen	161
3.2.1 Addition von Perfluoralkyliodiden.....	161
3.2.2 Lösungsmittelfreie, durch Kupfer initiierte Additionen von 2-Halocarbonsäureestern	166
3.2.3 Lösungsmittelfreie, durch Kupfer initiierte Addition von 2-Haloalkannitrilen	172
3.2.4 Cyclisierung von 2-Iodpetroselinensäuremethylester ...	173
4 Literatur.....	174

Teilvorhaben 4

Biokatalytische Konversion heimischer Pflanzenöle zu Biotensiden

Produktion und Charakterisierung von eukaryotischen Glykolipiden	177
1 Einleitung	177
2 Sophoroselipidbildung mit <i>Candida bombicola</i>	178
3 Glycolipidbildung mit <i>Ustilago maydis</i>	192
3.1 Material und Methoden	192
3.2 Ergebnisse	193

4	Grenzflächenaktive Eigenschaften der Sophorose- und Mannosylerythritollipide.....	199
5	Zusammenfassung.....	199
6	Literatur.....	200

Bakterielle und enzymatische Konversion nachwachsender Rohstoffe zu Tensiden und Untersuchung ihrer Eigenschaften..... 203

1	Einleitung.....	203
2	Glucoselipid-Bildung mit <i>Alcanivorax borkumensis</i>	204
3	Oligosaccharidlipid-Bildung mit <i>Tsukamurella sp.</i>	206
4	Enzymatische Monoacylierung von Zuckern und Alkoholen mit Fettsäuren.....	208
5	Enzymatische Darstellung eines Lipoamino-säureesters.....	215
6	Glycosidase-katalysierte Glycosylierung von Butyletherdiethylenglycol, 12-Hydroxylaurinsäure und n-Dodecanol.....	218
6.1	Glycosidase-katalysierte Synthese und Tenseigenschaften von Butyletherdiethylenglycol- β -D-glucopyranosid und -galactopyranosid.....	218
6.2	Glycosidase-katalysierte Glycosylierung von 12-Hydroxylaurinsäure.....	220
6.3	Glucosylierung von 1-Dodecanol.....	223
7	Zusammenfassung.....	226
8	Literatur.....	227

Teilvorhaben 5

Polymere Materialien und Kunststoffmonomere aus heimischen Pflanzenölen durch katalytische Konversionsverfahren

	Chemo-enzymatische Epoxidation und übergangsmetall-katalysierte oxidative Spaltung ungesättigter Fettstoffe.....	230
1	Einleitung.....	230
2	Chemo-enzymatische Epoxidation.....	232
2.1	Lipase-katalysierte Persäure-Bildung.....	232
2.2	"Selbst-"Epoxidation ungesättigter Fettsäuren.....	234
2.3	Lipase-katalysierte Perhydrolyse.....	236

2.4	Epoxidation von Triglyceriden und anderen Fettsäureestern.....	236
2.5	Chemo-enzymatische Epoxidation ungesättigter Fettalkohole	239
3	Übergangsmetallkatalysierte oxidative Spaltung ungesättigter Fettstoffe.....	241
3.1	Ein- und zweistufige Verfahren der oxidativen C=C-Spaltung	241
3.2	Re ₂ O ₇ -katalysierte oxidative Diolspaltung mit Wasserstoffperoxid.....	242
3.3	Rutheniumkatalysierte oxidative Diolspaltung mit Wasserstoffperoxid.....	244
3.3.1	Rutheniumoxo-Verbindungen als Oxidationskatalysatoren	244
3.3.2	RuCl ₃ -katalysierte oxidative Diolspaltung mit H ₂ O ₂ im Zweiphasen-System	244
3.3.3	Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂ -katalysierte oxidative Diolspaltung mit H ₂ O ₂ in tert.-Butanol	245
4	Literatur.....	246

Fettchemische Di- und Polyole aus Pflanzenölen durch Metall- und Enzymkatalyse

1	Einleitung	249
2	Epoxidation und Hydroxylierung von Fettsäuremethylestern und Pflanzenölen mit H ₂ O ₂ unter Katalyse von CH ₃ ReO ₃	251
3	Hydroxylierung ungesättigter Fettstoffe mit H ₂ O ₂ unter Katalyse von W-, Mo- und Rheniumoxiden	255
4	Stereoselektive, enzymatische Epoxid-Ringöffnung	256
5	Epoxid-Ringöffnung durch katalytische Hydrierung	259
6	Literatur.....	261

Lipase-katalysierte Herstellung neuartiger Acryl- und Methacrylsäureester

1	Einleitung	263
2	Lipase-katalysierte Umesterung von Acryl- und Methacrylsäuremethylester mit Fettalkoholen.....	264

3	Lipase-katalysierte Umesterung von Acryl- und Methacrylsäuremethylester mit Di- und Triolen	267
4	Lipase-katalysierte Umesterung von Acryl- und Methacrylsäuremethylester mit Glycidol.....	269
5	Literatur	269

Polyester und Polyether auf der Basis heimischer Pflanzenöle 271

1	Einleitung	271
2	Polyester	272
3	Polyether.....	275
4	Ausblick.....	280
5	Literatur	281