

ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988

Heft 1

Seite 41-62



**Horst Baumann, Matthias Bühler, Heinz Fochem, Frank Hirsinger, Hans Zoebelein
und Jürgen Falbe**

Natürliche Fette und Öle – nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie

Natürliche Fette und Öle – nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie**

Von Horst Baumann, Matthias Bühler, Heinz Fochem, Frank Hirsinger,
Hans Zoebelein und Jürgen Falbe*

Die Rohstoffversorgung der chemischen Industrie hat seit dem vorigen Jahrhundert einen Strukturwandel erfahren: Während der Bedarf an chemischen Grundstoffen zu Beginn des 19. Jahrhunderts allein aus nachwachsenden Rohstoffen gedeckt wurde, setzte die chemische Industrie etwa ab 1850 vermehrt Kohle ein. In den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts gewann Erdöl zunehmend an Bedeutung: Seit etwa 30 Jahren ist es mit Abstand die wichtigste Rohstoffquelle. In Zukunft werden nachwachsende Rohstoffe voraussichtlich erneut eine wichtige Rolle spielen. Die Wahl des Rohstoffs ist für die chemische Industrie nicht nur aus ökonomischen Gründen von eminenter Bedeutung – indem sie die Wettbewerbsfähigkeit beeinflusst – sondern sie bestimmt auch in hohem Maß die Qualität der Folgeprodukte und hat wesentliche Auswirkungen auf deren ökologisches Verhalten. Auch ist nach den beiden Erdölkrisen in den siebziger Jahren die Begrenztheit der Rohstoff-Ressourcen zunehmend ins Bewußtsein gerückt, und schließlich nimmt vor dem Hintergrund der anhaltenden Überschußsituation auf den Agrarmärkten das Interesse der Chemie an nachwachsenden Rohstoffen wieder zu. Seit Ende der siebziger Jahre werden an den Hochschulen und in der Industrie Forschungsarbeiten zum Thema „Nachwachsende Rohstoffe“ vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Der Einsatz nativer Rohstoffe eröffnet der chemischen Industrie eine Fülle an Synthesemöglichkeiten und kann zu Veredelungsprodukten führen, die teilweise auf petrochemischem Wege nicht zugänglich sind.

1. Einleitung

Für die chemische Industrie ist gegenwärtig das Erdöl die wichtigste Rohstoffquelle; Erdgas, Kohle und nachwachsende Rohstoffe werden nur im geringeren Maß herangezogen. Künftig jedoch wird sich diese Situation sehr wesentlich ändern: Schon seit langem werden besonders Zucker, Stärke, Cellulose, Eiweiß sowie vor allem natürliche Fette und Öle in der chemischen Industrie veredelt und für vielfältige Anwendungen genutzt. Häufig kann die Petrochemie die so gewonnenen Produkte nicht wirtschaftlich bereitstellen.

Einen Überblick über den derzeitigen Verbrauch an nachwachsenden Rohstoffen gibt Tabelle 1. Den größten Anteil nehmen dabei Öle und Fette pflanzlichen und tierischen Ursprungs ein. Gerade sie bieten der Chemie eine Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten, die der der Petrochemie kaum nachsteht (Tabelle 2).

2. Wirtschaftliche Aspekte

2.1. Bedarf

1985 lag die Weltproduktion an Ölen und Fetten bei 68.2 Mio. t. Nur 9.5 Mio. t (14%) wurden chemisch genutzt;

80% der Weltproduktion dienten zur menschlichen Ernährung und 6% als Futtermittel.

Im folgenden soll die Bedarfsstruktur am Beispiel der chemischen Industrie in den EG-Ländern analysiert werden. 1985 wurden 2.7 Mio. t Öle und Fette verwendet.

Tabelle 1. Derzeitiger Verbrauch der chemischen Industrie an natürlichen Rohstoffen (in 1000 t), geschätzt.

Rohstoff	Bundesrepublik Deutschland	EG	Welt
Zucker	15	65	800
Stärke	115	390	1750
Cellulose	220	600	5014
Öle/Fette	700	2700	9500

Tabelle 2. Einsatzgebiete von Ölen und Fetten in der chemischen Industrie.

Fettsäuren und Derivate	→	Kunststoffe, Metallseifen, Wasch- und Reinigungsmittel, Seifen, Kosmetika, Alkydharze, Farben, Textil-, Leder-, Papierindustrie, Kautschuk, Schmiermittel
Fettsäuremethylester	→	Kosmetika, Wasch- und Reinigungsmittel
Glycerin und Derivate	→	Kosmetika, Zahnpasta, Pharmazeutika, Nahrungsmittel, Lacke, Kunststoffe, Kunstharze, Tabak, Sprengstoff, Celluloseverarbeitung
Fettalkohole und Derivate	→	Wasch- und Reinigungsmittel, Kosmetika, Textil-, Leder-, Papierindustrie, Dauerschablonen, Mineralöladditive
Fettamine und Derivate	→	Weichspüler, Bergbau, Straßenbau, Biozide, Textil- und Faserindustrie, Mineralöladditive
Trocknende Öle	→	Lacke, Farben, Firnis, Linoleum
Neutralöl-Derivate	→	Seifen

[*] Prof. Dr. J. Falbe, Dr. H. Baumann, Dr. M. Bühler, H. Fochem, Dr. F. Hirsinger, Dr. H. Zoebelein
Henkel KGaA
Postfach 1100, D-4000 Düsseldorf

[**] Das Vorsatzblatt zeigt als Beispiel für nachwachsende Rohstoffe (im Uhrzeigersinn, oben Mitte beginnend): Sojabohnen, Rapssamen, Rhizinusbohnen, Ölleinsamen, Jojobasamen und Sonnenblumenkerne; in der Mitte des Bildes sind Teile einer Kokospalme mit Früchten zu sehen.

Etwa 2.2 Mio. t (80%) davon enthielten Fettsäuren mit 16 und mehr Kohlenstoffatomen. Der Anteil an tierischen Fetten betrug ca. 1.4 Mio. t (64%). Dies waren vor allem Rindertalg und nicht eßbare Tierkörperfette, die sich über die Chemie nutzbringend verwenden ließen.

Pflanzliche Öle und Fette mit einer Kettenlänge von mindestens C_{16} deckten weitere 800 000 t ab. Sie wurden überwiegend direkt aus Drittländern importiert. Beispielsweise stammten Rüböl und Rizinusöl aus Osteuropa, Brasilien und Indien. Die Rohstoffe wurden auch in Form von Ölfrüchten (Leinsaat, Sojabohnen) aus Kanada, den USA, Brasilien und Argentinien eingeführt. Aus EG-Quellen kamen Sonnenblumenöl und erucasäurearmes Rüböl mit einem geschätzten Anteil von knapp 300 000 t.

Bei tierischen Produkten lag der EG-Importanteil bei lediglich 300 000–400 000 t. Lieferländer waren die USA, Kanada, Australien und Neuseeland. Öle und Fette kürzerer Kettenlängen, z. B. C_{12} und C_{14} , werden fast ausschließlich in Form von Kokos- und Palmkernöl aus südostasiatischen Ländern importiert.

Die derzeitigen Agrarüberschüsse legen auch den Einsatz von EG-Butter als Fettrohstoff für die chemische Industrie nahe. Ihr spezielles Fettsäurespektrum verlangt jedoch neue Verarbeitungstechnologien. Entsprechende Forschungsprogramme wurden bereits aufgenommen. Olivenöl gehört – vor allem seit dem Eintritt Spaniens und Portugals in die EG – gleichfalls zu den Überschußprodukten. Auch für dieses Öl existieren interessante industrielle Verwendungsmöglichkeiten. Butter und Olivenöl können jedoch nur dann als Chemierohstoff eingesetzt werden, wenn sie langfristig zu niedrigeren Preisen angeboten werden.

2.2. Preisentwicklung

Öle und Fette werden an den internationalen Rohstoffbörsen, z. B. in Chicago und Kuala Lumpur, gehandelt und sind deshalb täglichen Preisschwankungen unterworfen.

Durch gezielte Einkaufs- und Lagerpolitik versucht die verarbeitende Chemie, diese Preisschwankungen auszugleichen. Die Marktpreisentwicklung bei natürlichen Ölen und Fetten für die Jahre 1962 bis 1986 wird in Abbildung 1 exemplarisch für Kokosöl und US-Talg („Bleachable Fancy“) im Vergleich mit dem Preisverlauf für Naphtha als Beispiel eines petrochemischen Rohstoffs aufgezeigt. Trotz einiger deutlicher Preissprünge liegt die jährliche durchschnittliche Preissteigerungsrate (DM-Basis) seit den letzten 25 Jahren mit 2.20% für Kokosöl und 2.15% für Talg unterhalb der allgemeinen Inflationsrate und weit unterhalb der durchschnittlichen Preissteigerungsrate für petrochemische Produkte. Diese Trends werden sich voraussichtlich auch in Zukunft fortsetzen.

3. Oleochemische Rohstoffe

3.1. Tierische Öle und Fette

Tierische Öle und Fette werden schon seit langem in der Oleochemie als Fettrohstoffe verwendet. Abbildung 2 gibt einen Überblick über die Fettsäurezusammensetzung von Schweinefett, Rindertalg und Butterfett. Es wird deutlich, daß tierische Öle und Fette in der Hauptsache aus gesättigten und einfach ungesättigten C_{16} - und C_{18} -Fettsäuren aufgebaut sind. Butterfett enthält zusätzlich Anteile an Fettsäuren mit kürzeren Ketten.

Nach der in der EG gesetzlich geregelten Abfallbeseitigung – in der Bundesrepublik Deutschland im Abfallbeseitigungsgesetz zusammengefaßt – sind Talge aus Schlachthausabfällen zwangsläufig anfallende Produkte, die sowohl in der Futtermittel- als auch in der Seifenindustrie sowie in der oleochemischen Industrie nutzbringend verwendet werden.

Die Weltproduktion 1985 an tierischen Fetten sowie die Verwendung der Talge, aufgeteilt nach eßbaren und nicht-eßbaren Qualitäten, sind Abbildung 3 zu entnehmen. We-

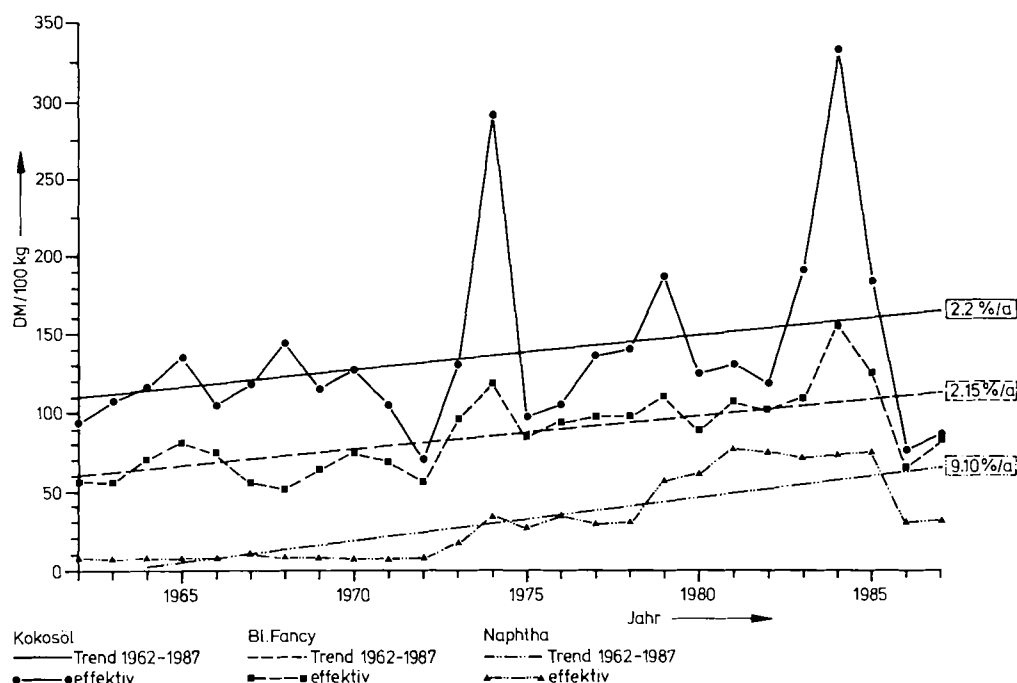


Abb. 1. Marktpreisentwicklung von Kokosöl, US-Talg („Bleachable Fancy“) und Naphtha (1962–1987).

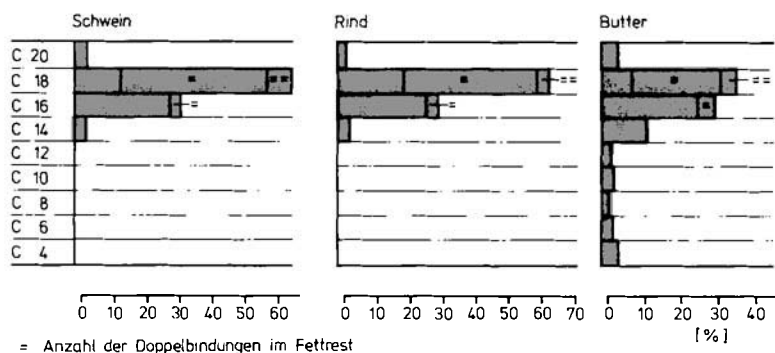


Abb. 2. Fettsäurezusammensetzung einiger tierischer Fette.

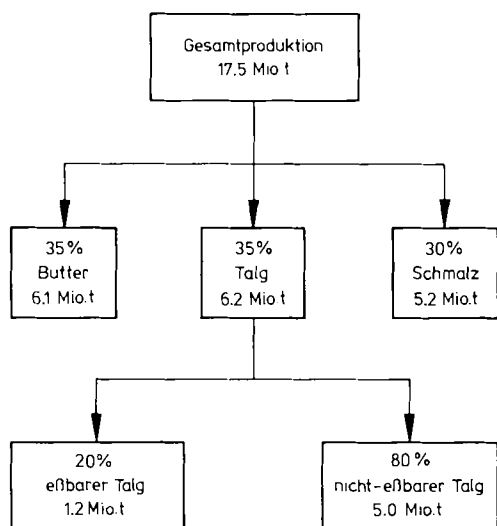
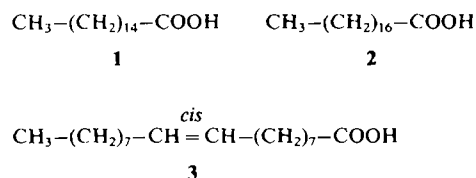


Abb. 3. Weltproduktion tierischer Fette und Öle (1985).

gen der relativ günstigen Einkaufspreise der für die menschliche Ernährung nicht geeigneten Talge und ihrer weitgehend einheitlichen Fettsäurezusammensetzung, die für die chemische Derivatisierung wichtig ist, nehmen tierische Öle und Fette heute den größten Anteil an industriell genutzten nachwachsenden Rohstoffen ein.



Schweineschmalz und Rindertalg sind Hauptquellen für die gesättigten und einfach ungesättigten Fettsäuren Palmitin- **1**, Stearin- **2** und Ölsäure **3**. Allerdings gewinnen in dieser Hinsicht auch pflanzliche Öle und Fette zunehmend an Bedeutung (vgl. Abschnitt 3.3.1).

3.2. Seetierische Öle und Fette

Seetierische Öle und Fette enthalten neben C_{16} - und C_{18} -Fettsäuren größere Mengen an (mehrfach) ungesättigten C_{20} - und C_{22} -Fettsäuren (Abb. 4). Bis in die siebziger Jahre

spielte bei diesen Fettstoffen das aus dem Pottwal gewonnene Spermacetiöl für bestimmte oleochemische Anwendungsgebiete eine bedeutende Rolle. Aufgrund des Artenschutzgesetzes dürfen diese Fette in die EG jedoch seit dem 1. Januar 1982 nicht mehr eingeführt werden^[1].

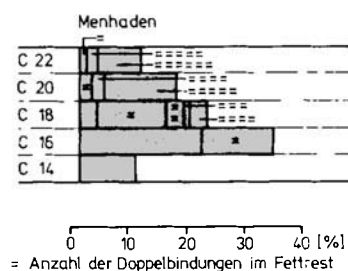


Abb. 4. Fettsäurezusammensetzung von Menhadenöl als Beispiel für seetierische Fette und Öle.

3.3. Pflanzliche Öle und Fette

3.3.1. Vorkommen und Bedeutung

Die Produktion von pflanzlichen Ölen und Fetten betrug 1985 weltweit 49,4 Mio. t. Damit hat sich diese Menge gegenüber 1950 fast vervierfacht. Im gleichen Zeitraum ist bei tierischen Ölen und Fetten dagegen nur eine Verdoppelung der Weltproduktion zu verzeichnen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Weltproduktion nativer Öle und Fette in Mio. t.

Jahr	pflanzliche Öle und Fette	tierische Öle und Fette (einschl. Fischöl)	Gesamt
1950	13,9	9,3	23,2
1960	18,6	13,6	32,2
1970	26,2	13,9	40,1
1980	43,2	17,3	60,5
1985	49,4	18,8	68,2

In Abbildung 5 sind die wichtigsten Exportländer pflanzlicher Öle und Fette dargestellt: Soja wird hauptsächlich in den USA, Brasilien und China angebaut, Palmöl kommt vor allem aus Indonesien, Malaysia und anderen südostasiatischen Ländern. Tabelle 4 enthält eine Aufschlüsselung.

Wie die Analyse der Produktionsaussichten wichtiger pflanzlicher Öle und Fette in Tabelle 5 zeigt, ist für Palmöl die größte Steigerung zu erwarten. Die Prognosen basieren



	Sojabohnen		Baumwollsaat		Rizinusbohnen
	Raps / Rübsen		Kopra		Talge u. tierische Fette
	Sonnenblumenkerne		Palmfrucht, Palmkerne		Seetieröle
	Erdnüsse		Leinsaat		Oliven

Abb. 5. Produktionsländer nachwachsender Fettrohstoffe.

auf den Größen der bereits vorhandenen Plantagenflächen, den geplanten Anpflanzungen sowie der Maximierung des Ölgehalts durch Züchtungserfolge. Auch für Sojaöl ist bis 1995 mit einer hohen Produktionssteigerung zu rechnen, berücksichtigt man die Absichtserklärungen der EG, in Brasilien und Argentinien den Anbau zu forcieren.

Tabelle 4. Produktion nachwachsender Fettrohstoffe in Mio. t, aufgeteilt nach Produkten und Ländern (1985).

Produkt	Wichtigste Produktionsländer	Menge
Sojabohnen	USA/Brasilien/China	14.7
Raps/Rübsen	Indien/Kanada/Europa/China	5.5
Sonnenblumenkerne	Ost- u. Südeuropa/Mittel- u. Südamerika	6.2
Erdnüsse	Indien/China/Westafrika/USA	3.2
Baumwollsaat	Sowjetunion/USA/China/Indien/Brasilien	3.7
Kopra	Ostasien (Philippinen/Indonesien)	2.6
Palmfrucht	Ostasien/Westafrika	6.7
Palmkerne	Ostasien/Westafrika	0.9
Leinsaat	Nord- u. Südamerika/Sowjetunion/Indien	0.7
Rizinusbohnen	Brasilien/Indien/Sowjetunion	0.4
Talge und tierische Fette	USA/Europa/Australien/Neuseeland	17.5 [a]
Seetieröle	Nord- u. Südamerika/Europa/Japan	1.3
Oliven	Mittelmeerländer	1.8
Sesam/Mais/Saffor/Babassu etc.		3.0
Gesamt		68.2

[a] Aufschlüsselung nach Produkten siehe Abb. 3.

Tabelle 5. Produktion und Produktionsaussichten ausgewählter Fette und Öle (Weltproduktion) in Mio. t.

Jahr	Sojaöl	Palmöl	Lauricöle	Rapsöl
1981	11.8	4.9	3.7	3.5
1985	14.7	6.7	3.2	5.2
1990	15.5	11.2	4.7	7
1995	19	18	6	8.2

3.3.2. Zusammensetzung und Biogenese

Öle und Fette werden bei Pflanzen vornehmlich in Samen und Früchten eingelagert. Tabelle 6 gibt einen Überblick über das breite Spektrum der pflanzlichen Fettsäuren.

Evolutionsgeschichtlich ist eine bevorzugte Bildung der einen oder anderen Fettsäure in bestimmten Pflanzenarten nicht zu beobachten. Die Variation innerhalb des Fettsäuremusters einer Pflanzenart ist sehr gering. Deshalb haben die Fettsäuremuster der Samen eine hohe taxonomische Relevanz für die Klassifizierung von Pflanzenarten und -familien erlangt^[2].

Nach umfangreichen Untersuchungen von *Pohl* und *Wagner*^[3] ist im Pflanzenreich folgende Tendenz bei der Bildung von Reservefetten festzustellen: Bei den Bacteriophyta werden überwiegend Fettsäuren der Kettenlänge C₁₄ bis C₁₆ bevorzugt. Im Laufe der Evolution bildete sich dann ein Maximum an C₂₀-Fettsäuren bei den Rhodo-

Tabelle 6. Fettsäuregehalte [%] der Samenöle bewährter Ölpflanzen. Die Angabe „m:n“ bedeutet: m = Anzahl C-Atome, n = Anzahl Doppelbindungen. 18:1 = Ölsäure 3 (+ Isomere); 18:2 = Linolsäure 13 (+ Isomere); 18:3 = Linolensäure (+ Isomere); 22:1 = Erucasäure 15 (+ Isomere).

	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1
gängige Ölpflanzen										
Raps (alt)	—	—	0.5	2	1	15	15	7	7	50
Erdnuß	—	—	—	10	3	50	30	—	3	—
Saflor (alt)	—	—	—	5	1	15	79	—	—	—
Mohn	—	—	—	10	2	11	72	5	—	—
Sonnenblume (alt)	—	—	—	6	4	28	61	—	—	—
Lein	—	—	—	5	4	22	17	52	—	—
Ölbaum	—	—	—	14	2	64	16	2	—	—
Kokosnuß	7	48	17	9	2	7	1	—	—	—
Ölpalme/Palmkernöl	5	50	15	7	2	15	1	—	—	—
Palmöl	—	—	2	42	5	41	10	—	—	—
züchterisch veränderte Ölpflanzen										
Raps (neu)	—	—	0.5	4	1	60	20	9	2	2
Saflor (neu)	—	—	—	4	1	82	13	—	—	—
Sonnenblume (Sorte „Hioleic“)	—	—	—	4	4	85	7	—	—	—

phyta aus. Bei den Spermatophyta ist schließlich eine Bevorzugung der C₁₈-Fettsäuren zu beobachten. Dieser Evolutionstrend bei der Fettsäuresynthese spiegelt sich auch in der Phylogenese, beispielsweise von reifenden Soja- und Rapssamen, wider^[4, 5].

Nach Röbbelen und Thies^[6] orientiert sich die Evolutionsstrategie der pflanzlichen Fettsäuresynthese an der biochemischen Notwendigkeit, die Schmelzpunkte der Öle – etwa durch die Einführung von Doppelbindungen oder die Überführung in *cis*-Isomere – so niedrig wie möglich zu halten (Abb. 6). Diese Strategie scheint auch einer der Gründe zu sein, warum Pflanzen eine weit höhere Vielfalt an ungewöhnlichen Fettsäuren aufweisen als Tiere (vgl. Abb. 7).

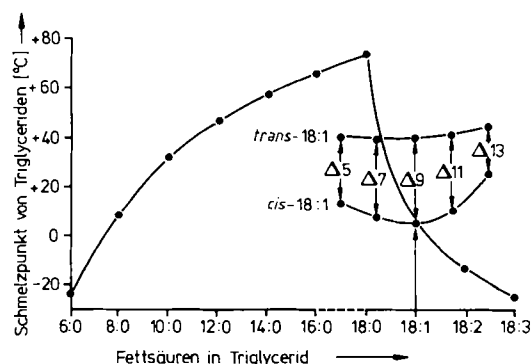


Abb. 6. Schmelzpunkte synthetischer Triglyceride in Abhängigkeit von der Struktur der in ihnen enthaltenen Fettsäuren. Der Anstieg der Schmelzpunkte mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette kann durch das Einfügen von Doppelbindungen kompensiert werden. *cis*-Isomere weisen niedrigere Schmelzpunkte als *trans*-Isomere auf (nach Zahlenangaben von Gunstone (1979) und Henkel KGaA (1971) zitiert nach Röbbelen und Thies [6]).

3.3.3. Neue Fettrohstoffe

Um den zu erwartenden steigenden Bedarf an nachwachsenden Rohstoffen decken und Verbesserungsmöglichkeiten ausschöpfen zu können, werden umfangreiche Forschungsprogramme unter Einsatz klassischer Züchtungsmethoden und neuer biotechnologischer Methoden durchgeführt. Dabei stehen im wesentlichen folgende Ziele im Mittelpunkt:

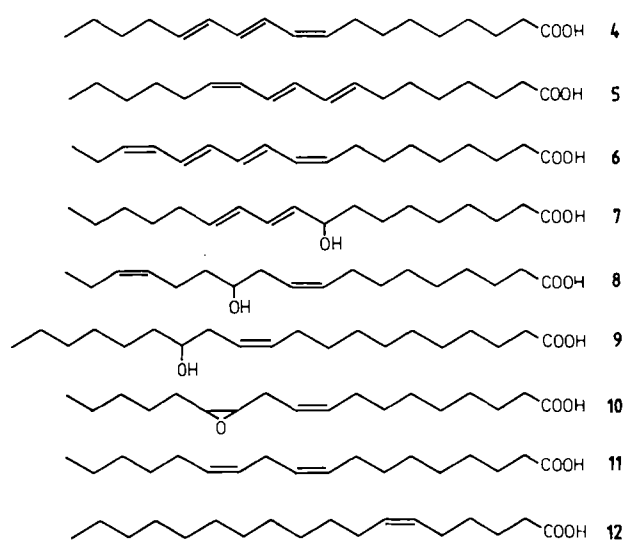


Abb. 7. Ungewöhnliche Fettsäuren in Samenöl einjähriger Pflanzenarten (nach [19]). 4: α-Elaeostearinsäure aus *Centranthus macrosiphon* Boiss.; 5: Calendulasäure aus *Calendula officinalis* L.; 6: α-Parinarsäure aus *Impatiens balsamina* L.; 7: Dimorphecalsäure aus *Dimorphotheca pluvialis* (L.) Moench.; 8: Densipolsäure aus *Lesquerella lescurii* (Gray) Wats.; 9: Lesquerolsäure aus *Lesquerella gracilis* (Hook.) Wats.; 10: Vernolsäure aus *Euphorbia lagascae* Spreng.; 11: Crepeninsäure aus *Crepis alpina* L.; 12: Petroselin-säure aus *Coriandrum sativum* L.

- gleichmäßige Keimung,
- determinierter Wuchstyp,
- tagneutrales photoperiodisches Verhalten,
- gleichmäßiges Abblühen,
- Resistenz gegenüber Pflanzenkrankheiten und Schädlingen,
- oleochemisch interessante Fettsäurespektren,
- Öle und Fette mit funktionellen Gruppen,
- hohe Gehalte an einer einzigen Fettsäure,
- Wachse in pflanzlichen Ölen und Fetten.

3.3.3.1. Züchtung an bewährten Ölpflanzen

Durch Mutation, Selektion und Neukombination geeigneter Phänotypen kann die Pflanzenzüchtung die Leistungsfähigkeit von Ölpflanzen qualitativ und quantitativ steigern. Sowohl bei ein- als auch bei mehrjährigen Pflanz-

zen ist es durch Erhöhung des Harvest-Index (Einsatz von Zwergformen) oder durch Ausnutzung des Heterosis-Effekts (Herstellung von Hybridsorten) gelungen, den Ölertrag beispielsweise mit Hybridsorten bei Sonnenblumen, Kurzstrohformen bei Lein oder Zwergformen bei Kokospalmen zu steigern.

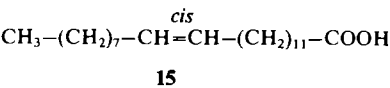
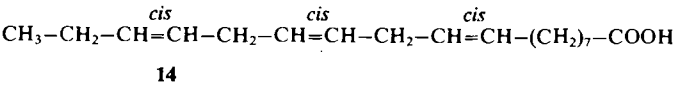
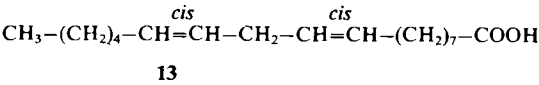


Tabelle 7. Ölgehalt und Ölertrag einiger Ölpflanzen.

Spezies	Ölgehalt [%]	Ölertrag [kg ha ⁻¹ a ⁻¹]
Ölpalme	25	3000
Olive	15	800
Soja	18	400
Erdnuß	50	600
Raps	38	950

Tabelle 8. Fettsäuregehalt der Samenöle verschiedener Genotypen von Saflor.

Genotyp	18 : 1 [%]	18 : 2 [%]
F F	10-15	75-80
F f*	15-20	70-75
F f	18-35	60-75
f f*	35-50	42-54
f* f*	55-63	30-40
f f	64-83	12-30

Allerdings ist die Leistungsfähigkeit der Pflanzenarten, gemessen am Ölertrag, sehr unterschiedlich (Tabelle 7). Die Ölpalme produziert z. B. mehr als die dreifache Ölmenge pro Hektar wie Raps. Auch die Qualität des Öls, die von der Kettenlänge und dem Sättigungsgrad der Fettsäuren bestimmt wird, variiert bei den einzelnen Ölpflanzen. Bei einjährigen Pflanzen dominieren C₁₈-Fettsäuren mit einer, zwei oder drei Doppelbindungen. Erdnuß- und Oli-

venöl enthalten hauptsächlich Ölsäure 3, bei Sonnenblumen- und Mohnöl überwiegt Linolsäure 13, bei Leinsamenöl Linolensäure 14, bei Raps normalerweise Erucasäure 15 (vgl. Tabelle 6).

Das natürliche Fettsäuremuster des Rapsöls wurde züchterisch so verändert, daß weniger als 3% Erucasäure vorhanden sind. Damit gelang es, ernährungsphysiologischen Bedenken gegen den uneingeschränkten Einsatz von Rapsöl in der menschlichen Ernährung entgegenzuwirken. Die drastische Verringerung des Erucasäuregehalts ist auf eine spontane Mutation zurückzuführen, durch die die Anlagerung zweier zusätzlicher C₂-Einheiten an Ölsäure genetisch blockiert wurde^[7]. Erucasäurearme, in Nordamerika als Canolaqualität bewertete Rapse werden seit 1975 weltweit angebaut.

Die Ölqualität wurde auch bei anderen Pflanzen verbessert. Beim Saflor konnte beispielsweise durch experimentelle Mutagenese ein Gen so verändert werden, daß die Pflanze anstelle des normalen Gehalts von 80% Linolsäure 80% Ölsäure enthält (Tabelle 6 und 8).

Ein weiteres Beispiel für Veränderungsmöglichkeiten der Ölqualität bei Pflanzen bieten die in jüngster Zeit durch Selektion gewonnenen hochölsäurehaltigen Sonnenblumensorten. Durch Blockierung eines desaturierenden Enzymsystems konnte erreicht werden, daß statt etwa 70% Linolsäure bis zu 90% Ölsäure gebildet wird (Tabelle 6)^[8,9].

3.3.3.2. Neue Ölpflanzen

In Tabelle 9 ist eine Auswahl an Ölpflanzen zusammengestellt, die als neue Ölrrohstoffe genutzt werden könnten. Bislang hat noch keine von ihnen größere kommerzielle Bedeutung erlangt. Die meisten wurden in groß angelegten Screening-Untersuchungen des United States Department of Agriculture (USDA) im Northern Regional Research Center, Peoria/Illinois, identifiziert^[9-11]. In diesen Untersuchungen wurden die Sameninhaltsstoffe von etwa 8000 Pflanzenarten analysiert.

War die chemische Analyse der Samen noch relativ einfach, so bereitete die landwirtschaftliche Bewertung dieser neuen Rohstoffpflanzen erhebliche Probleme, da häufig komplexe Merkmale berücksichtigt werden mußten, z. B. die Pflanzenarchitektur, die Platzfestigkeit der Samen oder die Giftigkeit von Nebenprodukten. Im folgenden werden einige neue, oleochemisch verwertbare Ölpflanzen und ihre Inhaltsstoffe vorgestellt.

Tabelle 9. Fettsäuregehalte [%] der Samenöle neuer Ölpflanzen.

	8 : 0	10 : 0	12 : 0	14 : 0	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3	20 : 1	22 : 1	22 : 2
<i>Cuphea painteri</i>	65	24	—	1	3	—	3	4	—	—	—	—
<i>C. paucipetala</i>	1	87	2	1	2	—	2	4	—	—	—	—
<i>C. parsonsia</i>	—	8	74	4	1	—	1	6	—	—	—	—
<i>C. palustris</i>	20	1	2	64	7	—	3	3	—	—	—	—
<i>Euphorbia lathyris</i>	—	—	—	—	6	2	84	4	3	—	—	—
<i>E. laquasae</i>	—	—	—	—	4	2	20 + 62 [a]	12	—	—	—	—
<i>Coriandrum sativum</i>	—	—	—	—	4	—	3 + 80 [b]	13	—	—	—	—
<i>Calendula officinalis</i>	—	—	—	—	6	2	4	20	55 [c]	—	—	—
<i>Limnanthes alba</i>	—	—	—	—	1	—	2	1	—	62	13	20
<i>Krambe</i>	—	—	—	—	1	11	5	4	1	5	60	—
<i>Jojoba</i>	—	—	—	—	—	—	12	—	—	70	14	—

[a] 62% Vernolsäure 10. [b] 80% Petroselinssäure 12. [c] 55% Calendulasäure 5.

Cuphea: Seit Ende der fünfziger Jahre sind *Cuphea*-Arten als potentielle Ölpflanzen bekannt^[12]. 1975 begann man mit landwirtschaftlichen Untersuchungen an dieser Ölpflanze^[13-15], doch konnte sie noch nicht zum feldmäßigen Anbau angeboten werden. *Cuphea* ist für die Oleochemie besonders attraktiv, da sie sich als einjährige Pflanze für den Anbau in den südlichen Ländern der gemäßigten Zonen eignet und eine fast ideale Fettsäurezusammensetzung aufweist. Mehrere *Cuphea*-Arten enthalten im Samenöl hohe Anteile unterschiedlicher mittelkettiger Fettsäuren, die somit der oleochemischen Industrie als maßgeschneiderte Rohstoffe in bisher nicht bekannter Reinheit und Qualität zur Verfügung stehen^[12]. Diese Rohstoffe könnten in all den Gebieten angewendet werden, in denen man heute auf Kokos- und Palmkernöle angewiesen ist. Der hohe Anteil der *Cuphea*-öle an C₈- und C₁₀-Fettsäuren bietet der Oleochemie außerdem neue Synthesemöglichkeiten für Moleküle mit C₈-Bausteinen, beispielsweise Dioctylphthalat.

Euphorbia lathyris: Dieses Wolfsmilchgewächs wird hauptsächlich als Energiepflanze für die Produktion industrieller Kohlenwasserstoffverbindungen diskutiert^[16, 17]. Relativ neu ist die Nutzungsform als Ölpflanze^[18]. Mit einem extrem hohen Ölgehalt von 50% und einem ungewöhnlich hohen Gehalt an Ölsäure von 80–90% bietet sie auch die wesentlichen ökonomischen Voraussetzungen für eine zukünftige landwirtschaftliche Nutzpflanze.

Euphorbia lagascae: Diese Pflanze gewinnt aufgrund des hohen Gehalts an Epoxfettsäuren von 60–80% im Samenöl zunehmend an Bedeutung^[19]. Es handelt sich hierbei um einen gänzlich neuen Fettrohstoff mit vielfältigen potentiellen Anwendungen.

Coriandrum sativum: Diese bekannte Gewürzpflanze aus der Familie der Umbelliferen synthetisiert im Samenöl bis zu ca. 80% Petroselinäure 12^[19]. Diese Säure kann durch Ozonolyse in Laurinsäure und Adipinsäure gespalten werden (vgl. Abschnitt 4.2.1.2).

Calendula: Die als Zierpflanze bekannte *Calendula officinalis* (Ringelblume) speichert im Samenöl bis zu 55% Calendulasäure 5^[18], eine C₁₈-Fettsäure mit drei konjugierten Doppelbindungen.

Limnanthes alba: „Meadowfoam“, eine aus dem Nordwesten der USA stammende neue Ölpflanze^[20, 21], enthält im Samenöl ca. 95% langkettige Fettsäuren, hierbei ca. 62% C₂₀ mit einer Doppelbindung. Diese Fettsäuren könnten in kosmetischen Produkten, z. B. als Ersatz für Sperml, eingesetzt werden.

Krambe: *Crambe abyssinica*, eine aus Äthiopien stammende Wildform aus der Familie der Cruciferen, wurde in den Südstaaten der USA und in Kanada schon auf größeren Flächen mit Erfolg angebaut. Der Gehalt an Erucasäure 15 liegt bei 60%. Anbauversuche in der Bundesrepublik Deutschland weisen darauf hin, daß *Krambe* als Alternative zu hoch-erucasäurehaltigen Rapsformen eingesetzt werden kann. Das Problem einer genetischen Verunreinigung von Rapsorten durch einen ungenügend isolierten Anbau erucasäurehaltiger und erucasäurearmer Rapsformen könnte auf diese Weise verhindert werden^[22-24].

Jojoba: Das vorwiegend für Kosmetika eingesetzte Jojobawachs stammt aus den Nüssen einer mehrjährigen Pflanze (*Simmondsia chinensis*), die in den Wüstengebieten des nordwestlichen Mexikos und der südwestlichen USA

beheimatet ist. Weltweit werden ca. 20000 ha Jojoba in Plantagen angebaut^[25]. Das Samenöl ist ein flüssiges Wachs, das dem Walrat sehr ähnelt.

3.3.3.3. Biotechnologische Methoden zur Erschließung neuer Fettrohstoffe

Die klassischen Methoden der Pflanzenzüchtung werden durch die Gesamtheit der innerhalb einer kreuzbaren Pflanzengattung vorhandenen Gene (Genpool) begrenzt. Das Einbringen von neuem genetischem Material über die natürliche Artgrenze hinaus kann erst mit den Methoden der Biotechnologie realisiert werden.

Pflanzliche Zellkulturen: Bei vielen Pflanzenarten können keimfreie Gewebestücke auf einem Nährboden, der Phytohormone (Cytokinin, Auxin) enthält, als undifferenziertes Gewebe (Calluskultur) – ähnlich wie Mikroorganismen – gezüchtet werden. Damit wird eine identische Massenvermehrung der genetisch festgelegten Ausgangspflanze erzielt. Durch Modifikation der Hormonbehandlung wird die Bildung von Sproßknospen begünstigt, aus denen die vollständige Pflanze regeneriert werden kann^[26-28]. Entsprechend ist es auch möglich, Pflanzenzellen in Flüssigmedien zu kultivieren^[29]. Regenerierfähige pflanzliche Zellkulturen können sowohl zu Transformationsversuchen mit isolierter DNA als auch zur Mutantenselektion eingesetzt werden. Nach Behandlung mit chemischen oder physikalischen Mutagenen lassen sich beispielsweise Zellen mit der gewünschten Herbizid-Resistenz durch geeignete Selektionsmethoden wie Zugabe von Herbiziden zum Zellkulturmedium erkennen und zu intakten Pflanzen regenerieren^[30]. Züchtungen können so um viele Jahre abgekürzt werden.

Zellkultur-Techniken wurden bei der Züchtung von Ölpalmen bereits eingesetzt^[31, 32]. Rund 10000 mit Hilfe pflanzlicher Zellkulturen gezüchtete Ölpalmen werden in Malaysia nach zehnjähriger Projektdauer inzwischen zur Palmöl-Gewinnung angebaut. In ersten Untersuchungen konnte bereits nachgewiesen werden, daß sich der Ölertrag pro Hektar um bis zu 30% erhöht und der Gehalt an Öl-, Linol- oder Palmitinsäure – jeweils in verschiedenen Zell-Linien – gesteigert wird^[33].

Protoplasten-Fusion: Wird pflanzliches Gewebe mit Zellwand-verdauenden Enzymen wie Cellulasen, Hemicellulasen oder Pektinasen behandelt, so entstehen in geeigneter Umgebung Membran-umgrenzte kugelförmige Einzelzellen, die sich zur vollständigen Pflanze regenerieren lassen^[34].

Durch hochfrequente Wechselfelder^[35] oder in Gegenwart von Polyethylenglycol^[36] oder Dimethylsulfoxid^[37] können Protoplasten verschiedener, auch klassisch nicht kreuzbarer Arten vereinigt werden. Im günstigsten Fall werden dabei nicht nur die Kerne fusioniert, sondern es lassen sich auch die anderen in der Zelle vorhandenen genetischen Informationen (Plastide, Mitochondrien) miteinander kombinieren. Trotz hoher Erwartungen konnte mit dieser Methode bei der Pflanzenzüchtung aber noch kein Durchbruch erzielt werden, da die wenigen erfolgreich regenerierten Gattungshybriden nicht fertil waren^[38, 39].

Gezielter Gentransfer: Für die gezielte Übertragung von Erbmaterial in Pflanzenzellen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Dazu zählen direkte Transformatio-

nen von protoplastierten Pflanzenzellen mit isolierter DNA^[40,41], der Einsatz von Genvektoren wie gentechnisch modifizierte Ti-Plasmide aus *Agrobacterium tumefaciens*^[42] oder Pflanzen-pathogene DNA-Viren^[43]. Solche Techniken wurden bereits erfolgreich zur Erzeugung von Herbizid-^[44,45] und Virus-Resistenz^[46] in Pflanzen eingesetzt. Weitere Anwendungsziele gentechnischer Methoden in der Pflanzenzüchtung liegen in der Beeinflussung pflanzenphysiologischer Vorgänge wie der Photosynthese oder Photorespiration, der Stickstoff-Fixierung durch Pflanzen und der Veränderung von Art und Zusammensetzung pflanzlicher Inhaltsstoffe.

Bei Ölpflanzen wird derzeit der gezielte Gentransfer eingesetzt, um Fettsäuremuster und -gehalt zu verändern^[47]. Dabei erweist es sich als Vorteil, daß die Fettsäure-Biosynthese der Pflanzen ähnlich verläuft wie die der prokaryotischen Mikroorganismen. Sie wird durch sieben getrennt isolierbare Enzyme katalysiert^[48,49]. Prinzipiell können damit auf gentechnischem Weg einzelne dieser Enzym-Konzentrationen gezielt verändert werden. Allerdings ist die Regulation der enzymatischen Schritte noch nicht vollständig geklärt. Darüber hinaus laufen die unterschiedlichen Reaktionen in verschiedenen Pflanzen-Kompartimenten ab, und es ist bislang noch keine Methode bekannt, mit der eine genetische Information in einem gewünschten Pflanzenteil exprimiert werden kann. Bei der molekulargenetischen Veränderung von Ölpflanzen, aber auch von anderen Pflanzen, ist daher nicht mit schnellen Erfolgen zu rechnen^[50].

3.4. Fettrohstoffe aus Mikroorganismen

3.4.1. Mikrobielle Fette (Single Cell Oil)

Biotechnologische Methoden spielen nicht nur bei der Erschließung neuer Pflanzenfettrohstoffe eine wichtige Rolle, sondern werden auch zur Optimierung des Gehaltes und der Zusammensetzung von Fettsäuren in fettspeichernden Mikroorganismen eingesetzt. Die Fähigkeit zur Fettspeicherung ist insbesondere bei eukaryotischen Mikroorganismen wie Hefen, Pilzen und Algen weit verbreitet und wurde schon in den vierziger Jahren als Möglichkeit zur Fettgewinnung in Betracht gezogen^[51]. Der Fettgehalt kann bis zu 70% des Zelltrockengewichts betragen. Die Zusammensetzung ähnelt dabei in der Regel derjenigen von gängigen Fettrohstoffen wie Sojaöl und Rindertalg^[52-56].

Der Produktionsprozeß gleicht den üblichen Fermentationsverfahren zur Bäckerhefe- oder Einzellerprotein-Gewinnung. Hinzu kommt die Lösungsmittel-Extraktion des Fettes als weiterer Verfahrensschritt^[57]. Die Effizienz der Biotransformation vom Fermentations-Rohstoff Kohlenhydrat zu Fett, einer Stoffklasse von hohem Reduktionsgrad, ist mit rund 20% allerdings relativ gering. Die Wirtschaftlichkeit solcher Prozesse wird daher durch die Rohstoffkosten limitiert^[58]. Fettspeichernde Mikroorganismen, die auf billigen Rohstoffen wie Methan oder Methanol wachsen können, sind bislang noch wenig beschrieben. Je höher der Produktwert, desto geringer ist die Bedeutung des Rohstoffpreises für einen ökonomischen Prozeß. Dies zeigt die kürzlich aufgenommene fermentative Herstellung von γ -Linolensäure-reichem Öl, einem potentiellen Phar-

marohstoff, aus gereinigten glucosehaltigen Substraten mit dem Pilz *Mucor sp.* im 220-m³-Maßstab^[59].

3.4.2. Wachse

Für die biotechnologische Synthese von Wachsen – Estern aus langkettigen Fettsäuren und Fettalkoholen – als Substitute für Spermalöl und Jojobawachs wurden mikrobielle und enzymatische Systeme beschrieben. Bei der Alge *Euglena gracilis* führt die Umstellung von aeroben auf anaerobe Wachstumsbedingungen zu einem Wachsgehalt von bis zu 50% des Zelltrockengewichts^[60,61]. Der Einfluß von Kettenlänge und Konzentration des Substrats sowie der Temperatur auf Sättigungsgrad und Kettenlängen-Verteilung des Produkts wurde bei der Herstellung von Spermal-Substituten durch das Bakterium *Acinetobacter sp.* eingehend untersucht^[62-64].

Wachse können auch enzymatisch durch Veresterung von Fettsäuren und Fettalkoholen mit Lipasen gewonnen werden. Dazu sind Bedingungen erforderlich, die die Synthese gegenüber der Hydrolyse begünstigen (vgl. Abschnitt 4.3.1). Es können dabei sowohl isolierte Enzyme als auch getrocknetes Zellmaterial eingesetzt werden^[65,66].

3.4.3. Ungewöhnliche mikrobielle Lipide

Archaeobakterien, die unter extremen Bedingungen (z. B. 60°C bei pH 2) leben, synthetisieren Membranlipide, die in anderen Mikroorganismen noch nicht gefunden wurden^[67-69]. In ihrer Grundform bestehen diese Glycerinether (vgl. 17–19) aus Polyisoprenoidketten, die endständig mit einem oder mit zwei Glycerinmolekülen verestert sind. Außerdem wurden in Archaeobakterien u. a. Hopanoide, bakterielle Sterinderivate wie 16, nachgewiesen. Sie sind derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen (Abb. 8)^[69-71].

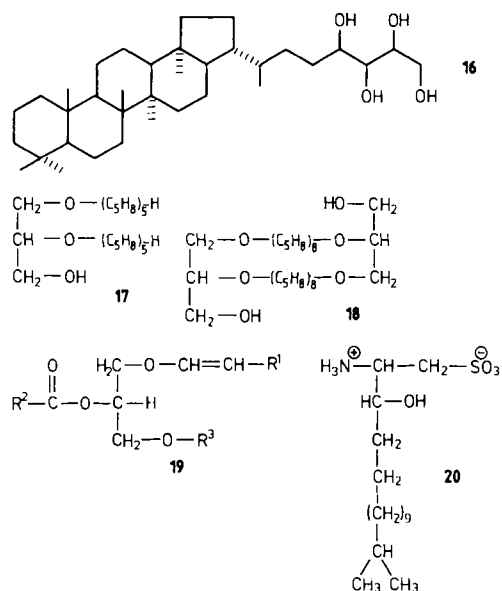


Abb. 8. Strukturen ungewöhnlicher mikrobieller Lipide. 16: Tetrahydroxybacteriohopan (THBH) [70]; 17: Glycerindialkyldiether (C_5H_8 : Isopreneinheit); 18: cyclischer Diglycerindialkyldiether (C_5H_8 : Isopreneinheit) [68]; 19: Alkenyletherlipid (R^1, R^2 = Alkyl, R^3 = Phosphatidyl) [72]; 20: Capnin (Sulfolipid) [73].

Die in anaeroben Organismen vorkommenden Alkenyl-etherlipide wie **19**^[72] könnten ebenso wie das Sulfolipid Capnin **20** aus dem Bakterium *Capnocytophaga*^[73] Zugang zu neuen Tensidklassen (Biotenside^[74]) oder anderen Anwendungen bieten (Abb. 8).

4. Reaktionen von Ölen und Fetten

Die begrenzten Einsatzmöglichkeiten des Rohstoffs Fett in der Chemie wurden bislang als zwangsläufig hingenommen. Einschränkend wirkten sich aus:

- Die Dominanz ungesättigter Fettsäuren im Kettenlängenbereich C₁₆ bis C₂₂, vor allem C₁₈; das Fehlen ungesättigter C₈- bis C₁₄-Fettsäuren in natürlichen Quellen;
- das Vorliegen der Fettsäuren überwiegend in Form von Gemischen und die deshalb erforderlichen Trennoperationen.

Oleochemische Reaktionen wurden deshalb bisher zu über 90% an der Carboxygruppe der Fettsäuren durchgeführt; nur weniger als 10% dieser Reaktionen waren Umsetzungen an der Fettsäurekette^[75]. Hier aber liegt die Zukunft, das Potential für eine wesentliche Erweiterung der Palette fettchemischer Verbindungen. Dies wiederum ist die Voraussetzung für eine stärkere Nutzung der nachwachsenden Öle und Fette.

Die Industrie- und Hochschulforschung bemühen sich verstärkt, neue Reaktionsmöglichkeiten an der Kohlenstoffkette von Fettsäuren, vor allem an den CC-Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren, aufzuzeigen. Im folgenden werden vor allem derartige Reaktionen vorgestellt, wobei auch biotechnologische Verfahren berücksichtigt werden. Die „klassische“ Fettchemie der Reaktionen an der Carboxygruppe von Fettsäuren und die daraus resultierenden Produkte werden nur kurz im Überblick vorgestellt.

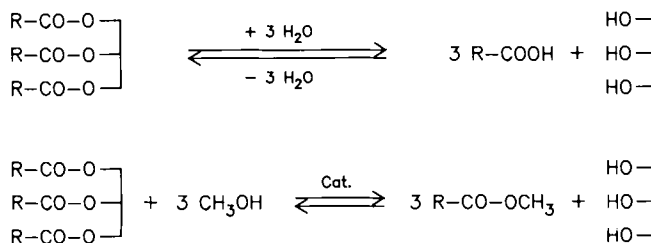
4.1. Reaktionen an der Carboxyfunktion von Ölen und Fetten

4.1.1. Hydrolyse und Methanolyse von Fetten

Durch Hydrolyse mit Wasserdampf^[76] oder durch Umesterung mit Methanol werden Öle und Fette in die fettchemischen Basischemikalien Glycerin und Fettsäuren bzw. Fettsäuremethylester gespalten. Die Hydrolyse erfolgt in kontinuierlich arbeitenden Kolonnen bei 250°C und 2×10^6 – 6×10^6 Pa (20–60 bar). Im Gegenstromverfahren wird das gebildete Glycerin ständig mit Wasser aus dem Gleichgewichtsgemisch extrahiert, so daß in einem Durchgang Hydrolysegrade von 98% erzielt werden. Katalysatoren sind bei der Hydrolyse nicht erforderlich (Schema 1).

Die alkalische Hydrolyse von Fetten zu Alkaliseifen, die historisch am Anfang der technischen Fettchemie stand, spielt heute nur noch eine untergeordnete Rolle. Seife wird bevorzugt durch gezielte Neutralisation der Fettsäuren dargestellt^[77].

Auch die alkalisch katalysierte Umesterung von Ölen und Fetten mit Methanol zu Fettsäuremethylestern und



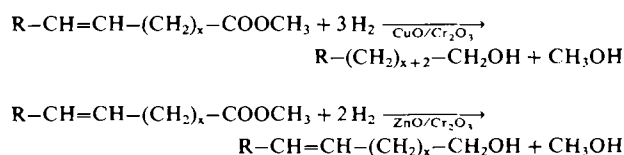
Schema 1. Gleichgewichte bei der Hydrolyse und Methanolyse von Fetten. Cat. = Katalysator.

Glycerin wird in kontinuierlich arbeitenden Reaktionskolonnen bei 240°C und 10⁷ Pa (100 bar) durchgeführt^[78] (Schema 1).

Alternativ dazu verläuft die alkalisch katalysierte Veresterung von Fettsäuren mit Methanol bei 250°C und ca. 10⁶ Pa (10 bar) in Gegenstrom-Reaktionskolonnen.

4.1.2. Hochdruckhydrierung von Fettsäuremethylestern, Fettsäuren und Fetten

Fettsäuremethylester haben vor allem als Zwischenprodukte Bedeutung. Die wichtigste Folgereaktion ist die Hochdruckhydrierung zu Fettalkoholen, das heißt linearen, primären, aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₈ bis C₂₂. Fettsäuremethylester werden bei 200–250°C und Wasserstoffdrücken von 2.5×10^7 – 3×10^7 Pa (250–300 bar) unter Einsatz fester, Metalloxide enthaltender Mischkatalysatoren hydriert. Über die Zusammensetzung der Mischkatalysatoren kann die Reaktion so gesteuert werden, daß die Doppelbindung ungesättigter Fettsäureester nicht hydriert wird. Kupferhaltige Katalysatoren (z. B. Kupferchromit) liefern gesättigte Fettalkohole; spezielle zinkhaltige Katalysatoren führen unter Erhaltung der Doppelbindungen der Ausgangsverbindungen zu ungesättigten Fettalkoholen (z. B. Oleylalkohol)^[78] (Schema 2).



Schema 2. Katalytische Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu Fettalkoholen.

Während längerkettige gesättigte Alkohole auch aus petrochemischen Rohstoffen technisch hergestellt werden können (Ziegler-Synthese^[79], Oxo-Reaktion^[80], Paraffinoxidation^[80] und Fischer-Tropsch-Synthese^[81]), ist dies bei ungesättigten Fettalkoholen nicht möglich. Die Hochdruckhydrierung ungesättigter Fettsäuremethylester ist der einzige technisch gangbare Weg zur Synthese dieser Verbindungen.

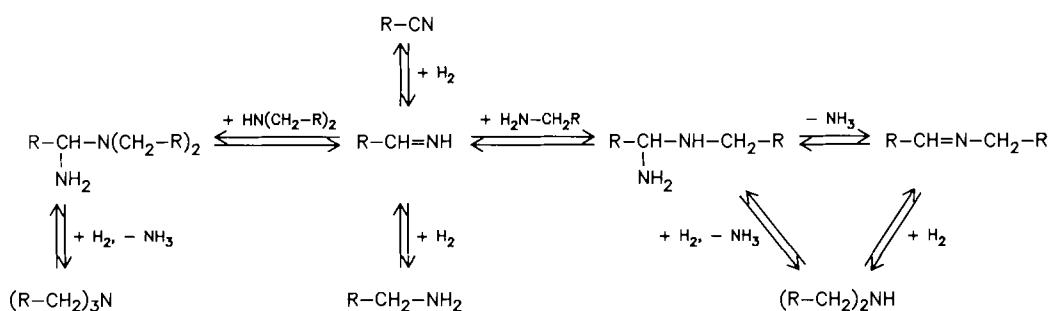
Fettalkohole können auch durch Hochdruckhydrierung von Fettsäuren^[78,82] und Triglyceriden^[83] hergestellt werden. Die wegen der Kürze des Reaktionswegs attraktive Direkthydrierung der Fette zu Fettalkoholen liefert anstelle von Glycerin 1,2-Propandiol.

Glycerin, das bei der Hydrolyse und Umesterung der Fette zu 10–15% als Koppelprodukt entsteht, wird als sol-

ches oder in Form von Derivaten, vor allem als Glycerin- und Polyglycerinester von Mineral- und Carbonsäuren, genutzt.

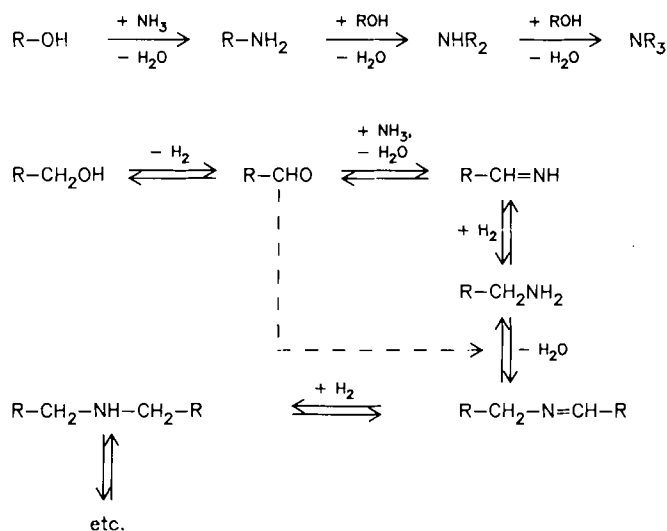
4.1.3. Synthese von Fettaminen

Weitere bedeutende Basischemikalien der Oleochemie sind die Fettamine. Man erhält sie durch Reaktion von Fettsäuren mit Ammoniak über die Stufe der Fettsäureamide und Fettsäurenitrile, die anschließend am Nickelkontakt zu den Fettaminen hydriert werden^[84]. Durch Zusatz von Ammoniak oder sekundärem Amin bei der Hydrierung der Nitrile kann die Bildung von primären, sekundären oder tertiären Aminen gesteuert werden (Schema 3).



Schema 3. Fettamine aus Fettsäuren über die Stufe der Fettsäureamide und Fettsäurenitrile.

Nach einem neueren Verfahren wird das Nitril in einem Schritt – direkt vom Fett ausgehend – mit Ammoniak hergestellt^[85]. Fettamine werden auch in einem einstufigen Prozeß aus Fettsäuren oder Fettsäuremethylestern mit Ammoniak oder niederen Aminen bei 2.5×10^7 Pa (250 bar) Wasserstoffdruck mit oxidischen Katalysatoren gebildet^[86].



Schema 4. Fettamine aus Fettalkoholen.

Ein weiteres technisches Herstellungsverfahren für Fettamine geht von Fettalkoholen aus, die bei 210–260°C in Gegenwart von Dehydrierungskatalysatoren mit Ammo-

niak oder kurzkettigen Alkyl- oder Dialkylaminen umgesetzt werden (Schema 4)^[87].

Die genannten Oleochemikalien bilden die Basis für die Herstellung einer Vielzahl von Fettderivaten. Die wichtigsten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

4.2. Reaktionen am Fettsäurerest

Neben den Reaktionen an der Carboxygruppe gewinnen in der Oleochemie chemische Umsetzungen am Fettsäurerest zunehmend an Bedeutung. Durch sie wird das Spektrum an Chemieprodukten auf Basis nativer Rohstoffe erheblich erweitert. Tabelle 11 gibt einen Überblick über die Vielfalt möglicher Reaktionen, von denen bislang nur ein Teil wissenschaftlich untersucht wurde. Im folgenden wer-

den nur die für die Oleochemie wichtigsten Reaktionen unter Hinweis auf offene Probleme vorgestellt.

Tabelle 10. Wichtige Fettderivate und Folgeprodukte.

Ausgangsmaterial	Reaktion (Reaktanten)	Derivat
Fettsäuren	Amidierung (NH ₃ , Aminoalkohole)	Fettsäure(N-hydroxyalkyl)amide
	Veresterung (langkettige Alkohole, Glycerin, Polyole)	Fettsäureester („Wachsester“, Partialglyceride, Polyolester)
	Ethoxylierung, Propoxylierung	Fettsäurepolyglycolester
Fettsäuremethylester	Amidierung (NH ₃ , Aminoalkohole)	Fettsäure(N-hydroxyalkyl)amide
	Umesterung (langkettige Alkohole, Glycerin, Polyole)	Fettsäureester („Wachsester“, Partialglyceride, Polyolester)
Fettalkohole	Ethoxylierung, Propoxylierung	Fettalkoholpolyglycolether [a]
	Sulfatierung	Fettalkoholsulfate
	Herstellung von Phosphaten (P ₂ O ₅ , (Poly-)Phosphorsäure)	Alkylphosphorsäureester
Fettamine	Ethoxylierung, Propoxylierung	Fettaminpolyglycolether
	Alkylierung (CH ₃ Cl, Dimethylsulfat)	Quartäre Ammoniumverbindungen
	Alkylierung (ClCH ₂ COOH)	Betaine (Amphotenside)
	Oxidation	Fettaminoxide

[a] Folgereaktionen: Sulfatierung zu Fettalkoholpolyglycolethersulfaten; Umsetzung mit P₂O₅ oder (Poly-)Phosphorsäure zu Fettalkoholpolyglycol-etherphosphorsäureestern; Umsetzung mit ClCH₂COOH zu Alkoxy-carbonsäuren; Umsetzung mit Alkylchloriden zu Polyalkylenglycoldialkylethern.

Tabelle 11. Reaktionen an der ungesättigten und der gesättigten Fettsäurekette.

Reaktionstyp	Reaktionsprodukte	Offene Probleme
ungesättigte Kette:		
Hydrierung	gesättigte Fettsäuren	selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren
Epoxidation	Epoxyfettsstoffe	—
Hydroformylierung	Formylcarbonsäuren	Erhöhung von Selektivität/Linearität
Hydrocarboxylierung	Dicarbonsäuren	Erhöhung von Selektivität und Linearität
Koch Synthese	stark verzweigte Dicarbonsäuren	—
Metathese	Mono- und Dicarbonsäuren	Katalysatoroptimierung, Erhöhung des Substrat/Katalysator-Verhältnisses
Oxidative Spaltung	Mono- und Dicarbonsäuren	andere Oxidationsmittel als Ozon
Diels-Alder-Reaktion	cyclische Di- und Tricarbonsäuren	Einsatz nichtaktivierter Dienophile
En-Reaktion	verzweigte Di- und Tricarbonsäuren	Einsatz nichtaktivierter Enophile
An-Reaktion	verzweigte Fettsäuren	bisher bei Fettsäuren nicht untersucht
Dimerisierung	langkettige Di- und Tricarbonsäuren	Katalysatoroptimierung, Reaktionsmechanismus, Struktur der Produkte
Ricinolsäurespaltung		Übertragung auf analoge Fettsäuren
alkalisch – thermisch	Sebacinsäure, 2-Octanol	
	10-Undecensäure, Heptanal	
Hydrozirconierung	ω -substituierte Fettsäuren	Optimierung des Katalysatorsystems
gesättigte Kette:		
Chlorierung	Chlorfettsäuren	(Regio-)Selektivität
Sulfochlorierung	Sulfofettsäuren	(Regio-)Selektivität
Sulfoxidation	Sulfofettsäuren	(Regio-)Selektivität
Katalytische Oxidation	Hydroxyfettsäuren	
	Oxofettsäuren	Reaktion noch nicht gelungen
Katalytische Dehydrierung	ungesättigte Fettsäuren	
Sulfonierung	α -Sulfofettsäuren	—
Guerbet-Reaktion	α -Alkylalkohole	Katalysatoroptimierung
Claissen-Kondensation	α -Alkyl- β -oxofettsäureester	—

4.2.1. Reaktionen an ungesättigten Fettsäureresten

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität bieten sich die Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren als bevorzugter Angriffspunkt für Reaktionen an der Fettsäurekette an.

4.2.1.1. Hydrierung

Die nickeltakatalysierte Hydrierung der Doppelbindungsanteile ungesättigter Fettstoffe wird technisch im großen Umfang durchgeführt^[88,89]. Sie dient der Verbesserung von Stabilität und Farbe sowie der Erhöhung des Schmelzpunkts ungesättigter Fettderivate.

Ein bisher nur unvollkommen gelöstes Problem ist die selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren, beispielsweise die Überführung von Linolen- **14** und Linolsäure **13** in Ölsäure **3**, ohne daß dabei unerwünschte Stellungs- und *cis/trans*-Isomerisierungen ablaufen. Hete-

rogen-Metallkatalysatoren, die bei technischen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden, haben noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt^[90,91]. Homogenkatalysatoren auf Basis komplexgebundener Edelmetalle könnten das Problem lösen, wenn ein Weg zur Abtrennung und Rückführung der teuren Katalysatoren gefunden würde. Eine Trägerfixierung des Homogenkatalysators oder der Einsatz mikrodisperser Katalysatorsysteme (Kolloide, Cluster, lösliche Polymerchelate) wurden untersucht, wobei vor allem lösliche Polymerchelate aussichtsreich erscheinen^[92].

Die im folgenden beschriebenen Olefinreaktionen verlaufen nur dann weitgehend nebenproduktfrei, wenn hochprozentige Ölsäure als Ergebnis einer selektiven Hydrierung oder in Form einheitlicher Ausgangsmaterialien zur Verfügung steht. Die Ölsäurefraktion, die mit physikalischen Verfahren aus Fettsäuregemischen abgetrennt wird^[93,94], enthält nur ca. 70% *cis*-9-Octadecensäure.

Eine Alternative zur Gewinnung reiner Alkencarbonsäuren bietet die katalytische Dehydrierung gesättigter Fettsäuren. Bisher ist jedoch noch kein technisch einsatzfähiges Verfahren dafür entwickelt worden. Hier könnten biotechnologische Methoden helfen.

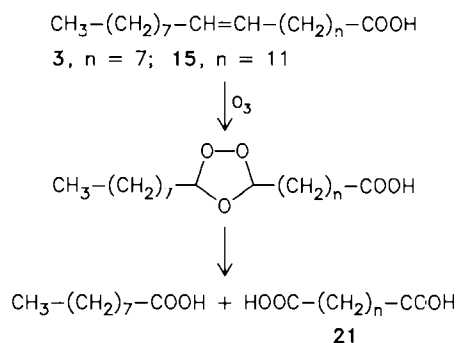
Die gezielte Dehydrierung gesättigter Fettsäuren könnte das eng begrenzte Spektrum der in der Natur vorkommenden ungesättigten Fettsäuren – hauptsächlich C_{18} und C_{22} – erweitern und somit die Olefinchemie durch die Synthese von Alkencarbonsäuren auf eine wesentlich breitere Basis stellen.

4.2.1.2. Oxidative Spaltung

Die Doppelbindung ungesättigter Fettsäuren bietet sich als Angriffspunkt für oxidative Spaltungen an. Bei der hochselektiv verlaufenden Ozonolyse ungesättigter Fettsäuren werden zunächst Ozonide gebildet^[95], die entweder reduktiv zu Mono- und Dialdehyden oder oxidativ zu Mono- und Dicarbonsäuren gespalten werden können^[96].

Aus Ölsäure **3** entstehen auf oxidativem Wege Nonansäure (Pelargonsäure) und Nonandisäure (Azelainsäure) **21**, $n=7$, aus Erucasäure **15** können Nonansäure und Tridecandisäure (Brassylsäure) **21**, $n=11$, gewonnen werden (Schema 5). Petroselinsäure **12**, die zu 80% im Korianderöl vorkommt (siehe Abschnitt 3.3.2), kann auf diesem Weg in Laurinsäure und Adipinsäure gespalten werden^[97].

Azelainsäure, eine auf dem Textilfaser- und Kunststoffsektor eingesetzte Dicarbonsäure, wird großtechnisch aus Ölsäure gewonnen^[98]. Dabei findet die Ozonolyse bisher

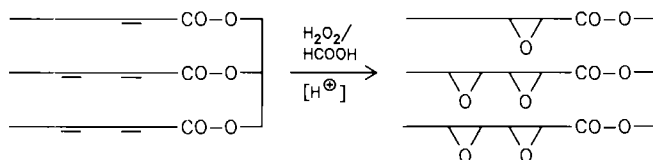


Schema 5. Ozonolyse von ungesättigten Fettsäuren (**3**: Ölsäure, **15**: Erucasäure).

ihren einzigen technischen Einsatz. Der Anwendung in größerem Maßstab stehen noch technische und wirtschaftliche Gründe entgegen, wenn auch in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt werden konnten^[96]. Die bisher untersuchten Alternativverfahren über die Stufe vicinaler Diole oder Hydroxyoxosäuren konnten die Ozonolyse nicht ablösen^[99-101]. Direktoxidationen ungesättigter Fettsäuren mit Metallkomplex-Katalysatoren, beispielsweise mit Ruthenium, könnten erfolgversprechend sein^[101].

4.2.1.3. Epoxidation

Zu den wichtigen Additionsreaktionen an die Doppelbindung ungesättigter Fettstoffe zählt die Epoxidation. Sie erfolgt bei ungesättigten Fettsäureestern bevorzugt nach dem in-situ-Perameisensäureverfahren. Schema 6 zeigt die



Schema 6. Epoxidation von ungesättigten Fettstoffen.

Anwendung auf ein Triglycerid. Ölsäuremethylester wird analog zu 9,10-Epoxystearinsäuremethylester umgesetzt^[102]. Die Oxirangruppen in epoxidierten Fettstoffen reagieren leicht mit nucleophilen Verbindungen. Unter Öffnung des Epoxidrings entsteht eine große Zahl von Folgeprodukten, die in Tabelle 12 zusammengefaßt sind.

Tabelle 12. Reaktionsmöglichkeiten von Epoxyfettstoffen.

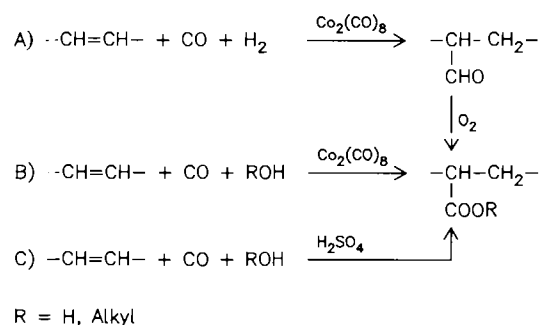
—HC—CH— O	$+ \text{HX} \longrightarrow$	—CH—CH— OH X
H ₂	Alkohol	
H ₂ O	Diol	
ROH	Alkoxyalkohol („Etheralkohol“)	
RCOOH	Hydroxyester („Esteralkohol“)	
RCONH ₂	N-Hydroxyalkylamid	
H ₂ S	Mercaptoalkohol	
R ₂ NH	Aminoalkohol	
HCN	Hydroxynitril	
HCl	Chlorhydrin	
NaHSO ₃	Natriumhydroxysulfonat	

Besonders eingehend wurde die Ringöffnung bei Epoxyfettsäureestern und Epoxyfettalkoholen mit ein- und mehrwertigen Alkoholen untersucht, mit der man eine breite Palette fettchemischer Alkoxyalkohole („Etheralkohole“) und entsprechender Polyole aufbauen kann. Diese eignen sich vor allem zur Herstellung von PUR-Schäumen und -Gießharzen mit anwendungstechnisch interessanten Eigenschaften^[103].

4.2.1.4. Carboxylierung

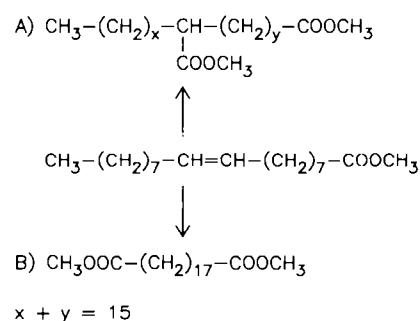
Für die Addition von Kohlenmonoxid an die Doppelbindung ungesättigter Fettderivate bieten sich bevorzugt

drei Reaktionen an: die Hydroformylierung (Oxo-Synthese)^[80], die Hydrocarboxylierung (Reppe-Reaktion)^[80, 104, 105] und die Koch-Synthese^[80] (Schema 7).



Schema 7. Herstellung von Carbonsäuren durch Carbonylierungsreaktionen. A: Hydroformylierung mit Oxidation; B: Hydrocarboxylierung; C: Koch-Reaktion.

Bei der Hydroformylierung mit Übergangsmetallkomplexen bildet sich die Formylgruppe, die zu einer Carboxygruppe oxidiert oder zu einer primären Hydroxygruppe hydriert werden kann. In protischen Lösungsmitteln, z. B. Wasser oder Methanol, wird Kohlenmonoxid als Carboxyfunktion addiert. Bei dieser Hydrocarboxylierung entstehen Carbonsäuren bzw. deren Derivate^[80, 106]. Hydroformylierung und Hydrocarboxylierung werden z. B. durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und durch Carbonylhydridverbindungen von Metallen der achten Nebengruppe katalysiert. Diese Katalysatoren begünstigen die Doppelbindungsisomerisierung, so daß man Stellungsisomere erhält. Durch Zusatz spezieller Komplexliganden können diese Reaktionen jedoch gesteuert werden. So entstehen beispielsweise bei der Umsetzung von Ölsäuremethylester mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium/Triphenylphosphan ausschließlich in 9- und 10-Stellung hydroformylierte Produkte^[107, 108], während sich bei der Hydrocarboxylierung

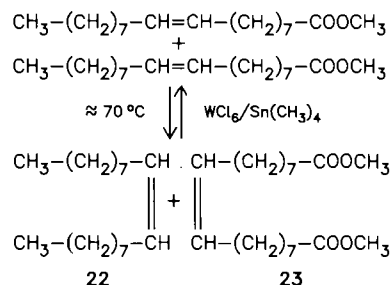


Schema 8. Hydrocarboxymethylierung von Ölsäuremethylester. A: in Gegenwart von Rhodium/Triphenylphosphan, B: in Gegenwart von Cobalt/4-Picolin.

von Öl- bzw. Erucasäuremethylester mit dem Katalysator Cobalt/4-Picolin zu 50–60% die linearen C₁₉- bzw. C₂₃-Dicarbonsäurediester bilden (Schema 8)^[109]. Bei der Koch-Synthese werden starke Säuren als Katalysatoren eingesetzt. Die primär gebildeten Carbo-Kationen isomerisieren sehr rasch, so daß sich das Kohlenstoffgerüst umlagert und ein Isomerengemisch mit hohen Anteilen an α -verzweigten Dicarbonsäuren gebildet wird^[80].

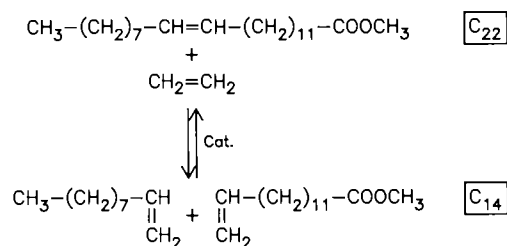
4.2.1.5. Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese wird durch Übergangsmetallverbindungen (Molybdän, Wolfram, Rhenium) katalysiert^[110]. Diese Reaktion läßt sich auch auf ungesättigte Fettsäureester anwenden^[111]. Bei der Selbstmetathese von Ölsäuremethylester mit dem Katalysatorsystem Wolfram(vi)-chlorid/Tetramethylzinn entstehen mit hoher Selektivität 9-Octadecen **22** und 9-Octadecendisäuredimethylester **23** in einer Gleichgewichtsmischung (Schema 9). Durch Co-Meta-



Schema 9. Selbst-Metathese von Ölsäuremethylester.

these von Erucasäure- oder Ölsäuremethylester mit kurzkettigen Olefinen wie Ethen und 2-Buten bilden sich ungesättigte Fettsäuremethylester der Kettenlängen C₁₀ bis C₁₅ und die korrespondierenden Olefine (Schema 10)^[112]. Ei-

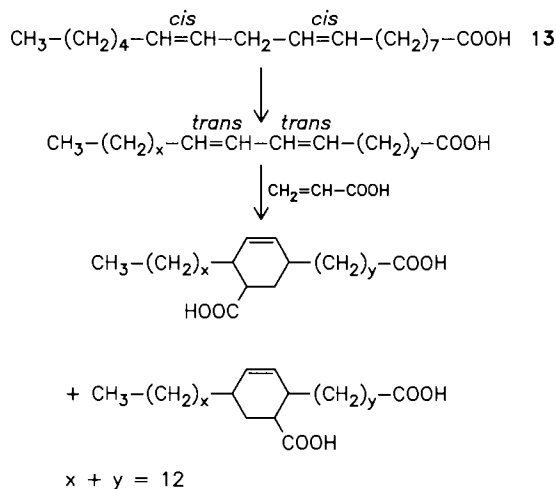


Schema 10. Metathese von Erucasäuremethylester und Ethen. Cat. = Katalysator (siehe Text).

ner technischen Nutzung dieser oleochemisch interessanten Reaktion steht zur Zeit noch die geringe Belastbarkeit des teuren Katalysators entgegen: Zur Umsetzung von 150 mol Ester wird zur Zeit noch 1 mol Wolframverbindung benötigt. Eine gezielte Suche nach neuen, wirksameren und preiswerteren Katalysatorsystemen ist daher notwendig.

4.2.1.6. Diels-Alder- und En-Reaktionen

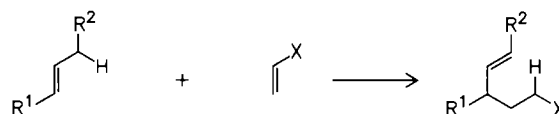
Auch zum Einbringen von Ringsystemen und Alkylverzweigungen in Fettsäuren werden häufig die Additionsmöglichkeiten isolierter und konjugierter Doppelbindungssysteme genutzt. Zweifach ungesättigte Fettsäuren, beispielsweise Linolsäure **13**, gehen – nach Isomerisierung zu einer Fettsäure mit konjugierten Doppelbindungen – mit geeignet substituierten Dienophilen Diels-Alder-Reaktionen ein. So addiert die isomerisierte Linolsäure oberhalb 100°C Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Acrylsäure und andere Dienophile mit aktivierten Doppelbindungen (Schema 11)^[113–118]. Zur Bildung der Diels-Alder-Addukte müssen die konjugierten Doppelbindungen in *trans/trans*-Form vorliegen^[119]; dies kann durch einen Isomerisie-



Schema 11. Diels-Alder-Reaktion von isomerisierter Linolsäure („Konjugen-fettsäure“) und Acrylsäure.

rungskatalysator, z. B. Iod oder Schwefel, gesteuert werden.

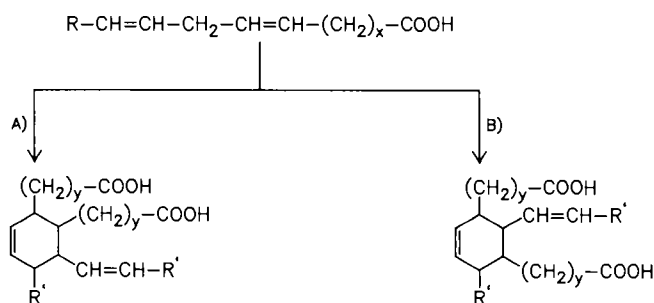
Ungesättigte Fettsäuren, z. B. Ölsäure, können mit Maleinsäureanhydrid oder anderen Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen oberhalb 220°C eine En-Reaktion eingehen (Schema 12)^[120, 121]. Sie eignet sich zur Einführung von Seitenketten mit Heterofunktionen, z. B. –COOR oder –CN, in ungesättigte Fettstoffe, wobei die Doppelbindung unter Verschiebung um ein Kohlenstoffatom erhalten bleibt. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für Diels-Alder- und En-Reaktionen an ungesättigten Fettsäuren mit nichtaktivierten Dienophilen und Enophilen.



Schema 12. En-Reaktion oleochemischer Verbindungen.

4.2.1.7. Fettsäuredimerisierung

C₁₈-Fettsäuren mit einer oder mehreren Doppelbindungen reagieren bei 210–250°C in Gegenwart von Schichtsilicat-Katalysatoren (z. B. Montmorillonit) mit sich selbst unter Bildung eines komplex zusammengesetzten Gemischs von C₃₆-Dicarbonsäuren („Dimerfettsäuren“, Schema 13)^[122]. Man nimmt an, daß dieser Fettsäuredimerisierung

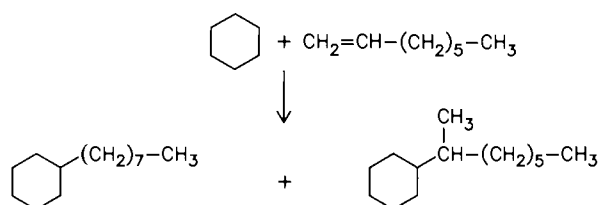


Schema 13. Dimerisierung von C₁₈-Fettsäuren durch Diels-Alder-Reaktion, schematisch. Bedingungen siehe Text. A: Kopf/Kopf-Reaktion; B: Kopf/Schwanz-Reaktion. In den Produkten ist y = x, R' = RCH₂ oder y = x + 1, R' = R.

eine Diels-Alder-Reaktion von Ölsäure mit Linolsäure unter Bildung eines Cyclohexenrings (nach vorheriger Konjugierung des Doppelbindungssystems der Linolsäure) zugrunde liegt. Wie aus dem Auftreten acyclischer aliphatischer Strukturen zu schließen ist^[123], laufen zum Teil aber auch En-Reaktionen und Reaktionen über Carbo-Kationen ab. Industriell hergestellte Dimerfettsäuren werden auf dem Gebiet der Schmelzklebstoffe, Druckfarben und Härter für Epoxidharze eingesetzt.

4.2.1.8. Radikalreaktionen

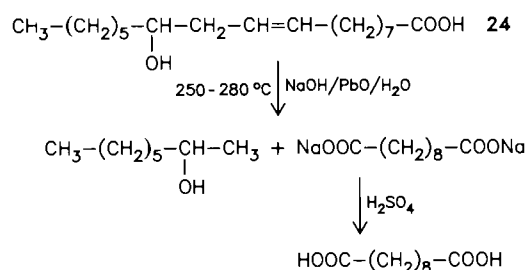
Alkane addieren sich in einer thermisch initiierten Radikalreaktion bei ca. 400 °C an Olefine, z. B. Cyclohexan an Acrylsäureester oder 1-Octen (Schema 14)^[124, 125]. Die Übertragung dieser „direkten substituierenden Addition“, in Analogie zur verwandten En-Reaktion „An-Reaktion“ genannt, auf Fettsäuren bietet für die Forschung ein interessantes Arbeitsfeld.



Schema 14. „An-Reaktion“ von Cyclohexan mit 1-Octen. Nebenprodukte sind 2-, 3- und 4-Octen.

4.2.1.9. Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen

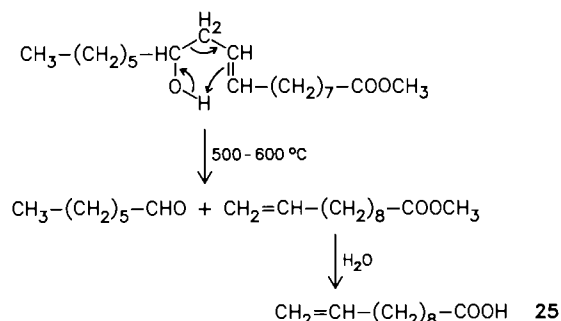
Die „β-Hydroxyalken“-Struktur, wie sie in *cis*-12-Hydroxy-9-octadecensäure (Ricinolsäure) **24**, der Hauptfettsäure des Rizinusöls, vorkommt, bietet Möglichkeiten für eine Reihe von Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali auf 250–280 °C unter oxidierenden Bedingungen in Gegenwart katalytischer Mengen an Calcium- oder Bleiverbindungen wird die Säure zu Sebacinsäure (Decandisäure) und 2-Octanol gespalten (Schema 15)^[126–129]. Sebacinsäure ist ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Weichmachern, Schmiermitteln, Polyestern und Polyamiden.



Schema 15. Synthese von Sebacinsäure durch Alkalisplattung von Ricinolsäure **24**.

Die thermische Spaltung von Ricinolsäuremethylester bei 500–600 °C liefert 10-Undecensäuremethylester (Undecylensäuremethylester) und Heptanal (Önanthaldehyd) (Schema 16)^[130]. Diese Spaltungsreaktion gilt allgemein

für β-Hydroxyolefine, bei denen die OH-Gruppe ungehindert mit den π-Elektronen der Doppelbindung in Wechselwirkung treten kann. 10-Undecensäure **25** ist ein begehrter Rohstoff für die Herstellung von Nylon 11 („Rilsan“), die über 11-Brom- und 11-Aminoundecansäure als Zwischenstufen verläuft^[131].



Schema 16. Synthese von 10-Undecensäure **25** durch thermische Spaltung von Ricinolsäuremethylester.

Am Palladium-Kontakt lagert sich Ricinolsäure bei 250 °C – unter Wanderung der Doppelbindung und Bildung einer Enolstruktur – zur 12-Oxostearinsäure um^[132], die in Gegenwart von Mangansalz-Katalysatoren oxidativ zu Mono- und Dicarbonsäuren gespalten werden kann^[133].

4.2.2. Substitutionsreaktionen an gesättigten aliphatischen Fettsäureresten

In ungesättigten Fettsäuren bieten die Doppelbindungen wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit gezielte Reaktionsmöglichkeiten. In gesättigten Fettsäuren sind dagegen die Methylengruppen – die α-Methylengruppe ausgenommen – nur wenig reaktiv, und die Reaktivitätsunterschiede sind gering. Bei Substitutionsreaktionen verteilen sich daher die Substituenten nahezu statistisch über die gesamte Fettsäurekette. Beispiele für dieses Verhalten geben die radikalisch verlaufende Chlorierung, Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Fettsäuren und Fettsäureestern.

Die lichtinduzierte Chlorierung von Fettsäuren und Fettsäureestern führt zu einem weitgehend gleichmäßigen Einbau von Chlor in die Methylengruppen der Fettsäuren; α- und ω-Substitutionen finden allerdings nicht oder nur in sehr geringem Maß statt^[134]. Ähnliches gilt auch für die Sulfochlorierung (die Reaktion mit Schwefeldioxid und Chlor unter Einführung von –SO₂Cl-Gruppen^[135]) und die Sulfoxidation von Fettsäuren und Fettsäureestern (die Umsetzung mit Schwefeldioxid und Sauerstoff unter Einführung von SO₃H-Gruppen)^[136, 137].

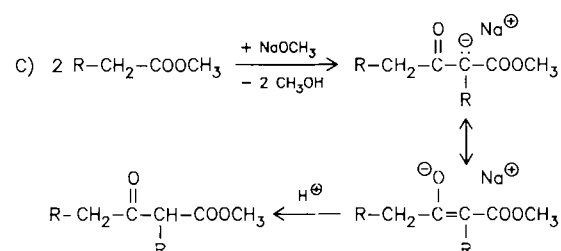
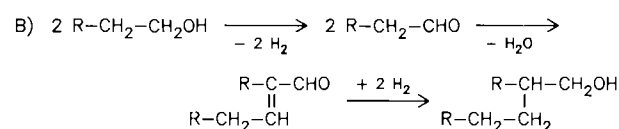
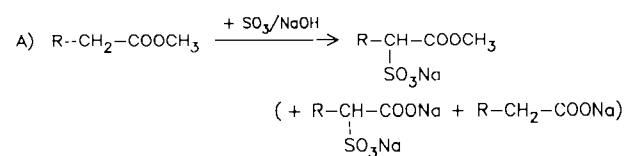
Gelänge es, Methoden zur Durchführung selektiver Substitutionsreaktionen an der Alkylkette von Fettsäuren zu finden, würden sich das Spektrum und damit auch die Anwendungsbreite fettchemischer Verbindungen beträchtlich erweitern. Denkbare Möglichkeiten hierfür sind die elektrostatische Orientierung des Reagens an der protonierten Fettsäure^[138–143], die Abdeckung von Molekülteilen durch Adsorption an inerten Oberflächen oder der Einschluß in Zeolithe^[143].

Bisher liegen im Hinblick auf die selektive Substitution – mit Ausnahme der leicht durchführbaren α-Substitution

nur wenige Ansatzpunkte vor^[138, 146]. Stark saures Medium und Zusatz eines Radikalfängers lenken die Chlorierung von Fettsäuren überwiegend in die α -Position^[147]. Diese Reaktion ergänzt die altbekannte α -Bromierung von Fettsäuren nach Hell-Volhard-Zelinsky. Bei der Adsorption an Aluminiumoxid orientieren sich die Fettsäuremoleküle derart, daß bevorzugt das letzte und vorletzte C-Atom der Fettsäurekette chloriert werden^[141, 142]. Die durch Radikalbildner initiierte Chlorierung von Fettsäuren mit *N*-Halogenaminen findet hochselektiv am vorletzten C-Atom der Fettsäurekette statt^[138, 148–152]. Gezielte Substitution am endständigen C-Atom kann auch durch Hydrozirconierung erreicht werden^[153]. Hierbei werden Zirkoniumhydride in Form von Komplexverbindungen an die Doppelbindung ungesättigter Fettsäureester addiert; über vielfache Eliminierung und Wiederanlagerung des Zirkoniumhydrids gelangt der Zirkoniumsubstituent schließlich in die ω -Stellung, aus der er durch beliebige elektrophile Reagentien verdrängt werden kann^[154].

Die α -Substitution gesättigter Fettsäuren und Fettsäureester ist dagegen relativ einfach und gezielt durchführbar. Beispiele hierfür sind:

- die ionisch verlaufende Sulfonierung von Fettsäuremethylestern mit SO_3 zu α -Sulfofettsäuremethylestern („Estersulfonaten“) (Schema 17A)^[155–157]. Estersulfonate sind eine oleochemische Alternative zu dem auf petrochemischer Basis erhältlichen Leittensid Alkylbenzolsulfonat;
- die Guerbet-Reaktion^[158, 159], das ist die alkalisch katalysierte Selbstkondensation zweier Moleküle Fettalkohol zu einem Molekül α -alkylverzweigtem Alkohol, dem Guerbet-Alkohol. Diese Reaktion verläuft vermutlich über eine Aldolkondensation des intermediär gebildeten Aldehyds (Schema 17B)^[160];
- die Claisen-Kondensation zweier Moleküle Fettsäuremethylester zu einem Molekül α -Alkyl- β -oxofettsäuremethylester (Schema 17C)^[161].



Schema 17. Reaktionen an der gesättigten Fettsäurekette: A: Sulfonierung; B: Guerbet-Reaktion; C: Claisen-Kondensation von Fettsäuremethylestern.

Die hier diskutierten Reaktionen haben zum größten Teil den Charakter von Grundreaktionen der Oleochemie. In der fettchemischen Industrie sind chemische Reaktionen dieser Art von essentieller Bedeutung zur Herstellung von Chemieprodukten auf Basis regenerativer Rohstoffe.

4.3. Biologisch katalysierte Reaktionen

Biochemische Methoden ermöglichen sowohl eine energetisch günstige, stoffschonende Durchführung herkömmlicher Umsetzungen von Fettstoffen, z.B. Spaltung oder Veresterung, als auch die Umwandlung zu neuen fettchemischen Produkten.

4.3.1. Reaktionen an der Estergruppe

Seit einigen Jahren wird die Anwendung der enzymatischen Katalyse und der Bioreaktortechnik auf die wichtigen oleochemischen Grundreaktionen (Fettspaltung, Umesterung und Veresterung) intensiv untersucht^[162, 163].

Wie thermodynamische Analysen ergaben, ist die Reaktionsenthalpie der Triglyceridhydrolyse äußerst gering, so daß sich die Fettspaltung als Gleichgewichtsreaktion (vgl. Schema 1) leicht zur Estersynthese oder Umesterung umkehren läßt^[164]. Katalysiert werden diese Umwandlungen durch Enzyme aus der Klasse der Ester-Hydrolasen (E.C. 3.1.1.), die Lipasen. Diese Enzyme setzen bevorzugt wasserunlösliche Substrate um, wobei die Reaktion an der Grenzfläche zwischen lipophiler und hydrophiler Phase stattfindet^[165].

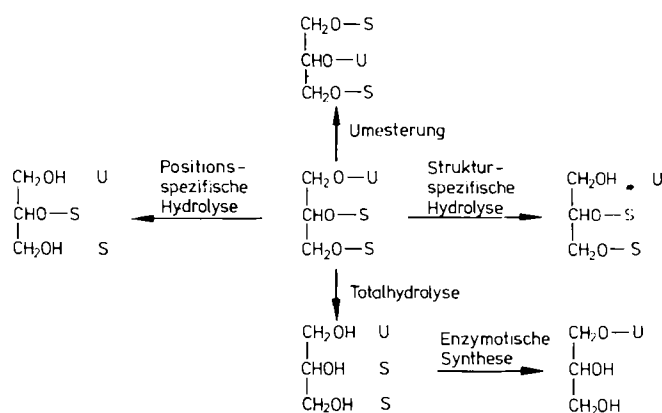


Abb. 9. Enzymatische Fettsäureumesterung und -spaltung. U = cis-9-Alkensäure („ Δ^9 -ungesättigte Fettsäure“), S = gesättigte Fettsäure.

Lipasen können unterschiedliche Spezifitäten für Struktur und Kettenlänge der abzusplittenden oder zu veresternden Fettsäuren oder für die Position aufweisen^[166, 167] (Abb. 9), in der die Reaktion erfolgen soll. Sie eignen sich daher zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen und zur Gewinnung bestimmter Fettsäuren oder Glyceride. Diese enzymatischen Spezifitäten können durch chemische Reaktionen wie intramolekulare Acylwanderungen und durch die Grenzflächeneigenschaften der Substrate und Reaktionsprodukte überlagert werden.

4.3.1.1. Enzymatische Fettspaltung

Bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts wurde vorgeschlagen, Rizinussamen zur industriellen Hydrolyse von Fetten und Ölen einzusetzen^[168], doch erst in neuerer Zeit zeigte sich wieder zunehmendes Interesse an der Lipase-katalysierten Fettspaltung^[162].

Eine technisch einsetzbare Lipase sollte unspezifisch alle Esterbindungen im Triglycerid mit etwa der gleichen Geschwindigkeit spalten und thermostabil sein. Ein diesen Bedingungen weitgehend entsprechendes Enzym stammt aus *Candida cylindracea*. Auch andere, insbesondere thermostabile Lipasen wurden für diesen Zweck untersucht^[169].

Für die enzymatische Fettspaltung wurden mehrere Versuchsanordnungen wie Rührkessel^[162], Reaktionsrohr^[170] oder Membranreaktor^[171] beschrieben. Die überschlägige Kostenrechnung eines Prozesses im Rührreaktor zeigt, daß der größte Kostenanteil auf den Katalysator entfällt. Die Produktmengen-spezifischen Katalysatorkosten können durch effizientere Herstellungsmethoden sowie durch Stabilisierung und Rückgewinnung der Lipase erheblich gemindert werden. Dennoch kann die enzymatische Fettspaltung, obwohl Energie gespart wird, mit der herkömmlichen Spaltung bisher nicht konkurrieren.

Vorteile für ein enzymatisches Verfahren sind vor allem dann zu erwarten, wenn eine vollständige Spaltung nicht erforderlich ist, oder wenn spezielle Fettsäuren die Zielprodukte sind, so daß die Spezifität oder Selektivität der Lipasen ausgenutzt werden kann. In Japan werden seit 1983 jährlich rund 8000 t Fettsäuren zur Seifenherstellung enzymatisch produziert. Ein dort seit 1985 praktizierter Prozeß zur Gewinnung ungesättigter Fettsäuren mit einer Reinheit bis zu 99% im t-Maßstab kombiniert die enzymatische Spaltung mit speziellen Aufarbeitungsschritten^[172].

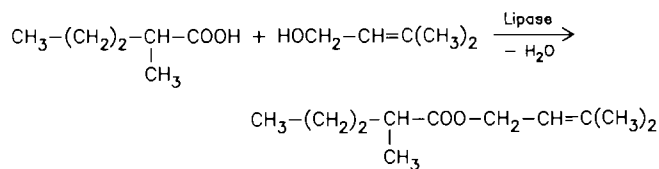
4.3.1.2. Umesterung

Durch Lipasen mit 1,3-Positions-Spezifität können gezielt Fettsäuren in Triglyceriden ausgetauscht werden; das ist mit chemischen Verfahren nicht möglich. Dadurch lassen sich Fette mit bestimmtem Schmelzverhalten synthetisieren, die für die Herstellung von Kakaobutterersatz, Margarine, Butter- und Backfetten erforderlich sind^[173, 174]. Durch Immobilisierungstechniken können auch die Standzeiten der Enzyme erhöht und damit die Katalysatorkosten erniedrigt werden^[175].

4.3.1.3. Estersynthese

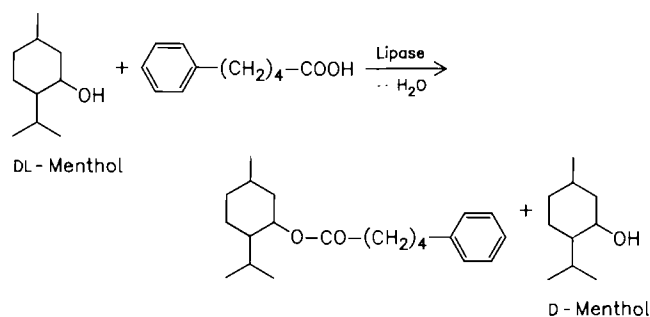
Die Umkehrbarkeit der enzymkatalysierten Fetthydrolyse wurde schon 1900 an der Veresterung von Buttersäure und Ethanol mit einem Lipase-haltigen Pankreasextrakt nachgewiesen^[176]. Seit zwei Jahrzehnten wird die enzymatische Estersynthese wieder eingehend bearbeitet. Die Fähigkeit einiger Lipasen zur Katalyse von Veresterungen variiert für unterschiedliche Reaktanten sehr stark^[163, 177]. Während tertiäre Alkohole und Zuckeralkohole sich nicht oder kaum umsetzen lassen, konnten mit mehreren Terpenalkoholen entsprechende Ester synthetisiert werden, die als Duftstoffe eine Rolle spielen. Bei der Veresterung von 2-Methylpentansäure mit Prenylalkohol wurde 98%

Umsatz erzielt (Schema 18). Auch die enzymatische Synthese von Wachsestern und oligomeren Estern aus Dicarbonsäuren und Diolen ergab Umsätze bis zu 90%^[178]. Zuckerester, die als Lebensmittel-Emulgatoren verwendet werden, sind ebenfalls durch Enzymkatalyse im wäßrigen und organischen Milieu erhältlich^[179, 180].



Schema 18. Lipase katalysierte Synthese von 2-Methylpentansäureprenylester.

Das Synthesepotential der Lipasen wurde in den letzten Jahren durch ihren Einsatz in nichtwäßrigen, meist apolaren Lösungsmitteln erweitert und zunehmend zur Herstellung chiraler Ester eingesetzt (Schema 19)^[181, 182].



Schema 19. Stereoselektive Veresterung von DL-Menthol mit 5-Phenylpentansäure: Nur L-Menthol wird zum Ester umgesetzt, D-Menthol bleibt zurück.

Ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet für Lipase-katalysierte Veresterungen ist die Herstellung von reinen Monoglyceriden, die wichtige Emulgatoren und Stabilisierungsmittel in Nahrungsmitteln, Pharmazeutika und Kosmetika sind^[183].

Von den möglichen Reaktionswegen zur Gewinnung von Fettsäureglyceriden – nämlich Partialhydrolyse von Triglyceriden, Umesterung von Triglyceriden mit Alkoholen, Glycerinolyse von Triglyceriden und Synthese aus Glycerin und Fettsäure – können prinzipiell nur die letzten beiden zu reinen Monoglyceriden führen^[163]. Enzymatisch wurde vor allem die Veresterung von Fettsäure mit Glycerin untersucht. Durch kontinuierliche Reaktion mit membranadsorbierter Lipase in einem Membran-Bioreaktor wurden Gemische von Mono- und Diglyceriden erhalten^[184]. Die Synthese eines Glyceridgemischs aus 95% Mono- und 5% Dioleat bei rund 50% Ölsäure-Umsatz gelang in Gegenwart einer Lipase aus *Penicillium cyclopium*^[185].

4.3.2. Biotransformationen an Fettsäuren

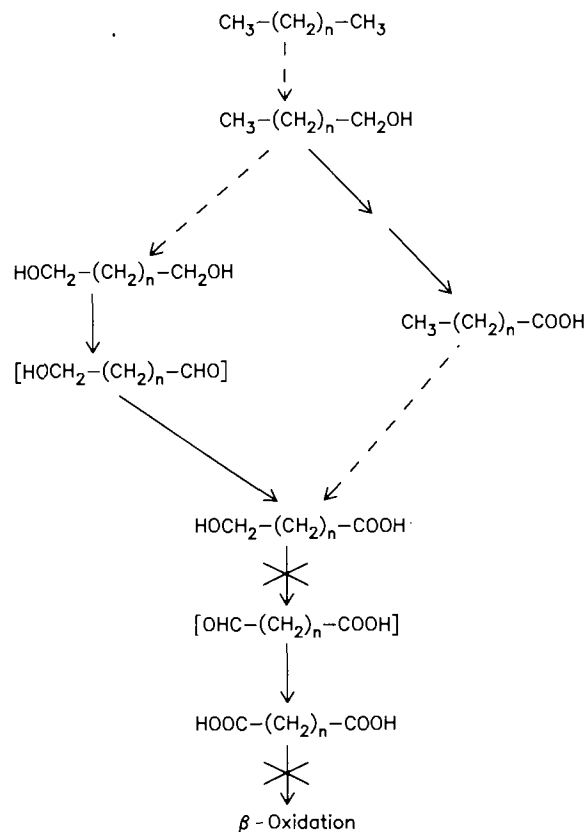
Biotechnische Verfahren eröffnen neben Reaktionen an der Carboxygruppe vor allem die Möglichkeit, auch nicht-aktivierte Positionen der Fettsäurekette gezielt anzugreifen. Da enzymatische Redoxsysteme komplizierter sind als

hydrolytische Systeme, hat die biotechnische Anwendung isolierter Enzymsysteme hierbei nur begrenzte Bedeutung.

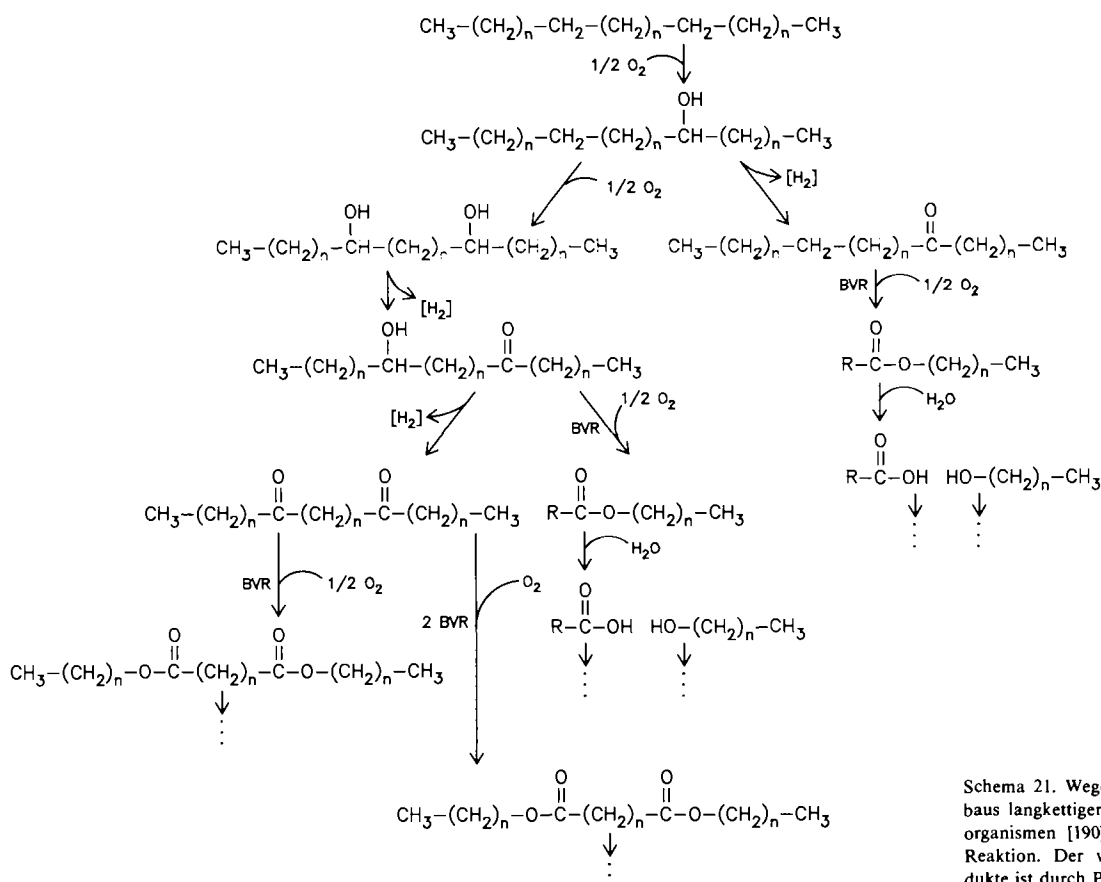
4.3.2.1. Oxidative Transformationen

Die terminale Oxidation von Fettsäuren führt zu Dicarbonsäuren, die als Bausteine für Polymere sowie als Ausgangsstoffe für Bleichmittel von technischer Bedeutung sind. Die diterminale mikrobielle Oxidation von *n*-Alkanen und Alkenen zu Mono- und Dicarbonsäuren mit Bakterien und insbesondere Hefen wurde umfassend untersucht. Fettsäuren und ω -Hydroxyfettsäuren sind Zwischenprodukte dieses Stoffwechselweges, in dessen weiterem Verlauf auch Fettsäure-Abbau durch β -Oxidation auftritt (Schema 20)^[186]. Während mit Hefen aus Alkanen Dicarbonsäure-Ausbeuten bis zu 140 g/L Kulturmedium erhalten wurden^[187], konnten aus Fettsäuren bislang nur im deutlich geringeren Umfang Dicarbonsäuren erhalten werden^[188]. Die Entwicklung eines ökonomischen Prozesses, sei es als Fermentation oder nach Immobilisierung der Zellen im Bioreaktor, setzt hochproduktive Mikroorganismen voraus, die die Fähigkeit zum Fettsäureabbau durch β -Oxidation möglichst weitgehend verloren haben. Ein Fermentationsverfahren wird in Japan bereits technisch zur Herstellung von Tridecandisäure (Brassylsäure) **21**, $n=11$, durch terminale Oxidation von Tridecan eingesetzt^[189].

Die nachstehend beschriebenen Oxidationen ließen sich technisch noch nicht realisieren, zeigen jedoch das Potential mikrobieller Fettsäure-Transformationen auf. Durch subterminale Oxidation werden *n*-Alkane an einer oder



Schema 20. Mikrobielle Transformation von Alkanen zu Dicarbonsäuren [50]. Katalyse durch Oxygenasen (---) oder Dehydrogenasen (—); hypothetische Zwischenstufen in eckigen Klammern; x: technisch interessante Blockmutanten.

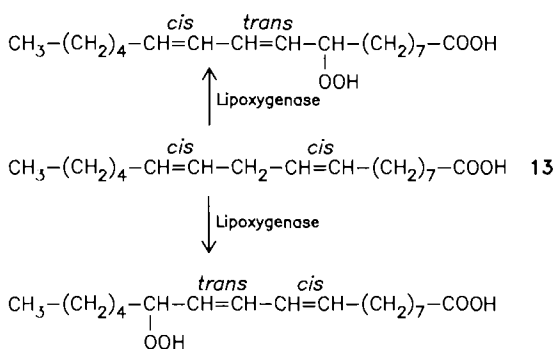


Schema 21. Wege des subterminalen Abbaus langkettiger *n*-Alkane durch Mikroorganismen [190]. BVR = Baeyer-Villiger-Reaktion. Der weitere Abbau der Produkte ist durch Pünktchen angedeutet.

mehreren Methylengruppen in sekundäre Alkohole und/oder in Ketone überführt, die dann weiter zu Fettsäuren metabolisiert werden (Schema 21). Derartige Transformationen sind für eine Vielzahl von Bakterien, Hefen und Pilzen beschrieben^[190].

Der erste enzymatische Schritt, die Hydroxylierung, dürfte hier ebenso wie bei der terminalen Oxidation durch Cytochrom-P450-abhängige Enzymsysteme, die Monooxygenasen, katalysiert werden^[186]. Hydroxylierungen sind auch durch Wasseranlagerung an Doppelbindungen möglich. Dies ist für Δ^9 -ungesättigte Fettsäuren und Fettalkohole mit einer Reihe von Bakterien unter anaeroben Bedingungen nachgewiesen worden^[191-193].

Das Enzym Lipoxygenase oxidiert in Gegenwart von Sauerstoff ungesättigte Fettsäuren mit dem Strukturelement 1,4-*cis,cis*-Pentadien spezifisch zu *cis,trans*-konjugierten Monohydroperoxiden mit unterschiedlicher Regio- und/oder Stereospezifität je nach Herkunft des Enzyms (Schema 22)^[194, 195]. Diese Verbindungen und ihre Folgeprodukte sind für die Synthese von Prostaglandinen und deren Vorstufen von erheblichem Interesse^[196-198]. Die Lipoxygenase könnte dabei als Rohpräparat in Form von geröstetem Sojamehl oder in immobilisierter Form eingesetzt werden^[199].



Schema 22. Oxidation von Linolsäure 13 durch Lipoxygenase. Die Produktzusammensetzung 9- und/oder 13-Hydroperoxid - variiert mit der Herkunft des Enzyms.

Die Desaturierung von Fettsäuren in Mikroorganismen und höheren Organismen wurden eingehend untersucht^[200]. In eukaryotischen Organismen wird die Reaktionsfolge durch ein membranassoziiertes Enzymsystem katalysiert^[201].

4.3.2.2. Reduktive Transformationen

Natürliche Fettalkohole sind als Wachsbestandteile in der Natur weitverbreitet. Ihre Biosynthese erfordert die mehrstufige Reduktion aktivierter Fettsäuren durch meist membranständige, Cofaktor-abhängige Enzymsysteme^[202]. Eine technische Bioreduktion von Fettsäuren zu Fettalkoholen kann demnach nur mit intakten Mikroorganismen durchgeführt werden, da der Einsatz isolierter Enzyme mit der notwendigen Regenerierung von Cofaktoren derzeit noch unökonomisch ist. Die Bestimmung der Wechselzahlen angereicherter Einzel-Enzyme aus verschiedenen Mikroorganismen und Pflanzen ergab, daß das biochemische Potential dieser Umsetzung für ein technisches Verfahren nicht ausreichen dürfte^[50].

Die Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren wurde bisher meist nur qualitativ bei anaeroben Mikroorganismen nachgewiesen^[203]. Beispielsweise wurde Linolsäure mit mehreren Stämmen in *trans*-11-Octadecensäure umgewandelt^[204], und mit einem Rumenbakterium ließ sich bei der Umsetzung von Linolen- bzw. Linolsäure in 85% Ausbeute *cis*-15-Octadecensäure bzw. Stearinsäure erhalten^[205]. Die beteiligten Enzymsysteme sind bislang wenig oder nicht untersucht^[206].

4.3.3. Biotransformationen anderer Fettkomponenten

Biotransformationen von Glycerin, dem Koppelprodukt bei Fettspaltung und Umesterung, sowie von Sterinen als Fett-Nebenbestandteilen von erheblichem wirtschaftlichem Potential, sollen hier nur kurz vorgestellt werden.

4.3.3.1. Glycerin

Glycerin kann in vielen Fällen Glucose oder andere Kohlenhydrate als Kohlenstoff- und Energiequelle bei Fermentationen ersetzen. Zahlreiche Fermentationsprodukte auf Glycerinbasis wie Bioemulgatoren^[207], Flokkungsmittel^[208] oder Cellulose^[209] sind beschrieben worden.

Bei der Umwandlung von Glycerin in höherwertige Substanzen wie Dihydroxyaceton^[210], Glycerinaldehyd^[211], 1,3-Propanediol^[212a], 3-Hydroxypropionaldehyd^[212b] und 3-Hydroxypropionsäure^[213] im Labormaßstab werden teilweise Bioreaktoren mit immobilisierten Zellen eingesetzt^[214]. Für Dihydroxyaceton wurde über Ausbeuten bis 149 g/L Kulturmedium berichtet.

4.3.3.2. Sterine

Sterine sind in den industriell genutzten Ölen und Fetten zu etwa 0.35% enthalten^[215]. Bei einem Einsatz von 9.5 Mio. t an Fetten und Ölen in der chemischen Industrie beträgt das Rohstoffpotential ca. 33 000 t. Sterine werden hauptsächlich für die Herstellung von Steroid-Derivaten für pharmazeutische Zwecke, vor allem für die Synthese von Corticosteroiden, eingesetzt^[216-223].

5. Ausblick

Öle und Fette pflanzlichen und tierischen Ursprungs bieten der Chemie eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten, die es für die Zukunft zu nutzen gilt. Erfolge auf diesem Gebiet vermindern die Abhängigkeit von petrochemischen Rohstoffen und eröffnen darüber hinaus neue Synthesemöglichkeiten. Das chemische Potential der nachwachsenden Öle und Fette ist aber noch lange nicht ausgeschöpft. Chemie, Biotechnologie, Pflanzenzucht und Landwirtschaft sind gleichermaßen gefordert, in interdisziplinärer Zusammenarbeit die erfolgreichen Ansätze auszubauen.

Die Autoren danken Frau Dr. G. Lück, Herrn K. Siekmann und Herrn Dr. K. Schumann für wertvolle Anregungen bei der Erstellung des Manuskripts.

Eingegangen am 16. Juli 1987 [A 645]

- [1] *Amtsblatt EG, Nr. 121/5* vom 20. Mai 1980.
- [2] S. A. Graham, F. Hirsinger, G. Röbbelen, *Am. J. Bot.* 68 (1981) 908.
- [3] P. Pohl, H. Wagner, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 74 (1972) 424, 541.
- [4] G. Grimmer, J. Jacob, D. Düvel, *Beitr. Biol. Pflanz.* 46 (1969) 223.
- [5] D. B. Fowler, R. K. Downey, *Can. J. Plant Sci.* 50 (1970) 233.
- [6] G. Röbbelen, W. Thies in S. Tsunoda, K. Hinata, C. Gomez-Campo (Hrsg.): *Brassica Crops and Wild Allies*. Japan Science Society Press, Tokyo 1980, S. 253.
- [7] D. G. Dorrel, R. K. Downey, *Can. J. Plant Sci.* 44 (1964) 499.
- [8] G. N. Fick, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (1983) 1252.
- [9] G. N. Fick, US-Pat. 4 627 192 (1986), Sigco Research.
- [10] I. A. Wolff, Q. Jones, *Chemurg. Dig.* 17 (1958) 4.
- [11] L. H. Princen, *Econ. Bot.* 37 (1983) 478.
- [12] T. L. Wilson, T. K. Miwa, C. R. Smith, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 37 (1960) 675.
- [13] F. Hirsinger, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 82 (1980) 385.
- [14] F. Hirsinger, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62 (1985) 76.
- [15] A. E. Thompson, *Hort Science* 19 (1984) 352.
- [16] M. Calvin, *Naturwissenschaften* 67 (1980) 525.
- [17] L. Ayerbe, J. L. Tenorio, P. Ventas, E. Fuenes, L. Mellado, *Biomass* 4 (1984) 283; 5 (1985) 37.
- [18] W. Hondelmann, W. Radatz, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 84 (1982) 73.
- [19] H. Meyer zu Beerenstrup, *Dissertation*. Universität Göttingen 1986.
- [20] G. D. Jolliff, I. J. Tinsley, W. Calhoun, J. M. Crane: *Oregon Agricultural Experimental Station Bulletin* 8, Corvallis 1981.
- [21] G. D. Jolliff, W. Calhoun, J. M. Crane, *Crop Sci.* 24 (1984) 369.
- [22] R. K. Downey, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48 (1971) 718.
- [23] H. J. Nieschlag, I. A. Wolff, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48 (1971) 723.
- [24] K. J. Lessman, W. P. Anderson in W. R. Fehr, H. H. Hadley (Hrsg.): *Hybridization of Crop Plants*. American Society of Agronomy/Crop Science Society of America, Madison, WI (USA) 1980, S. 339.
- [25] D. M. Yermanos (Hrsg.): *Proceedings of the 3rd International Conference on Jojoba*, University of California at Riverside 1978, S. 387.
- [26] a) I. K. Vasil (Hrsg.): *Cell Culture and Somatic Cellgenetics of Plants*, Vol. 1, Academic Press, New York 1984; b) F. Constabel in [26a], S. 27.
- [27] H. Binding, G. Krumbiegel-Schroeren in [26a], S. 43.
- [28] P. Eckes, G. Donn, F. Wengenmeyer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 382.
- [29] M. W. Fowler, *Prog. Ind. Microbiol.* 16 (1982) 207.
- [30] S. R. Singer, C. N. McDaniel, *Plant Physiol.* 78 (1985) 411.
- [31] L. H. Jones, *Biologist* 30 (1983) 181.
- [32] A. T. James, *AOCS Monogr.* 11 (1984) 1.
- [33] C. Ratledge, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 86 (1984) 379.
- [34] O. L. Gamborg, P. J. Bottino, *Adv. Biochem. Eng.* 19 (1981) 239.
- [35] U. Zimmermann, *Biochim. Biophys. Acta* 694 (1982) 227.
- [36] K. N. Kao, M. R. Michayluk, *Planta* 120 (1974) 215.
- [37] L. Menczel, K. Wolfe, *Plant Cell Rep.* 3 (1984) 196.
- [38] G. Melchers, M. D. Sacristan, A. A. Holder, *Carlsberg Res. Commun.* 43 (1978) 203.
- [39] Y. Y. Geleba, F. Hoffmann, *Planta* 149 (1980) 112.
- [40] I. Potrykus, R. D. Shillito, M. W. Saul, J. Paszkowski, *Plant Mol. Biol. Rep.* 3 (1985) 117.
- [41] J. P. Freeman, J. Draper, M. R. Davey, E. C. Cocking, K. M. A. Gartland, K. Harding, D. Pentel, *Plant Cell. Physiol.* 25 (1984) 1353.
- [42] M. R. Davey, E. C. Cocking, J. Freeman, N. Pearce, I. Tudor, *Plant Sci. Lett.* 18 (1980) 307.
- [43] J. Takehe in [26a], S. 492.
- [44] D. M. Shah, R. B. Horsch, H. J. Klee, G. M. Kishore, J. A. Winter, N. E. Turner, C. M. Hironaka, P. R. Sanders, C. S. Gasser, S. Aykent, N. R. Siegel, S. G. Rogers, R. T. Fraley, *Science (Washington D.C.)* 233 (1986) 478.
- [45] L. Comai, D. Facciotti, W. R. Hiatt, G. Thompson, R. E. Rose, D. M. Stalke, *Nature (London)* 317 (1985) 741.
- [46] P. P. Abel, R. S. Nelson, B. De, N. Hoffmann, S. G. Rogers, R. T. Fraley, R. N. Beachy, *Science (Washington D.C.)* 232 (1986) 738.
- [47] V. C. Knauf, *Trends Biotechnol.* 5 (1987) 40.
- [48] P. K. Stumpf, *New Compr. Biochem.* 7 (1984) 155.
- [49] P. K. Stumpf, M. R. Pollard in J. K. G. Kramer, F. D. Sauer, W. J. Pigden (Hrsg.): *High and Low Erucic Acid Rapeseed Oils*, Academic Press, New York 1983, S. 131.
- [50] R. D. Schmid, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 88 (1986) 555.
- [51] H. Damm, *Chem.-Ztg.* 67 (1943) 47.
- [52] J. F. T. Spencer, D. M. Spencer, *Annu. Rev. Microbiol.* 37 (1983) 121.
- [53] C. Ratledge, *Prog. Ind. Microbiol.* 16 (1982) 119.
- [54] C. Ratledge, *AOCS Monogr.* 11 (1984) 119.
- [55] N. S. Shifrin, *AOCS Monogr.* 11 (1984) 145.
- [56] B. A. Glatz, E. G. Hammond, K. H. Hsu, L. Baehman, N. Bati, W. Bednarski, D. Brown, M. Floetenmeyer, *AOCS Monogr.* 11 (1984) 163.
- [57] J. Litchfield, *Adv. Appl. Microbiol.* 22 (1977) 267.
- [58] C. Ratledge, *Econ. Microbiol.* 2 (1978) 263.
- [59] K. W. Sinden, *Enzyme Microb. Technol.* 9 (1987) 124.
- [60] H. Inui, K. Miyatake, Y. Nakano, S. Kitaoka, *FEBS Lett.* 150 (1982) 89.
- [61] H. Inui, K. Miyatake, Y. Nakano, S. Kitaoka, *Agric. Biol. Chem.* 47 (1983) 2669.
- [62] S. De Witt, J. L. Ervin, D. Howes-Orchison, D. Dalietos, S. L. Neidleman, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 69.
- [63] S. L. Neidleman, J. Geigert, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 290.
- [64] J. Geigert, S. L. Neidleman, S. K. De Witt, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1747.
- [65] C. W. Seo, Y. Yamada, H. Okada, *Agric. Biol. Chem.* 46 (1982) 405.
- [66] J. D. E. Patterson, J. A. Blain, C. E. L. Shaw, R. Todd, G. Bell, *Biotechnol. Lett.* 1 (1979) 211.
- [67] H. Egge in F. Paltauf (Hrsg.): *Ether Lipids: Biochemical and Biomedical Aspects*, Academic Press, New York 1983, S. 141.
- [68] M. De Rosa, A. Gambacorta, B. Nicolaus, B. Chappe, P. Albrecht, *Biochim. Biophys. Acta* 753 (1983) 249.
- [69] M. Kates in R. T. Holman (Hrsg.): *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 301.
- [70] K. Poralla, *Forum Mikrobiol.* 5 (1982) 176.
- [71] E. Kannenberg, A. Blume, R. N. McElhaney, K. Poralla, *Chem. Phys. Lipids* 39 (1986) 145.
- [72] W. O. Thiele, J. Oulevey, H. Bahl, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 87 (1985) 551.
- [73] W. Godchaux, E. R. Leadbetter, *J. Biol. Chem.* 259 (1984) 2982.
- [74] J. Schindler, R. D. Schmid in J. Falbe (Hrsg.): *Surfactants in Consumer Products*, Springer, Berlin 1987, S. 118.
- [75] H. J. Richter, J. Knaut, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 160.
- [76] N. O. V. Sonntag, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 795 A.
- [77] U. Ploog, G. Reese, *Chem.-Ztg.* 97 (1973) 342.
- [78] U. R. Kreutzer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 343.
- [79] K. Weißermel, H.-J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 73; M. F. Gautreaux, W. T. Davis, E. D. Travis in: *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, Wiley, New York 1978, S. 716; D. G. Demianiv in: *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 16, Wiley, New York 1981, S. 485; H. Weber in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 14, Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 664; B. Fell, *Tenside Deterg.* 12 (1975) 3.
- [80] J. Falbe: *Synthesen mit Kohlenmonoxid*, Springer, Berlin 1967; J. Falbe: *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1970; J. Falbe: *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980.
- [81] J. Falbe: *Chemierohstoffe aus Kohle*, Thieme, Stuttgart 1977; C. D. Frohning, H. Köbel, M. Ralek, W. Rattig, F. Schnur, H. Schulz in J. Falbe (Hrsg.): *Chemical Feedstocks from Coal*, Wiley, New York 1982, S. 309.
- [82] T. Voeste, H. Buchold, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 350.
- [83] J. Pohl, F.-J. Carduck, J. Falbe, T. Fleckenstein, DAS 3 624 812 (1986), Henkel.
- [84] S. Billenstein, G. Blaschke, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 353.
- [85] S. Billenstein, B. Kukla, H. Stühler, US-Pat. 4 234 509 (1980), Farbwerke Hoechst.
- [86] H. Rutzen, H. Schütt, DBP 1 543 676 (1966), Henkel; H. Rutzen, US-Pat. 3 579 585 (1968), Henkel.
- [87] P. H. Moss, E. L. Yeakey, G. P. Speranza, Br. Pat. 1 074 603 (1967), Jefferson Chemical.
- [88] Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung (DGF), 67. Mitteilung, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 78 (1976) 385.
- [89] J. Baltes, B. Cornils, C. D. Frohning, *Chem.-Ing.-Tech.* 47 (1975) 522.
- [90] M. Singer, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 105 (1979) 589; 110 (1984) 227.
- [91] E. Druge de Hault, A. Demoulin, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 195.
- [92] E. Bayer, Eur. Pat. 0 008 407 (1979), Heyl & Co.; E. Bayer, DBP 3 226 865 (1982), Heyl & Co.; E. Bayer, W. Schumann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 949.
- [93] L. D. Myers, V. J. Muckerheide, US-Pat. 2 298 501 (1942), Emery Industries; R. L. Demmerle, *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 126.
- [94] W. Stein, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 45 (1968) 471; H. Hartmann, W. Stein, DBP 970 292 (1953), Henkel.
- [95] R. Criegee, *Angew. Chem.* 87 (1975) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 745.
- [96] a) Fonds der Chemischen Industrie (Hrsg.): *Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie*, Heft 26: *Fette und Öle*, VCI, Frankfurt 1986; b) M. Witthaus in [96a], S. 19.
- [97] L. H. Princen, J. A. Rothfus, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 281.

- [98] C. G. Goebel, A. C. Brown, H. F. Oehlschlaeger, R. P. Rolfes, US-Pat. 2813 113 (1957), Emery Industries.
- [99] R. G. Kadesch, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56 (1979) 845 A.
- [100] U. Zeidler, H. Lepper, W. Stein, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 76 (1974) 260.
- [101] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3936.
- [102] E. C. Ladd, H. Sargent, US-Pat. 2485 100 (1949), Rohm & Haas; A. Bezdard, A. Jacot-Guillarmod, DBP 1042 562 (1955), Rohm & Haas.
- [103] B. Gruber, R. Höfer, H. Kluth, A. Meffert, *Fat Sci. Technol.* 89 (1987) 147.
- [104] E. N. Frankel, E. H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54 (1977) 873 A.
- [105] E. T. Roe, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 37 (1960) 661.
- [106] W. Reppe, H. Kröper, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 582 (1933) 38.
- [107] E. H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 419.
- [108] J. P. Friedrich, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (1976) 125.
- [109] B. Gruber, M. Biermann, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 87 (1985) 400.
- [110] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 3 (1964) 170.
- [111] C. Boelhouwer, J. C. Mol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 425.
- [112] M. Biermann in [96a], S. 26.
- [113] M. J. Danzig, J. W. Bell, J. L. O'Donnell, E. W. Bell, J. C. Cowan, H. M. Teeter, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34 (1957) 136.
- [114] H. M. Teeter, J. L. O'Donnell, W. J. Schneider, L. E. Gast, M. J. Danzig, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 512.
- [115] H. M. Teeter, E. W. Bell, J. L. O'Donnell, M. J. Danzig, J. C. Cowan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 35 (1958) 238.
- [116] G. S. R. Sastry, B. G. K. Murthy, J. S. Aggarwal, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48 (1971) 686.
- [117] B. F. Ward, US-Pat. 3753 968 (1973), Westvaco Corp.; J. R. Powers, C. Miller, US-Pat. 4081 462 (1976), Westvaco Corp.
- [118] B. F. Ward, C. G. Force, A. M. Bills, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 52 (1975) 219.
- [119] K. Alder, R. Kuth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 609 (1957) 19.
- [120] K. Holenberg, J. A. Johansson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 36 (1982) 481.
- [121] A. E. Rheineck, T. H. Khoe, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 71 (1969) 644.
- [122] E. C. Leonhard, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56 (1979) 782 A.
- [123] M. J. den Otter, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 72 (1970) 667, 875.
- [124] J. O. Metzger, J. Hartmanns, P. Köll, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1891.
- [125] J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488.
- [126] W. Stein, DBP 867 090 (1950), Henkel.
- [127] F. C. Naughton, P. C. Daidone, US-Pat. 2851 491, 2851 492, 2851 493 (1958), Baker Castor Oil.
- [128] M. Grimberg, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 89 (1963) 771.
- [129] K. T. Achaya, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48 (1971) 758.
- [130] P. F. C. Gregory, M. Genas, O. Kostelitz, Fr. Pat. 952 985 (1949), Société Organico; G. Wettröf, G. d'Ivacheff, J. Khaldij, Fr. Pat. 1 120 247 (1955), Société Organico.
- [131] M. Genas, *Angew. Chem.* 74 (1962) 535.
- [132] T. R. Steadmann, J. O. H. Peterson, US-Pat. 2847 432 (1958).
- [133] D. A. O'Brien, Eur. Pat. 0 153 522 (1984), Procter & Gamble.
- [134] J. O. O. Korhonen, J. N. J. Korvola, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 673.
- [135] A. Commichau, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1965.
- [136] M. Biermann, Vortrag auf der GDCh-Fachgruppentagung Waschmittelchemie 1985 in Würzburg.
- [137] F. Asinger, B. Fell, A. Commichau, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3095.
- [138] N. C. Deno, W. E. Billups, R. Fishbein, C. Pierson, R. Whalen, J. C. Wyckoff, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 438.
- [139] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, *Angew. Chem.* 90 (1978) 962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 909.
- [140] B. Westrup, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1978.
- [141] N. C. Deno, R. Fishbein, C. Pierson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1451.
- [142] C. Eden, Z. Shaked, *Isr. J. Chem.* 13 (1975) 1.
- [143] B. Dors, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1975.
- [144] N. C. Deno, E. J. Jedziniak, L. A. Messer, M. D. Meyer, S. G. Stroud, E. S. Tomezsko, *Tetrahedron* 33 (1977) 2503.
- [145] F. R. Hewgill, G. M. Proudfoot, *Aust. J. Chem.* 29 (1976) 637.
- [146] M. A. Winnik, D. S. Saunders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 156.
- [147] R. J. Crawford, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1364.
- [148] F. Minisci, R. Galli, A. Galli, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2207.
- [149] F. Minisci, G. P. Gardini, F. Bertini, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 544.
- [150] N. C. Deno, R. Fishbein, J. C. Wyckoff, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2065.
- [151] D. A. Konen, R. J. Maxwell, L. S. Silbert, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3594.
- [152] N. C. Deno, E. J. Jedziniak, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1259.
- [153] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 333.
- [154] J. Alvhäll, S. Gronowitz, A. Hallberg, R. Svenson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 430.
- [155] W. Stein, H. Weiß, O. Koch, P. Neuhausen, H. Baumann, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 72 (1970) 956.
- [156] W. Stein, H. Baumann, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 52 (1975) 323.
- [157] K. H. Schmid, H. Baumann, W. Stein, H. Dolhaine, *Kongressberichte, Welt-Tensid-Kongress, Vol. II*, München 1984, S. 105.
- [158] H. Machemer, *Angew. Chem.* 64 (1952) 213.
- [159] S. Veibel, J. I. Nielsen, *Tetrahedron* 23 (1967) 1723.
- [160] H. J. Krause, A. Syldatk, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 87 (1985) 386.
- [161] H. J. Krause, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 86 (1984) 293.
- [162] M. Bühler, C. Wandrey, *Fat Sci. Technol.* 89 (1987) 156 (siehe [103]).
- [163] a) A. R. Baldwin (Hrsg.): *Proceedings of the World Conference on Emerging Technologies in the Fats and Oils Industry*, AOCS, Illinois 1986; b) G. Lazar, A. Weiss, R. D. Schmid in [163a], S. 346.
- [164] A. Sturzenegger, H. Sturm, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 510.
- [165] H. L. Brockmann in B. Borgström, H. L. Brockmann (Hrsg.): *Lipases*, Elsevier, New York 1984, S. 4.
- [166] Y. Tsujisaka, M. Iwai, *Kagaku to Kogyo (Osaka)* 58 (1984) 60; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 205378j.
- [167] A. R. Macrae in W. M. Fogarty (Hrsg.): *Microbial Enzymes and Biotechnology*, Applied Science Publ., Barking 1983, S. 225.
- [168] W. Constein, E. Hoyer, H. Wartenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 3988.
- [169] F. Taylor, C. C. Panzer, J. C. Craig, Jr., D. J. O'Brien, *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 1318.
- [170] S. Ishida in [163a], S. 359.
- [171] M. M. Hoq, T. Yamane, S. Shimizu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62 (1985) 1016.
- [172] J. Falbe, R. D. Schmid, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 88 (1986) 203.
- [173] A. R. Macrae, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 22 (1985) 195.
- [174] T. Nielsen, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 87 (1985) 15.
- [175] T. T. Hansen, P. Eigtved in [163a], S. 365.
- [176] J. H. Kastle, A. S. Loevenhart, *Am. Chem. J.* 24 (1900) 491.
- [177] S. Okumura, M. Iwai, Y. Tsujisaka, *Biochim. Biophys. Acta* 575 (1979) 156.
- [178] G. Lazar, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 87 (1985) 394.
- [179] H. Seino, T. Uchibori, T. Nishitani, S. Inamasu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1761.
- [180] M. Therisod, A. M. Klivanov, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5638.
- [181] G. Kirchner, M. P. Scollar, A. M. Klivanov, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7072.
- [182] S. Koshiro, K. Sonomoto, A. Tanaka, S. Fukui, *J. Biotechnol.* 2 (1985) 47.
- [183] G. Schuster, W. F. Adams in G. Schuster (Hrsg.): *Emulgatoren für Lebensmittel*, Springer, Berlin 1985, S. 72.
- [184] M. M. Hoq, H. Tagami, T. Yamane, S. Shimizu, *Agric. Biol. Chem.* 49 (1985) 335.
- [185] S. Yamaguchi, T. Mase, S. Asada, Eur. Pat. 0 191 217 (1986), Amano Pharmaceutical Co.
- [186] M. Bühler, J. Schindler in H.-J. Rehm, G. Reed (Hrsg.): *Biotechnology, Vol. 6a*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 329.
- [187] N. Uemura, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64 (1987) 1253.
- [188] R. Uchio, I. Shiio, *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972) 1169.
- [189] *CEER, Chem. Econ. Eng. Rev.* 17 (1985) 37.
- [190] H. J. Rehm, J. Reif, *Adv. Biochem. Eng.* 19 (1981) 175.
- [191] P. J. Thomas, *Gastroenterology* 62 (1972) 430.
- [192] L. L. Wallen, E. N. Davies, Y. V. Wu, W. K. Rohwedder, *Lipids* 6 (1971) 745.
- [193] G. J. Schroepfer, Jr., W. G. Niehaus, Jr., *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 3798.
- [194] J. F. G. Vliegthart, G. A. Veldink in W. A. Pryor (Hrsg.): *Free Radicals in Biology, Vol. 5*, Academic Press, New York 1982, S. 29.
- [195] H. Kühn, R. Wiesner, V. Z. Lankin, A. Nekrasov, L. Alder, T. Schewe, *Anal. Biochem.* 160 (1987) 24.
- [196] S. Shak, H. D. Perez, I. M. Goldstein, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 14948.
- [197] B. Samuelsson, *Science (Washington, D.C.)* 220 (1983) 568.
- [198] T. J. Ahern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1754.
- [199] J. Laakso, *Lipids* 17 (1982) 667.
- [200] a) P. K. Stumpf, E. E. Conn (Hrsg.): *The Biochemistry of Plants, Vol. 4*, Academic Press, New York 1980; b) P. K. Stumpf in [200a], S. 177.

- [201] H. A. Dailey, P. Strittmatter, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 5184.
- [202] P. E. Kolattukudy in [200a], S. 617.
- [203] C. G. Harfoot in W. W. Christie (Hrsg.): *Lipid Metabolism in Ruminant Animals*. Pergamon Press, New York 1981, S. 1.
- [204] P. E. Hughes, S. B. Tove, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 4447.
- [205] P. Kemp, R. W. White, O. J. Lander, *J. Gen. Microbiol.* 90 (1975) 100.
- [206] P. E. Hughes, W. J. Hunter, S. B. Tove, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 3643.
- [207] C. Sydatk, U. Matulovic, F. Wagner, *Z. Naturforsch. C40* (1985) 61.
- [208] P. Rapp, C. A. Beck, F. Wagner, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 7 (1979) 67.
- [209] K. Ramamurti, G. L. Morrison, C. F. Crumpton, *Biotechnol. Bioeng.* 24 (1982) 2267.
- [210] S. Yamada, K. Nabe, N. Izuo, M. Wada, I. Chibata, *J. Ferment. Technol.* 57 (1979) 215.
- [211] T. Uwajima, Y. Shimizu, O. Terada, *J. Biol. Chem.* 259 (1984) 2748.
- [212] a) H. Schütz, F. Radler, *Syst. Appl. Microbiol.* 5 (1984) 169, B 102; b) P. J. Slininger, R. J. Bothast, *Appl. Environ. Microbiol.* 50 (1985) 1444.
- [213] M. Sobolov, K. L. Smiley, *J. Bacteriol.* 79 (1960) 261.
- [214] N. Izuo, K. Nabe, S. Yamada, I. Chibata, *J. Ferment. Technol.* 58 (1980) 221.
- [215] B. W. Werdelmann, R. D. Schmid, *Fette. Seifen. Anstrichm.* 84 (1982) 436.
- [216] K. Kieslich, *Econ. Microbiol.* 5 (1980) 370.
- [217] V. S. Malik, *Z. Allg. Mikrobiol.* 22 (1982) 261.
- [218] P. Atrat, *Z. Allg. Mikrobiol.* 22 (1982) 723.
- [219] F. Hill, J. Schindler, R. D. Schmid, R. Wagner, W. Voelter, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 15 (1982) 25.
- [220] W. Preuss, Eur. Pat. 0041612 (1981). Henkel.
- [221] P. Atrat, E. Hüller, C. Hörhold, M. J. Bucher, A. Y. Arinbasarova, K. A. Koschtschejenko, *Z. Allg. Mikrobiol.* 20 (1980) 159.
- [222] K. Sonomoto, M. Hoq, A. Tanaka, S. Fukui, *J. Ferment. Technol.* 59 (1981) 465.
- [223] S. Ohlson, P. O. Larsson, K. Mosbach, *Biotechnol. Bioeng.* 20 (1978) 1267.