

Das Zweischnittverfahren bietet im Gegensatz hierzu den Vorteil strukturierte Triglyceride des Typs MLM in höherer Ausbeute und hervorragender Reinheit ohne Nebenprodukte zu erhalten. Darüberhinaus erlaubt die Alkohololyse die Darstellung von 2-Monoglyceriden in hohen Ausbeuten und Reinheiten.

Literatur

- /1/ J. P. Kennedy: Structured Lipids: Fats of the Future, Food Technol. 45:76–83 (1991).
- /2/ C. C. Akoh: Structured Lipids – Enzymatic Approach, Inform 6:1055–1061 (1995).
- /3/ [3]A. Millqvist, P. Adlercreutz, B. Mattiasson: Lipase-Catalyzed Alcoholysis of Triglycerides for the Preparation of 2-Monoglycerides, Enzyme Microb. Technol. 16, 1042–1047 (1994)
- /4/ M. M. Soumanou, U. T. Bornscheuer, R. D. Schmid, Two-Step Enzymatic Reaction for the Synthesis of Pure Structured Triacylglycerides, J. Am. Oil Chem. Soc. zur Veröffentlichung eingereicht
- /5/ M. M. Soumanou, U. T. Bornscheuer, U. Menge, R. D. Schmid: Synthesis of Structured Triglycerides from Peanut Oil With Immobilized Lipase, J. Am. Oil Chem. Soc. 74, 427–433 (1997)
- /6/ H. L. Goderis, B. L. Fouwe, S. M. Van Cauwenbergh, P. P. Tobback: Measurement and Control of Water Content of Organic Solvents, Anal. Chem. 58, 1561–1563 (1986)
- /7/ J. J. Myher, A. Kuksis, K. Geher, P. W. Park, D. A. Diersen-Schade: Stereospecific Analysis of Triacylglycerols Rich in Long-Chain Polyunsaturated Fatty Acids, Lipids 31, 207–215 (1996)

Anschrift der Autoren:

Prof. Dr. R. D. Schmid, Dr. U. T. Bornscheuer, Ulrike Schmid,
Dr. M. M. Soumanou
Institut für Technische Biochemie, Universität Stuttgart
Allmandring 31, 70569 Stuttgart

Lipase-katalysierte Herstellung neuartiger Fettalkohol-Acrylsäureester

G. Steinke, M. Rüschen, Klaas, S. Warwel
Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung
Institut für Biochemie und Technologie der Fette, Münster

1 Einleitung und Zielsetzung

Durch die Verwendung von Biokatalysatoren bei der Herstellung spezieller Kunststoff-Monomere und in der direkten Polymersynthese eröffnen sich Perspektiven für die Entwicklung neuer und innovativer Produkte [1]. Dabei bieten sich Acrylsäure und ihre Ester als besonders günstige Edukte aufgrund ihrer leichten Polymerisierbarkeit an. Es lassen sich Polymere – je nach Wahl der eingesetzten (Fett) Alkoholkomponente – mit eventuell interessanten technischen Anwendungen erwarten. Weisen die Alkohole säurelabile funktionelle Gruppen auf (Doppelbindungen, Epoxygruppen), so ist die rein chemische Darstellung entsprechender Acrylderivate problematisch. Hier wird der Vorteil der Enzymkatalyse offensichtlich.

2 Ergebnisse

In eigenen Arbeiten konnte die enzymatische Umesterung von Acrylsäuremethylester mit Fettalkoholen (1-Undecanol, 9-Decen-1-ol, 10-Undecen-1-ol, 13-Tetradecen-1-ol, Stearylalkohol und Oleylalkohol) katalysiert durch Novozym 435® (immob. Lipase aus *Candida antarctica*) mit Ausbeuten von 65–84 % (Tab. 1) durchgeführt werden [2].

Tabelle 1: *Novozym 435[®]-katalysierte Umesterung von Methylacrylat mit fettchemischen Alkoholen in Acrylsäuremethylester als Lösungsmittel*

Nr.	Edukt	Ausbeute [%]	
		Acrylat	Methacrylat
1/1	1-Undecanol	84	93
1/2	9-Decen-1-ol	66	84
1/3	10-Undecen-1-ol	69	87
1/4	13-Tetradecen-1-ol	67	90
1/5	Oleylalkohol	65	86
1/6	Stearylalkohol	65	94
1/7	9,10-Epoxystearylalkohol	29	n. b.

Reaktionsbedingungen: 90 mmol Methylacrylat, 1 mmol Fettalkohol, 100 mg Novozym 435[®], 30 °C, 1 d

Besonderes Merkmal dieses Verfahrens ist die Verwendung von Acrylsäuremethylester als Acylierungsreagenz und gleichzeitig als Lösungsmittel (Abb. 1/①). Unter gleichen Reaktionsbedingungen gelang auch die Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit 9,10-Epoxystearylalkohol – ohne jegliche Ringöffnungs- oder Nebenprodukte – zu 9,10-Epoxystearylacrylat auf Anrieb (Tab. 1) [3].

Angeregt durch Arbeiten von Sheldon et al. [4] führten wir die enzymatische Umesterung mit den fettstämmigen Alkoholen in tert.-Butyl-methylether (MTBE) als Lösungsmittel durch und verwendeten Zeolithe (4 Å) zur Entfernung des gebildeten Methanols (Abb. 1/②). Dabei ließen sich zwar geringere Ausbeuten – bei gleichen Produktselektivitäten – wie bei der oben angeführten „lösungsmittelfreien“ Methode erreichen, jedoch zeigt ein Vergleich der molaren „Turnover Number“ (TON) der beiden Reaktionen, daß die Katalysatorbelastung – bezogen auf 1-Undecanol als Alkoholkomponente – um das 4,5-fache größer ist.

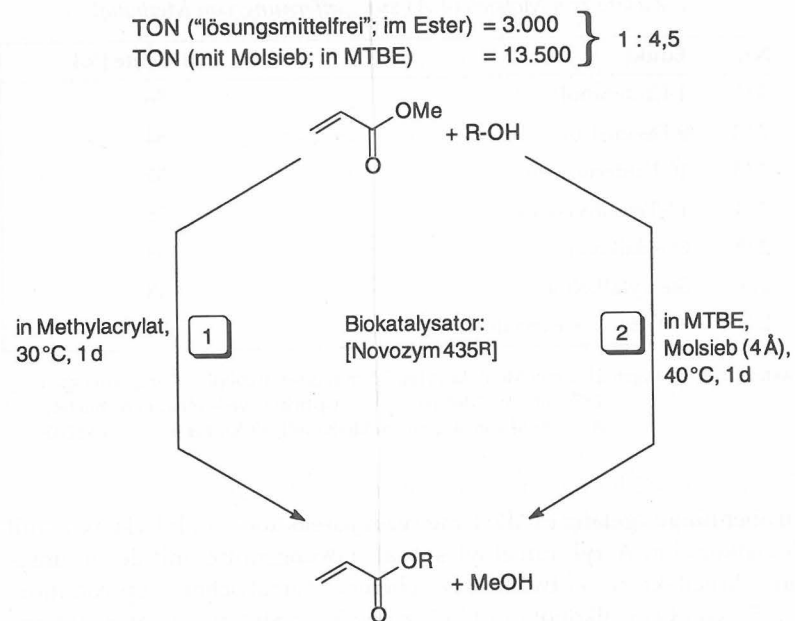


Abbildung 1: *Enzymatische Herstellung von Fettalkohol-Acrylaten*

Reaktionsbedingungen: ① 90 mmol Methylacrylat, 1 mmol Fettalkohol, 100 mg Novozym 435[®], 30 °C, 1 d
 ② 11 mmol Methylacrylat, 7,5 mmol Fettalkohol, 100 mg Novozym 435[®], 800 mg Molsieb (4 Å; entspricht jeweils einer berechneten Aufnahme von 30 Gew.-% Methanol), 40 °C, 1 d, in 2,5 ml MTBE

Tabelle 2: *Novozym 435®-katalysierte Umesterung von Methylacrylat mit fettchemischen Alkoholen in MTBE als Lösungsmittel und unter Zusatz von Molsieb (4 Å) zur Entfernung von Methanol*

Nr.	Edukt	Ausbeute [%]
2/1	1-Undecanol	56
2/2	9-Decen-1-ol	54
2/3	10-Undecen-1-ol	52
2/4	13-Tetradecen-1-ol	55
2/5	Oleylalkohol	53
2/6	Stearylalkohol	58
2/7	9,10-Epoxystearylalkohol	24

Reaktionsbedingungen: 11 mmol Methylacrylat, 7,5 mmol Fettalkohol, 100 mg Novozym 435®, 800 mg Molsieb (4 Å; entspricht jeweils einer berechneten Aufnahme von 30 Gew.-% Methanol), 40 °C, 1 d, in 2,5 ml MTBE

Darüber hinaus gelang es, die Umesterungsreaktion von Ethylacrylat mit Oleylalkohol in Acrylsäureethylester als Lösungsmittel mit der in unserem Arbeitskreis entwickelten chemoenzymatischen Epoxidation, vgl. [5], von Oleylalkohol mit H₂O₂ zu einer „3-Stufen-1-Topf-Reaktion“ zu kombinieren.

Dabei konnte als Produkt 9,10-Epoxystearylacrylat (Abb. 2) in einer Ausbeute von 47 % erhalten werden. Als Nebenprodukte wurden 9,10-Epoxystearylalkohol (18 %) und geringe Mengen Oleylacrylat (4 %) gebildet [6].

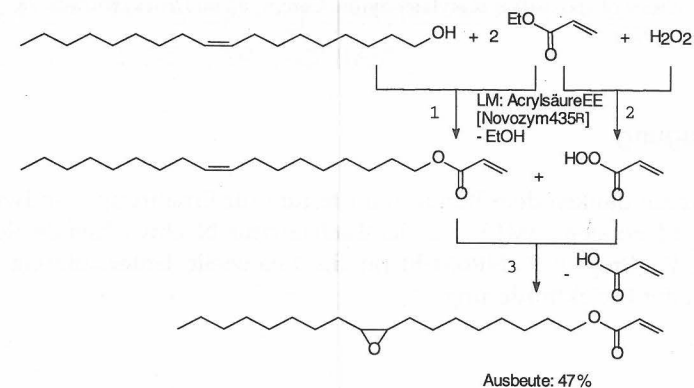


Abbildung 2: „3-Stufen-1-Topf-Reaktion“ zur Lipase-katalysierten direkten Synthese von Acrylsäure-9,10-epoxystearyl ester

Reaktionsbedingungen: 92 mmol Ethylacrylat, 5 mmol Oleylalkohol, 100 mg Novozym 435®, 7,5 mmol H₂O₂, 20 °C, 22 h

Literatur

- /1/ H. Ritter: The use of enzymes in polymer synthesis Trends Polym. Sci. 1, 171–173 (1993)
- /2/ S. Warwel, G. Steinke und M. Rüschen gen. Klaas: An efficient method for lipase-catalysed preparation of acrylic and methacrylic acid esters Biotechnol. Techn. 10, 283–286 (1996)
- /3/ S. Warwel, G. Steinke und M. Rüschen gen. Klaas: Lipase-katalysierte Umesterung von Acryl- und Methacrylsäuremethylestern mit epoxidierten Alkoholen und Polyolen in: 15. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Tagungsband der DECHEMA, Frankfurt am Main, 1997, S. 113–115
- /4/ A. T. J. W. de Goede, M. van Oosterom, M. P. J. van Deurzen, R. A. Sheldon, H. van Bekkum und F. van Rantwijk: Selective lipase-catalysed esterification of alkyl glycosides Biocatalysis 9, 145–155 (1994)
- /5/ M. Rüschen gen. Klaas und S. Warwel: Peroxy fatty acids: lipase-catalysed preparation and epoxidation Lipid Technology 8, 77–80 (1996)

- /6/ M. Rüschen, Klaas und S. Warwel: A three-step-one-pot chemo-enzymatic synthesis of epoxyalkanolacylates Synth. Commun., im Druck, voraus. 28, (2)...(1998)

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML) und der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Projekt: 93-NR064-F) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projektförderung.

Anschrift der Autoren:

Prof. Dr. S. Warwel, Dr. M. Rüschen, Klaas, Dipl.-Chem. G. Steinke
 Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung
 Institut für Biochemie und Technologie der Fette, H. P. Kaufmann-Institut
 Piusallee 68, 48147 Münster

Anwendung lipasekatalysierter Reaktionen bei der Herstellung spezieller cis- und trans-Octadecensäuren

R. Borgdorf, K. D. Mukherjee, S. Warwel
 Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung
 Institut für Biochemie und Technologie der Fette, Münster

1 Einleitung

Langkettige Monoenfsäuren wie Ölsäure (*cis*-9-Octadecensäure) und Petroselinäure (*cis*-6-Octadecensäure) werden als Methylester durch Umesterung von Rapsöl oder ölsäurereichem Sonnenblumenöl bzw. von Korianderöl gewonnen; sie sind begehrte Ausgangsstoffe für oleochemische und technische Produkte.

Die Nutzung weiterer einfach ungesättigter C₁₈-Fettsäuren mit definierter Konfiguration und Position der C=C-Doppelbindung hängt entscheidend von ihrer Verfügbarkeit ab. Auf konventionellen Synthesewegen sind derartige Fettsäuren nur schwer zugänglich.

Durch Metathese ungesättigter Fettsäureester mit Olefinen gelingt jedoch die Bereitstellung von Octadecensäuren mit definierter Position der Doppelbindung im präparativen Maßstab [1]. Das Syntheseprinzip zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts ist in Abb. 1 am Beispiel der erfolgreich im Arbeitskreis durchgeführten Herstellung von Δ 13-Octadecensäuremethylester veranschaulicht [2].

Die Lage der Doppelbindung im Produkt wird durch den eingesetzten ungesättigten Fettsäureester vorgegeben, die Kettenlänge läßt sich durch die Wahl des Olefins gezielt modifizieren; allerdings fällt ein thermodynamisches Gleichgewichtsgemisch an (*trans/cis* = 80:20).

Zum Zwecke der *cis/trans*-Trennung wurden lipasekatalysierte Reaktionen herangezogen.