

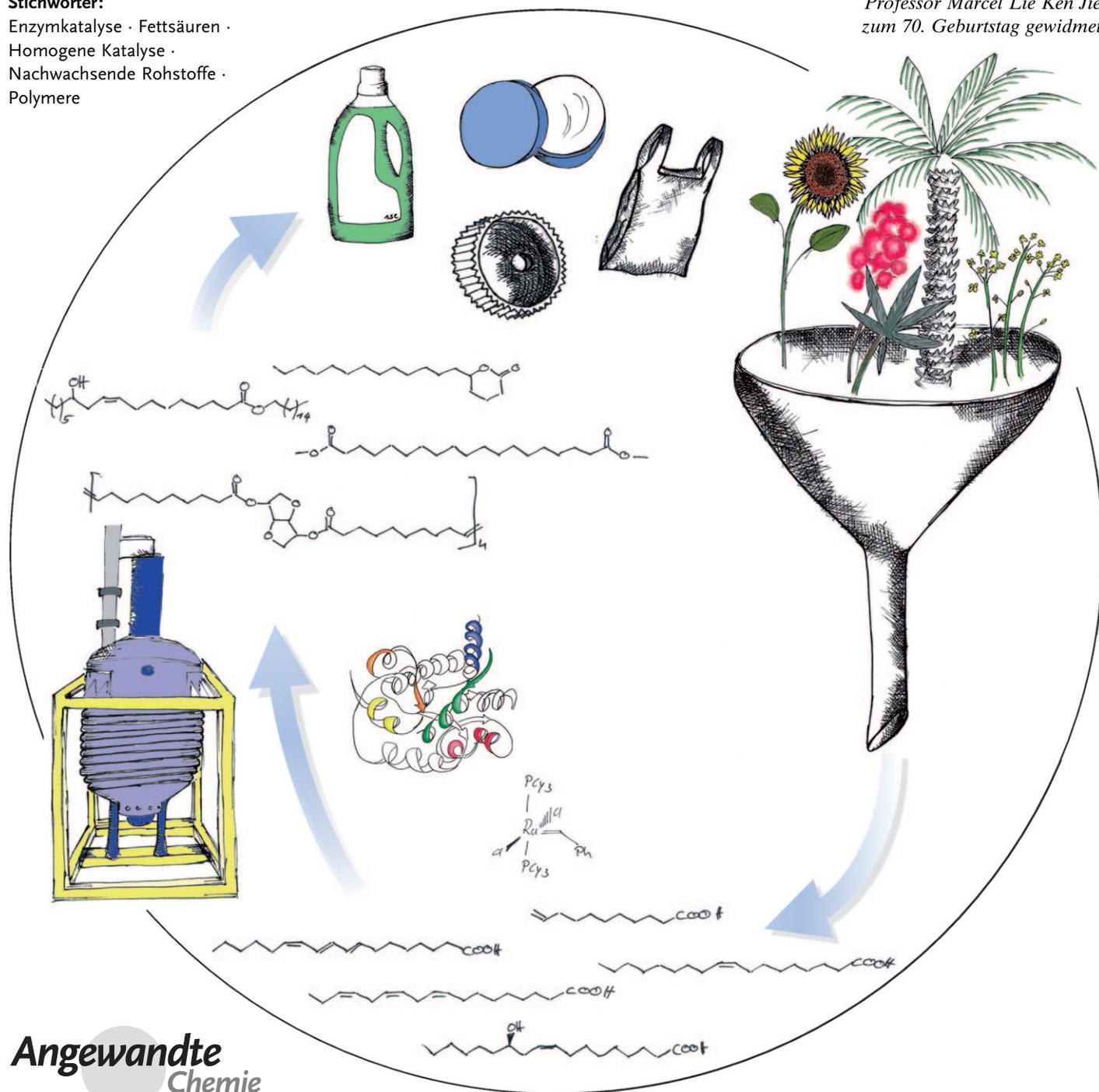
Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe in der Chemie

Ursula Biermann, Uwe Bornscheuer, Michael A. R. Meier,* Jürgen O. Metzger und Hans J. Schäfer

Stichwörter:

Enzymkatalyse · Fettsäuren ·
Homogene Katalyse ·
Nachwachsende Rohstoffe ·
Polymere

Professor Marcel Lie Ken Jie
zum 70. Geburtstag gewidmet



Pflanzliche und tierische Öle und Fette waren und sind die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe der chemischen Industrie. In den vergangenen zehn Jahren hat eine beträchtliche Verlagerung der oleochemischen Produktion sowohl geographisch als auch hinsichtlich des Rohstoffs stattgefunden: von Nordamerika und Westeuropa nach Südostasien bzw. von Rindertalg zu Palmöl. Es wird in den kommenden Jahren von großer Bedeutung sein, neue Ölpflanzen mit gewünschten interessanten Eigenschaften für die chemische Nutzung einzuführen und anzubauen, was auch die agrokulturelle Biodiversität erhöhen könnte. Das Problem der industriellen Nutzung von Pflanzenölen, die vorzugsweise Nahrungsmittel sind, ist mit der Entwicklung der globalen Biodieselproduktion dringlicher geworden. Im Folgenden werden die bemerkenswerten Fortschritte diskutiert, die während des letzten Jahrzehnts mit Pflanzenölen und den daraus erhaltenen oleochemischen Basischemikalien in der organischen Synthese, der Katalyse und der Biotechnologie gemacht wurden. Diese in großem Maßstab als nachwachsende Kohlenstoffquelle zur Verfügung stehenden Rohstoffe können beispielsweise über eine ω -Funktionalisierung von Fettsäuren mit inneren Doppelbindungen, die Anwendung der Olefinmetathese oder die De-novo-Synthese von Fettsäuren zu wichtigen Produkten der chemischen Industrie veredelt werden.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3939
2. Produktion von Pflanzenölen und Fettsäuren	3941
3. Reaktionen von ungesättigten Fettstoffen	3942
4. Enzymatische und mikrobielle Umsetzungen	3949
5. Zusammenfassung und Ausblick	3952

1. Einleitung

Auf dem UN-Weltgipfel für nachhaltige Entwicklung 2002 in Johannesburg wurde gefordert, die nachhaltige Nutzung von Biomasse zu fördern.^[1] Kürzlich wurde gezeigt, dass genügend Biomasse für die industrielle Nutzung im großen Maßstab bereitgestellt werden kann, ohne die Nahrungsmittelversorgung für die wachsende Weltbevölkerung zu gefährden.^[2] Chemiker haben hierzu einen bedeutenden Beitrag zu leisten.^[3,4] Pflanzliche und tierische Öle und Fette sind sowohl historisch als auch gegenwärtig die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe der chemischen Industrie. Die klassischen und gut etablierten oleochemischen Reaktionen finden vorzugsweise an den Esterfunktionen der Triglyceride statt,^[5] wie die Hydrolyse zu den freien Fettsäuren und Glycerin^[6] oder die Umesterung zu Fettsäuremethylestern. Die Fettsäuren wiederum werden durch Reaktionen an der Carboxygruppe zu Seifen, Estern, Amiden oder Aminen umgesetzt. Die Hydrierung der Fettsäuren und ihrer Methylester gibt Fettalkohole, die für die Produktion von Tensiden genutzt werden.^[7] Alternativ werden Fettalkohole durch petrochemische Prozesse, wie den Ziegler-Alfol-Prozess oder die Hydroformylierung von Alkenen, hergestellt. Interessanterweise wächst der Anteil an Fettalkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen jedoch stetig, von etwa 50 % im Jahr 2000 auf knapp 65 % im Jahr 2010.^[7,8]

Die Basisprodukte der Oleochemie (Schema 1) sind Fettsäuren (ca. 52 %), ihre Methylester (ca. 11 %), Fettamine (ca. 9 %) und Fettalkohole (ca. 25 %).^[9] Aus ihnen werden wichtige Stoffe^[6] wie Tenside,^[10,11] Schmierstoffe^[12,13] und Beschichtungen^[14] hergestellt. Während der vergangenen

zehn Jahre nahm die Menge an produzierten Fettsäuremethylestern wegen ihres verstärkten Einsatzes als Biodiesel beträchtlich zu.^[15-17] Dabei wird als Koppelprodukt etwa 10 Gew.-% Glycerin erhalten, das ebenfalls genutzt werden muss. Diese Tatsache stimulierte die Forschung zum Einsatz von Glycerin als Plattformchemikalie für Zwischenprodukte wie 1,2- und 1,3-Propandiol, Acrylsäure und Epichlorhydrin.^[18-20] Letzteres ist eine besonders interessante Entwicklung, wurde doch während der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts Glycerin petrochemisch aus Propen über Epichlorhydrin hergestellt.

Die meisten Pflanzenöle enthalten ungesättigte Fettsäuren wie die Ölsäure (**1a**), die als cis-konfiguriertes Alken im Prinzip die Anwendung der für petrochemische Alkene wohlbekannten Reaktionen erlaubt. Allerdings werden ge-

[*] Prof. Dr. M. A. R. Meier
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Organische Chemie
Fritz-Haber-Weg 6, Gebäude 30.42, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: m.a.r.meier@kit.edu

Dr. U. Biermann, Prof. Dr. J. O. Metzger
Universität-Oldenburg
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)

Prof. Dr. U. Bornscheuer
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Biotechnologie und Enzymkatalyse, Institut für Biochemie
Felix-Hausdorff-Straße 4, 17487 Greifswald (Deutschland)

Prof. Dr. H. J. Schäfer
Universität Münster, Institut für Organische Chemie
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

genwärtig von der chemischen Industrie nur sehr wenige Reaktionen an der Doppelbindung ungesättigter Fettstoffe durchgeführt (und zwar Hydrierungen, Ozonspaltungen und Epoxidierungen). Weiterhin gibt es keine industriellen Prozesse, die die selektive C-H-Funktionalisierung der Alkylkette von gesättigten oder ungesättigten langkettigen Fettsäuren nutzen. Interessante Ausnahmen sind die Produktion von C2-verzweigten Guerbet-Alkoholen aus Fettalkoholen^[7] und die mikrobielle ω -Oxidation von Ölsäuremethylester (**1b**) zu *cis*-Octadec-9-endisäuredimethylester.^[21] Letzteres ist ein Beispiel für die eindrucksvollen Möglichkeiten, die durch enzymatische und mikrobielle Reaktionen eröffnet werden.



Ursula Biermann studierte in Hannover und München Lebensmittelchemie und promovierte 1979 an der Technischen Universität München bei W. Grosch. Seit 1987 arbeitet sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg bei J. O. Metzger an der Synthese neuartiger Fettstoffe, wobei sie natürliche Öle und Fette als chemische Rohmaterialien einsetzt. Der Schwerpunkt ihrer Arbeiten sind Lewis-Säure-induzierte, radikalische und thermische Additionen an die C-C-Doppelbindung ungesättigter Fettstoffe.



Uwe T. Bornscheuer (geb. 1964) studierte an der Universität Hannover Chemie und promovierte dort 1993. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Universität Nagoya (Japan) habilitierte er sich 1998 am Institut für Technische Biochemie der Universität Stuttgart. Seit 1999 ist er Professor am Institut für Biochemie der Universität Greifswald. Er ist Herausgeber und Autor mehrerer Bücher, Editor-in-Chief von Eur. J. Lipid Sci. Technol. und gehört dem Editorial Board von ChemCatChem an. 2008 wurde ihm der BioCat2008-Preis für seine innovativen

Arbeiten über maßgeschneiderte Biokatalysatoren für den Einsatz in der Industrie verliehen. 2007–2009 war er Präsident der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften e.V. Derzeit befasst er sich vor allem mit dem Engineering von Enzymen unterschiedlicher Klassen, wobei der Schwerpunkt auf der Synthese chiraler Verbindungen und auf Lipidmodifikationen liegt.



Michael A. R. Meier (geb. 1975) studierte an der Universität Regensburg Chemie und promovierte 2006 an der Technischen Universität Eindhoven mit einer Arbeit, für die er den Golden Thesis Award des holländischen Polymerinstituts erhielt. 2006 ging er als Leiter der Nachwuchsgruppe Renewable Raw Materials an die Hochschule Emden. 2009 wechselte er als Juniorprofessor für Nachhaltige Organische Synthese an die Universität Potsdam. Seit Oktober 2010 ist er Professor am Karlsruher Institut für Technologie. 2010 erhielt er den European Young

Lipid Scientist Award der European Federation for the Science and Technology of Lipids. Sein Forschungsinteresse gilt derzeit dem nachhaltigen Einsatz von Pflanzenölen und anderen nachwachsenden Rohstoffen für die Synthese neuartiger Monomere, Feinchemikalien und Polymere.

Die Fettsäuren von Pflanzenölen zeigen eine beachtliche Diversität,^[22–24] während die Fettsäuren der Öle, die gegenwärtig in der Oleochemie eingesetzt werden, relativ einheitlich sind. Gesättigte Fettsäuren mit einer geraden Zahl an Kohlenstoffatomen (C8–C18) und ungesättigte C18-Fettsäuren wie **1a**, Linolsäure (**2a**) sowie relativ geringe Mengen an Linolensäure (**3a**), Erucasäure (**4a**) und Ricinolsäure (**5a**) werden industriell genutzt. Die wichtigsten industriellen oleochemischen Reaktionen von **5a** sind die thermische Spaltung unter Bildung von 10-Undecensäure^[25] und die basische Spaltung unter Bildung von Sebacinsäure (Decandisäure).^[26] Interessanterweise wurde die Enantiomerenreinheit von **5a**, die diese Säure zu einem reizvollen Substrat für die organische Synthese macht, bisher nicht angemessen genutzt (einige Beispiele sind in den Abschnitten 3.2 und 3.3 zu finden). Letzteres gilt allgemein für die Nutzung des Synthesepotenzials der Natur.

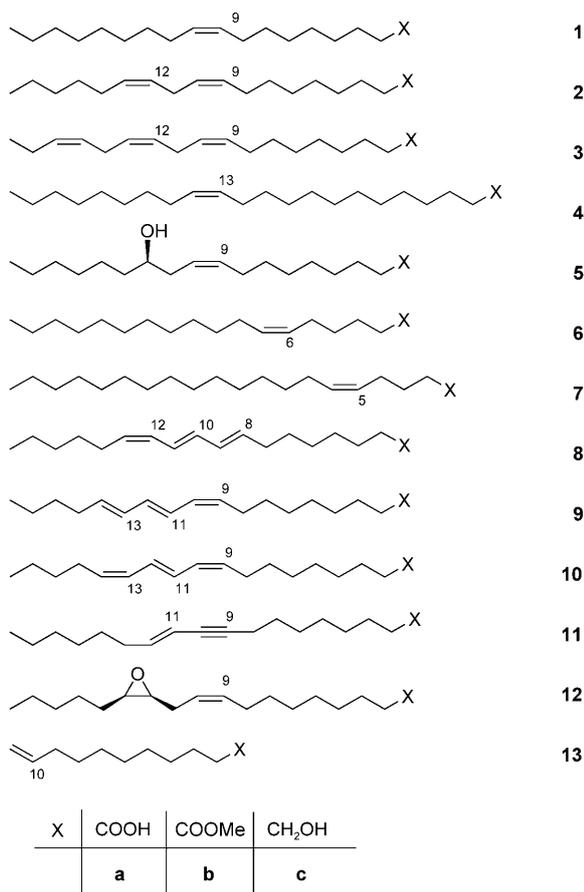
Daher wird es von großer Bedeutung sein, mehr und neue Ölpflanzen, die Fettsäuren mit neuen und interessanten Eigenschaften für die chemische Nutzung liefern, einzuführen und zu kultivieren. Wichtige Beispiele sind die Petroselin-säure (**6a**) aus dem Samenöl von *Coriandrum sativum*, (5Z)-Eicosensäure (**7a**) aus dem Samenöl von *Limnanthes alba*,^[27] Calendulasäure (**8a**) von *Calendula officinalis*^[28] sowie α -Elaeostearinsäure (**9a**) und Punicinsäure (**10a**) aus Tungöl (chinesisches Holzöl)^[22] bzw. Granatapfelöl.^[29] Santalbinsäure (**11a**) ist die Hauptfettsäure des Samenöls des Sandelholzbaums^[30] und bietet ebenso wie Vernolsäure (**12a**) aus *Vernonia galamensis*^[31] interessante Möglichkeiten für die Synthese. Der Anbau der entsprechenden Pflanzen für die Produktion dieser Öle würde die agrökulturelle Biodiversität erhöhen, ein wichtiger Aspekt für die nachhaltige Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Allerdings werden klassische



Jürgen O. Metzger studierte an den Universitäten Tübingen, Erlangen, Berlin und Hamburg Chemie. Er promovierte 1970 in Hamburg und habilitierte sich 1983 an der Universität Oldenburg. 1991 wurde er Professor für Organische Chemie, seit 2006 ist er im Ruhestand. Seine Forschungsgebiete umfassen Nachhaltigkeit in der Chemie, umweltfreundliche organische Synthese, nachwachsende Rohstoffe, Radikalchemie und Massenspektrometrie.



Hans Jürgen Schäfer wurde 1937 geboren; er studierte an der Universität Heidelberg Chemie und promovierte dort über anionische Umlagerungen. 1964–1966 untersuchte er an der Yale University den Mechanismus der Oxidation mit Chromsäure, und 1970 habilitierte er sich an der Universität Göttingen mit einer Arbeit über die anodische Dimerisierung und Addition. Von 1973 bis 2002 war er Professor an der Universität Münster. Seine Forschungsinteressen liegen vorrangig in den Gebieten organische Elektrosynthese, Reaktionen unter Verwendung nachwachsender Rohstoffe, Amphiphile und deren makro- wie nanoskaligen Oberflächeneigenschaften.



Schema 1. Fettstoffe als Startmaterial für die Synthese: Ölsäure (**1a**), Linolsäure (**2a**), Linolensäure (**3a**), Erucasäure (**4a**), Ricinolsäure (**5a**), Petroselinssäure (**6a**), 5-Eicosensäure (**7a**), Calendulasäure (**8a**), α -Elaeostearinsäure (**9a**), Punicinsäure (**10a**), Santalbinsäure (**11a**), Vernolsäure (**12a**), 10-Undecensäure (**13a**) sowie die entsprechenden Methyl ester **1b–13b** und Alkohole **1c–13c**.

Züchtung und gentechnische Methoden zur Erhöhung der Ölausbeute und zur Verbesserung des Fettsäuremusters für die chemische Nutzung notwendig sein.^[32–35]

In den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Grundlagen- und angewandte Forschung zur chemischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe im Allgemeinen und von Ölen und Fetten im Besonderen intensiviert. Über die Ergebnisse, die bis zum Ende des Jahrhunderts erhalten wurden, erschienen im Jahr 2000 zwei Übersichtsartikel.^[36] Dort wurde festgestellt: „Durch die Züchtung neuer Ölpflanzen – auch durch Einsatz der Gentechnik – stehen nun zahlreiche Fettstoffe in genügender chemischer Reinheit zur Verfügung, die sie für die Synthese attraktiv machen. Die Anwendung neuer Synthesemethoden unter Einschluss enzymatischer und mikrobiologischer Methoden hat zu einer außerordentlichen Erweiterung der Möglichkeiten zur selektiven Synthese neuartiger Fettstoffe, die in der Alkylkette gezielt modifiziert sind, geführt... Zahlreiche Syntheseprobleme sind aber noch ungelöst.“^[36a]

Im Folgenden werden die Fortschritte der letzten zehn Jahre in der chemischen und biotechnologischen Nutzung der Fettstoffe diskutiert, und es wird die Bedeutung neuer Öl-

pflanzen kurz angesprochen. Glycerin wird nicht behandelt, da seine chemische Nutzung erst kürzlich ausführlich beschrieben worden ist.^[18–20]

2. Produktion von Pflanzenölen und Fettsäuren

Die jährliche globale Produktion an Ölen aus den bedeutendsten pflanzlichen Quellen (Ölpalme, Soja, Raps, Baumwolle, Erdnuss, Sonnenblume, Palmkern, Olive und Kokosnuss) betrug 1999/2000 84.6 Millionen Tonnen (Mt) und wuchs 2009/2010 auf 137.3 Mt (eine Steigerung um 62%).^[37] Zusätzlich wurden 1999 ca. 3.8 Mt weitere Pflanzenöle (aus Sesam, Lein, Rizinus, Mais) und ca. 22.1 Mt tierische Fette (Talg, Schmalz, Butter, Fischöl) erzeugt und verbraucht. Diese Anteile wuchsen bis 2008 geringfügig auf 4.4 bzw. 24.5 Mt.^[38,39] Pflanzenöle und die meisten tierischen Fette werden in diesen großen Mengen primär für die Ernährung produziert. Nur Rizinus- und Leinöl werden fast ausschließlich für industrielle Zwecke produziert und verbraucht. Interessanterweise stieg die Produktion von Rizinusöl von 435 000 (1999) auf 603 000 t a^{-1} (2008) um 38%, während die Produktion von Leinöl von 734 000 (1999) auf 643 000 t a^{-1} (2008) um 12% abnahm.^[39]

Die jährliche globale Produktion an Ölen und Fetten, die auch als Rohstoffe in der Oleochemie eingesetzt werden, ist in Abbildung 1 für 1999/2000 und 2009/2010 gezeigt. Der

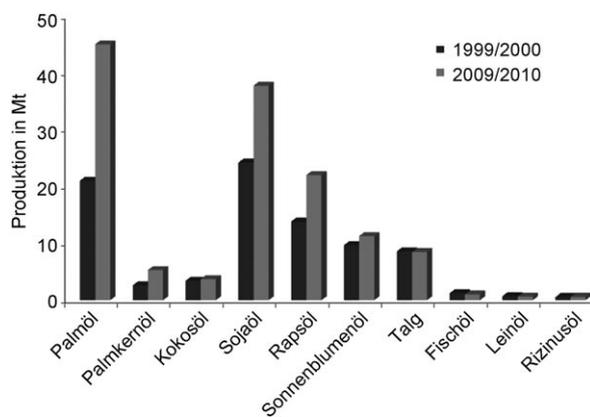


Abbildung 1. Produktion von Ölen und Fetten, die als Rohstoffe für die oleochemische Industrie von Bedeutung sind in den Jahren 1999/2000 und 2009/2010.^[38,39]

Anstieg der Produktion von Palm- und Palmkernöl um mehr als 100% sowie von Rapsöl um 60 und von Sojaöl um 56% ist außerordentlich bemerkenswert. Aus den laurischen Ölen von Palmkern (2009 5.3 Mt) und Kokosnuss (3.7 Mt), den wichtigsten Rohstoffen für die Produktion von Tensiden, werden zusätzlich zur benötigten Laurin- (Dodecansäure) und Myristinsäure (Tetradecansäure) etwa 10% Caprin- (Decansäure) und 6% Caprylsäure (Octansäure) erhalten, was diese Fettsäuren in großen Mengen zugänglich macht. Die globale mittlere Ölausbeute von Soja ist 0.40, von Raps 0.74 und von Sonnenblume 0.56 t ha^{-1} , während die Ölpalme mehr als 3.6 t ha^{-1} Palmöl und zusätzlich 0.43 t ha^{-1} des industriell wichtigen Palmkernöls liefert.^[40,41]

Öle und Fette wurden in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts als Nahrungsmittel und Futter sowie industriell im Verhältnis von 80:6:14 verbraucht. Mit der steigenden Biodieselproduktion betrug das Verhältnis 2008 eher 74:6:20.^[42] Palm- und Rapsöl tragen am meisten zur steigenden industriellen Nutzung bei: Palmöl hauptsächlich wegen der oleochemischen Industrie in Südostasien und Rapsöl hauptsächlich wegen der Biodieselindustrie in Europa.^[43] 2008 betrug die globale Biodieselproduktion 11.1 Mt bei einer Kapazität von 32.6 Mt.^[44] Die große Differenz zwischen Kapazität und Produktion hat wohl politische Gründe, z.B. Veränderungen bei der Subventionierung von Biotreibstoffen. Dies könnte eine Chance für die chemische Industrie sein, da Biodiesel, eine Mischung aus C16- und C18-Fettsäuremethylestern, ein potenzieller chemischer Rohstoff ist. So wurde über die Verwendung von Biodiesel als Lösungsmittel für Polymerisationen berichtet.^[45,46]

Die Fettsäureproduktion ist der oleochemische Prozess mit dem höchsten Produktionsvolumen der industriell genutzten Öle und Fette: etwa 52%.^[9] Die globale Produktion von Fettsäuren hat sich von 2001 bis 2008 nahezu verdoppelt,^[47] wobei eine eindrucksvolle geographische Verschiebung festzustellen ist (Tabelle 1). 2001 waren Produktion und

noch auf Westeuropa und Nordamerika konzentriert war, war Talg mit ca. 60% der wichtigste oleochemische Rohstoff, gefolgt von Palmkern- und Kokosöl (Abbildung 2). Die Ver-

Tabelle 1: Regionale Verteilung von Fettsäureproduktion und -verbrauch^[a] in den Jahren 2000/2001 und 2008/2009 (in Mt).^[47]

Region	Produktion 2001	Verbrauch 2000	Produktion 2009	Verbrauch 2008
Nordamerika	1.13	1.19	1.00	1.32
Westeuropa	1.12	1.13	1.17	1.44
Südostasien	1.20	— ^[b]	4.76 ^[c]	> 2.62
Rest der Welt	0.35	— ^[b]	0.74	0.49
global	3.80	— ^[b]	7.67	> 5.86

[a] Umfasst die durch Spaltung von Ölen und Fetten erhaltenen Fettsäuren sowie die Tallölfettsäuren (ein Nebenprodukt der Zellstoffproduktion), nicht dagegen die Fettsäuresalze der traditionellen Seifenherstellung. [b] Nicht verfügbar. [c] Malaysia (2.20 Mt), Indonesien (1.01 Mt), China (1.30 Mt).

Verbrauch in Nordamerika und Westeuropa ausgeglichen, 2009 war die Produktion in diesen beiden Regionen annähernd unverändert, doch der Verbrauch war um 12 bzw. 22% unter Nutzung steigender Importe gestiegen. Dagegen explodierten sowohl Produktion als auch Verbrauch in Südostasien, das zum größten Produzenten und Exporteur von Fettsäuren, Fettalkoholen und Fettsäuremethylestern wurde. Gegenwärtig sind etwa 55–60% der globalen Produktion und Kapazität von Fettsäuren wegen der Nähe zu den Rohstoffquellen in Südostasien lokalisiert. Die Region ist die größte Quelle für Palm-, Palmkern- und Kokosöl, und Palmplantagenkonzerne gehören zu den größten Fettsäureproduzenten.^[47,48] Diese Integration von Anbau und oleochemischer Produktion ist in Südostasien anders als in Nordamerika und Westeuropa sehr ausgeprägt.

Die geographische Verlagerung der Fettsäureproduktion war begleitet von einer Verschiebung der relativen Anteile der Rohstoffe von Talg zu Palmöl. Bis in die neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts, als die oleochemische Industrie

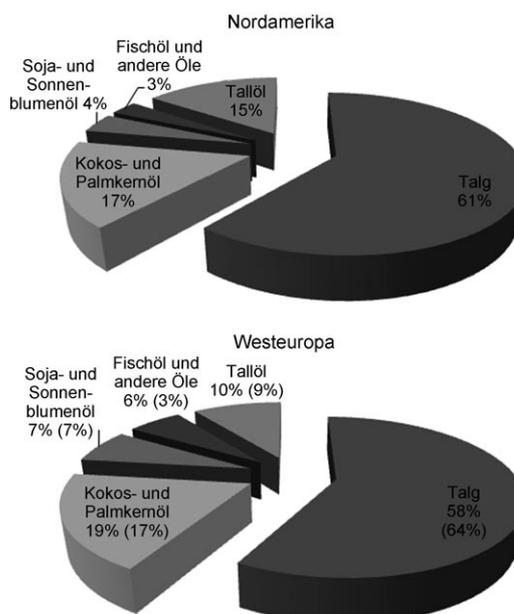


Abbildung 2. Rohstoffe für die Produktion von Fettsäuren in Nordamerika (USA, Kanada) und Westeuropa im Jahr 2008 (Daten in Klammern unten von 2000). In Südostasien wird nahezu ausschließlich Palm-, Palmkern- und Kokosöl eingesetzt.^[47]

dopplung der Fettsäureproduktion bis 2009 beruht nahezu ausschließlich auf der steigenden Nutzung von Palmöl (Tabelle 1), sodass 2009 global etwa 67% der Fettsäuren aus 7.67 Mt Palm-, Palmkern- und Kokosöl erzeugt wurden. Entsprechend fiel der Anteil an Talg auf ca. 20%. Während nur ein geringer Anteil des jährlich produzierten Talgs als Nahrungsmittel genutzt werden kann und damit seine industrielle Nutzung sehr sinnvoll ist,^[22] wird Palmöl ganz überwiegend als Nahrungsmittel verwendet. Das Problem der industriellen Nutzung von Pflanzenölen, die eigentlich vorwiegend als Nahrungsmittel dienen, wurde mit der Entwicklung der globalen Biodieselproduktion dringlicher.^[43,44] Der malaysische Biodieselexport stieg innerhalb weniger Jahre auf 0.23 Mt (2009).^[49] Offensichtlich wäre ein Anbau von Ölpflanzen wie *Jatropha curcas* auf degradierten Flächen, nicht in Konkurrenz zur landwirtschaftlichen Nahrungsmittelproduktion, hilfreich bei der Lösung dieses Problems und einer nachhaltigen Biodieselproduktion.^[50]

3. Reaktionen von ungesättigten Fettstoffen

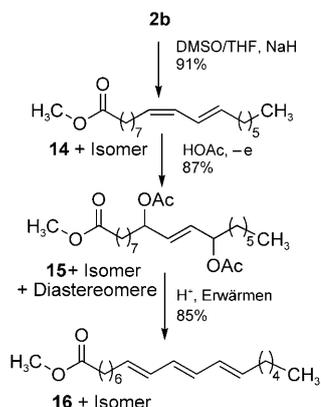
3.1. Oxidationen

Die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren und Pflanzenölen wurde vor kurzem mit den Schwerpunkten Epoxidierung, Bishydroxylierung und Doppelbindungsspaltung zusammenfassend behandelt.^[51] Eine weitere Übersicht er-

schien über die Autoxidation, Photooxidation, Epoxidierung und oxidative Spaltung von Lipiden.^[52]

3.1.1. Oxidation von Doppelbindungen

Doppelbindungen können durch chemische Oxidationsmittel oder durch Elektronenübertragung oxidiert werden. Das konjugierte Dien **14** (Schema 2) wurde durch anodische



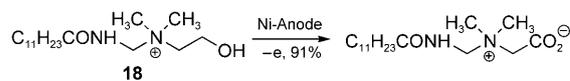
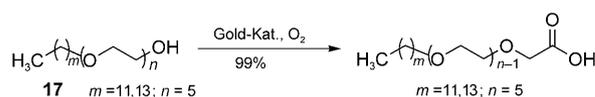
Schema 2. Anodische Oxidation des Diens **14** zum Diacetat **15** und Umwandlung von **15** in das Trien **16**.

Oxidation in das Diacetat **15** umgewandelt, das sich in das (*E,E,E*)-Trien **16** überführen ließ.^[53] **16** und sein Isomer sind Isomere von α -Elaeostearinsäure (**9a**), die in chinesischem Tungöl vorkommt und als Komponente für wasserbeständige Lacke eingesetzt wird.

Die rutheniumkatalysierte oxidative Spaltung von ungesättigten Fettsäuren wurde in hoher Ausbeute und ohne Tetrachlorkohlenstoff als Cosolvens mit 2.2% RuCl_3 und 4.1 Äquiv. NaIO_4 in Wasser/Acetonitril (1/1) unter Beschallung erreicht.^[54] Etwa 95% an Natriumperiodat können eingespart werden, wenn das gebildete Iodat unter sonst gleichen Bedingungen in einer indirekten Elektrolyse zum Periodat reoxidiert wird.^[55] Die Os^{VIII} -katalysierte Spaltung der Doppelbindung von **1b** mit Sauerstoff und Aldehyd lieferte 50–70% der erwarteten Spaltprodukte. Das Oxidationsmittel scheint hier eine in situ gebildete Persäure zu sein.^[56] **1a** wird auch vollständig mit molekularem Sauerstoff und dem Molekularsieb MCM-41, das Cr, Co oder Mn enthält, in überkritischem CO_2 gespalten, wobei 30–35% Azelainsäure erhalten werden.^[57]

3.1.2. Oxidation von Hydroxygruppen in Fettsäurederivaten

Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen sind molekularer Sauerstoff und die Anode attraktive Reagentien für die Oxidation von Alkoholen. Das Fettalkoholethoxylat **17** (Schema 3) wurde mit Sauerstoff und Gold auf einem Träger in hoher Selektivität zur entsprechenden Säure oxidiert.^[58] Ebenso wurde das Fettsäuremonoethanolamid in das *N*-Acylglycinat überführt.^[59] An einer Nickelhydroxidelektrode wurde in 0.5 M NaOH das β -Hydroxyethylammonium-Salz **18** zum Glycin-Betain oxidiert.^[60]

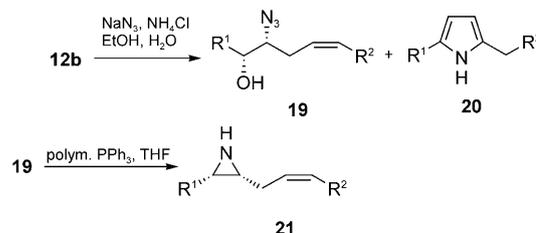


Schema 3. Oxidation des Ethoxylats **17** mit molekularem Sauerstoff und des β -Hydroxyethylammonium-Salzes **18** an einer Nickelhydroxidelektrode.

3.1.3. Epoxidierung und Produkte von Epoxiden

Epoxide lassen sich aus Olefinen mit Hydroperoxiden, Wasserstoffperoxid oder molekularem Sauerstoff und verschiedenen Katalysatoren herstellen.^[51] Hohe Ausbeuten an Epoxiden und Diepoxiden wurden für **1b**, **2b** und **12b** mit *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidans und Ti-MCM-41 als Katalysator (ein mesoporöses Material aus Titandioxid auf Kieselgel) erhalten. Vorteilhaft sind dabei die säurefreien Bedingungen, die leichte Abtrennung des Katalysators und ein nur niedriger Überschuss an Oxidans.^[61] Mit einem Aluminiumoxid, hergestellt durch einen Sol-Gel-Prozess, als Katalysator wurde **1b** mit 70-proz. wässrigem Wasserstoffperoxid in hohem Umsatz epoxidiert.^[62] Ferner ergab die Reaktion von **1b** mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Aldehyden das Epoxid in Ausbeuten bis 99%.^[63]

Epoxide sind vielseitig nutzbare Zwischenstufen, die durch elektrophile oder nucleophile Ringöffnung umgewandelt werden können. So wurde epoxidiertes Sojabohnenöl mit CO_2 und Zinntetrachlorid/Tetrabutylammoniumbromid als Katalysator mit 99% Umsatz carboxyliert. Das gebildete Carbonat ließ sich mit Ethylendiamin unter Umgehung des Isocyanats in ein Polyurethan guter Qualität umwandeln.^[64] Vernolsäuremethylester (**12b**) diente als Ausgangsmaterial für die Synthese eines Bolaamphiphils, das sich möglicherweise für den gezielten Transport von Pharmaka in das Gehirn nutzen lässt.^[65] Auch enantiomerenreine Aziridine ließen sich ausgehend von **12b** erhalten (Schema 4).^[66] Die Reaktion von **12b** mit Natriumazid in Wasser lieferte die Azidohydroxyverbindung **19** und das Pyrrolderivat **20** in ungefähr gleicher Menge. **19** wurde zum Aziridin **21** umgewandelt und **20** zum Aminoalkohol reduziert. Bis- und Trisaziridine aus **2a** und **3a** zeigen cytotoxische, antimikrobielle



Schema 4. Synthese von **19** und dem Pyrrol **20**; Umwandlung von **19** in das enantiomerenreine Aziridin **21**.^[66] $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$.

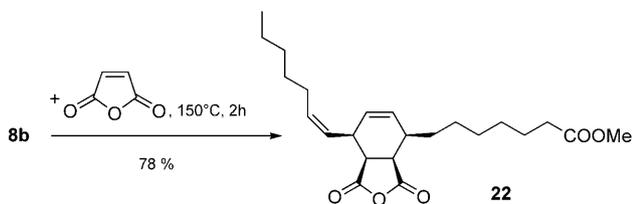
sowie bemerkenswerte cytostatische Eigenschaften in Kombination mit neuroprotektiven Wirkungen.^[66] Weiterhin wurde *cis*-9,10-Epoxyoctadecensäuremethylester für die Synthese fettsäurestämmiger Heterocyclen wie 4,5-Dihydrooxazolen, Oxazolidinen, Imidazolen, Oxazolen und Imidazolinthionen verwendet.^[67]

Um Oleochemikalien mit verbessertem Fließverhalten bei niedriger Temperatur zu gewinnen, wurden Epoxide verschiedener Ölsäurealkylester mit Alkansäuren in 72–83 % Ausbeute in die Diester umgewandelt.^[68] Alkyl- β -hydroxyether konnten aus 9,10-Epoxystearinsäure und Alkanolen mit dem Schichtsilicat Saponit^[69] oder 10-proz. Schwefelsäure als Katalysator erhalten werden.^[70] Mehrere der Produkte zeigten ein günstiges Fließverhalten bei tiefen Temperaturen.^[70] Außerdem wurde 9,10-Epoxystearinsäuremethylester ohne Lösungsmittel und mit nur minimalen Mengen an Katalysator mit 2-Hexanon und Lävulinsäure in cyclische Ketale umgewandelt, die sich möglicherweise als hydrophobe Bausteine für oberflächenaktive Verbindungen eignen.^[71] Gute Korrosionsinhibitoren wurden aus den Epoxiden von **1b** und **13b** hergestellt.^[72] Oberflächenaktive Verbindungen mit Eigenschaften, die denen von laurischen Ölen entsprechen, wurden aus **1a**, **4a** und **7a** durch Epoxidringöffnung erhalten.^[73]

3.2. Additionen an die C-C-Doppelbindung unter Knüpfung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

3.2.1. Pericyclische, ionische und radikalische Additionen

Die lösungsmittelfreie Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid an das hoch reaktive Hexatriensystem von Calendulasäuremethylester (**8b**) und α -Elaeostearinsäuremethylester (**9b**) ergab ausschließlich das jeweilige *endo*-Cycloaddukt (z. B. **22**, Schema 5). Die Additionen an die



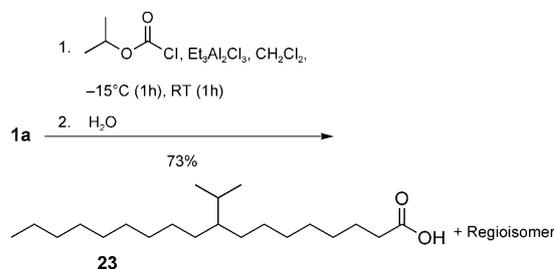
Schema 5. Regio- und stereoselektive Diels-Alder-Reaktion von Calendulasäuremethylester (**8b**) mit Maleinsäureanhydrid.^[74]

konjugierten *trans*-Doppelbindungen verliefen unter hoher Regio- und Stereoselektivität und unter Erhaltung der *cis*-konfigurierten Doppelbindung.^[74]

Die Ester von **8a** und **9a** wurden durch milde Umesterung der entsprechenden nativen Öle mit Natriummethylat als Katalysator erhalten. Insbesondere Calendulasäureethyl- und -isopropylester zeigten gute Eigenschaften als Reaktivverdünner für Alkydharze in Lackformulierungen.^[75] Diels-Alder-Cycloadditionen mit konjugierter Linolensäure (**14**) wurden mit Metalltriflaten wie Sc(OTf)₃ und Cu(OTf)₂ als Katalysatoren durchgeführt.^[76]

Die Synthese von alkyverzweigten Fettsäuren ist von großer Bedeutung, weil diese Säuren sehr gute Eigenschaften

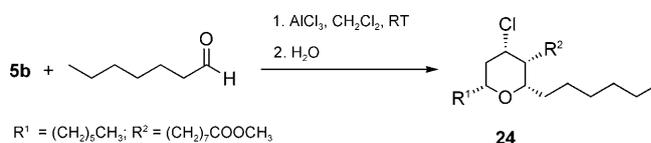
für einen Einsatz in Kosmetika und Schmierstoffen aufweisen.^[77] Die Lewis-Säure-induzierte Hydroalkylierung mit Chlorameisensäureestern ist eine neue, generell zur Alkylierung von Alkenen und insbesondere von ungesättigten Fettsäuren geeignete Methode.^[78] Die Reaktion beispielsweise von Ölsäure (**1a**) mit Chlorameisensäureisopropylester, induziert durch Ethylaluminiumsesquichlorid (Et₃Al₂Cl₃), ergab ein angenähertes 1:1-Gemisch der Regioisomere 9- (**23**) und 10-Isopropyloctadecensäure (Schema 6). Mechanistisch



Schema 6. Et₃Al₂Cl₃-induzierte Hydroalkylierung von Ölsäure (**1a**) mit Chlorameisensäureisopropylester.^[78]

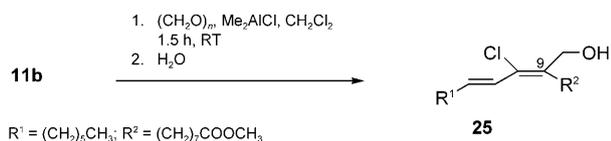
verläuft die Reaktion über die Spaltung des Chlorameisensäureisopropylesters durch Et₃Al₂Cl₃ in CO₂ und das Isopropylkation, das sich dann an die C-C-Doppelbindung addiert. Die Reaktion ist auch mit dem Chlorameisensäure-1-propyl-, -1-butyl-, -1-pentyl- sowie -2-pentylester als Alkylierungsreagens durchführbar.^[78] Kettenverzweigte Fettsäuren wurden auch mit hoher Selektivität und guten Umsätzen durch zeolithkatalysierte Isomerisierung von **1a** nach katalytischer Hydrierung erhalten.^[79] Für den Mechanismus der Isomerisierungen werden kationische Umlagerungen über Drei- und Vierringe als Intermediate postuliert.^[80]

Tetrahydropyrane sind wichtige Bausteine in vielen biologisch aktiven Naturstoffen. Die AlCl₃-katalysierte Cyclisierung von **5b** mit Aldehyden, z. B. Heptanal,^[81] verläuft mit hoher Diastereoselektivität und ohne Epimerisierung unter Bildung des enantiomerenreinen all-*cis*-4-Chlortetrahydropyrans **24** (Schema 7). Die entsprechende durch Montmoril-



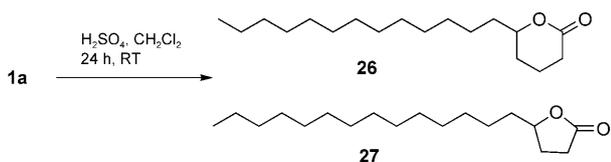
Schema 7. AlCl₃-katalysierte Cyclisierung von Ricinolsäuremethylester (**5b**) mit Heptanal.^[81]

lonit KSF/O induzierte Reaktion ergab das all-*cis*-4-Hydroxyprodukt. Des Weiteren wurden hoch regioselektive kationische Additionen an die Dreifachbindung des konjugierten Eninsystems von Santalbinsäure **11a** beschrieben.^[82] So ergab die durch Dimethylaluminiumchlorid induzierte Addition von Formaldehyd nur eines der acht möglichen Regio- und Stereoisomere, den Fettsäureester **25** (Schema 8).



Schema 8. Me_2AlCl -induzierte regio- und stereoselektive Reaktion von Santalbinsäuremethyl ester (**11b**) mit Paraformaldehyd zum Fettsäureester **25** (Ausbeute: 76 %).^[82]

Die Synthese von δ -Stearolacton (**26**) gelingt durch Behandlung der ungesättigten Fettsäure **1a** mit konzentrierter Schwefelsäure in polaren, an der Reaktion nicht teilnehmenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan (Schema 9).^[83]



Schema 9. Synthese von δ -Stearolacton (**26**) aus Ölsäure (**1a**). γ -Stearolacton (**27**) wurde als Nebenprodukt gebildet ([**26**]:[**27**] = 15:1).^[83]

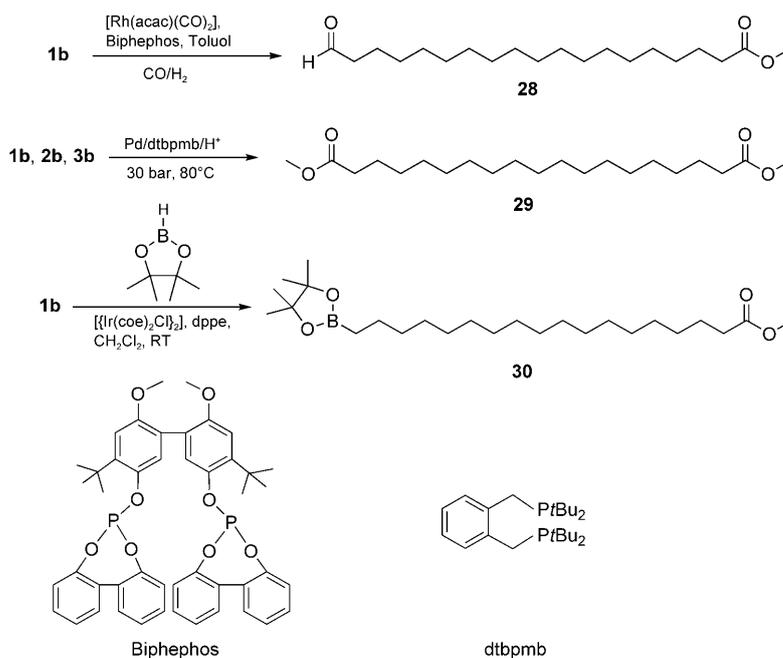
Daneben wurde das üblicherweise entstehende, thermodynamisch stabilere γ -Stearolacton (**27**) erhalten. Die schon lange bekannten radikalischen Additionen von Thiolen an ungesättigte Fettstoffe^[84] sind in letzter Zeit wieder auf größeres Interesse gestoßen; so wurde Butanthiol UV-initiiert an Raps- und Maiskeimöl addiert.^[85] Schwefel enthaltende Substanzen werden gewöhnlich in zahlreichen Schmierstoff-Formulierungen zur Verbesserung der Abnutzungs- und Abriebeigenschaften eingesetzt, wobei die Schmiereigenschaften durch physikalische und chemische Adsorption an das Metall erhalten bleiben. Weiterhin konnten auf Sojaöl basierende Thiole und Alkene mit Allyltriazin formuliert und mittels UV-Härtung in nichtklebrige Lackfilme überführt werden.^[86]

3.2.2. Übergangsmetallkatalysierte Additionen

Die Entwicklung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen für die C-C-Doppelbindungen ungesättigter Fettstoffe und ihre Anwendung machen große Fortschritte.^[87,88] Sehr interessant ist die Synthese ω -funktionalisierter Fettsäuren, bei der gut verfügbare Fettstoffe mit innenständigen C-C-Doppelbindungen als Substrate verwendet werden. Die Reaktionen verlaufen über die Isomerisierung der Doppelbindung entlang der Fettsäurekette und ihr Abfangen anschließend in der ω -Position. So ergab die isomerisierende Hydroformylierung von **1b** und **2b** in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators den ω -Aldehyd **28**, allerdings nur in einer Ausbeute von 26 bzw. 34 % (Schema 10).^[89] die Hy-

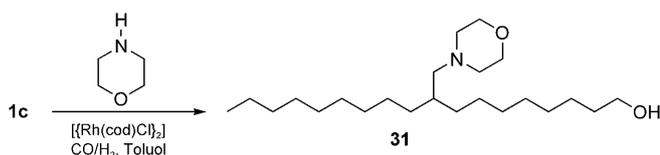
drierung der Doppelbindungen war leider der dominierende Reaktionsweg. Im Gegensatz dazu wurden α,ω -Disäureester durch Methoxycarbonylierung in Gegenwart von Pd-Komplexen mit Selektivitäten > 95 % in hoher Ausbeute erhalten.^[90] Die vollständige Umsetzung von **1b** sowie **2b** und **3b** unter milden Reaktionsbedingungen ergab Nonadecandisäuredimethylester (**29**, Schema 10). Sehr bemerkenswert und wichtig ist, dass ein Gemisch aus den ungesättigten Fettsäuren **1a**, **2a** und **3a**, wie es gewöhnlich in nativen Pflanzenölen vorliegt, ein einziges Produkt ergab. Die so erhaltenen Produkte sind im Übrigen wertvolle Ausgangsmaterialien für die Synthese von semikristallinen Polyestern aus nachwachsenden Rohstoffen.^[90] Nach einem ganz ähnlichen Prinzip verläuft die selektive Hydroborierung am endständigen Kohlenstoffatom von **1b** in einer Ir-katalysierten Reaktion mit Pinacolboran, die das Produkt **30** in einer Ausbeute von 45 % ergibt (Schema 10).^[91]

Neue biobasierte Polyole wurden durch Hydroformylierung von **1b** und einigen nativen Ölen in Gegenwart homogener Rhodiumkatalysatoren erhalten.^[92–95] Homogene Rhodiumkomplexe wurden des Weiteren für die Hydroaminomethylierung von Alkenen eingesetzt.^[96] Die entsprechenden Reaktionen von **1a** und **1c** unter Verwendung unterschiedlicher primärer und sekundärer Amine führten zu amino-



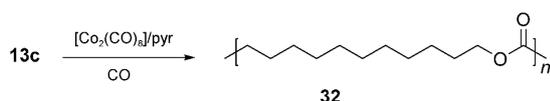
Schema 10. Hydroformylierung, Methoxycarbonylierung und Hydroborierung von Ölsäuremethyl ester (**1b**) über die Isomerisierung der inneren und das Abfangen der endständigen C-C-Doppelbindung unter Bildung der ω -funktionalisierten Fettsäureester **28**,^[89] **29**^[90] bzw. **30**.^[91] **29** kann auch ausgehend von **2b** oder **3b** hergestellt werden. dtpe: 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan, coe: Cycloocten.

funktionalisierten verzweigten Fettsäurederivaten wie **31** (Schema 11).^[97] Diese in einer einfachen Eintopfreaktion erhaltenen Produkte sind wertvolle Intermediate für die Herstellung von waschaktiven Substanzen. Nicht zuletzt wurde eine neue Methode zur Herstellung von linearen Polyestern,



Schema 11. Hydroaminomethylierung von **1c** mit Morpholin.^[97] cod: Cyclooctadien.

die gute thermoplastische Eigenschaften haben und sich von Fetten ableiten, mit 10-Undecenol (**13c**) als Substrat entwickelt. Dazu wurden **13c** und CO in Gegenwart von Tetracarbonylcobalt als Katalysator zu Poly(12-hydroxydodecan-säureester) (**32**, Schema 12) copolymerisiert.^[98]

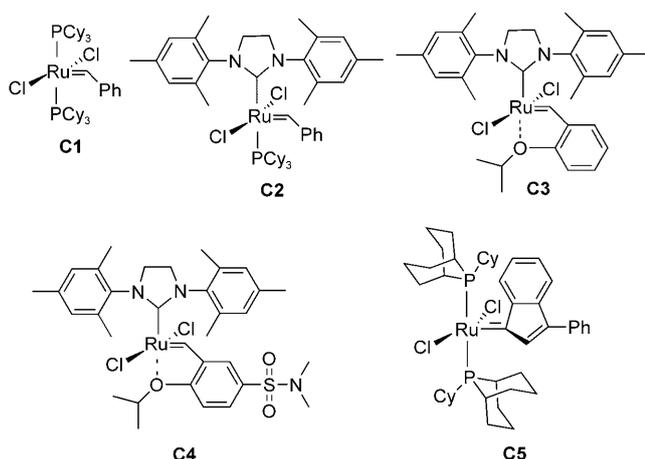


Schema 12. Cobaltkatalysierte Copolymerisation von **13c** und CO zum Polyester **32** ($M_n > 10^4$ g mol⁻¹).^[98] pyr: Pyridin.

3.3. Olefinmetathese

3.3.1. Monomere und Plattformchemikalien

Seit den Pionierarbeiten von Boelhouwer et al. im Jahr 1972^[99] hat die Olefinmetathese mit Fettsäurederivaten große Fortschritte gemacht.^[100,101] Besonders während der letzten zehn Jahre wurden signifikante Verbesserungen erzielt, weshalb die Olefinmetathese heute zu einem der vielseitigsten Werkzeuge der Oleochemie zählt.^[100] Einer der Hauptgründe dafür ist die Entwicklung von gegenüber funktionellen Gruppen toleranten Katalysatoren durch Grubbs und andere (Schema 13).^[102] Dadurch ist es nun möglich, die Katalysa-



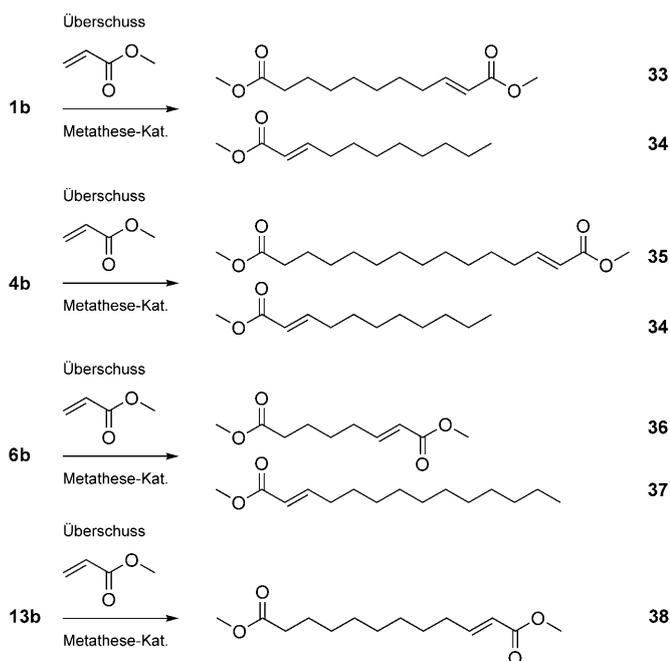
Schema 13. Für die Umsetzung von Fettsäurederivaten eingesetzte rutheniumbasierte Metathese-Initiatoren. **C1**: Grubbs-Katalysator der ersten Generation;^[103,104] **C2**: Grubbs-Katalysator der zweiten Generation;^[105,106] **C3**: Hoveyda-Grubbs-Katalysator der zweiten Generation;^[107] **C4**: durch eine elektronenziehende Gruppe aktivierter und kommerziell erhältlicher Zanner-Katalysator (ähnlich den von Grela et al. entwickelten Systemen);^[108,109] **C5**: von Winde et al. für die Umsetzung von **1b** beschriebener Phoban-Indenyliden-Katalysator.^[110] Cy: Cyclohexyl.

torbeladung zu reduzieren und Olefine mit funktionellen Gruppen umzusetzen.

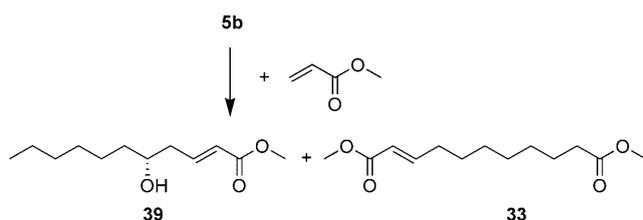
Die Synthese von ω -funktionalisierten Fettsäuren mittels Kreuzmetathese (KM) wurde in den letzten Jahren ausgiebig untersucht, wobei nach wie vor die Ethenolyse von **1a** (und anderen Fettsäurederivaten) im Fokus steht. Diese Reaktion führt zu 9-Decensäure und 1-Decen, zwei wichtigen Plattformchemikalien für Polymere und Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen.^[111] Warwel et al. zeigten, dass die Ethenolyse von Fettsäurederivaten mit sehr geringen Mengen **C1** (0.01 Mol-% oder weniger) möglich ist und dass der entstehende 9-Decensäuremethylester mit **C1** zu einem langkettigen α,ω -Diester dimerisiert werden kann.^[112,113] Die so erhaltenen linearen ω -ungesättigten Fettsäuren können mithilfe von Metallocen-^[114] oder Brookhart-Katalysatoren^[115] auch mit Alkenen wie Ethen oder Propen copolymerisiert werden. Interessante Eigenschaften und Anwendungen lassen sich von diesen Polymeren erwarten.

Weitere neue Entwicklungen diskutieren z. B. die Ethenolyse in ionischen Flüssigkeiten mit dem Potenzial eines Katalysatorrecyclings^[116] oder neue Ruthenium-**(C5)**^[110] und Molybdänkatalysatoren^[117] mit vielversprechenden Ergebnissen für diese Reaktion. Die erste systematische Studie zur Synthese von α,ω -Diestern unterschiedlicher Kettenlänge mittels KM von Fettsäuremethylestern mit Methylacrylat wurde 2007 von Meier et al. veröffentlicht.^[118] **C3** zeigte vollständige Umsätze und gute Selektivität bei geringer Katalysatorbeladung (< 0.5 %), aber nur wenn lösungsmittelfrei gearbeitet wurde. Bemerkenswert ist, dass KM-Reaktionen mit elektronenarmen Olefinen wie Methylacrylat normalerweise viel höhere Katalysatormengen benötigen.^[118] So wurde durch gezielte Nutzung der Syntheseleistung der Natur eine Reihe von Diestern mit unterschiedlicher Kettenlänge erhalten (Schema 14). Diese Verbindungen (**33**, **35**, **36**, **38**) können in der Polyester- und Polyamidsynthese eingesetzt werden, wobei aufgrund ihrer unterschiedlichen Kettenlänge ein breites Spektrum an Materialeigenschaften abgedeckt werden kann. Als Koppelprodukte fallen kürzerkettige Monoester an, die sich als Startmaterialien für Tenside eignen. Dixneuf et al. beschrieben die Kreuzmetathese von Fettsäuremethylestern mit Acrylnitril, die ω -Cyanofettsäureester ergibt.^[119] Auch Selbst- und Kreuzmetathesereaktionen (mit Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure und Methylacrylat) von 10-Undecenal (Aldehyd von **13**) wurden beschrieben, um zusätzliche interessante α,ω -difunktionalisierte Fettsäurederivate zu erhalten.^[120]

Des Weiteren wurden ω -Chlorderivate mittels KM von **1b** und **13b** mit Allylchlorid hergestellt.^[121] Auch die KM von Fettalkoholen wurde untersucht. Dabei wurden ungewollte Nebenreaktionen, geringe Umsätze sowie schlechte Selektivität beobachtet,^[122] wahrscheinlich weil Alkohole Ruthenium-Metathesekatalysatoren zersetzen können.^[123] Um dies zu umgehen, wurden die gewünschten ω -Hydroxyfettsäureester mittels KM von acetatgeschützten Fettalkoholen mit Methylacrylat in einer effizienten katalytischen Reaktion hergestellt.^[122] Im Gegensatz hierzu war die Schutzgruppenstrategie bei der KM von **5b** nicht erforderlich (Schema 15), was darauf hindeutet, dass sekundäre Alkohole von den unter-



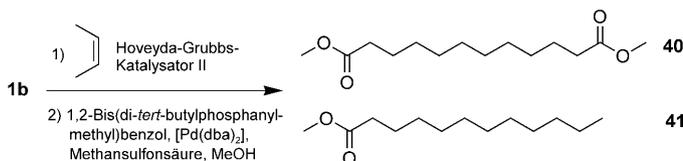
Schema 14. Kreuzmetathese von Fettsäuremylestern mit Methylacrylat zur Synthese von Diestern unterschiedlicher Kettenlänge.^[118]



Schema 15. Kreuzmetathese von **5b** mit Methylacrylat zur Synthese von zwei Monomeren für die Polyestersynthese (man beachte: **39** ist chiral).^[124]

suchten Katalysatoren (**C3** und **C4**) besser toleriert werden.^[124]

Hohe Wechselzahlen (> 9500) wurden auch für die KM von **1b** mit 2-Buten beschrieben;^[125] die Reaktion konnte außerdem mit einer Eintopfsequenz aus Isomerisierung, Methoxycarbonylierung und Umesterung zur effizienten Synthese von terminalen Oxygenaten aus nachwachsenden Rohstoffen gekoppelt werden.^[126] Auch diese elegante Tandemreaktion führt zu einem wertvollen α,ω -difunktionalisierten Polykondensationsmonomer **40** aus pflanzlichen Ölen (Schema 16).

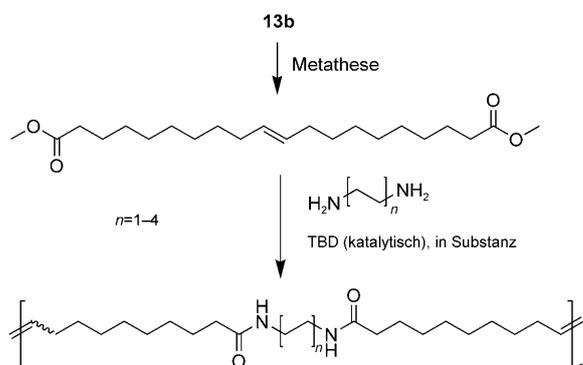


Schema 16. Produkte, die mittels einer Eintopfsequenz aus Kreuzmetathese sowie Isomerisierung, Methoxycarbonylierung und Umesterung aus **1b** erhalten wurden.^[126]

Bruneau et al. beschrieben kürzlich die Enin-Metathese von **1b**, um ein 1,3-Diensystem in Fettsäurederivate einzuführen.^[127] Eine Sequenz aus KM mit Ethen und KM mit einem Alkin war nötig, um die innere Doppelbindung von **1b** in terminale Doppelbindungen zu überführen, bevor die Enin-Metathese durchgeführt wurde. Die direkte KM von **1b** mit Alkinen führte auch bei hohen Katalysatorbeladungen nur zur Selbstmetathese von **1b**. Des Weiteren wurden einige der bereits erwähnten Reaktionen (z. B. die KM von **1b** mit Methylacrylat) auch mit einer immobilisierten Variante des Katalysators **C3** untersucht.^[128] Magnetische Nanopartikel wurden dabei als Träger verwendet, was ein einfaches Recycling mittels eines Magneten erlaubte. Dieser Katalysator konnte mehrere Male wiederverwendet werden, ohne signifikant an Aktivität zu verlieren.

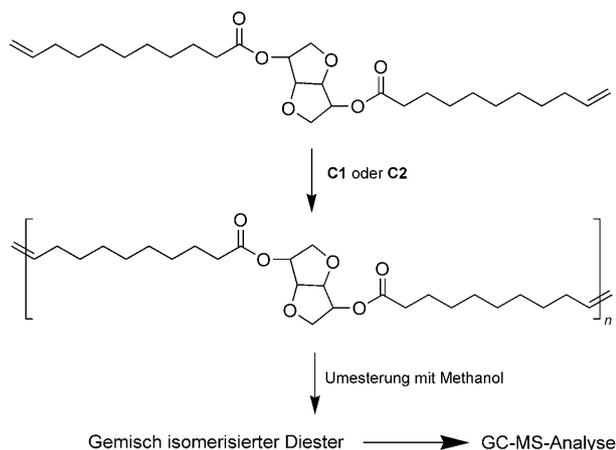
3.3.2. Polymere

Die beschriebenen Arbeiten zur Synthese von Monomeren und Plattformchemikalien ausgehend von Fettsäurederivaten mittels Olefinmetathese wurden kürzlich durch Arbeiten zur direkten Synthese von Polymeren aus diesen nachwachsenden Rohstoffen mittels Metathese ergänzt.^[101] Hierzu wurde vor allem die acyclische Dienmetathese (ADMET) verwendet.^[129] So lieferte die ADMET von 10-Undecenyl-10-undecenoat hochmolekulare ungesättigte Polyester mit polyethylenähnlicher Struktur. Auch war es möglich, aus diesem Monomer Telechele und ABA-Triblockcopolymer in einstufigen Verfahren herzustellen.^[130] Die ADMET-Polymerisation eines ähnlichen amidhaltigen Monomers aus Rizinusöl war dagegen weit weniger erfolgreich, auch wenn moderne, gegenüber funktionellen Gruppen tolerante Katalysatoren eingesetzt wurden.^[131] Der Grund für dieses nicht zufriedenstellende Ergebnis waren die hohen Schmelzpunkte der Monomere, die eine Polymerisation in Lösung erforderten, da die verwendeten Katalysatoren bei Temperaturen über 100°C nicht stabil sind. Die erfolgreiche Strategie zur Synthese der gewünschten Polyamide X_{20} ist in Schema 17 dargestellt und beruht auf der Selbstmetathese von **13b**, gefolgt von einer katalytischen Amidierung mit Diaminen.^[131]



Schema 17. Strategie zur Synthese von Polyamiden X_{20} ($X=2,4,6,8$) aus nachwachsenden Rohstoffen mittels Selbstmetathese und katalytischer Amidierung.^[131] TBD: 1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-en.

Ein typisches Problem von ADMET-Polymerisationen und anderen Metathesereaktionen ist die Doppelbindungs-isomerisierung, besonders wenn Katalysatoren der zweiten Generation eingesetzt werden.^[132,133] Diese Nebenreaktion kann für kleine Moleküle leicht quantifiziert werden, doch die Quantifizierung während der ADMET-Polymerisation wurde erst kürzlich für ein zu 100% aus nachwachsenden Rohstoffen erhaltenes Monomer beschrieben.^[134] Um dies zu erreichen, wurden Polyester unter typischen ADMET-Bedingungen hergestellt und anschließend mit Methanol umgeestert, um die Art und Zahl der verschiedenen Wiederholungseinheiten mittels GC-MS zu quantifizieren (Schema 18).



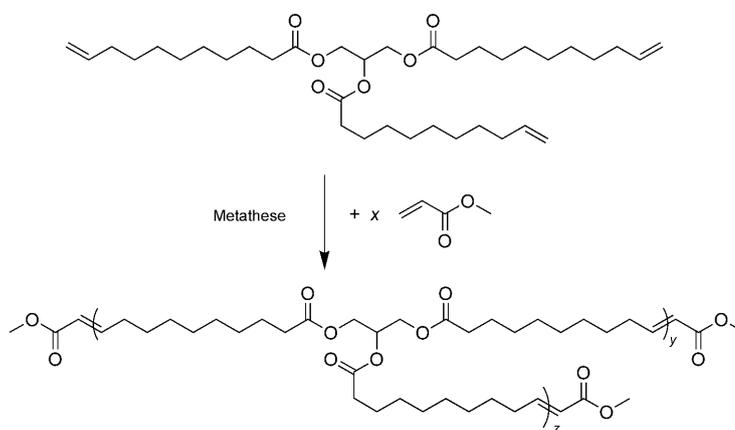
Schema 18. Strategie zur Quantifizierung der Isomerisierung, die als Nebenreaktion bei ADMET-Polymerisationen abläuft.^[134]

Diese Studien zeigten deutlich, dass mit **C1** hochdefinierte Polymere erhalten wurden, wohingegen **C2** zu eher schlecht definierten Wiederholungseinheiten führte und temperaturabhängig die Isomerisierung förderte.^[134]

Anschließend wurde diese Quantifizierungsstrategie zur Optimierung der ADMET-Reaktionsbedingungen für Katalysatoren der zweiten Generation (**C2**, **C3** und **C4**) eingesetzt, um so wenig wie möglich Isomerisierung mit diesen Katalysatoren zu erhalten.^[135] Grubbs et al. konnten zeigen, dass 1,4-Benzochinon die Doppelbindungs-isomerisierung während der Ringschlussmetathese von Diallylether und anderen Metathesereaktionen unterdrücken kann.^[136] Analog unterdrückte Benzochinon auch hier die Doppelbindungs-isomerisierungen weitgehend (so zeigten **C3** und **C4** nach Optimierung weniger als 10% Nebenreaktionen).^[135] Auch für die Synthese fettsäurestämmiger flammhemmender Polymere durch Copolymerisation von phosphorhaltigen Monomeren wurde die ADMET verwendet.^[137,138] Ein Sauerstoffindex (limiting oxygen index, LOI) von 23.5 wurde für diese aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Polyester bei einem Phosphorgehalt von nur 3.1% gemessen.^[137] Dieser Wert konnte durch die Synthese von Polyestern mit Hydroxygruppen, deren anschließende Funktionalisierung mit

Acrylsäure und letztendliche Vernetzung auf einen LOI von 25.7 verbessert werden.^[138]

In der ersten Veröffentlichung einer Serie über die Synthese von Harzen aus pflanzlichen Ölen konnten Larock et al. zeigen, dass die ADMET-Polymerisation von Sojaöl zu einer Reihe von Materialien mit klebrigen bis gummiartigen Eigenschaften führt.^[139] Materialien mit interessanten Eigenschaften wurden auch aus Norbornen-funktionalisierten Rizinus- und Leinölen durch Copolymerisation mit anderen cyclischen Monomeren erhalten.^[140–142] Diese Monomere wurden auch zur Synthese von glasfaserverstärkten Harzen mit signifikant verbesserter Festigkeit und Härte verwendet.^[143] Erst kürzlich wurde von derselben Gruppe die Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Norbornen-funktionalisierten Fettalkoholen beschrieben. Materialien mit Eigenschaften ähnlich denen aus Erdöl erhaltener Polymere (z. B. hochdichtes Polyethylen (HDPE) oder Polynorbornen) wurden so erhalten.^[144] Wenn Modelltriglyceride oder ölsäurereiches Sonnenblumenöl zusammen mit einem Kettenabbruchmittel polymerisiert wurden, wurde die Vernetzung vollständig unterbunden, was zu verzweigten Polymeren führte (Schema 19).^[145,146] Wegen der Funktionalität der eingesetzten Monomere wurde diese Methode ATMET (acyclic triene metathesis) benannt. Es war so z. B. möglich, den Polymerisationsgrad der verzweigten Monomere über das Verhältnis von Monomer zu Kettenabbruchmittel zu regeln (wie erwartet war der Polymerisationsgrad niedriger, wenn mehr Kettenabbruchmittel verwendet wurde). Detaillierte NMR-, GPC- und ESI-MS/MS-Studien zeigten die Bildung von Makrocyclen während der Polymerisation. Die Identifizierung von Oligomeren gab wichtige Hinweise auf die Polymerarchitektur und den Polymerisationsmechanismus.^[145,146]

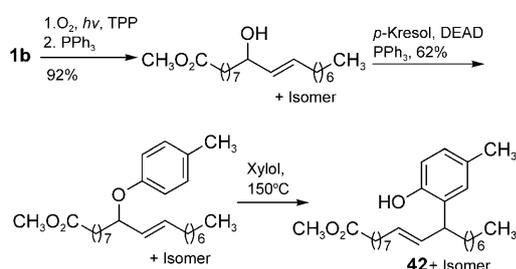


Schema 19. Synthese verzweigter Polymere mittels ATMET von Triglyceriden und Kettenabbruchmitteln.^[145]

3.4 C-H-Aktivierung

Die Aktivierung unreaktiver C-H-Bindungen zur Einführung funktioneller Gruppen fand in den letzten Jahren großes Interesse.^[147,148] In Fettsäuren sind C-H-Bindungen durch eine benachbarte Carbonylgruppe oder durch Doppelbindungen aktiviert. 2-Silylierte Fettsäuremethylester

wurden in 19–75% Ausbeute durch Umsetzung der Fettsäureester mit Alkylsilyltriflaten und Triethylamin oder durch Reaktion der Lithiumenolate mit Chlorsilanen gewonnen.^[149] Methylverzweigte Oleate, die als Schmierstoffe von Interesse sind, ließen sich durch allylische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und Reaktion der Bromide mit Organocupraten herstellen.^[150] Die allylische C-H-Bindung in ölsäurereichem Sonnenblumenöl wurde auch genutzt, um reaktive α,β -ungesättigte Ketone durch Photooxidation mit Singulett-Sauerstoff zu erhalten.^[151] Die Enoneinheit wurde nachfolgend zur Herstellung duroplastischer Polymere durch Quervernetzung mit Diaminen über eine Aza-Michael-Addition verwendet. Auf ähnlichem Wege wurden phenolsubstituierte Ölsäuremethylester durch photosensibilisierte Allyloxidation von Ölsäuremethylester und Einführung einer Phenoxygruppe durch Claisen-Umlagerung, z. B. zu **42** (Schema 20), erhalten.^[152] Diese Fettsäurekonjugate sind Antioxidantien, die ähnlich wirksam sind wie Tocopherol oder *tert*-Butylhydrochinon.

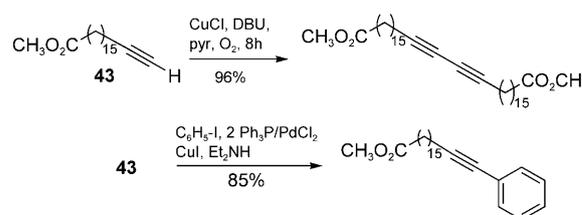


Schema 20. Synthese von phenolsubstituierten Ölsäuremethylestern (z. B. **42**) durch Allyloxidation (TPP = Tetraphenylporphin, DEAD = Diethylazodicarboxylat).

Die C-H-Bindung von Alkinen ist ebenfalls reaktiv und kann selektiv substituiert werden. So kann 17-Octadecinsäuremethylester (**43**; hergestellt aus **1b**) an der endständigen C-H-Bindung dimerisiert werden,^[153] oder das endständige Wasserstoffatom kann in einer palladiumkatalysierten Substitution durch eine Arylgruppe ersetzt werden (Schema 21).^[154]

4. Enzymatische und mikrobielle Umsetzungen

Der Einsatz von Enzymen als Biokatalysatoren und von (optimierten) Mikroorganismen zur Umsetzung von Fetten und Ölen kann in drei Hauptgebiete unterteilt werden: 1) die Modifikation von direkt aus nachwachsenden Rohstoffen verfügbaren Fetten und Ölen, 2) die Umsetzung von Vor-



Schema 21. Oxidative Dimerisierung und Arylierung von 17-Octadecinsäuremethylester (**43**). DBU: Diazabicycloundecen.

stufen, z. B. Alkanen, zu Fettsäuren und 3) die De-novo-Synthese von Fettsäuren, Fetten oder Ölen aus C-Quellen wie Glucose. Tabelle 2 gibt einen Überblick über ausgewählte Enzyme und Mikroorganismen, deren Anwendungsgebiete und Beispiele.

4.1. Einsatz isolierter Enzyme

Ein breites Spektrum an Enzymen kann für die Umsetzung von Fetten, Ölen und anderen Lipiden genutzt werden; dies ist in der Literatur ausführlich dokumentiert.^[175–178] Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die wichtigsten Enzyme und die Produkte der durch sie katalysierten Reaktionen gegeben.

4.1.1. Anwendung von Lipasen

Die mit Abstand am häufigsten genutzten Biokatalysatoren sind Lipasen (EC 3.1.1.3, Triacylglycerin-Hydrolasen), da Fette und Öle ihre natürlichen Substrate sind. Diese Enzyme benötigen keine Cofaktoren, viele sind von kommerziellen Anbietern erhältlich, und sie sind sogar in nicht-

Tabelle 2: Mikroorganismen und Enzyme, die in der Lipidherstellung oder -modifizierung eingesetzt werden.

Enzym oder Mikroorganismus	Anwendung	Beispiele	Lit.
Lipasen	strukturierte Triglyceride	Kakaobutteräquivalent, Betapol	[155–158]
	Anreicherung/Einbau spezifischer Fettsäuren	PUFA ^[a] aus Fischöl	[159, 160]
	Estersynthese Biokraftstoffe	Weichmacherester FAMEs ^[a]	[161, 162] [163, 164]
Phospholipasen	Hydrolase von Fettsäuren in <i>sn</i> 1- oder <i>sn</i> 2-Position (PLA ₁ oder PLA ₂) ^[a]	Entschleimung von Ölen	[165]
	Entfernung der Phosphatgruppe (PLC) ^[a]	Entschleimung von Ölen	[166, 167]
	Kopfgruppenaustausch (PLD)	Synthese von Phosphatidylserin	[168]
P450-Monooxygenasen, Hefen wie <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida bombicola</i> , <i>Pseudomonas</i> sp., marine Protisten wie <i>Schizochytrium</i> sp., <i>Mortierella alpina</i>	mikrobielle Hydroxylierung von Fettsäuren	Vorstufen von Polyestern/Lactonen, Aromastoffen	[169]
	Biotenside	Sophorolipide	[170]
	Biotenside	Rhamnolipide	[171]
	Einzelleröle	PUFA (AA, DHA, EPA) ^[a]	[172]
	Einzelleröle	AA ^[a]	[173, 174]

[a] PUFA: vielfach ungesättigte Fettsäure; AA: Arachidonsäure; DHA: Docosahexaensäure; EPA: Eicosapentaensäure; PL: Phospholipase. FAME: Fettsäuremethylester.

wässrigen Umgebungen sehr aktiv und stabil. Ein Vielzahl an Arbeiten zur Anwendung von Lipasen wurde in den letzten zwei Jahrzehnten veröffentlicht, und nur die wichtigsten und aktuellsten Beispiele werden hier angesprochen. Da Lipasen Chemo-, Regio- und Stereoselektivität zeigen, können sie für eine maßgeschneiderte Veränderung natürlicher Lipide genutzt werden, um ernährungsrelevante Eigenschaften vor allem für den Menschen zu erzielen. Die bekanntesten Beispiele sind die Synthese von Kakaobutteräquivalent (CBE),^[155] das hauptsächlich aus 1,3-gesättigtem Fettsäure-2-Ölsäure-Glycerid besteht, wobei Palmitin-, Stearin- und Ölsäure über 95 % des Gesamtfettsäureanteils ausmachen. Unilever^[156] und Fuji Oil^[157] hatten die ersten Patente für die lipasekatalysierte Synthese von CBE aus Palmöl und Stearinsäure angemeldet. Beide Firmen stellen CBE derzeit mit 1,3-selektiven Lipasen durch Umesterung oder Acidolyse preiswerter Öle mit Tristearin oder Stearinsäure als Acyldonoren her.

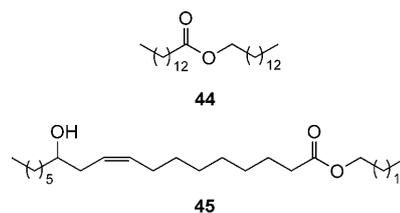
Strukturierte Triglyceride (sTAGs) mit einer definierten Verteilung der verschiedenen Fettsäuren sind wichtige Verbindungen für eine ganze Reihe von Anwendungen in der menschlichen Ernährung. sTAGs, die mittelkettige Fettsäuren an der *sn1*- und *sn3*-Position zusammen mit langkettigen (bevorzugt vielfach ungesättigten) Fettsäuren an der *sn2*-Position enthalten, werden beispielsweise zur Behandlung von Patienten mit Pankreasinsuffizienz und zur raschen Energieversorgung (z. B. im Sport) eingesetzt. Ein weiteres wichtiges Beispiel ist Betapol, das in der Säuglingsernährung verwendet wird. Es enthält Ölsäure in der *sn1*- und *sn3*-Position und Palmitinsäure in der *sn2*-Position (OPO). Die enzymatische Herstellung weist Vorteile gegenüber der chemischen Synthese auf, da die Regio- und Kettenlängenspezifität der Lipase genutzt werden kann, um reine Produkte mit den gewünschten Nährwerteigenschaften zu erhalten. Betapol wird durch Umesterung von Tripalmitin mit Ölsäure durch eine Lipase aus *Rhizomucor miehei* (Novozymes RMIM) hergestellt, wobei jedoch ein Produkt mit nur 65 % Palmitinsäure in der *sn2*-Position erhalten wird.

Um Betapol hoher Reinheit in hoher Ausbeute zu erhalten, wurde ein Zweischnittverfahren entwickelt, in dem eine Ethanolyse von Tripalmitin mit einer Lipase aus *Rhizopus delemar* hochreines *sn2*-Monopalmitin ergibt, das dann durch Veresterung mit Ölsäure zu OPO (Ausbeute 70 %) mit bis zu 96 % Reinheit führt.^[158] Ein anderes Verfahren geht von 1,3-Diacylglyceriden (1,3-DAGs) aus, die direkt im Großmaßstab aus Fritierfetten und -ölen oder aus Glycerin und Fettsäurevinylestern zugänglich sind.^[179] Diese 1,3-DAGs können anschließend durch eine Lipase mit ausgeprägter Fettsäurekettenlängen-Spezifität umgesetzt werden, z. B. darf die Lipase nicht die in *sn1*- und *sn3*-Position vorhandenen Fettsäuren abspalten und nur die Einführung der Fettsäure in die *sn2*-Position katalysieren. Es konnte gezeigt werden, dass kommerzielle Lipasen aus *Pseudomonas cepacia* (Amano PS) und *Candida antarctica* (CAL-B) aufgrund ihrer Fettsäurespezifität die Synthese von sTAGs ermöglichen.^[180] Das erste Lipase-ähnliche Enzym mit ausgeprägter *sn2*-Spezifität wurde vor wenigen Jahren durch gerichtete Evolution aus einer Esterase kreiert und könnte eine Alternative für die Synthese dieser Verbindungen eröffnen.^[181]

Aktuelle Beispiele für erfolgreiche industrielle Verfahren sind die Herstellung von Margarine (ADM/Novozymes) ohne *trans*-Fettsäuren und von diglyceridbasierten Koch- und Fritierölen (Kao Corp./ADM, > 30000 Tonnen als jährliche Produktion)^[182] mit einer Lipase aus *Thermomyces lanuginosa* (TLIM).^[183] Die Firmen ADM und Novozymes wurden für diese Verfahren mit dem „Presidential Green Chemistry Challenge Award“ 2005 ausgezeichnet.

Die Selektivität von Lipasen wurde auch für die Anreicherung von vielfach ungesättigten Fettsäuren wie Eicosa-pentaensäure oder Docosahexaensäure aus Fischöl genutzt. Diese ω -3-Fettsäuren haben eine Reihe für die menschliche Gesundheit positive Eigenschaften; vor allem reduzieren sie das Risiko von koronaren Herzerkrankungen und senken den Blutdruck und den Cholesterinspiegel. Die enzymatische Umsetzung kann durch Hydrolyse, Alkohololyse oder selektive Umesterung erfolgen, und mehrere Verfahren wurden kommerzialisiert.^[159,160] Eine weitere wichtige Fettsäure ist konjugierte Linolsäure (CLA) mit dem *trans10/cis12*-Isomer als wichtigstem für die menschliche Ernährung. Neben anderen Enzymen war hier vor allem eine Lipase aus *Geotrichum candidum* geeignet, um dieses Isomer von anderen abzutrennen, die bei der chemischen Isomerisierung von Linolsäure entstehen.^[184]

Lipasen wurden auch im industriellen Maßstab genutzt, um einfache Ester, beispielsweise für Anwendungen in der Kosmetik, herzustellen (Schema 22). Bekannte Beispiele sind



Schema 22. Weichmacherester wie Myristylmyristat (**44**) und Cetylricinoleat (**45**) werden industriell durch Lipasekatalyse hergestellt.

Myristylmyristat (**44**) und Cetylricinoleat (**45**).^[161,162] Beide Ester wurden über lange Zeit chemisch hergestellt, doch die Enzymtechnologie führte zu höheren Ausbeuten und wesentlich reineren Produkten. Die höheren Kosten für den Biokatalysator werden durch Einsparungen im Energiebedarf (moderate Temperaturen statt 160–180 °C) und eine einfachere Produktreinigung kompensiert (z. B. konnten ein Bleichungs- und ein Desodorierungsschritt eingespart werden).

Darüber hinaus wurde die lipasekatalysierte Herstellung von Fettsäurealkylestern (FAAEs, vor allem Methyl ester) für die Verwendung als Biodiesel intensiv untersucht.^[163,164] Vor kurzem wurde die erste großtechnische Biodieselanlage, die die Enzymtechnologie nutzt, mit *tert*-Butylalkohol als Cosolvens in China in Betrieb genommen (Kapazität 20000 metrische Tonnen pro Jahr). Trotzdem leiden die meisten lipasebasierten Reaktionen unter zu hohen Kosten für den Biokatalysator – trotz großer Fortschritte im Protein-Engineering^[185] –, und der größte Teil des Biodiesels wird weiterhin chemisch hergestellt.^[186] Eine Nische stellt die enzymati-

sche FAME-Produktion ausgehend von Fritierölabfällen oder Ölen mit einem hohen Anteil freier Fettsäuren und Wasser dar, bei denen der chemische Katalysator inaktiviert werden kann oder die Ausbeuten unbefriedigend sind. Die enzymatische Verwendung des Nebenprodukts Glycerin aus der Biodieselherstellung ist detailliert in einem Übersichtsartikel geschildert.^[178] Ein kürzlich veröffentlichtes Beispiel ist die lipasekatalysierte Synthese amphiphiler Ester ausgehend von Mannitol oder Sorbitol mit Fettsäurevinylestern als Acyldonoren. Die Produkte können als phasenselektive Gelatoren zur Verfestigung von Erdölverschmutzungen verwendet werden.^[187]

4.1.2. Anwendung von Phospholipasen

Phospholipasen werden abhängig vom Wirkungsort am Phospholipidmolekül in vier Gruppen eingeteilt (PLA₁, PLA₂, PLC und PLD). PLA₁ und PLA₂ werden in großtechnischen Anwendungen zur Entschleimung (*degumming*), d.h. zum Entfernen von Phospholipiden aus natürlichen Fetten und Ölen eingesetzt.^[165] In älteren Prozessen wurde dafür eine tierische Phospholipase aus Schweinepankreas mit Spezifität für die *sn*2-Position (PLA₂) verwendet; diese wurde später durch ein Enzym aus *Fusarium oxysporum* mit *sn*1-Selektivität (PLA₁) ersetzt. Seit einiger Zeit wird ein Chimärenzym genutzt, das durch Protein-Engineering aus einem Lipasegrundgerüst und Teilen des *Fusarium*-Enzyms kreiert wurde.^[165] Enzymaktivität setzt Lysophospholipide frei, die leicht hydratisierbar sind und folglich eine Reduzierung des Phospholipidanteils auf < 10 ppm erlauben. Eine alternative von der Firma Verenum eingeführte Methode verwendet das Enzym PLC, das 1,2-DAGs und den Phosphatrest mit Kopfgruppe freisetzt.^[166,167,188,189] Dieser Prozess hat den Vorteil, dass kein Ölverlust auftritt und die Entfernung des Phosphatrests genauso effizient sein soll wie mit PLA₁ und PLA₂. Phospholipase D kann für den Kopfgruppenaustausch genutzt werden. Dies ermöglicht die Synthese nichtnatürlicher Phospholipide sowie von Verbindungen mit natürlichen Kopfgruppen wie Phosphatidylserin, für das eine positive Wirkung auf die Gehirnfunktion beschrieben wurde.^[168]

4.2. Mikrobielle Umsetzungen

Mikrobielle Biotransformationen sind besonders nützlich für die Mehrschrittmensetzung von Triglyceriden, Fettsäuren oder Alkanen und die De-novo-Synthese von Lipiden. Im Fall von Oxidoreduktasen werden Ganzzellsysteme bevorzugt, da so niedrige Stabilitäten und Umsatzzahlen sowie die Cofaktorabhängigkeit dieser Enzyme umgangen werden können. Ein Beispiel sind Lipoxygenasen, die die Dioxygenierung von PUFAs mit *cis*-1,4-Pentadien-Einheiten zu konjugierten Hydroperoxydiensäuren katalysieren. Diese können in Kombination mit anderen Enzymen zur Bildung von Aldehyden wie Hexanal für die Aromaindustrie genutzt werden.^[190] Von großer industrieller Bedeutung ist die durch P450-Monooxygenasen der CYP52-Familie in Kombination mit Alkohol-Oxidasen und Aldehyd-Dehydrogenasen katalysierte terminale Oxidation von Carbonsäuren oder Alkanen.^[169,191] Die

intermediär gebildeten ω -Hydroxyfettsäuren sind zudem als Vorstufen für Lactone interessant.^[192]

Auch die mikrobielle Erzeugung von Wachsestern wurde beschrieben. Schlüsselenzym ist eine difunktionelle Wachsester-Synthase/Acyl-CoA:Diacylglycerin-Acyltransferase aus *Acinetobacter calcoaceticus* ADP1, die die Kondensation einer Fettsäure mit einem langkettigen Alkohol zu Wachsestern wie Jojobaöl katalysiert.^[193] Das Potenzial dieses Enzyms, das rekombinant in *E. coli* hergestellt werden kann, für die Produktion von Oleochemikalien und Biokraftstoffen wurde bereits erkannt.^[163,194,195]

Andere wichtige mikrobielle Produkte sind Biotenside wie Sophorose- und Rhamnolipide als bekannteste Beispiele.^[196] Ihre oberflächenaktiven Eigenschaften ähneln denen chemischer Detergentien, aber sie sind biologisch abbaubar und aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich. Beide Lipide werden im industriellen Maßstab hergestellt.^[178] Die höchste Produktivität von 400 g L⁻¹ wurde mit der Hefe *Candida bombicola* erzielt, wobei Glucose und Pflanzenöle aus Sojabohne oder Canola, aber auch Molke^[170] und fettsäurehaltige Abfälle^[171] als Vorstufen eingesetzt werden konnten. Weitere wichtige Mikroorganismen sind *Pseudomonas* sp. und *Ustilago* sp. Das zunehmende Verständnis der an der Biosynthese dieser Lipide beteiligten Stoffwechselwege^[197,198] führte bereits zu Versuchen einer genetischen Modifizierung, um maßgeschneiderte spezifische Produkte und eine noch höhere Produktivität zu erreichen.

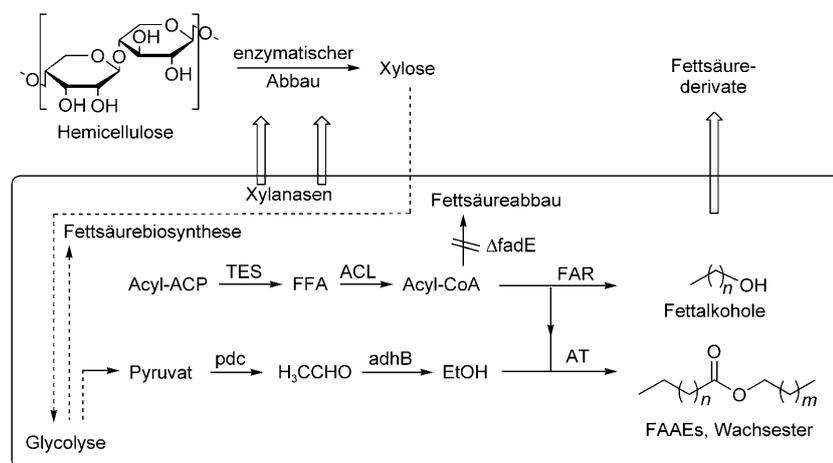
Eine Alternative zur lipasekatalysierten Anreicherung von PUFAs aus Fischöl (Abschnitt 4.1.1) ist die direkte Herstellung dieser Fettsäuren als Einzelleröle. Mehrere Mikroorganismen, meist marinen Ursprungs, sind fähig, EPA (C_{20:5}), DHA (C_{22:6}) oder sogar die ω -6-Fettsäure Arachidonsäure (AA, C_{20:4}), vermutlich über den Polyketidsyntheseweg, biosynthetisch zu erzeugen.^[172] Deren Herstellung wurde bereits von mehreren Unternehmen kommerzialisiert.^[178] Ein weiterer wichtiger Mikroorganismus ist *Mortierella alpina*, der AA bis zu einem Anteil von 70 % an der Gesamtfettsäuremenge akkumulieren kann.^[173,174]

4.3. Metabolisches Engineering und synthetische Biologie

Die gentechnische Veränderung von Schlüsselenzymen zur Steigerung der Produktion bestimmter Fettsäuren oder lipidähnlicher Verbindungen in Mikroorganismen, beispielsweise zur Bildung von Biotensiden,^[197,198] ω -Dicarbonsäuren^[199] oder Fettsäureethylestern,^[194,195] wurde bereits beschrieben. Ein vielversprechender Weg zu neuen Verfahren nutzt die großen Erfolge des metabolischen Engineering und der synthetischen Biologie, unterstützt durch die riesigen Datenmengen aus Genom- und Proteinsequenzierungen. Dies eröffnet einen alternativen Zugang nicht nur zu Chemikalien wie 1,3-Propanediol,^[200] Bernsteinsäure oder 3-Hydroxypropionsäure, sondern auch zu Fettsäuren, Alkanen und Biokraftstoffen, die daraus ableitbar sind.^[201–204] Die Hauptmotivation ist die Entwicklung nachhaltiger Verfahren für die Biokraftstoffherstellung mit Bioethanol als bekanntestem Beispiel unter Verwendung von *E. coli* oder *Saccharomyces cerevisiae* als Standardwirten. Wesentliche Elemente

eines kosteneffizienten Verfahrens sind neben einer effizienten Manipulation der Stoffwechselwege preiswerte, reichlich vorhandene und einfach zu metabolisierende Rohstoffe sowie eine einfache und kostengünstige Produktisolierung.

Zurzeit am weitesten entwickelt ist die Veränderung eines *E. coli*-Stammes zur Produktion maßgeschneiderter Fettsäurethylester (FAEEs), Fettalkohole und Wachsester aus einfachen Zuckern unter Verwendung von Hemicellulose, die aus Pflanzenbiomasse zugänglich ist.^[205] Entscheidend für die direkte Herstellung von FAEEs war die Expression einer Thioesterase im Cytosol, die Steuerung des Fettsäurenkettenlängenprofils durch Einführung von für das Enzym kodierenden Genen aus Pflanzen, die Beseitigung mehrerer Nebenreaktionen, um die Fettsäurebiosynthese zu deregulieren, die Koexpression einer Wachsester-Synthase und die Ethanolbildung aus Pyruvat (Schema 23). Die Fettalkohol-



Schema 23. Veränderte Stoffwechselwege zur Herstellung von FAEEs, Fettalkoholen und Wachsestern in *E. coli*. Die Überexpression von Thioesterasen (TES), Acyl-CoA-Ligasen (ACL) und das Ausschalten der β -Oxidation (Δ fadE) führen zu einem höheren Anteil an freien Fettsäuren. ACP: Acyl-Carrier-Protein, FAR: Fatty-acyl-CoA-Reduktase, AT: Acyltransferase, pdc: Pyruvat-Decarboxylase, adhB: Alkohol-Dehydrogenase.

produktion wurde durch Einführung von zwei Reduktasen erreicht.

Die erzielten Ausbeuten (bis zu 674 mg L^{-1} FAEE, 9,4% der theoretischen Ausbeute) wurden als nur eine Größenordnung unter der Schwelle für eine kommerzielle Nutzung eingeschätzt. Man darf erwarten, dass weitere Verbesserungen in Kombination mit der Entwicklung eines geeigneten Verfahrens bald die Herstellung von FAEEs und verwandten Produkten in diesen optimierten Mikroorganismen ermöglichen sollten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die geographische Verlagerung der oleochemischen Produktion von Nordamerika und Westeuropa nach Südostasien und die Veränderung der Rohstoffbasis von Talg zu Palmöl dürften im kommenden Jahrzehnt weitergehen. Die Fettsäuren der gegenwärtig überwiegend in der Oleochemie

eingesetzten Öle sind relativ gleichförmig. Es wird von Bedeutung sein, neue Ölpflanzen, die Fettsäuren mit interessanten und gewünschten Eigenschaften für die chemische Nutzung produzieren, einzuführen und anzubauen. Dabei sollte von der großen Diversität der Samenöle Gebrauch gemacht und zugleich die landwirtschaftliche Biodiversität erhöht werden. Dies ist eine große Herausforderung für die Pflanzenzüchter. Das Problem der industriellen Nutzung von Pflanzenölen, die hauptsächlich als Nahrungsmittel angebaut werden, ist mit der Entwicklung der globalen Biodieselproduktion dringlicher geworden. Es könnte durch den Anbau geeigneter Ölpflanzen auf degradiertem Land, nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, gelöst werden. Nachhaltiger Biodiesel ist letztendlich nicht nur ein Treibstoff, sondern auch ein potenzieller Rohstoff für die chemische Industrie. Im Zusammenhang mit Biokraftstoffen sind auch katalytische Wege zu desoxygenierten Fettsäurederivaten als Zugang zu Biodiesel mit verbesserten Eigenschaften erwähnenswert.^[206]

Selektive Reaktionen an der Doppelbindung und die Nutzung des chiralen Pools von Fettstoffen machten große Fortschritte. Ein wirklicher Durchbruch ist die ω -Funktionalisierung von Fettsäuren mit inneren Doppelbindungen beispielsweise zu α,ω -Dicarbonsäuren durch Methoxycarbonylierung. Die Anwendung der Olefinmetathese zur Synthese von ω -funktionalisierten Fettsäuren und ebenso für die direkte Polymersynthese war von großer Bedeutung und wird es weiterhin sein. Die vollständige Serie der linearen Dicarbonsäuren und der entsprechenden Diole und Diamine wie auch der ω -Hydroxy- und ω -Aminofettsäuren mit einer Kettenlänge von C_6 bis $>C_{20}$ ist nun zugänglich.^[207] Diese Verbindungen werden in den kommenden Jahren als Substrate für die Synthese und hoffentlich auch Produktion

einer großen Vielfalt an Polyestern, Polyamiden und Polyurethanen genutzt werden. Die ersten Ergebnisse der Copolymerisation von Alkenen und ω -ungesättigten Fettsäuren sind Belege für eine vollständig neuartige Nutzung von Fettstoffen. Schließlich hat der Einsatz von Enzymen und Mikroorganismen für die Modifizierung von Ölen und Fetten, die Überführung beispielsweise von Ölsäure in *cis*-Octadec-9-endisäure und die De-novo-Synthese von Fettsäuren aus reichlich vorhandenen nachwachsenden Kohlenstoffquellen faszinierende Fortschritte gemacht und wird sie weiter machen.

U.B., M.A.R.M., J.O.M. und H.J.S. danken dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (vertreten durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe) für die finanzielle Förderung.

Eingegangen am 7. Mai 2010

Online veröffentlicht am 29. März 2011

- [1] United Nations, Report of the World Summit on Sustainable Development Johannesburg, South Africa, 26. August bis 4. September 2002. <http://www.un.org/esa/sustdev>.
- [2] J. O. Metzger, A. Hüttermann, *Naturwissenschaften* **2009**, *96*, 279–288.
- [3] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402–425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414–436.
- [4] J. O. Metzger, M. Eissen, *C. R. Chim.* **2004**, *7*, 569–581.
- [5] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 41–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 41–62.
- [6] „Fatty Acids“: D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [7] „Fatty Alcohols“: K. Noweck, W. Grafarend, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] W. Rupilius, S. Ahmad, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 433–439.
- [9] „Basic oleochemicals, oleochemical products and new industrial oils“: F. D. Gunstone in *Oleochemical Manufacture and Applications* (Hrsg.: F. D. Gunstone, R. J. Hamilton), Academic, Sheffield, **2001**, S. 1–22.
- [10] „Surfactants“: Kurt Kosswig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [11] M. R. Infante, L. Pérez, M. C. Morán, R. Pons, M. Mitjans, M. P. Vinardell, M. T. Garcia, A. Pinazo, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 110–121.
- [12] H. Wagner, R. Luther, T. Mang, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 429–442.
- [13] M. P. Schneider, *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *86*, 1769–1780.
- [14] „Alkyd Resins“: F. N. Jones, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [15] G. Knothe, J. Krahl, J. van Gerpen, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, **2005**.
- [16] J. A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1285–1308.
- [17] S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G. Q. Max Lu, D. Y. Murzin, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1109–1119.
- [18] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4516–4522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434–4440.
- [19] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fana, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549.
- [20] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30.
- [21] a) D. L. Craft, K. M. Madduri, M. Eshoo, C. R. Wilson, *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 5983–5991; siehe auch: b) S. Zibek, S. Huf, W. Wagner, T. Hirth, S. Rupp, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 1797–1808.
- [22] „Fats and Fatty Oils“: A. Thomas, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [23] *The Lipid Handbook* (Hrsg.: F. D. Gunstone, J. L. Harwood, A. J. Dijkstra), CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [24] *The Lipid Library* (Hrsg.: W. W. Christie), <http://www.lipidlibrary.co.uk>.
- [25] M. van der Steen, C. V. Stevens, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 692–713.
- [26] H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 10–30.
- [27] a) S.-P. Chang, J. A. Rothfus, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, 549–552; b) <http://www.meadowfoam.com>.
- [28] a) R. J. Janssens, W. P. Vernooij, *Inform* **2001**, *12*, 468–477; b) <http://www.calendula-oil.com>.
- [29] M. Kyralan, M. Golukcu, H. Tokgoz, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, *86*, 985–990.
- [30] D. Hettiarachchi, Y. Liu, J. Fox, B. Sunderland, *Lipid Technol.* **2010**, *22*, 27–29.
- [31] T. Mebrahtu, T. Gebremariam, W. A. Kidane, *Afr. J. Biotechnol.* **2009**, *8*, 635–640.
- [32] J. M. Dyer, S. Stymne, A. G. Green, A. S. Carlsson, *Plant J.* **2008**, *54*, 640–655.
- [33] A. S. Carlsson, *Biochimie* **2009**, *91*, 665–670.
- [34] J. M. Dyer, R. T. Mullen, *Physiol. Plant.* **2008**, *132*, 11–22.
- [35] E. B. Cahoon, J. M. Shockey, C. R. Dietrich, S. K. Gidda, R. T. Mullen, J. M. Dyer, *Curr. Opin. Plant Biol.* **2007**, *10*, 236–244.
- [36] a) U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2292–2310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206–2224; siehe auch b) „New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry“: U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider in *Biorefineries—Industrial Processes and Products (Status Quo and Future Directions)*, Vol. 2 (Hrsg.: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 253–289.
- [37] United States Department of Agriculture, Oilseeds: World Markets and Trade Monthly Circular: <http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/Current.asp>.
- [38] F. D. Gunstone, *Lipid Technol.* **2008**, *20*, 264.
- [39] Oil World Annual, WORLD OILS & FATS, 2008: mpob.gov.my/economy/annual/stat2009/ei_world09.htm.
- [40] Y. Basiron, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 289–295.
- [41] F. D. Gunstone, *Lipid Technol.* **2009**, *21*, 278.
- [42] F. D. Gunstone, *Lipid Technol.* **2008**, *20*, 48.
- [43] F. D. Gunstone, *Lipid Technol.* **2009**, *21*, 164.
- [44] Emerging Markets Online (EMO): Biodiesel 2020: A Global Market Survey, 2. Aufl., 2008: <http://www.emerging-markets.com/biodiesel/>.
- [45] S. Salehpour, M. A. Dube, *Polym. Int.* **2008**, *57*, 854–862.
- [46] S. Salehpour, M. A. Dube, M. Murphy, *Can. J. Chem. Eng.* **2009**, *87*, 129–135.
- [47] a) M. P. Malveda, M. Blagoev, C. Funada, NATURAL FATTY ACIDS, CEH Marketing Research Report, Chemical Economics Handbook-SRI Consulting, 2009. <http://www.sriconsulting.com>; b) <http://www.icis.com/Articles/2010/01/21/9327903/More-restructuring-ahead-for-oleochemicals.html>.
- [48] Malaysian Palm Oil Board: <http://www.mpob.gov.my>.
- [49] Overview of the Malaysian Oil Palm Industry 2009: http://econ.mpob.gov.my/economy/Overview_2009.pdf.
- [50] H. P. S. Makkar, K. Becker, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 773–787.
- [51] A. Köckritz, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812–824.
- [52] G. Knothe, J. A. Kenar, F. D. Gunstone in *Lipid Handbook* (Hrsg.: F. D. Gunstone, J. L. Harwood, A. J. Dijkstra), CRC Press LLC, Boca Raton, **2007**, 535–589.
- [53] H. J. Schäfer, M. Harenbrock, E. Klocke, M. Plate, A. Weiper-Idelmann, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2047–2057.
- [54] S. Rup, F. Zimmermann, E. Meux, M. Schneider, M. Sindt, N. Oget, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 266–272.
- [55] U. S. Bäumer, H. J. Schäfer, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 489–495.
- [56] A. Köckritz, M. Blumenstein, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 58–63.

- [57] S. E. Dapurkar, H. Kawanami, T. Yokoyama, Y. Ikushima, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 707–713.
- [58] K. Heidkamp, N. Decker, K. Martens, U. Prüße, K. D. Vorlop, O. Franke, A. Stankowiak, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 51–57.
- [59] P. Klug, A. Stankowiak, O. Franke, F. X. Scherl, U. Prüße, N. Decker, K. D. Vorlop, Clariant, Int. DE 102008003825, **2009**.
- [60] O. Thurmueller, P. Thomschat, Evonik, EP 1247880, **2002**.
- [61] M. Guidotti, R. Psaro, N. Ravasio, M. Sgobba, E. Gianotti, S. Grinberg, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 53–56.
- [62] J. Sepulveda, S. Teixeira, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A* **2007**, *318*, 213–217.
- [63] A. Köckritz, M. Blumenstein, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 581–586.
- [64] Z. Li, Y. Zhao, S. Yan, X. Wang, M. Kang, J. Wang, H. Xiang, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 246–251.
- [65] S. Grinberg, N. Kipnis, C. Linder, V. Kolot, E. Heldman, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 137–151.
- [66] S. Fürmeier, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 649–659.
- [67] S. Fürmeier, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 885–893.
- [68] B. R. Moser, B. K. Sharma, K. M. Doll, S. Z. Erhan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 675–680.
- [69] M. Guidotti, R. Psaro, N. Ravasio, M. Sgobba, F. Carniato, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1173–1178.
- [70] B. Moser, S. Z. Erhan, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 206–213.
- [71] M. K. Doll, S. Z. Erhan, *Green Chem.* **2008**, *10*, 712–717.
- [72] G. Feldmann, H. J. Schäfer, *Ol. Corps Gras Lipides* **2001**, *8*, 60–62.
- [73] M. Dierker, H. J. Schäfer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 122–136.
- [74] U. Biermann, W. Butte, T. Eren, D. Haase, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3859–3862.
- [75] U. Biermann, W. Butte, R. Holtgreffe, W. Feder, J. O. Metzger, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 103–109.
- [76] A. Behr, M. Fiene, F. Naendrup, K. Schürmann, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, 342–350.
- [77] U. Biermann, J. O. Metzger, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 805–811.
- [78] a) U. Biermann, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10319–10330; b) U. Biermann, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3874–3876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3675–3677.
- [79] H. L. Ngo, A. Nunez, W. Lin, T. A. Foglia, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *108*, 214–224.
- [80] Z. C. Zhang, M. Dery, S. Zhang, D. Steichen, *J. Surfactants Deterg.* **2004**, *7*, 211–215.
- [81] U. Biermann, A. Lützen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2631–2637.
- [82] U. Biermann, A. Lützen, M. S. F. Lie Ken Jie, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3069–3073.
- [83] a) S. C. Cermak, T. A. Isbell, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 243–248; siehe auch b) L. J. Gooßen, D. M. Ohlmann, M. Dierker, *Green Chem.* **2010**, *12*, 197–200.
- [84] J. O. Metzger, U. Riedner, *Fat Sci. Technol.* **1989**, *91*, 18–23.
- [85] G. Bantchev, J. A. Kenar, G. Biresaw, M. G. Han, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 1282–1290.
- [86] Z. Chen, B. J. Chisholm, R. Patani, J. F. Wu, S. Fernando, K. Jogodzinski, D. C. Webster, *J. Coat. Technol. Res.* **2010**, *7*, 603–613.
- [87] M. Beller, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 789–796.
- [88] A. Behr, J. Perez Gomes, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 31–50.
- [89] A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 213–219.
- [90] a) C. Jiménez-Rodríguez, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 878–881; b) D. Quinzler, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4402–4404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4306–4308; c) D. J. Cole-Hamilton, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8744–8746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8564–8566.
- [91] K. Y. Ghebreyessus, R. J. Angelici, *Organometallics* **2006**, *25*, 3040–3044.
- [92] A. Guo, D. Demidov, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 49–52.
- [93] Z. S. Petrovic, I. Cvetkovic, D. P. Hong, X. Wan, W. Zhang, T. W. Abraham, J. Malsam, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 97–102.
- [94] P. Kandamarachchi, A. Guo, Z. Petrovic, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *184*, 65–71.
- [95] P. Kandamarachchi, A. Guo, D. Demydov, Z. Petrovic, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 1221–1225.
- [96] A. Behr, R. Roll, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *239*, 180–184.
- [97] A. Behr, M. Fiene, C. Buß, P. Eilbracht, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, *102*, 467–471.
- [98] D. Quinzler, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2009**, 5400–5402.
- [99] P. B. van Dam, M. C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1221–1222.
- [100] A. Rybak, P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 797–804.
- [101] M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1073–1079.
- [102] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [103] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [104] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- [105] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [106] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [107] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [108] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210–4212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038–4040.
- [109] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318–9325.
- [110] G. S. Forman, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, R. Karch, R. Winde, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5513–5516.
- [111] S. Warwel, F. Büse, C. Demes, M. Kunz, M. Rüschen Klaas, *Chemosphere* **2001**, *43*, 39–48.
- [112] S. Warwel, F. Brüse, M. Kunz, *Fresenius Environ. Bull.* **2003**, *12*, 534–539.
- [113] S. Warwel, C. Demes, G. J. Steinke, *J. Polym. Sci. A.: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1601–1609.
- [114] W. Kaminsky, M. Fernandez, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 841–845.
- [115] a) W. J. Liu, J. M. Malinoski, M. Brookhart, *Organometallics* **2002**, *21*, 2836–2838; b) S. Warwel, B. Wiege, E. Fehling, M. Kunz, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 849–855.
- [116] C. Thurier, C. Fischmeister, C. Bruneau, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 118–122.
- [117] S. C. Marinescu, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10840–10841.
- [118] A. Rybak, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1356–1361.
- [119] R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, P. H. Dixneuf, *Green Chem.* **2009**, *11*, 152–155.
- [120] X. Miao, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 542–545.
- [121] T. Jacobs, A. Rybak, M. A. R. Meier, *Appl. Catal. A* **2009**, *353*, 32–35.
- [122] A. Rybak, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1099–1104.
- [123] D. Banti, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3113–3116.

- [124] T. T. Ho, M. A. R. Meier, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 749–754.
- [125] J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Green Chem.* **2006**, *8*, 450–454.
- [126] Y. Zhu, J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, *Green Chem.* **2006**, *8*, 746–749.
- [127] V. Le Ravalec, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1115–1122.
- [128] Z. Yinghuai, L. Kuijin, N. Huimin, L. Chuazhao, L. P. Stubbs, C. F. Siong, T. Muihua, S. C. Peng, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2650–2656.
- [129] T. W. Baughman, K. B. Wagener, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 1.
- [130] A. Rybak, M. A. R. Meier, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 542–547.
- [131] H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1019–1025.
- [132] B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865–1880.
- [133] S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414–7415.
- [134] P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1664–1665.
- [135] P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 368–373.
- [136] S. H. Hong, D. P. Sanders, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17160–17161.
- [137] L. Montero de Espinosa, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cádiz, M. A. R. Meier, *J. Polym. Sci. A.: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5760–5771.
- [138] L. Montero de Espinosa, M. A. R. Meier, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cádiz, *J. Polym. Sci. A.: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1649–1660.
- [139] Q. Tian, R. C. Larock, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 479–488.
- [140] T. C. Mauldin, K. Haman, X. Sheng, P. Henna, R. C. Larock, M. R. Kessler, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6851–6860.
- [141] P. H. Henna, R. C. Larock, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 1201–1209.
- [142] P. Henna, R. C. Larock, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 1788–1797.
- [143] P. H. Henna, M. R. Kessler, R. C. Larock, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 979–990.
- [144] Y. Xia, Y. Lu, R. C. Larock, *Polymer* **2010**, *51*, 53–61.
- [145] P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1620–1625.
- [146] U. Biermann, J. O. Metzger, M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 854–862.
- [147] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083–4091.
- [148] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [149] A. El Kadib, S. Asgatay, F. Delpech, A. Castel, P. Riviere, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4699–4704.
- [150] O. Dailey, Jr., N. T. Prevost, G. D. Strahan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, *85*, 647–653.
- [151] L. Montero de Espinosa, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6843–6850.
- [152] C. Kalk, H. J. Schäfer, *Ol. Corps Gras Lipides* **2001**, *8*, 89–91.
- [153] K. E. Augustin, H. J. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1037–1040.
- [154] K. E. Augustin, H. J. Schäfer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 72–82.
- [155] P. Quinlan, S. Moore, *Inform* **1993**, *4*, 579–583.
- [156] M. H. Coleman, A. R. Macrae (Unilever N. V.), DE 2705608, **1977** (*Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 166366).
- [157] T. Matsuo, N. Sawamura, Y. Hashimoto, W. Hashida (Fuji Oil Co.), EP 0035883, **1981** (*Chem. Abstr.* **1981**, *96*, 4958).
- [158] U. Schmid, U. T. Bornscheuer, M. M. Soumanou, G. P. McNeill, R. D. Schmid, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *64*, 678–684.
- [159] A. Halldorsson, B. Kristinsson, G. G. Haraldsson, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, *106*, 79–87.
- [160] U. N. Wanasundara, F. Shahidi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 945–951.
- [161] V. Heinrichs, O. Thum, *Lipid Technol.* **2005**, *17*, 82–87.
- [162] G. Hills, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2003**, *105*, 601–607.
- [163] A. Röttig, L. Wenning, D. Bröker, A. Steinbüchel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 1713–1733.
- [164] M. Adamczak, U. T. Bornscheuer, W. Bednarski, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *111*, 806–813.
- [165] K. Clausen, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2001**, *103*, 333–340.
- [166] T. Hitchman, *Oil. Mill. Gazet.* **2009**, *115*, 2–5.
- [167] B.-O. Jackisch, H. Simmler-Huebenthal, W. Zschau, U. Bornscheuer, M. Durban, C. Riemer, (Süd-Chemie, Deutschland), EP Appl., **2007**, S. 36.
- [168] A. Skolaut, R. Stockfleth, S. Buchholz, S. Huang (Degussa AG), PCT Int. Appl., **2005**, p. WO 2005068644.
- [169] U. Schwaneberg, U. T. Bornscheuer in *Lipid Modification* (Hrsg.: U. T. Bornscheuer), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 394–414.
- [170] H. J. Daniel, R. T. Otto, M. Binder, M. Reuss, C. Syldatk, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51*, 40–45.
- [171] A. P. Felse, V. Shah, J. Chan, K. J. Rao, R. A. Gross, *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, *40*, 316.
- [172] C. Ratledge, *Biochimie* **2004**, *86*, 807–815.
- [173] E. Sakuradani, A. Ando, J. Ogawa, S. Shimizu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 1.
- [174] E. Sakuradani, S. Shimizu, *J. Biotechnol.* **2009**, *144*, 31–36.
- [175] *Enzymes in Lipid Modification* (Hrsg.: U. T. Bornscheuer), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [176] U. T. Bornscheuer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2003**, *103*, 561.
- [177] U. T. Bornscheuer, M. Adamczak, M. M. Soumanou in *Lipids as Constituents of Functional Foods* (Hrsg.: F. D. Gunstone), Barnes & Associates, Bridgewater, **2002**, S. 149–182.
- [178] U. Schörken, P. Kempers, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 627–645.
- [179] M. Berger, K. Laumen, M. P. Schneider, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, *69*, 955–960.
- [180] S. Wongsakul, A. Kittikun, U. T. Bornscheuer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 151–155.
- [181] D. Reyes-Duarte, J. Polaina, N. López-Cortés, M. Alcalde, F. J. Plou, K. Elborough, A. Ballesteros, K. N. Timmis, P. N. Golyshin, M. Ferrer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7725–7729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7553–7557.
- [182] T. Watanabe, H. Yamaguchi, N. Yamada, I. Lee, in *Diacylglycerol Oil* (Hrsg.: Y. Katsuragi, T. Yasukawa, N. Matsuo, B. D. Flickinger, I. Tokimitsu, M. G. Matlock), AOCS Press, Champaign, **2004**, S. 253–261.
- [183] Anonymer Autor, *Biotimes* **2005**.
- [184] M. Adamczak, U. T. Bornscheuer, W. Bednarski, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 491–502.
- [185] R. Kourist, H. Brundiek, U. T. Bornscheuer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 64–74.
- [186] A. Sivasamy, K. Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 278–300.
- [187] S. R. Jadhav, P. K. Vemula, R. Kumar, S. R. Raghavan, G. John, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7861–7864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7695–7698.
- [188] M. A. Durban, J. Silbersack, T. Schweder, F. Schauer, U. T. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *74*, 634–639.
- [189] M. A. Durban, U. T. Bornscheuer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 469–473.
- [190] H. W. Gardner, A. N. Grechkin in *Lipid Biotechnology* (Hrsg.: T. M. Kuo, H. W. Gardner), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 157–182.
- [191] A. Weiss in *Modern Biooxidation* (Hrsg.: R. D. Schmid, V. L. Urlacher), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 193–210.
- [192] Y. Yang, W. Lu, X. Zhang, W. Xie, M. Cai, R. A. Gross, *Bio-macromolecules* **2010**, *11*, 259–268.

- [193] R. Kalscheuer, A. Steinbüchel, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 8075–8082.
- [194] T. Stöveken, A. Steinbüchel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3746–3752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3688–3694.
- [195] R. Kalscheuer, T. Stölting, A. Steinbüchel, *Microbiology* **2006**, *152*, 2529–2536.
- [196] C. Sylđatk, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, Sonderheft Juni 2010.
- [197] I. N. Van Bogaert, J. Sabirova, D. Develter, W. Soetaert, E. J. Vandamme, *FEMS Yeast Res.* **2009**, *9*, 610–617.
- [198] I. N. Van Bogaert, K. Saerens, C. De Muynck, D. Develter, W. Soetaert, E. J. Vandamme, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *76*, 23–24.
- [199] Lit. [21a].
- [200] C. E. Nakamura, G. M. Whited, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, *14*, 454–459.
- [201] M. A. Rude, A. Schirmer, *Curr. Opin. Microbiol.* **2009**, *12*, 274–281.
- [202] C. Dellomonaco, F. Fava, R. Gonzalez, *Microb. Cell Fact.* **2010**, *9*, 3.
- [203] J. M. Clomburg, R. Gonzalez, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *86*, 419–434.
- [204] S. K. Lee, H. Chou, T. S. Ham, T. S. Lee, J. D. Keasling, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2008**, *19*, 556–563.
- [205] E. J. Steen, Y. Kang, G. Bokinsky, Z. Hu, A. Schirmer, A. McClure, S. B. Del Cardayre, J. D. Keasling, *Nature* **2010**, *463*, 559–562.
- [206] a) A. Corma, M. Renz, C. Schaverien, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 739–741; b) J. G. Immer, M. J. Kelly, H. H. Lamb, *Appl. Catal. A* **2010**, *375*, 134–139; c) I. Simakova, O. Simakova, P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin, *Catal. Today* **2010**, *150*, 28–31.
- [207] J. O. Metzger, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 865–876.
-