/7/ H.Eierdanz et al., Persepektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie,VCH, Weinheim, p. 107 (1996)
/8/ D.Brauer, G.Röbbelen, R.Töpfer, BioEngeneering für Rapssorten nach Mass-Ergebnisse eines BMBF-Forschungsverbunds, Göttingen (1999)
/9/ J.R. Rostrup-Nielsen, Catalytic Steam reforming, Springer Verlag (1984)
/10/ H.Topsøe, B.S.Clausen, F.E.Massoth, Hydrotreating Catalysts, Springer Verlag (1996)
/11/ A.Westfechtel, W.Giede, WO 99/57092 (1999)
/12/ R.Frische et al., Process for extracting native products which are not water-soluble from native substance mixtures by means of centrifugal force, EP 0776356, 1995
/13/ R.Frische et al., Process the for the enzymatic cleavage of oils and fats, EP 1270734, 2001
/14/ R.Frische et al., Process for performing a multi-phase reaction of a liquid and a gas phase, EP 1095699, 2000
/15/ H.Wagner,R.Luther, T.Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw materials, Applied catalysis, Vol.221, Isssues 1-2,429-442 (2001)
/16/ U.Biermann, J.O.Metzger, Etylaluminium sesquichloride induced reaction of oleic acid, Angew. Chem. 111 3874 (1999)
/17/ Fond der Chemischen Industrie, Folienserie Katalyse (1996)
/18/ R.H.Grupps, Sukbok Chang, Recent Advances in Olefin Metathesis and its Application in Organic Synthesis, Tetrahedron reort 54 (1998), 4413-4450
/19/ W.A.Herrmann et al., Convenient synthesis of novel ruthenium catalysts bearing N-hetero cyclic carbenes, Journal of Organo Metallic Chemistry, 593-594 (2000)
/20/ J.C.Mol, Green Chemistry, 4, 5-13 (2002)
/21/ A.Heidbecher, R.Höfer, R.Grützmacher,A.Westfechtel,C. W. Blewett, Oleochemical products as building blocks fpr polymers, Fett/Lipid ,101,(1999), Nr.11, S. 418-424
/22/ Klaus Noweck, Fatty Alcohols, Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition,Vol. A10 (2001)
/23/ K.Noweck, A.Hoffmann, Herstellung von Metathese-Katalysatoren für oleochemische Produkte, DE 4445608 (1994)
/24/ T.Lüdemann, K.Noweck, New Raw Materials for the Catalyst Industry, CatCon-Conference, New Orleans (1996)
/25/ K.Noweck, Herstellung von Katalysatorträgern und Katalysatoren, Katalyse Workshop, Oldenburg (1998)

Address of the author:
Dr. Klaus Noweck, Sylter Straße 19, 25541 Brunsbüttel
Klaus@Noweck.com

Tenside aus Zuckern und oleochemischen Epoxiden

S. Warwel, F. Brüse und B. Wiege
Institut für Lipidforschung,
Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Münster

1 Einleitung

Zucker-Tenside gewinnen aufgrund ihrer Eigenschaften in den letzten Jahren zunehmend an Interesse. Die wichtigsten technisch herstellbaren Zucker-Tenside sind Alkylpolyglucoside gefolgt von N-Methylglucamiden und Sorbitanestern (Abb. 1). N-Methylglucamin und andere Glucamine sind industriell zugängliche Polyolamine auf der Basis von Glucose, aus denen durch Umsetzung mit Fettsäuren oder deren Estern Glucamide zugänglich sind, die als Tenside in Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können. Wir untersuchten nun Additionen von Epoxiden mit diesen Glucaminen, um weitere Zucker-Tenside herzustellen.

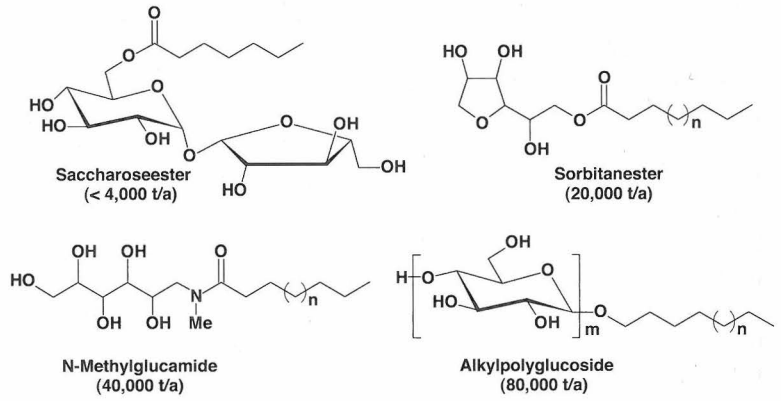

Abbildung 1: Technische Zucker-Tenside und deren Produktionskapazitäten /1/

2 Tenside aus Glucaminen und Epoxiden

Wir entwickelten eine neue vorteilhafte Methoden, bei der Glucamine durch Reaktionen mit Epoxiden langkettiger α-Olefine unter milden Bedingungen in Methanol/Wasser–Gemischen (ca. 1 mol % Wasser bzgl. Amin) bei 70 °C in weitere Tenside überführt werden können /2/. Durch diese Reaktionen sind, je nach eingesetztem Glucamin, unterschiedlich strukturierte Produkte wie Stab- oder Y-Tenside zugänglich (Abb. 2). Die Produkte konnten in allen Fällen nach quantitativen Umsätzen innerhalb von 2-48 h mit guten Ausbeuten (> 85 %) isoliert werden.

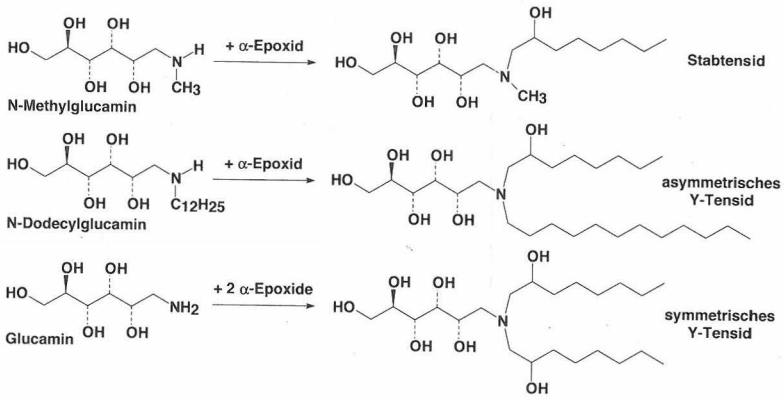

Abbildung 2: Unterschiedlich strukturierte Produkte aus Glucaminen und α-Epoxiden

Mit der selben Methode konnten auch ω-Epoxyfettsäuremethylester mit Glucaminen umgesetzt werden /3-5/. Die Reaktionen mit Glucamin führen zu symmetrischen Y-Tensiden, die zugleich Dicarbonsäurederivate sind (Abb. 3). Auch hier wurden die Produkte nach quantitativen Umsätzen innerhalb von 4-48 h mit guten Ausbeuten (> 67 %) isoliert.

Untersuchungen der Tensideigenschaften der Additionsprodukte auf Basis der α-Epoxide wie der ω-Epoxyfettsäuremethylester wiesen in einigen Fällen recht gute Oberflächenaktivitäten auf (Senkung der Oberflächenspannung bis zu 27 mN/m). Die meisten Derivate zeigten jedoch eher geringe Löslichkeiten in Wasser, weshalb sowohl bei tensiometrischen Untersuchungen wie bei Schaumschlagversuchen eher mäßige Oberflächenaktivitäten gefunden wurden.

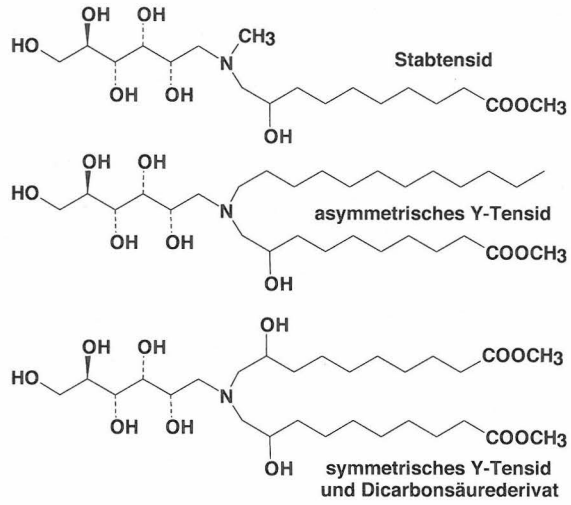

Abbildung 3: Unterschiedlich strukturierte Produkte aus Glucaminen und 9:10-Epoxydecansäuremethylester

3 Einflussnahme auf die Tensideigenschaften

Die basischen Aminogruppen der Additionsprodukte bieten die Möglichkeit, durch Variation des pH-Werts Einfluss auf deren Eigenschaften zu nehmen. Durch Überführen in die Hydrobromide konnte die Wasserlöslichkeiten deutlich erhöht werden (Faktor 2-100). Dies hatte zur Folge, dass für die meisten der Produkte CMC-Werte bestimmt werden konnten (z.T. < 100 mg/l) und Oberflächenspannungen im Bereich 25-37 mN/m gefunden wurden. Auch die Schaumeigenschaften wurden deutlich verbessert. Die folgende Abbildung zeigt zur Verdeutlichung die Schaumvermögen der Stabtenside und der Y-Tenside auf Basis von N-Methylglucamin bzw. Glucamin sowohl als Amine wie auch als Hydrobromide (pH=2).

Eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften der von uns hergestellten Zucker-Tenside zu beeinflussen, bietet sich bei den Additionsprodukten auf Basis der ω-Epoxyfettsäuremethylester durch Verseifung oder Hydrolyse der Esterfunktionen. Die unterschiedlichen Produkte konnten

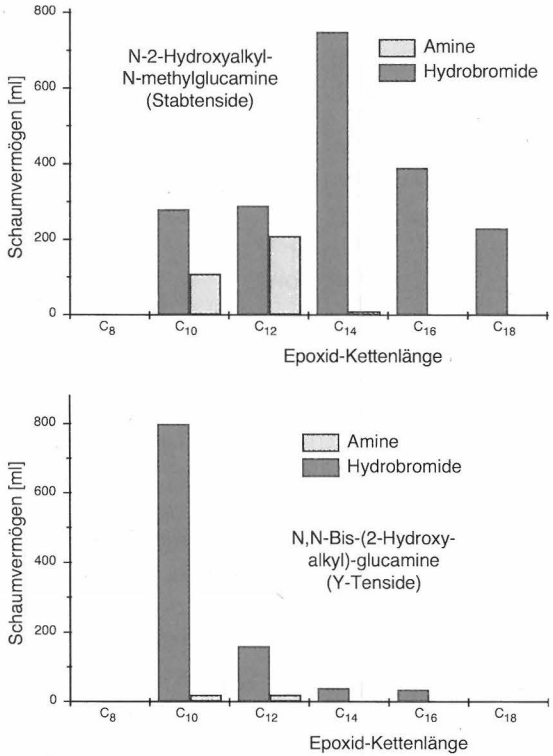

Abbildung 4: Schaumvermögen der Stabtenside bzw. der symmetrischen Y-Tenside auf Basis von N-Methylglucamin bzw. Glucamin als Amine bzw. Hydrobromide

durch Verseifungen (NaOH in Methanol) oder Hydrolysen (Novozym®435-katalysiert in Wasser) als Natriumsalze oder salzfreie Säuren erhalten werden (Abb. 5). Insbesondere die Natriumsalze auf Basis der langkettigen N-Alkylglucamine zeigten sehr gute oberflächenaktive Eigenschaften /6/ (Abb. 6). Sie besitzen zwei unterschiedliche hydrophile Gruppen – Zuckerrest und Carboxylat-Gruppe – und stellen Amphotenside dar.

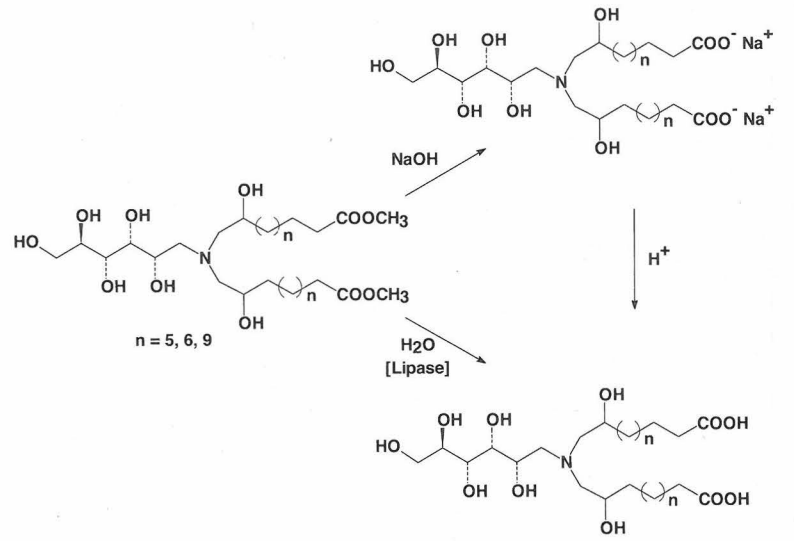

Abbildung 5: Verseifung und enzymatische Hydrolyse von Dicarbonsäureestern aus Glucamin und ω-Epoxyfettsäuremethylestern

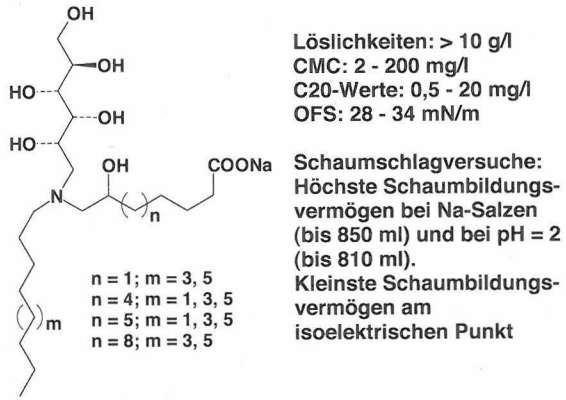

Abbildung 6: Amphotenside aus Additionen langkettiger N-Alkylglucamine und ω-Epoxyfettsäuremethylestern und anschließender Verseifung

4 Tenside aus Glucaminen und Glycidylethern von Fettalkoholen

Nach dem die voranstehenden Untersuchungen gezeigt hatten, wie die Tensideigenschaften zu beeinflussen sind, wurde versucht, durch Einsatz weiterer Epoxide bzw. Polyolamine, Additionsprodukte mit größeren Oberflächenaktivitäten herzustellen. Zunächst wurden dazu Glycidylether von Fettalkohol-Gemischen (C_8/C_{10} und C_{12}/C_{14}) eingesetzt. Die Reaktionen konnten ganz analog zu den bisher beschriebenen Umsetzungen durchgeführt werden. Die Produkte (Abb. 7) zeigten, wahrscheinlich weil es sich um Gemische handelt, bessere Löslichkeiten und Tensideigenschaften als analoge α-Epoxid-Addukte. Auch ohne Überführung in die Hydrobromide wurden CMC-Werte zwischen 3,5-60 mg/l und Oberflächenspannungen < 30 mN/m gefunden.

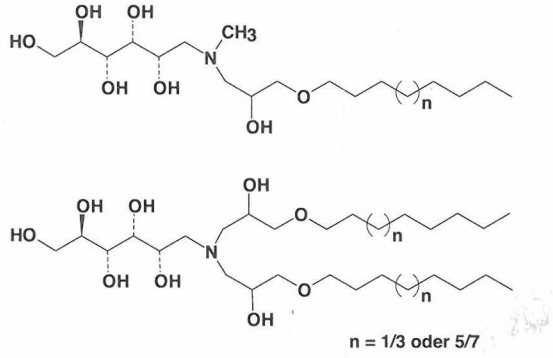

Abbildung 7: Zuckertenside aus Glucaminen und Glycidylethern von Fettalkoholen

5 Tenside auf Basis anderer Monosaccharide als Glucose

Anstelle der Glucamine wurden weitere Monosaccharid-basierende Polyolamine eingesetzt. Zum einen waren dies unterschiedliche Galactamine (aus Galactose, einem Produkt auf der Basis von Milchzucker) und zum anderen 2-Glucamin, das durch Hydrierung von Glucosamin-Hydrochlorid (Hydrolyseprodukt von Chitin) hergestellt wurde (Abb. 8).

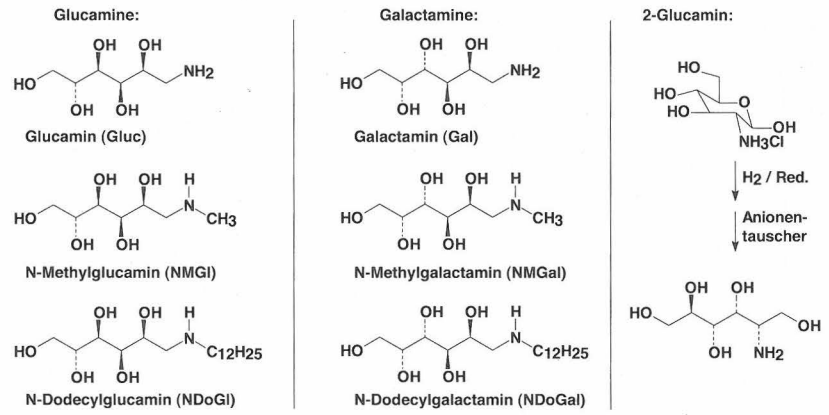

Abbildung 8: Polyolamine auf Basis der Monosaccharide Glucose, Galactose und Glucosamin

Die Reaktionen können analog zu den Umsetzungen der Glucamine durchgeführt werden. Die Produkte auf Basis der Galactamine kristallisieren wesentlich leichter aus den Reaktionslösungen. Auch in Wasser zeigten die Galactamin-Derivate kleinere Löslichkeiten, weshalb geringere Oberflächenaktivitäten gefunden wurden. 2-Glucamin konnte analog zu 1-Glucamin umgesetzt werden, wobei sich eine geringfügig langsamere Reaktion zeigte. Die Eigenschaften der 2-Glucamin-basierenden Produkte waren bei etwas größeren Löslichkeiten mit denen der Produkte aus Reaktionen mit 1-Glucamin vergleichbar.

6 Tenside auf Basis von Disacchariden

Insgesamt zeigten die Monosacharid-basierenden Tenside aufgrund ihrer geringen Löslichkeiten eher geringe Oberflächenaktivitäten. Deshalb wurden weitere Möglichkeiten gesucht, zu Produkten mit größeren Wasserlöslichkeiten zu gelangen. Durch den Einsatz von Polyolaminen auf der Basis von Disacchariden wie Lactose (aus Molke) oder Palatinose (ezymatisches Umlagerungsprodukt auf der Basis von Saccharose) können Produkte mit größeren Wasserlöslichkeiten erhalten werden. Die Disacharid-basierenden Polyolamine wurden im Wesentlichen in analoger Weise wie die Glucamine umgesetzt (Abb. 9).

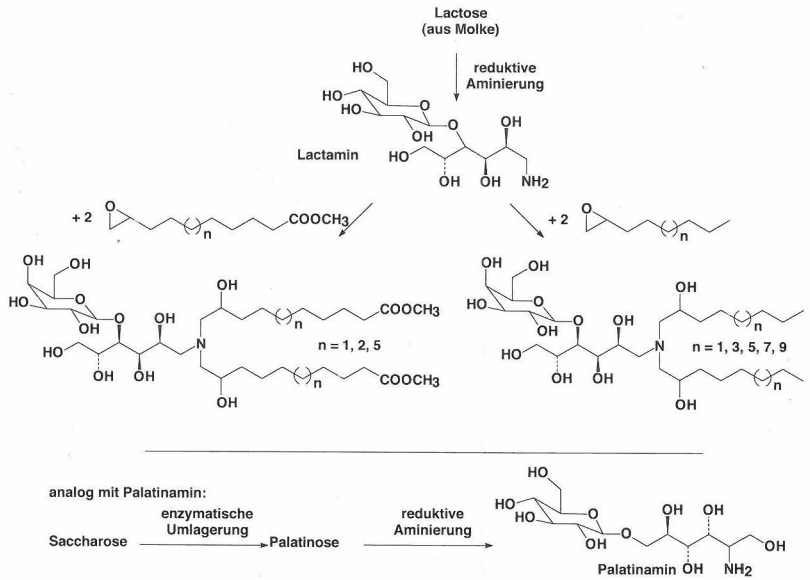

Abbildung 9: Zucker-Tenside aus Polyolaminen auf Basis von Disacchariden und Epoxiden

Bei Reaktionen mit α-Epoxiden wurde der Wasseranteil in den Reaktionsgemischen erhöht, um ein schnelleres Auflösen des Polyolamins zu erreichen. Bei Reaktionen mit ω-Epoxyfettsäuremethylestern wurde zur Vermeidung von Hydrolyse-Reaktionen hierauf verzichtet. In allen Fällen konnten die Produkte durch Entfernen des Lösungsmittels quantitativ mit Reinheiten > 93 % isoliert werden. Die größeren hydrophilen Reste führten wie erwartet zu besseren Wasserlöslichkeiten und damit besseren oberflächenaktiven Eigenschaften. Bei CMC-Werten zwischen 1-550 mg/l wurden Oberflächenspannungen im Bereich von 25-38 mN/m erzielt.

7 Tenside auf Basis von besonderen Glucaminen

Um auch auf Basis von Glucose besser lösliche Produkte zu erhalten, können bei der reduktiven Aminierungen hydrophile Amine wie z. B. Ethanolamin oder Glucamin eingesetzt werden. Auf diesem Weg sind die in Abb. 10 dargestellten Polyolamine und die endsprechenden Addukte mit Epoxiden zugänglich. Auch die Epoxidringöffnungen mit diesen Aminen konnten unter den oben genanten Bedingungen quantitativ durchgeführt werden. Die Produkte zeigten, aufgrund ihrer größeren Wasserlöslichkeiten (verglichen mit N-Methylglucamin-Derivaten: 10-25 fach für N-2-Hydroxyethylglucamin-Derivate, über 1000-fach für Bisglucamin-Derivate), sehr gute Tensideigenschaften. Praktisch alle Tenside dieser Gruppe senkten die Oberflächenspannungen auf Werte < 30 mN/m bei CMC-Werten im Bereich von 1-150 mg/l.

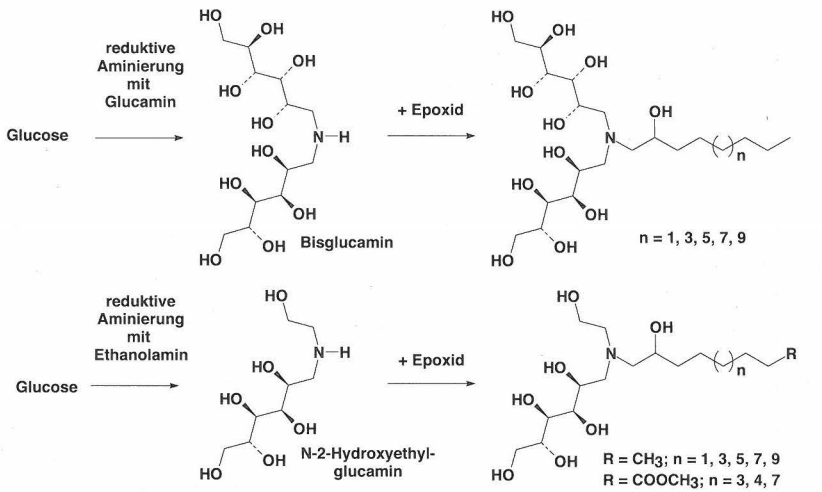

Abbildung 10: Darstellung besonderer Glucamine und deren Umsetzungen mit Epoxiden zu Zucker-Tensiden mit größeren Wasserlöslichkeiten

8 Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. H.J. Klein, TU Braunschweig, Herrn Dr. M. Kunz, Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt und Herrn Dr. H. Röper, Cerestar, Vilvoorde, B. für die Überlassung verschiedener Polyolamine auf Basis von Disacchariden sowie spezieller Glucamine.

9 Literatur

/1/ K. Hill, O. Rhode: „Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications", Fett/Lipid *101*, 25-33 (1999)

/2/ S. Warwel, M. Rüsch gen. Klaas, H. Schier, F. Brüse und B. Wiege: „Surfactants from glucamines and α-epoxides", Tenside Surf. Det., *38*, 7-16 (2001)

/3/ S. Warwel, F. Brüse, H. Schier, M. Rüsch gen. Klaas und B. Wiege: „Syntheses of surfactants from oleochemical epoxides", Oléagineux Corps gras Lipides *8*, 57-59 (2001)

/4/ S. Warwel, M. Rüsch gen. Klaas, H. Schier, F. Brüse und B. Wiege: „Surfactants from glucamines and ω-epoxy fatty acid esters", Eur. J. Lipid Sci. Technol., *103*, 645-654 (2001)

/5/ F. Brüse: „Tenside, Polymerbausteine und Polymere aus Nachwachsenden Rohstoffen durch Epoxidringöffnungen mit Aminen und enzymatische Polykondensationen" Dissertation, RWTH Aachen, 2003

/6/ S. Warwel, F. Brüse und B. Wiege: „Wasserlösliche Tenside auf Basis langkettiger N-Alkylglucamine", Beitrag in diesem Buch

Anschrift der Autoren:
Prof. Dr. Siegfried Warwel, Falk Brüse und Dr. Berthold Wiege
Institut für Lipidforschung
Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung
Piusallee 68-76
48147 Münster
lipid@uni-muenster.de

Potenziale der molekularen Pflanzenzüchtung für eine nachhaltige Ölsaatproduktion

Wolfgang Friedt
Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung, Giessen

Einleitung

Im Laufe des letzten Jahrhunderts sind in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion enorme Ertragssteigerungen erzielt worden. Diese Leistungssteigerung ist das Ergebnis einer verbesserten Produktionstechnik, d. h. der Züchtung und Bereitstellung verbesserter Sorten und der Optimierung von Anbauverfahren. Dabei bedient sich die Pflanzenzüchtung heute einer breiten Palette von Methoden und Techniken. Klassische Methoden stellen zwar nach wie vor das Gerüst der Züchtung dar, aber in zunehmenden Maße eröffnen Biotechniken neue Möglichkeiten bei der Schaffung genetischer Ausgangsvariation und tragen zur Beschleunigung und Effizienzsteigerung der Züchtung bei. Darüber hinaus gestatten molekularbiologische Techniken eine frühzeitige Selektion auf molekularer Ebene, und schließlich ermöglicht der Gentransfer (genetische Transformation) die gezielte Übertragung definierter Gene und damit „neuer" Eigenschaften in die Kulturpflanzen. Die genannten Methoden sind jedoch stets als eine Gesamtheit zu sehen, denn nur eine sinnvolle Kombination verschiedener Verfahren ermöglicht eine effektive und erfolgreiche Neuzüchtung und Bereitstellung verbesserter Sorten - z. B. die gentechnische Übertragung eines relevanten Gens, gefolgt von der Regeneration intakter „transgener" Pflanzen über Zell- und Gewebekulturtechniken sowie deren Weiterentwicklung mit konventionellen Selektionsmethoden. Insofern ist der Gentransfer letztendlich lediglich eine spezielle Technik im gesamten, heute verfügbaren pflanzenzüchterischen Instrumentarium. Die Gentechnik ermöglicht jedoch eine Erweiterung der genetischen Variation weit über das bisher Mögliche hinaus und