



Nachwachsende Rohstoffe in der Chemie

Eine nachhaltige Entwicklung ist zum Leitbild dieses Jahrhunderts geworden.^[1] Die Prinzipien einer nachhaltigen Entwicklung sind in der „Erklärung von Rio zu Umwelt und Entwicklung“ – der „Rio-Deklaration“ – eindeutig formuliert und in der Agenda 21, dem von mehr als 170 Staaten verabschiedeten Arbeitsprogramm für das 21. Jahrhundert konkretisiert (<http://www.un.org/esa/sustdev/agenda21.htm>).

Auf dem „Weltgipfel für nachhaltige Entwicklung“, der im September 2002 in Johannesburg stattfand, wurden die „Rio-Deklaration“ und die Agenda 21 erneut diskutiert und fortgeschrieben. Ein zentrales Thema ist die Erhaltung und Bewirtschaftung der Ressourcen für die Entwicklung. Hierzu müssen die Wissenschaften einen wesentlichen Beitrag leisten.

Bereits in der Ausbildung von Chemikern, Chemieingenieuren und Chemielaboranten muss das Grundwissen über die Nachhaltigkeit in der Chemie vermittelt werden. Mitarbeiter in chemischen Unternehmen müssen in der Lage sein, Reaktionen und Prozesse im Hinblick auf ihren Beitrag zu einer nachhaltigen Entwicklung zu beurteilen und neue entsprechende Prozesse und Verfahren zu entwickeln. Auf der Suche nach neuen Wegen für eine nachhaltige Chemie sollte den nachwachsenden Rohstoffen besondere Bedeutung zugemessen werden.^[2,3]

In Kapitel 4 der Agenda 21 wird die Veränderung der Konsumgewohnheiten gefordert. Ein besonderer Aspekt ist die Senkung des Energie- und Materialverbrauchs je Produkteinheit bei der Erzeugung von Gütern sowie die Förderung der umweltverträglichen und nachhaltigen Nutzung erneuerbarer natürlicher Ressourcen.

Zur Zeit beträgt der Anteil an erneuerbaren Rohstoffen am Gesamtrohstoffverbrauch der chemischen Industrie in Deutschland und in den USA etwa 10%. Eine Untersuchung des National Research Council der USA schätzt, dass 2020 bereits 25% und 2090 sogar 90% aller organischen Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen produziert werden (www.nas.edu/nrd). Um dieses Ziel zu erreichen, ist es höchste Zeit, sowohl die Grundlagenforschung als auch die angewandte Forschung in der Chemie nachwachsender Rohstoffe zu intensivieren und diese auch in der Lehre angemessen zu berücksichtigen.

Alle nachwachsenden Rohstoffe haben eines gemeinsam: Sie sind ein Teil des Kreislaufs der Biosphäre (Abb. 1). Die Pflanze produziert aus Wasser und atmosphärischem Kohlendioxid durch Photosynthese Biomasse, aus der wir die nachwachsenden Rohstoffe wie Pflanzenöle und Stärke durch Extraktion in mehr oder weniger reiner Form gewinnen. Nach weiterer Verarbeitung und Aufbereitung werden die Grundbausteine wie z.B. Glycerin, Fettalkohol und Glucose bereits durch chemische Reaktionen erhalten. Die anschließende Weiterverarbeitung dieser Grundbausteine ergibt die für uns nützlichen Produkte wie Tenside, Kosmetika und Waschmittel sowie weitere Industrieprodukte. Der Kreislauf schließt sich, wenn nach der Nutzung durch natürliche Zersetzung wieder Kohlendioxid und Wasser freigesetzt werden und erneut in den Kreislauf einfließen.

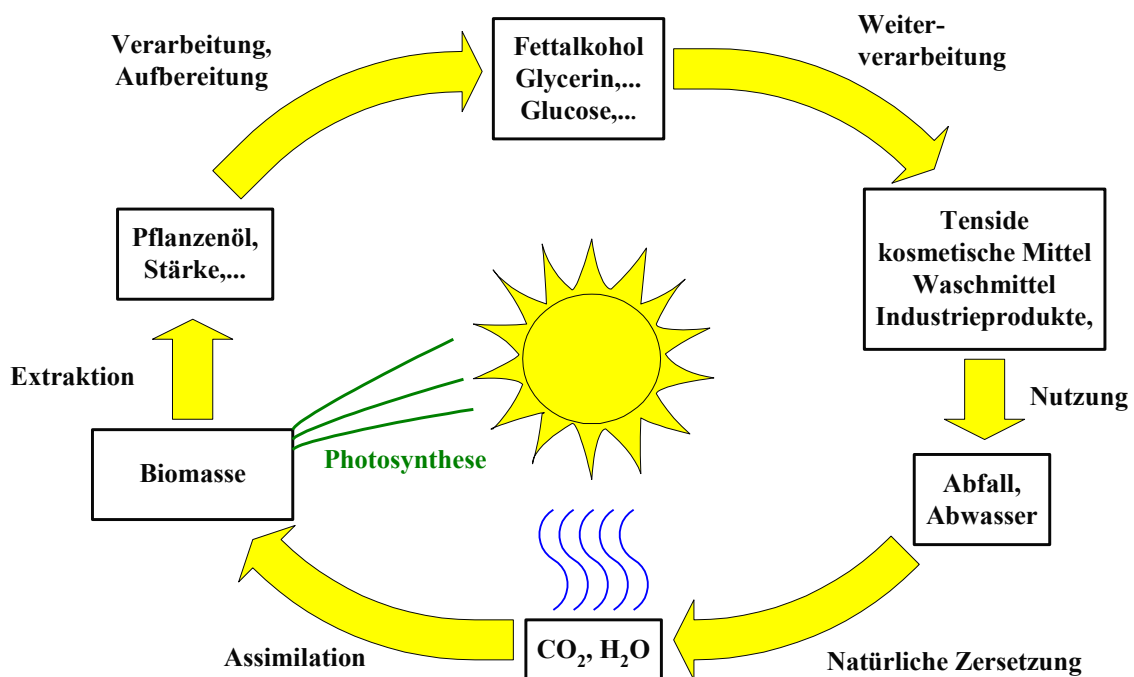


Abb. 1

Die Teilhabe am natürlichen Kreislauf der Biosphäre zeichnet nachwachsende Rohstoffe gegenüber fossilen Rohstoffen aus. Die Folge ist, dass Chemieprodukte aus nachwachsenden Rohstoffen einen Umweltvorteil haben gegenüber identischen Produkten, die auf petrochemischer Basis hergestellt wurden. Der größte Vorteil ist aber, dass das im Verlauf der Evolution gereifte Synthesepotenzial der Natur genutzt werden kann.



Weltweit werden pro Jahr 245 Mio. t an Rohstoffen von der chemischen Industrie verbraucht (Abb. 2). Den höchsten Anteil haben Erdöl und Erdgas mit 55% und 27% und nur 8%, das sind 20 Mio. t, entfallen derzeit auf nachwachsende Rohstoffe wie natürliche Fette und Öle, Holzbestandteile, Kohlenhydrate, Proteine und Pflanzenextrakte. Die natürlichen Öle und Fette bilden mit 40% den Hauptanteil der eingesetzten nachwachsenden Rohstoffe.

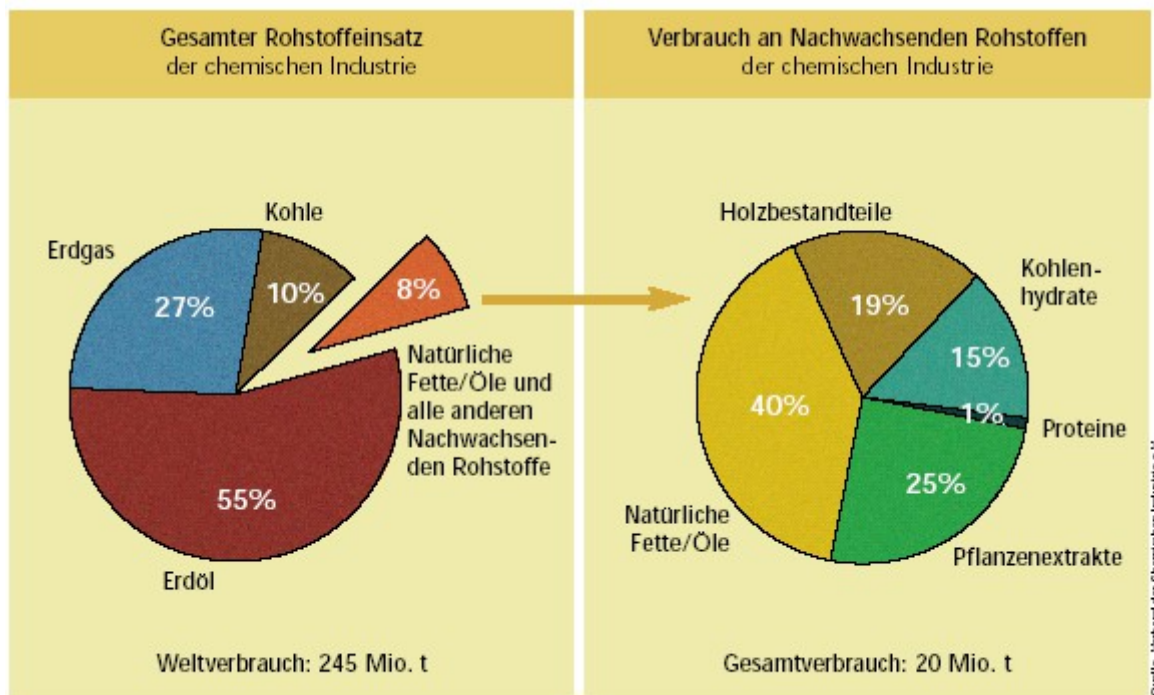


Abb. 2: Rohstoffeinsatz in der chemischen Industrie. Etwa 8% sind nachwachsende Rohstoffe, deren Aufteilung rechts gezeigt ist. (1998)

In Deutschland werden jährlich ca. 900.000 t pflanzliche Öle und Fette, 600.000 t Stärke und 70.000 t Zucker industriell verarbeitet. Die bedeutendsten Stärkepflanzen in Deutschland sind Weizen, Kartoffel, Mais und Erbse. Während Zucker in Deutschland fast ausschließlich aus Zuckerrüben gewonnen wird, dominiert weltweit das Zuckerrohr. Es liefert 60% der verbrauchten Zuckermenge (<http://www.fnr.de/de/index.htm>).

Nachwachsende Rohstoffe sind im Unterschied zu den fossilen Rohstoffen mehr oder weniger hochoxidiert. Es ist daher nahe liegend, für Basischemikalien, die auf petrochemischem Weg durch nicht nachhaltige Oxidationen gewonnen werden, Alternativen aus nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln. Zahlreiche hochoxidierte Industrieprodukte auf der Basis von



Stärke sind bereits verfügbar und werden weiterentwickelt. Ein gutes Beispiel sind die Alkylpolyglycoside^[4], die als hautverträgliche umweltfreundliche Tenside aus Maisstärke und Kokosöl im 70.000t/a Maßstab produziert werden. Des Weiteren findet Stärke Anwendung bei der Herstellung von Bindemitteln, Klebern, Dichtungsmitteln, als reaktive Komponente bei der Herstellung synthetischer Polymere und als Rohstoff für biotechnologische Prozesse sowie in der Kosmetik- und Pharmaindustrie.^[5] Von besonderem Interesse ist die größtenteils aus Stärke kostengünstig gewonnene D-Glucose, die in Folgereaktionen z.B. zu Synthesebausteinen, Zwischenprodukten mit industriellen Verwendungsprofilen und Spezialchemikalien umgesetzt werden kann.^[6]

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wird die Umsetzung von Kohlenhydraten zu ungesättigten O- und N-Heterocyclen wie z.B. Furane, Pyrane, Pyrazole, Imidazole und Pyrazine beschrieben.^[7] Für die z.T. hoch funktionalisierten Verbindungen werden gute industrielle Einsatzmöglichkeiten in unterschiedlichen Anwendungsbereichen erwartet. Pflanzenöle, die in Europa insbesondere aus Raps, Sonnenblume und Öllein (Abb. 3) gewonnen werden, sollen im Folgenden etwas ausführlicher behandelt werden, da sie mengenmäßig – unter Einbeziehung des Soja- und Palmöls – den bedeutendsten nachwachsenden Rohstoff darstellen (Abb. 4).



Raps



Sonnenblume



Öllein

Abb. 3: Heimische Ölpflanzen



Abb. 4: Ölsamen

Die natürlichen Pflanzenöle und -fette bestehen aus Triglyceriden (Abb. 5), die durch Extraktion oder Auspressen gewonnen werden. Die im Triglycerid enthaltenen Fettsäuren sind mehr oder weniger ungesättigt. Allgemein gilt, dass Triglyceride, die viele ungesättigte Fettsäuren enthalten, bei Raumtemperatur flüssig sind. Die oleochemische Industrie führt Reaktionen bislang praktisch ausschließlich an der Carboxyfunktion durch; nur etwa 10% sind Umsetzungen an der Alkylkette.^[8]

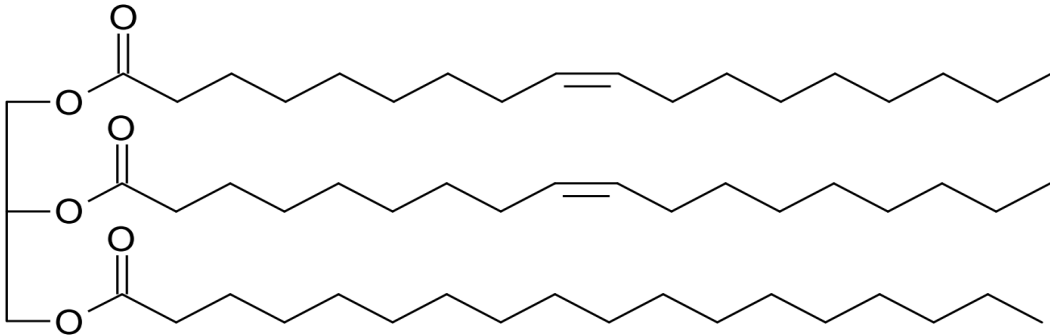


Abb. 5: Beispiel für ein Triglycerid

Die wichtigsten oleochemischen Umwandlungen (Abb. 6) der Triglyceride sind die Verseifung zu den freien Fettsäuren und die Umesterung mit Methanol zu den entsprechenden Fettsäuremethylestern, die zu den Fettalkoholen hydriert werden können. Weitere bedeutende Basischemikalien der Oleochemie sind die Fettamine, die aus den Triglyceriden durch Behandlung mit Ammoniak und nachfolgender Hydrierung erhalten werden.

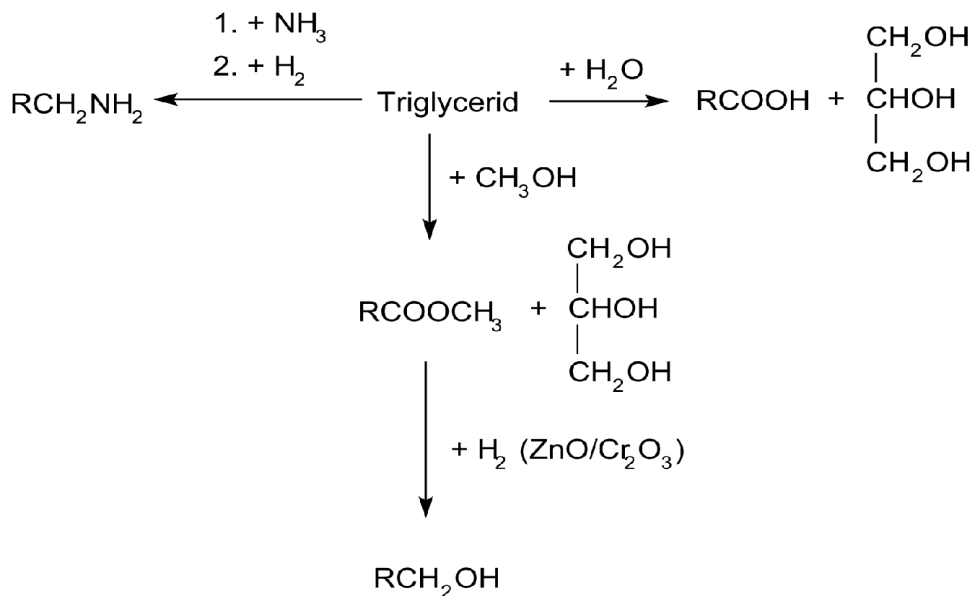


Abb. 6: Oleochemische Umwandlungen der Triglyceride

Werden Pflanzenöle als Ausgangsstoffe für chemische Produkte eingesetzt, so wird die Syntheseverleistung der Natur optimal genutzt und eine hohe Wertschöpfung erzielt. Das Schema zeigt die derzeit wichtigsten Anwendungsbereiche für pflanzliche Fette und Öle (Abb. 7).



Ausgangsprodukt		Einsatzbeispiele
Fettsäuren / -derivate	✉	Kunststoffe, Metallseifen, Wasch-/Reinigungsmittel, Seifen, Kosmetika, Alkydharze, Farben, Textil-, Leder-, Papierindustrie, Kautschuk, Schmiermittel
Fettsäuremethylester	✉	Kosmetika, Wasch-/Reinigungsmittel
Glycerin / -derivate	✉	Kosmetika, Zahnpasta, Pharma, Nahrungsmittel, Lacke, Kunststoffe, Kunstharze, Tabak, Sprengstoff, Celluloseverarbeitung
Fettalkohole / -derivate	✉	Wasch-/Reinigungsmittel, Kosmetika, Textil-, Leder-, Papierindustrie, Mineralöladditive
Fettamine / -derivate	✉	Weichspüler, Bergbau, Straßenbau, Biocide, Textil-, Faserindustrie, Mineralöladditive

Abb. 7: Anwendung von Ölen und Fetten



Häufig wird die Frage gestellt, ob ein Produkt auf der Basis nachwachsender Rohstoffe wirklich weniger umweltbelastend sei als ein vergleichbares Produkt auf petrochemischer Grundlage. Ökobilanzen sind die wissenschaftlichen Instrumente, die zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit eines Produkts eingesetzt werden. Sie analysieren den gesamten Lebensweg eines Produkts, der Entnahme und Aufbereitung von Rohstoffen, Herstellung, Distribution und Transport sowie Gebrauch, Verbrauch und Entsorgung einschließt; sie analysieren ökologische Wirkungen und bewerten die längs des Lebensweges auftretenden Stoff- und Energieumsätze und die daraus resultierenden Umweltbelastungen.

Das Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Universität Jena hat z.B. eine Ökobilanz für einen neuen Lack, der ohne Verwendung von Lösungsmitteln auf der Basis von Leinöl hergestellt wird, erstellt. Dabei wurden – im Vergleich zu einem üblichen kommerziellen Lack auf petrochemischer Rohstoffbasis – deutliche Verbesserungen bei allen umweltrelevanten Kriterien wie kumulierter Energieaufwand, CO₂- und NO₂-Emission sowie Ressourcenverbrauch ermittelt.

Im Raps-, Sonnenblumen- und Leinöl weisen mehr als 90% der Fettsäuren eine oder mehrere C,C-Doppelbindungen auf. Die Olefin-Chemie mit ungesättigten Fettstoffen sollte zukunfts-trächtige Perspektiven eröffnen für den Einsatz von Pflanzenölen.^[9] Zahlreiche Additionsreaktionen wurden insbesondere an den C,C-Doppelbindungen von Ölsäure (**1**), Petroselin-säure (**2**), Erucasäure (**3**), Linolsäure (**4**) und Ricinolsäure (**6**) sowie 10-Undecensäure (**7**), die durch Pyrolyse von Ricinolsäure gewonnen wird, durchgeführt (Abb. 8). Aber auch mit seltener vorkommenden Fettsäuren wie Linolensäure (**5**), Calendulasäure (**8**), Vernolsäure (**9**) und Santalbinsäure (**10**) wurden interessante Produkte erhalten.

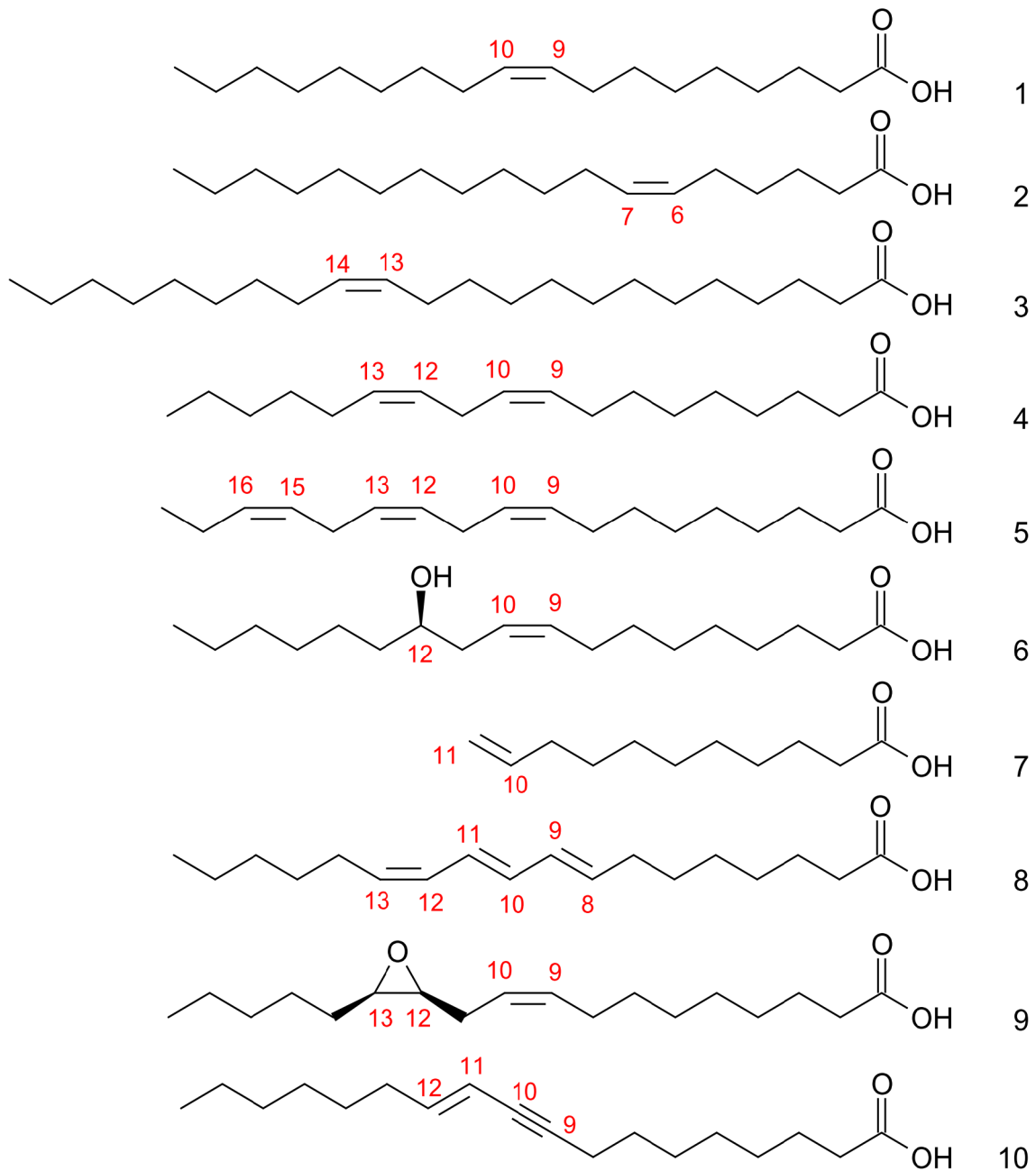


Abb. 8: Ungesättigte Fettstoffe

Ausgangsstoffe für interessante Folgereaktionen sind auch kommerziell erhältliches epoxidiertes Lein- und Sojaöl, das mittels der Prileschajew-Reaktion synthetisiert wird (Abb. 9).

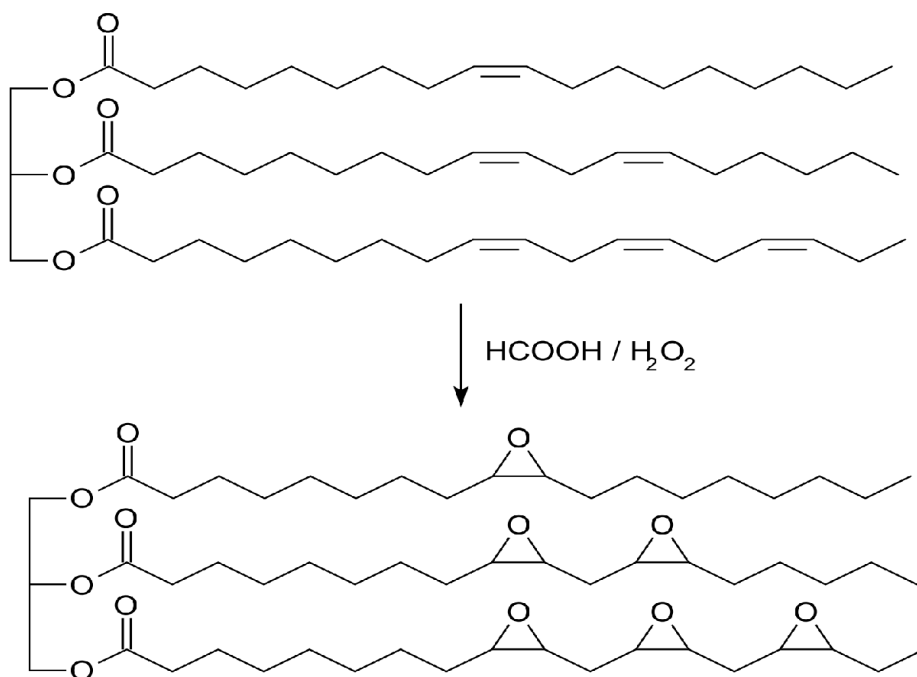


Abb. 9: Epoxidierung von Pflanzenölen

Gegenwärtig werden diese epoxidierten Pflanzenöle überwiegend als PVC-Stabilisatoren eingesetzt und sind auch als Rohstoffe für kationisch härtende Lacke von Bedeutung. Es gibt aber auch natürlich vorkommende epoxidierte ungesättigte Pflanzenöle wie z.B. das zu 40% im Samen von *Vernonia galamensis* enthaltene Vernoniaöl. Das Öl kann in einer einfachen Reaktion mit Methanol in Gegenwart eines heterogenen, basischen Katalysators zum Vernolsäuremethylester umgesetzt werden. Hierbei bleibt der Oxiranring erhalten. Vernolsäure (Abb. 8, 9) ist eine enantiomerenreine Verbindung aus dem natürlichen chiralen Pool und kann für vielfältige Synthesen optisch aktiver Verbindungen genutzt werden.

Des Weiteren sind radikalische Additionsreaktionen von Interesse, die sich insbesondere dadurch auszeichnen, dass bei ihnen auf die Verwendung von Lösungsmitteln verzichtet werden kann.

So können Kupfer initiiert 2-Halogencarbonsäureester an ungesättigte Fettstoffe wie z.B. Ölsäuremethylester addiert werden (Abb. 10). Die Reaktionsführung ist sehr einfach: Alken, Iodverbindung und handelsübliches Kupferpulver werden ohne weitere Vorbehandlung gemischt und unter Schutzgas auf 100 – 130°C erhitzt. Das Produkt, ein β -Lacton, wird in 51% Ausbeute erhalten.

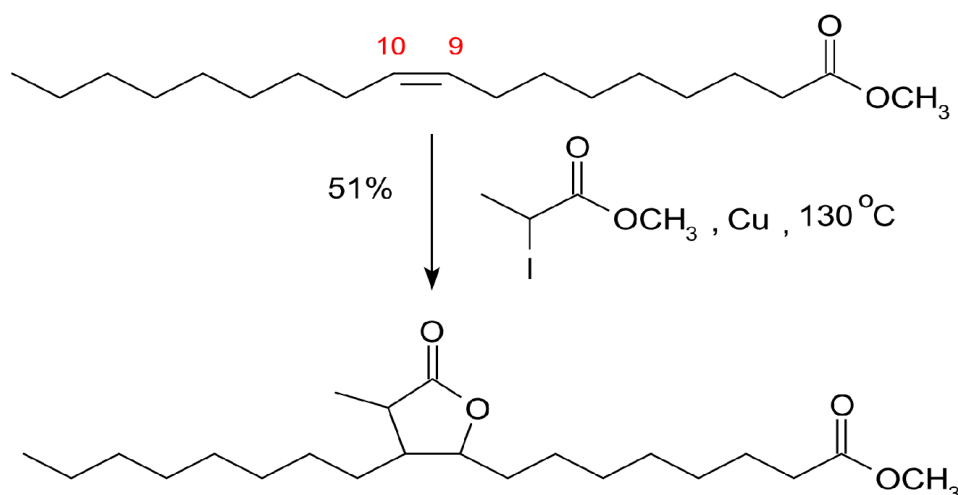


Abb. 10: Kupfer initiierte Addition von 2-Iodpropionsäuremethylester an Ölsäuremethylester

Ganz entsprechend lassen sich Perfluoralkyliodide mit ungesättigten Fettstoffen umsetzen (Abb. 11). Als Produkte werden perfluoralkylierte Fettstoffe erhalten, die interessante Grenzflächeneffekte zeigen.

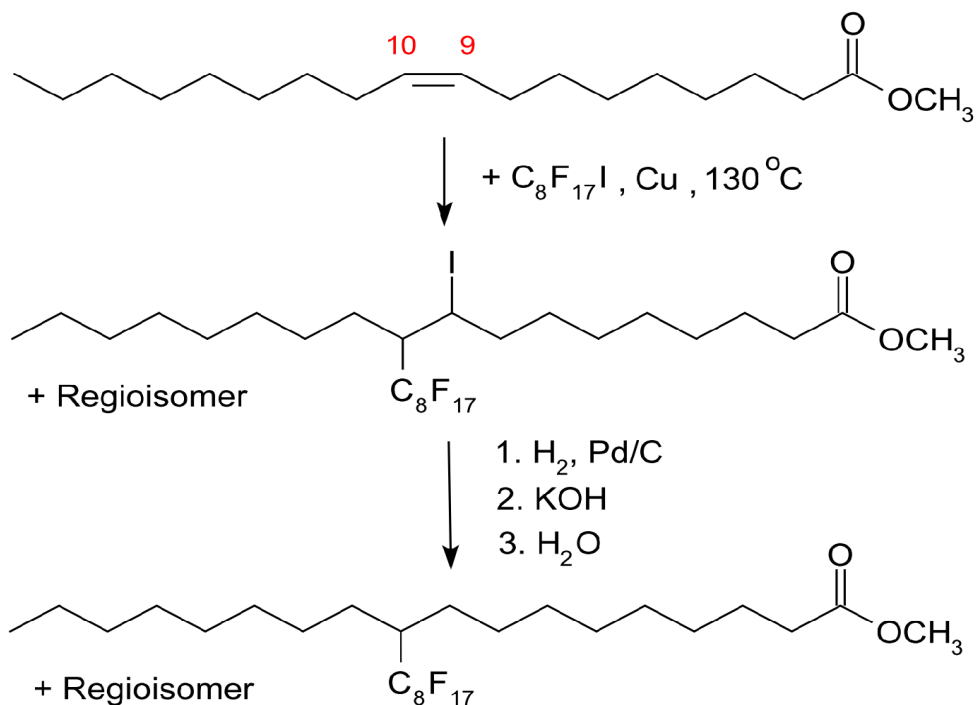


Abb. 11: Kupfer initiierte Addition von Perfluorooctyliodid an Ölsäuremethylester

Unter den thermischen Reaktionen mit ungesättigten Fettstoffen ist insbesondere die En-Addition von Maleinsäureanhydrid an 10-Undecensäuremethylester (Abb. 12) von Interesse. Die Reaktion wird bei 190°C durchgeführt und verläuft regioselektiv an C-11 und ergibt das Produkt als (*E*)/(*Z*)-Stereoisomerengemisch.

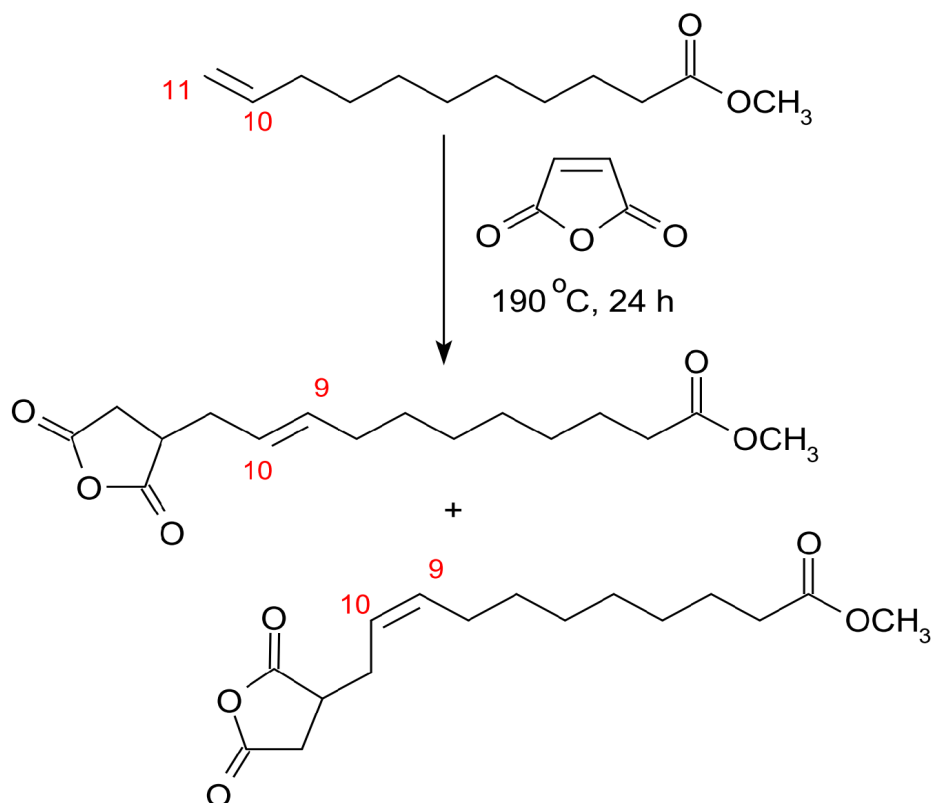


Abb. 12: Thermische En-Reaktion von 10-Undecensäuremethylester und Maleinsäureanhydrid

Die thermische Addition von Maleinsäureanhydrid an Calendulasäuremethylester – Calendulasäure ist eine Polyenfettsäure mit drei konjugierten C,C-Doppelbindungen und mit einem Gehalt von 55-60% die Hauptfettsäure im Samenöl von *Calendula officinalis* – verläuft bei 100°C unter Bildung eines Diels-Alder Addukts (Abb. 13).

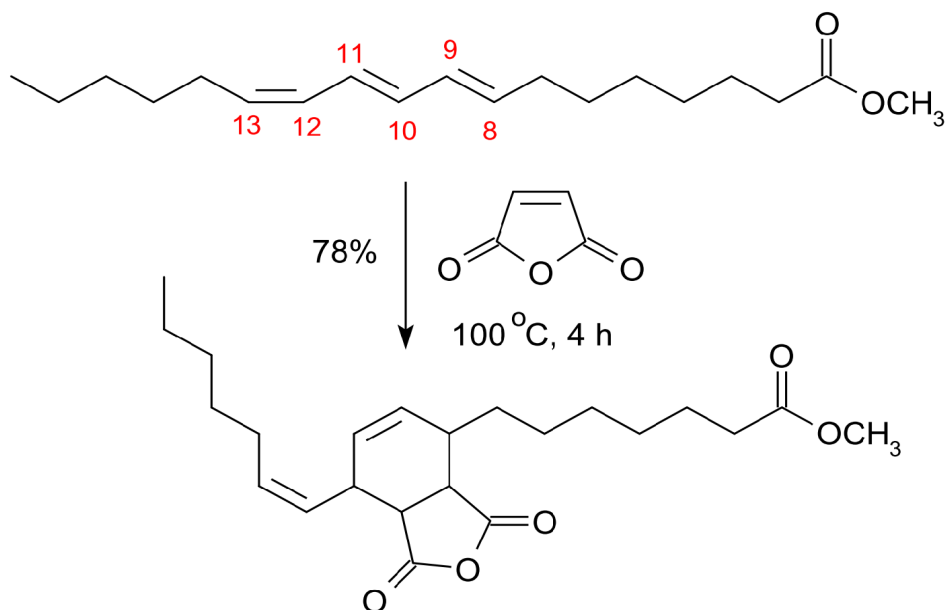


Abb. 13: Diels-Alder Reaktion von Calendulasäuremethylester und Maleinsäureanhydrid

Die *endo*-Diels-Alder Addition an C8 und C11 verläuft mit hoher **Regio- und Stereoselektivität**. Dies zeigt die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 14).

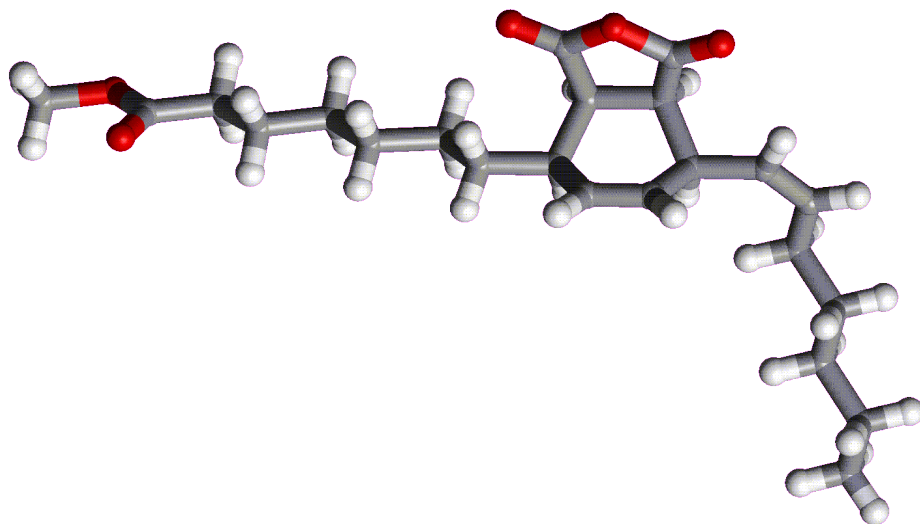


Abb. 14: Röntgenstrukturanalyse des Diels-Alder Addukts von Calendulasäuremethylester und Maleinsäureanhydrid

Auch Lewis-Säure induzierte kationische Additionsreaktionen an ungesättigte Fettstoffe ergeben neue funktionalisierte Fettstoffe. In Gegenwart von AlCl_3 werden ungesättigte Fettsäuremethylester und Aldehyde zu alkylsubstituierten 4-Chlortetrahydropyranen umgesetzt. Die entsprechende Umsetzung von Ölsäuremethylester und Paraformaldehyd verläuft unter Bildung eines 3,5-dialkylsubstituierten 4-Chlortetrahydropyranderivats als Regio- und Diastereomerengemisch (86% Ausbeute). Die Reaktion zeigt eine beachtliche **Diastereoselektivität** – das Verhältnis von [1] : [2] beträgt 3 : 1.

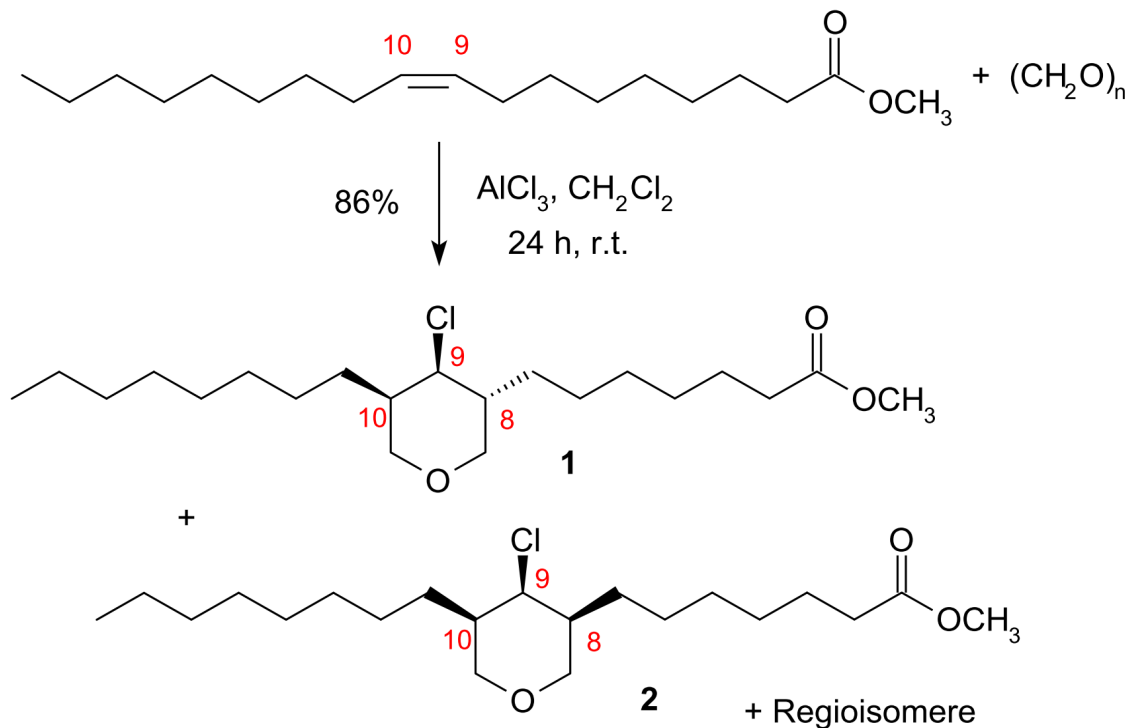


Abb. 15: Addition von Paraformaldehyd an Ölsäuremethylester in Gegenwart von AlCl_3
 Ölsäuremethylester : Paraformaldehyd : AlCl_3 = 2 : 4 : 1 \Rightarrow [1] : [2] = 3 : 1

Ein Beispiel für eine Reaktion unter Knüpfung einer neuen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ist die Ritter-Reaktion. Die Umsetzung von Ölsäuremethylester mit Acetonitril in Gegenwart von Zinn-IV-chlorid und Wasser ergibt das Carbonsäureamid Acetamidostearinsäuremethylester (Abb. 16). Durch die Lewis-Säure Zinn-IV-chlorid erfolgt eine teilweise **Isomerisierung** der Doppelbindung. Der Hauptanteil des Produkts wird als Regioisomerengemisch von

9- und 10-Acetamidostearinsäuremethylester erhalten. Die 7, 8, 11- und 12-Isomeren werden in geringen Mengen gebildet.

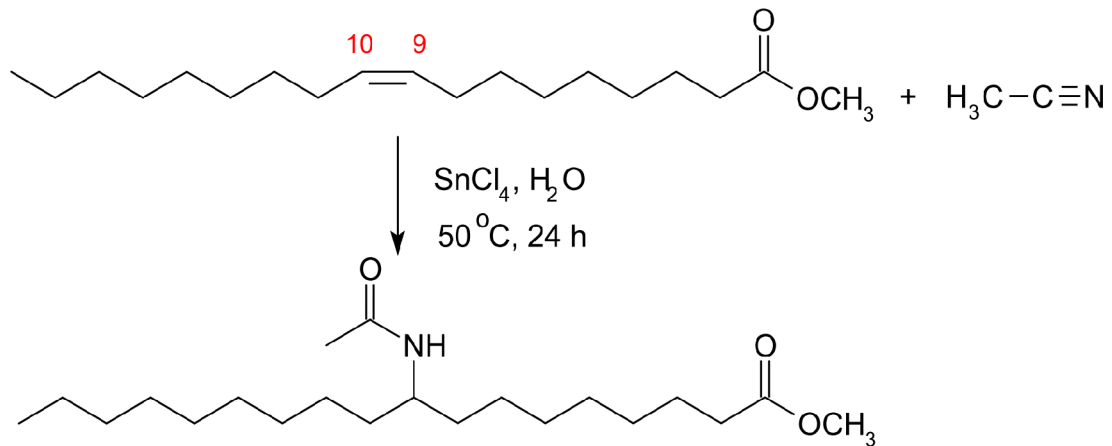


Abb. 16: SnCl₄-induzierte Ritter-Reaktion von Ölsäuremethylester und Acetonitril

Die SnCl₄-induzierte Addition von Acrylnitril an ölsäurereiches Rüböl ergibt ein hochfunktionalisiertes Öl in 70% Ausbeute (Abb. 17). Das Produkt ist für Polymerisationsreaktionen und für die Lackherstellung von Interesse.

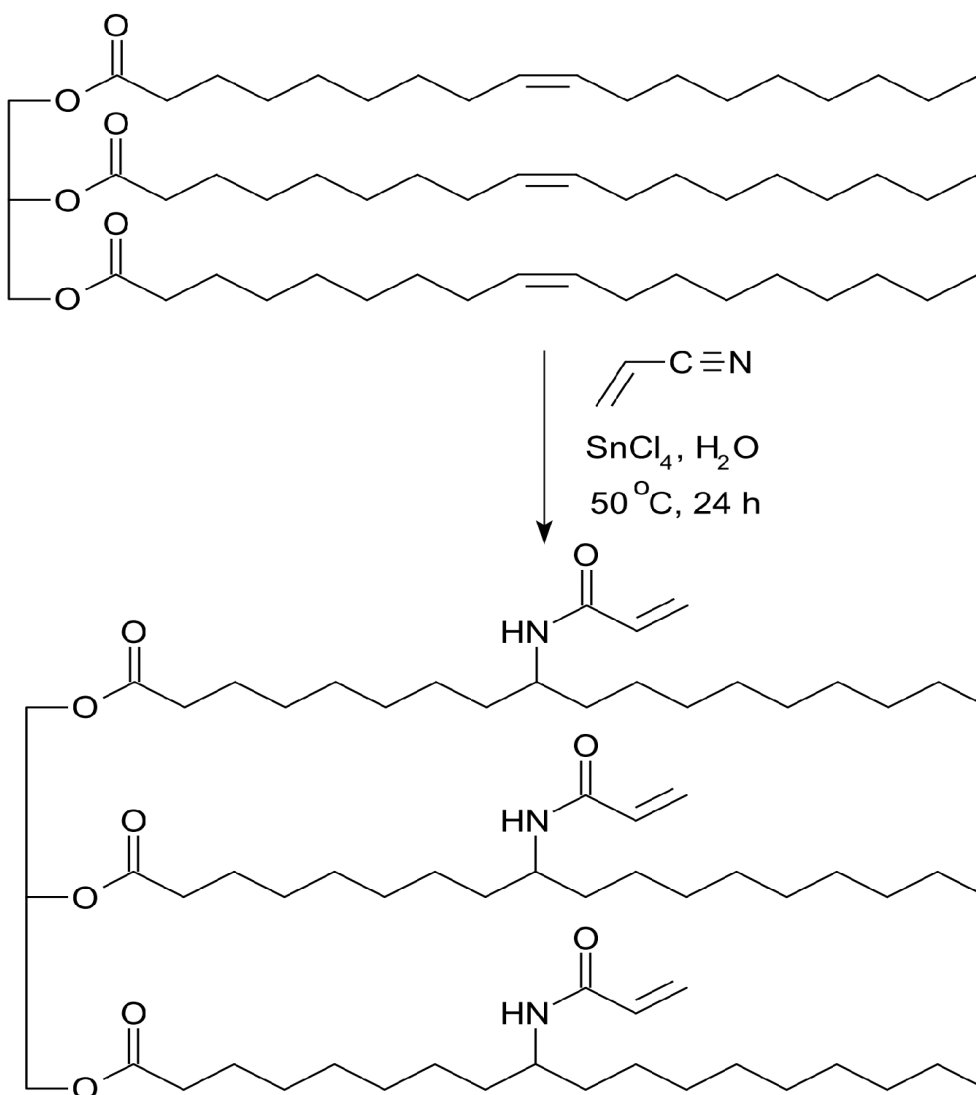


Abb. 17: SnCl_4 -induzierte Addition von Acrylnitril an Rüböl (ölsäurereich)

Die verstärkte Substitution von fossilen Rohstoffen durch erneuerbare Rohstoffe in der chemischen Industrie stellt eine große Herausforderung für Chemiker dar. Öle und Fette pflanzlichen Ursprungs sind interessante erneuerbare Rohstoffe, die in vielen Bereichen Erdölprodukte zu ersetzen vermögen. Verstärkte Forschungsanstrengungen auf den Gebieten der Chemie, Biotechnologie, Pflanzenzucht und Landwirtschaft sind notwendig, um das Potenzial der nachwachsenden Rohstoffe zu erweitern und umfassend zu nutzen und neue Anwendungsgebiete zu erschließen.



Für die im vorliegenden Text gezeigten Beispiele von Reaktionen mit nachwachsenden Rohstoffen (Literatur: siehe Zitat in ^[9]) wurden schwerpunktmäßig pflanzliche Öle und die daraus gewonnenen Fettsäuren und Fettsäuremethylester ausgewählt. Von gleicher Bedeutung sind natürlich auch Umsetzungen und Modifizierungen von Kohlenhydraten. Die wichtigsten Versuchsvorschriften, die zur Zeit in chemischen Praktika durchgeführt werden, sind der angegebenen Literatur zu entnehmen:

- L. F. Tietze, Th. Eicher: *Reaktionen und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, 2. Auflage, S. 534-542.
- Gattermann, Wieland: *Die Praxis des organischen Chemikers*, De Gruyter, Berlin, **1982**, 43. Auflage, S. 386-398.
- *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, New York, **1978**, 4. Auflage, S. 447-461.

Literatur:

- [1] Umweltpolitik, Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung im Juni 1992 in Rio de Janeiro, Hrsg.: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, O.J., <http://www.bmu.de/agenda21>
- [2] *Nachwachsende Rohstoffe, Perspektiven für die Chemie* (Eds.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Ed.: H. Eierdanz), VCH, Weinheim, **1996**.
- [4] W. von Rybinski, K. Hill, Alkylglycoside - Eigenschaften und Anwendungen einer neuen Tensidklasse, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1394-1412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1328-1345.
- [5] H. Röper in *3. Symposium Nachwachsende Rohstoffe, Perspektiven für die Chemie* (Ed.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten) Landwirtschaftsverlag, Münster, **1994**, pp. 217-234; H. Koch, H. Röper, „*New Industrial Products from Starch*“, *Starch/Stärke* **1988**, *40*, 121-131.



- [6] F. W. Lichtenthaler : Perspektiven in der Nutzung niedermolekularer Kohlenhydrate als Rohstoffe für die Chemische Industrie, *Zuckerindustrie* (Berlin) **1991**, *116*, 701-712; F. W. Lichtenthaler : Efficient Reaction Channels from Mono- and Disaccharides to Enantiopure Building Blocks, and Exploitation of their Application Profiles. In *Carbohydrates – Synthetic Methods and Applications in Medicinal Chemistry* (H. Ogura, A. Hasegawa, T. Suami, Eds.), Elsevier, Amsterdam, **1992**, 3-27; F. W. Lichtenthaler: Enantiopure Building Blocks from Sugars and their Utilization in Natural Product Synthesis. A Review with Procedures. *Modern Synthetic Methods* (R. Scheffold, Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim / New York, **1992**, *6*, 273-376.
- [7] F. W. Lichtenthaler, Unsaturated O- and N-Heterocycles from Carbohydrate Feedstocks, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728-737.
- [8] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, Natürliche Fette und Öle – nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 42-62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 41-62.
- [9] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider, New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 2292-2310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206-2224.