

# „Neuartige multifunktionelle Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe“



**BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL**

Von der Fakultät 4 (Mathematik und Naturwissenschaften)  
der Bergischen Universität Wuppertal

genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde  
- Doktor der Naturwissenschaften -  
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von

**Marco Lübke**

Geb. in Solingen, Deutschland

Wuppertal, den 27.07.2021

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20211213-114753-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20211213-114753-3>]

DOI: 10.25926/e0bg-n145

[<https://doi.org/10.25926/e0bg-n145>]

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. W. Kling für die Aufnahme im Arbeitskreis, dem Stellen der Promotionsthematik, der gewährten wissenschaftlichen Freiheiten sowie für die vielen anregenden Diskussionen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Dr. Bernd Jakob für das Betreuen sowie der Korrektur dieser Arbeit bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Simon, insbesondere bei Dr. Jessica Czirr, für die Hilfestellungen bei den Hemmhoftests bedanken.

Weiterhin danke ich Herrn Boris Ihmenkamp für das Bestellen der Chemikalien. Ebenfalls danke ich den weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises, speziell Bianca Heise, Andrea Rußwurm und meinem Bruder Steffen Lübke für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ich danke auch der Analytik-Service Abteilung der Universität. Andreas Siebert danke ich für die schnelle Messung der NMR-Spektren. Bei Ilka Polanz und Simone Bettinger bedanke ich mich für die Aufnahme der HPLC-MS sowie der HR-MS Spektren.

Ganz besonders danke ich natürlich meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten und mich jederzeit unterstützten.

## **Abstract**

The increasing consumption of fossil materials will be a major challenge for the world, as this will harmfully affect the environment continuously. The increasing demand will lead to increasing costs for fossil raw materials, with negative impact and high prices for products of the chemical industry. Therefore, the use of renewable feedstocks is the way the chemical industry has to go. The use of different naturally oils is an important part to replace fossil materials.

The development of new chemical products based on renewable materials is a major challenge for the chemical industry to keep the world in balance. The new products must be more efficient compared to previous chemical products. To be competitive, but better to be advantageous, smart design of the new products is necessary.

The aim of this work was to investigate whether the synthesis of multifunctional surfactants is possible under use of renewable starting material. Additional target was to synthesize substances with bacteriostatic properties and corrosion inhibition. In order to create such multifunctional substances, it was necessary to obtain structure-activity relationships of the different functionalities. To accomplish this task, a compound library was developed. The library was based on oleic acid, oleic alcohol and ricinoleic acid as starting material. The double bounds of the fatty acids were epoxidized in a first step to provide further functionalization to create a wide compound library for the structure-activity relationship. Furthermore, various esters based on oleic alcohol and different hydroxycarboxylic acids were synthesized and their surface activity were tested.

The structure-activity relationships for corrosion inhibition and bacteriostatic are determined with statistical methods.

Amines showed strong bacteriostatic properties. Citric acid esters and imides showed strong corrosion inhibition and good surface activity. The synthesis of a compound combining the previously mentioned structural characteristics was performed. The new synthesized compounds showed all properties of the mono functionalized compounds.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Belastung der Umwelt durch menschliche Einflüsse	1
1.2	Green Chemistry	2
1.3	Nachwachsende Rohstoffe	3
1.4	Öle, Fette und Fettsäuren	4
1.5	Emulgatoren und Tenside	7
1.6	Oberflächenspannung	9
1.6.1	Emulsionen	10
1.6.2	HLB-Werte	12
1.7	Emulgatoren und Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe	15
1.8	Einsatz von Additiven in Emulsionen	17
1.9	Kühlschmierstoffe	17
1.9.1	Antimikrobielle Additive	19
1.9.2	Korrosionsinhibierende Additive	22
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>25</b>
3.1	Industrielle Verbreitung von Epoxiden	25
3.2	Synthesestrategie	26
3.3	Epoxidierung der Ölsäure und des Oleylalkohols	28
3.4	Herstellung der Substanzbibliothek auf Basis der Epoxide	33
3.5	Reaktionen terminaler Epoxide	46
3.6	Reaktionen von Ketofettsäuren	49
3.7	Quartäre Ammoniumverbindungen	54
3.8	Synthese oberflächenaktiver Oleylester	55
3.9	Bestimmung der tensidischen Eigenschaften der Hydroxycarbonsäureester	56
3.10	Untersuchung der tensidischen Eigenschaften verschiedener Citronensäureimide	60
3.11	Einfluss der Kopfgruppenposition auf die Oberflächenaktivität	64
3.12	Bakteriostatische Wirkung – Struktur-Wirkungsbeziehungen	67
3.12.1	Grundlagen zur Ermittlung der Struktur-Wirkungsbeziehungen	68
3.12.2	Prinzipien der multivariaten Datenanalyse	69
3.13	Untersuchung der Breitbandwirkung	76
3.14	Korrosionsinhibition – Struktur-Wirkungsbeziehungen	77
3.15	Wertung Korrosionsinhibitoren	85
3.16	Korrosionsinhibition der Sulfit-Derivate	88
3.17	Konzept zur Erstellung eines multifunktionellen Tensides	89

3.18	Herstellung eines multifunktionellen Emulgators .....	90
3.19	Untersuchungen des Rohproduktes .....	97
3.20	Synthese optimierter bakteriostatischen Emulgatoren .....	100
3.21	Aspekte der Nachhaltigkeit .....	116
3.21.1	Nachhaltige Darstellung terminaler Epoxide .....	116
3.21.2	Nachhaltige Darstellung von Ethylenoxid .....	117
3.21.3	Nachhaltige Darstellung Ethylenoxid-haltiger Verbindungen .....	117
4	Zusammenfassung .....	119
5	Ausblick .....	121
6	Experimenteller Teil .....	122
6.1.1	Testsystem Hemmhoftest .....	122
6.1.2	Testsystem Korrosionsinhibition .....	123
6.1.3	Testsystem Schaumverhalten .....	125
6.1.4	Testsystem Emulsionsstabilität .....	127
6.2	Verwendeten Geräte .....	129
6.3	Synthesen .....	130
7	Anhang .....	179
7.1	Messdaten der Bakteriostatik und Korrosionsinhibition .....	179
7.2	Digitalisierte Tabelle der Struktur-Wirkungsbeziehung .....	186
7.2.1	Bakteriostatik .....	186
7.2.2	Korrosionsinhibition .....	188
7.3	Abbildungsverzeichnis .....	190
7.4	Schemataverzeichnis .....	191
8	Literaturverzeichnis .....	193

## Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril	Konz.	Konzentriert
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid	KSS	Kühlschmierstoff
Ca.	circa	L	Liter
CH	Cyclohexan	Lsg.	Lösung
d	Tag	mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
DC	Dünnschicht- Chromatographie	Mel	Iodmethan
DCM	Dichlormethan	MeOH	Methanol
d. h.	das heißt	min	Minuten
DMAPA	Dimethylaminopropylamin	MS	Mass Spectrometry
DMF	Dimethylformamid	PAA	Peroxyessigsäure
DMSO	Dimethylsulfoxid	PC	Principal Component / Hauptkomponente
∅	Durchschnitt	PCA	principal component analysis
EE	Ethylacetat	PEG	Polyethylenglykol
EJ	Exajoule	PLS	partial least square regression
eq.	Äquivalente	ppm	parts per million
<i>et al.</i>	und andere	rt	Raumtemperatur / 18 - 23 °C
EtOH	Ethanol	SDS	Sodium Dodecylsulfate
ges.	gesättigt	<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
h	Stunde	TEA	Triethanolamin
HMDS	Hexamethydisilazan	TFA	Trifluoressigsäure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	THF	Tetrahydrofuran
HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry	TSB	Tryptic-Soja-Bouillon
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	üN	über Nacht / 16 Stunden
<i>i</i> -PrOH	<i>iso</i> -Propanol	VE	Voll entsalzt
Kat.	Katalytisch	Vgl.	Vergleiche
KMK	Kritische Mizellkonzentration	z.B.	zum Beispiel

# 1 Einleitung

## 1.1 Belastung der Umwelt durch menschliche Einflüsse

Die Auswirkungen der gegenwärtigen Lebensweise beruhend auf fossilen Energieträgern sind vielfältig und global sichtbar. Das Hauptproblem liegt in dem Ausstoß klimaschädlicher Treibhausgase, vor allem jedoch in dem Ausstoß von CO<sub>2</sub>. Die daraus resultierende Erderwärmung hat unüberschaubare Folgen. Dazu zählen unter anderem das Abschmelzen der Polkappen und der daraus resultierende Anstieg des Meeresspiegels, eine Reduktion der Artenvielfalt, stark voranschreitende Desertifikationen, eine stärkere Ausbreitung von Krankheiten und Veränderungen von globalen Meeresströmungen, um nur einige Beispiele zu nennen.<sup>[1,2]</sup> Eine Hauptemissionsquelle ist die Verbrennung fossiler Rohstoffe zur Strom- und Energiegewinnung sowie für den Transport.

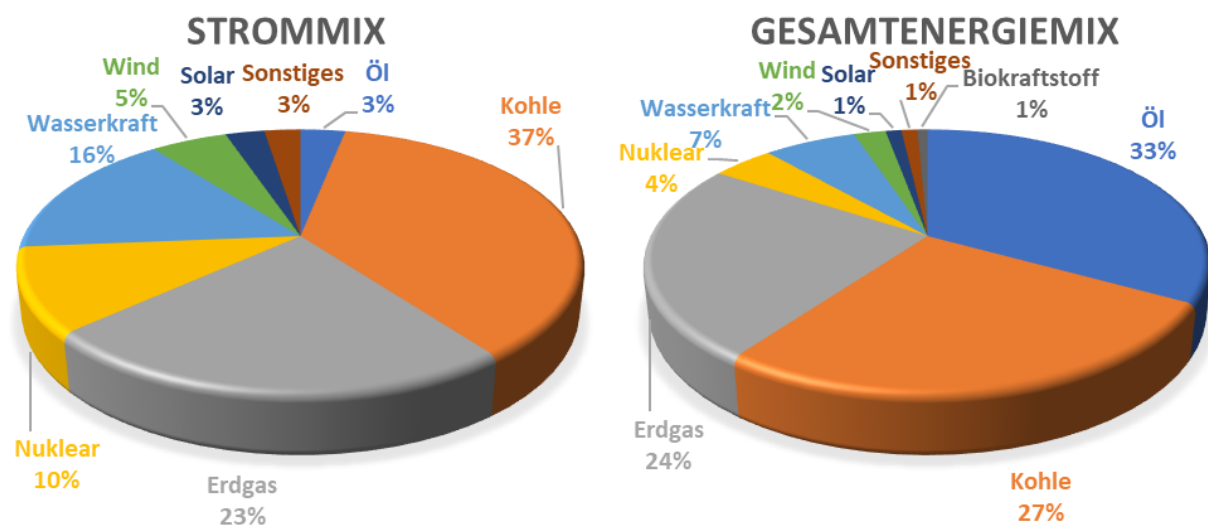


Abbildung 1: Weltweiter Strommix und weltweiter Gesamtenergiemix inkl. Heizen und Transport im Jahr 2019.<sup>[3]</sup>

2019 lag der Anteil erneuerbarer Energien am weltweiten Strommix bei ca. 27 %. Dieser Anteil lag in Deutschland bei 46 %.<sup>[4]</sup> Der Gesamtenergiebedarf der Welt wird nur zu ca. 12 % von erneuerbaren Energien gedeckt. Insgesamt haben Öl, Gas und Kohle einen Anteil von fast 85 % am weltweiten Gesamtenergiemix. Bei den drei Rohstoffen handelt es sich um fossile Rohstoffe, welche momentan auch eine bedeutende Stellung als Grundlage für die chemische Industrie haben. Etwa 90 % der fossilen Rohstoffe werden zur Energiegewinnung (Strom, Wärme) bzw. für den Transport benötigt. Lediglich 10 % der geförderten fossilen Rohstoffe dienen als Ausgangsstoff für die chemische Industrie.<sup>[5]</sup>



Die wachsende Weltbevölkerung sowie steigender Wohlstand in vielen Regionen der Welt wird zu einer vermehrten Nutzung fossiler Rohstoffe zur Energiegewinnung bzw. für den Transport führen.<sup>[6-8]</sup> Die damit einhergehende Preissteigerung wird in zweifacher Weise Auswirkungen auf die chemische Industrie haben. So lag der Gesamtenergieverbrauch der chemischen Industrie im Jahre 2014 bei 42.5 EJ. Dieser teilt sich auf in 27.5 EJ Prozessenergie und 25 EJ Energieäquivalente der Ausgangsrohstoffe.<sup>[9]</sup> Für das Jahr 2025 wird eine Steigerung der Gesamtenergiemenge auf ca. 60 EJ vorhergesagt.<sup>[10]</sup> Aufgrund der Abhängigkeit von fossilen Materialien als Ausgangsstoff und auch als Energiequelle ist die chemische Industrie in doppelter Hinsicht von steigenden Ölpreisen betroffen. Dies erfordert neben den ökologischen Gründen auch aus ökonomischen Gründen ein Umschwenken hin zu einer steigenden Nutzung nachwachsender Rohstoffe.

### 1.2 Green Chemistry

Zur Schonung der Ressourcen und für einen besseren Schutz der Umwelt wurden im Jahre 1998 12 Grundprinzipien für ein nachhaltiges Wirtschaften der chemischen Industrie von *Anastas* veröffentlicht:<sup>[11]</sup>

- Vermeidung von Abfällen.
- Synthesen mit einer hohen Atomeffizienz und Vermeidung von Derivatisierungen.
- Vermeidung von Synthesen mit gefährlichen Zwischenstufen.
- Endprodukte sollen bei gleichem Nutzen weniger toxisch sein.
- Vermeidung des Einsatzes von Lösungsmitteln und Hilfssubstanzen.
- Durchführung von möglichst energiearmen Prozessen in Bezug auf Temperatur und Druck.
- Verwendung von erneuerbaren Ressourcen.
- Reduktion der Anzahl an benötigten Zwischenstufen bis zum Endprodukt.
- Katalysatoren dem Einsatz von stöchiometrischen Hilfsreagenzien bevorzugen.
- Verwendung von in der Umwelt abbaubaren Produkten.
- Möglichst unbedenklicher bzw. ungefährlicher Edukte sollen eingesetzt werden.
- Vermeidung von Verunreinigungen im Prozess.

Die 12 Prinzipien sollen als Richtlinien für die Entwicklung neuer Prozesse und Substanzen dienen.

### 1.3 Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe haben eine große historische Bedeutung. Erste Hinweise auf nachhaltigem Anbau in den Forstbetrieben sind auf das Jahr 1441 zurückzuführen.<sup>[12]</sup> Somit war der Aspekt der Nachhaltigkeit schon lange vor der Erschließung fossiler Energieträger bekannt.

Eine Definition für den Begriff „nachwachsende Rohstoffe“ ist von *Leible et al.* gegeben:

*„Unter dem Begriff nachwachsende Rohstoffe fallen alle biogenen Stoffe pflanzlicher und tierischer Herkunft, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel eingesetzt werden, sondern einer stofflichen oder energetischen Nutzung zugeführt werden.“<sup>[13]</sup>*

Bis hin zur industriellen Revolution war die Nutzung nachwachsender Rohstoffe unabdingbar. Dies änderte sich ab dort schlagartig. Die Bedeutung der nachwachsenden Rohstoffe nahm mit dem Aufkommen des Kohlebergbaus im 18. Jahrhundert stark ab. Erst im Zuge der Ölkrise 1973 wurde die starke Abhängigkeit von Erdöl, aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit, thematisiert.<sup>[14]</sup> Nicht zuletzt durch den Ausstoß von Treibhausgasen und der resultierenden Klimaerwärmung wird die Nutzung nachwachsender Rohstoffe stetig vorangetrieben.

Ein wichtiger Aspekt bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist der Verwendungszweck dieser Rohstoffe in anderen Wirtschaftsbereichen. So sollte die chemische Industrie nicht in Konkurrenz mit z.B. der Lebensmittelindustrie stehen. Als Folge davon könnte die Ernährungssicherheit gefährdet werden bzw. die Preise für Nahrungsmittel könnten aufgrund einer stärkeren Nachfrage ansteigen.

Nachwachsende Rohstoffe können entweder von pflanzlicher oder tierischer Herkunft sein.<sup>[14]</sup> Weiterhin wird unterschieden, ob es sich um einen planmäßig / kultiviert produzierten Rohstoff handelt oder ob es sich bei dem Rohstoff um ein Rest bzw. Abfallprodukt handelt. Vor allem bei nachwachsenden Rohstoffen auf tierischer Basis handelt es sich um Rest- bzw. Abfallstoffe. Die gewonnenen Rohstoffe können entweder einer energetischen oder einer stofflichen Nutzung zugeführt werden. Zur stofflichen Nutzung sind vor allem Fasern, Stärke, Holz und Lignin, Öle und Fette sowie Zucker und Proteine geeignet.<sup>[14]</sup>

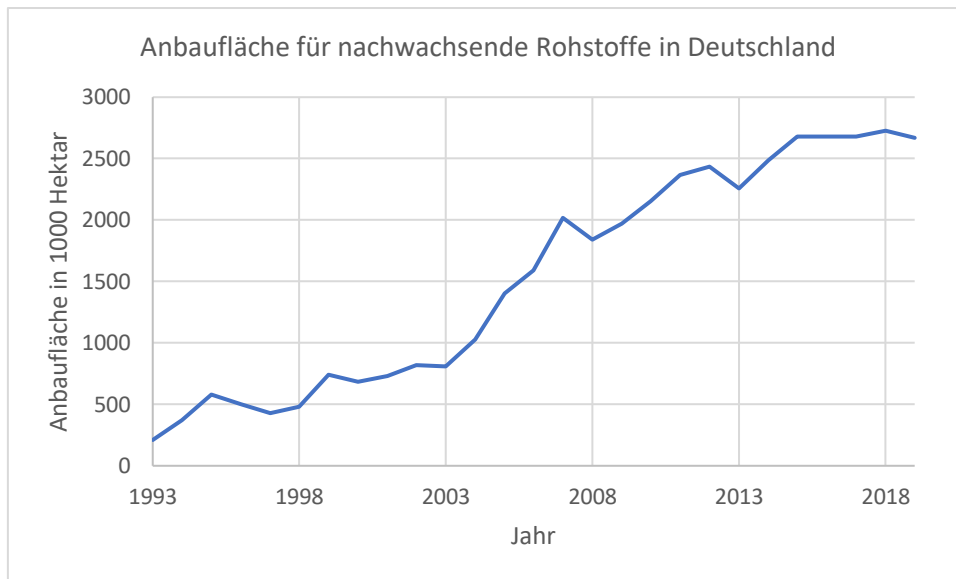


Abbildung 2: Entwicklung der Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe in Deutschland (2019).<sup>[15,16]</sup>

Die Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe hat sich in Deutschland innerhalb der letzten 20 Jahre auf etwa 2,6 Millionen Hektar nahezu verfünffacht (Abbildung 2). Mit fast 90 % wird ein Großteil der Anbaufläche für Energiepflanzen verwendet. Daraus werden größtenteils Biogas, Bioethanol und Biodiesel hergestellt. Der Anteil von Industriepflanzen, d. h. Pflanzen mit einer stofflichen Verwertung, beträgt etwa 10 %.<sup>[16]</sup>

Die am meisten angebaute nachwachsenden Rohstoffe mit einer stofflichen Nutzung sind Rapsöl (130 000 ha) und Industriestärke (130 000 ha), welche vor allem aus Mais, Kartoffeln und Getreide gewonnen werden. Die restlichen 40 000 ha teilen sich auf Industriezucker, Sonnenblumenöl, Leinöl, Pflanzenfasern sowie Arznei und Farbstoffe auf.

Bei den weltweit am häufigsten produzierten bzw. verwendeten nachwachsenden Rohstoffen sind vor allem Palmöl, Palmkernöl, Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl und Talg zu nennen.<sup>[17]</sup>

### 1.4 Öle, Fette und Fettsäuren

Die Öle der unterschiedlichen Pflanzen unterscheiden sich stark in ihrer Zusammensetzung. Durch natürliche Umwelteinflüsse wie Regen, Sonneneinstrahlung, Temperaturunterschiede und Bodenqualität kommt es auch zu natürlichen Schwankungen der Fettsäurezusammensetzung bei einer Pflanzensorte.

## 1. Einleitung

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung verschiedener pflanzlicher Öle. Rapsöl und Sojabohnenöl unterliegt auch natürlichen Schwankungen, diese waren in der Quelle jedoch nicht angegeben. Die Zusammensetzung des Sonnenblumenöls bezieht sich auf natürliches Sonnenblumenöl und nicht auf heute gängiges High Oleic Sonnenblumenöl.

Angaben in %	Palmöl <sup>[18]</sup>	Palm-kernöl <sup>[19]</sup>	Kokosöl <sup>[19]</sup>	Sojabohnenöl <sup>[20]</sup>	Rapsöl <sup>[20]</sup>	Sonnenblumenöl <sup>[21]</sup>
Laurinsäure	0-0.4	41-55	41-56	---	---	---
Myristinsäure	1-1-4	14-20	13-23	0.1	0.1	---
Palmitinsäure	41-48	6.5-11	4-12	10.8	3.6	4.1-6.3
Stearinsäure	3.8-4.8	1.3-3.5	1-4.7	4.0	1.5	3.0-5.6
Ölsäure	36-41	10-23	3.4-12	23.8	61.6	19-47
Linolsäure	9-11	0-7-5.4	0.9-3.7	53.3	21.7	44-68
Linolensäure	0-0.6	---	---	7.6	9.6	0-0.5

Die unterschiedlichen Pflanzenölsorten unterscheiden sich stark in den vorhandenen Fettsäuren. Vor allem Pflanzen, welche in kälteren Regionen wachsen, produzieren zu einem

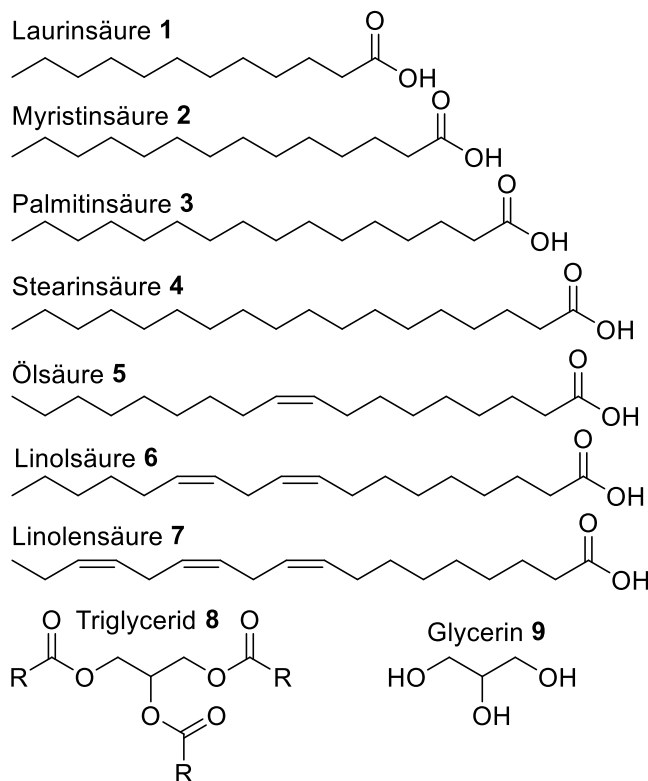


Abbildung 3: Chemische Struktur einiger Fettsäuren sowie eines Triglycerids.

großen Teil einfach und mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Dies betrifft vor allem Raps, Sonnenblumen und Soja. Dahingegen bestehen Pflanzen aus warmen Regionen größtenteils aus kurzkettigen Fettsäuren bzw. nur der einfach ungesättigten Ölsäure (5). In ihrer natürlichen Form liegen die Fettsäuren als Triglycerid (8) vor. Die Fettsäuren sind als Ester an das Glycerin (9) gebunden.

## 1. Einleitung

Die nachhaltig gewonnenen Öle und Fette dienen als Ausgangsrohstoff für die Oleochemie. Aus den gewonnenen Fetten können durch einfache chemische Reaktionen Fettsäuren (52 %), ihre Methylester (11 %), Fettalkohole (25 %) und Fettamine (9 %) gewonnen werden.<sup>[17]</sup> Diese können z.B. zu Tensiden, Schmierstoffen und Beschichtungen weiter verarbeitet werden.<sup>[22,23]</sup> Bei der Verarbeitung der Öle und Fette fällt Glycerin als Kuppelprodukt an.

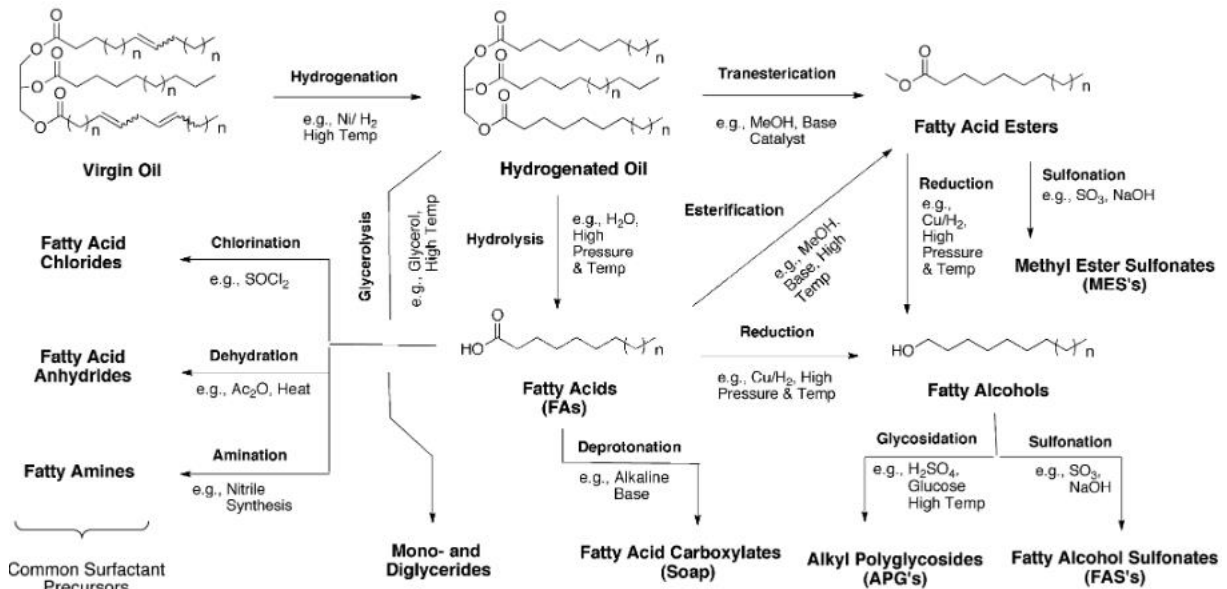


Abbildung 4: Weiterverarbeitung von natürlich vorkommenden Ölen und Fetten.<sup>[24]</sup>

In Abbildung 4 ist ein grober Überblick über eine mögliche chemische Verwertung von Ölen und Fetten dargestellt.<sup>[24]</sup> Häufig werden ungesättigte Fettsäuren im ersten Schritt zu gesättigten Fettsäuren reduziert. Im Anschluss findet meist eine Hydrolyse bzw. Umesterung der Triglyceride zu den einzelnen Fettsäuren bzw. zu den Methylestern statt. Fettalkohole können entweder durch eine Reduktion der Fettsäuren bzw. deren Methylestern oder direkt durch eine Reduktion der Triglyceride gewonnen werden.<sup>[25]</sup> Der Fettalkohol kann im Anschluss zu Sulfonaten oder Polyglucosiden weiterverarbeitet werden.

Die Salze von Fettsäuren finden Anwendung in Seifen. Zusätzlich ist eine Derivatisierung der Fettsäuren zu Fettsäurechloriden, Fettsäureanhydriden und Fettaminen möglich. Die Hydrolyse der Triester kann auch auf einer Zwischenstufe gestoppt werden, um an die Mono- und Diglyceride zu gelangen. Neben den in Abbildung 4 abgebildeten Produkten ist noch eine Vielzahl weiterer Reaktionen möglich, wie z.B. eine Epoxidierung der Doppelbindungen.

## 1.5 Emulgatoren und Tenside

Heutzutage beschränkt sich der Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen nicht mehr nur auf ihre reinigende Wirkung. Sie werden z.B. auch als Emulgatoren, Antischaummittel, Antinebeladditive und Lösungsvermittler eingesetzt.<sup>[26]</sup>

Tenside sind durch ihrer amphiphilen chemischen Struktur gekennzeichnet. Sie bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil. Die Tenside können hinsichtlich ihrer polaren Kopfgruppe unterteilt werden. Dabei wird zwischen anionischen, kationischen, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden unterschieden.

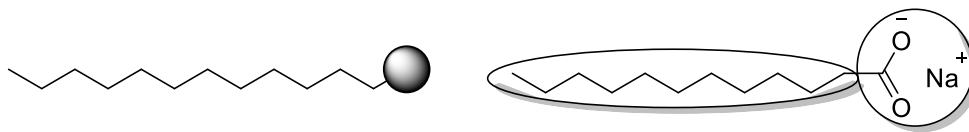


Abbildung 5: Natriumsalz der Laurinsäure als beispielhafte Darstellung des Stäbchenmodells.

In Abbildung 5 ist eine schematische Darstellung eines Tensids bestehend aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest dargestellt. Als hydrophober Rest dienen lange Alkylketten. Für die polare Kopfgruppe gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen und Strukturvariationen.

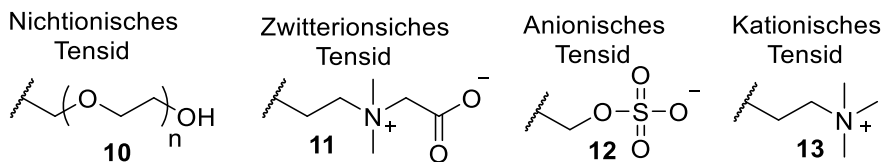


Abbildung 6: Beispiele unterschiedlicher polarer Kopfgruppen. Von links nach rechts: PEG, Betain, org. Sulfat, quat. Ammoniumverbindung.<sup>[26]</sup>

Häufig vorkommende nichtionische Kopfgruppen sind Alkylglykoside oder Polyethylen- (**10**) bzw. Polypropylenglykole (vgl. Abbildung 6). Neben den Natriumsalzen von Fettsäuren finden organische Sulfate (**12**), wie z.B. SDS Anwendung als anionische Kopfgruppe eines Tensides. Kationische Tenside (**13**) sind vor allem durch quaternäre Ammoniumverbindungen gegeben. Als zwitterionische Tenside sind vor allem verschiedene Vertreter der Betain-Klasse (**11**) weit verbreitet.

## 1. Einleitung

Werden oberflächenaktive Substanzen in Wasser gelöst, findet zunächst eine Hydratisierung bzw. eine Anlagerung der Moleküle an die Wasseroberfläche statt. Ab einer spezifischen Konzentration wird die KMK (kritische Mizellkonzentration) überschritten. Zusätzlich hinzugefügte Moleküle bilden aufgrund von Selbstaggregation Mizellen aus.<sup>[27]</sup> Bei einer weiteren Zugabe von Tensidmolekülen erhöht sich neben der Anzahl der Mizellen auch die Größe der Mizellen.<sup>[27]</sup> Die Mizellbildung führt zu einer Änderung einiger physikalischer Eigenschaften wie z.B. der Oberflächenspannung des wässrigen Systems.

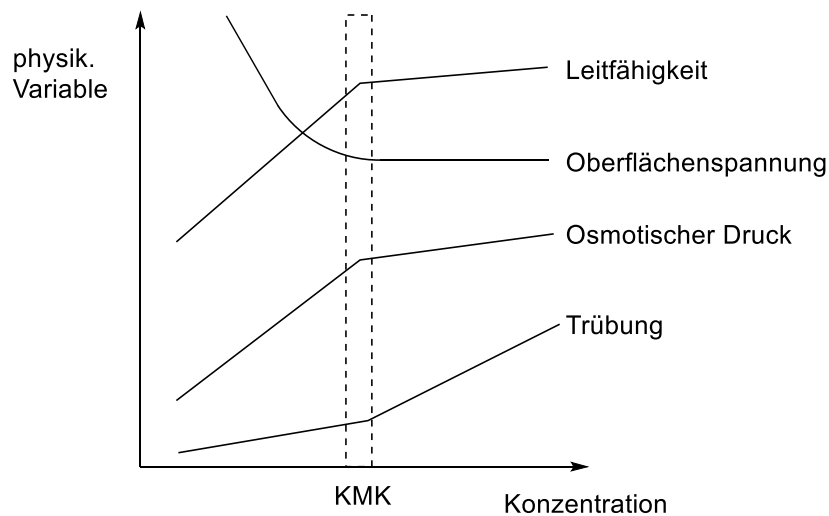


Abbildung 7: Einfluss der KMK auf einige physikalische Größen.<sup>[28,29]</sup>

Anhand der Änderung von physikalischen Größen bei einer gleichzeitigen Änderung der Konzentration des Tensides kann die KMK bestimmt werden (vgl. Abbildung 7). Zu dem Einfluss der KMK auf die Waschwirkung von Tensiden finden sich widersprüchliche Angaben in der Literatur.<sup>[26,30]</sup> Gelöste Elektrolyte verringern die KMK einer oberflächenaktiven Substanz.<sup>[31]</sup>

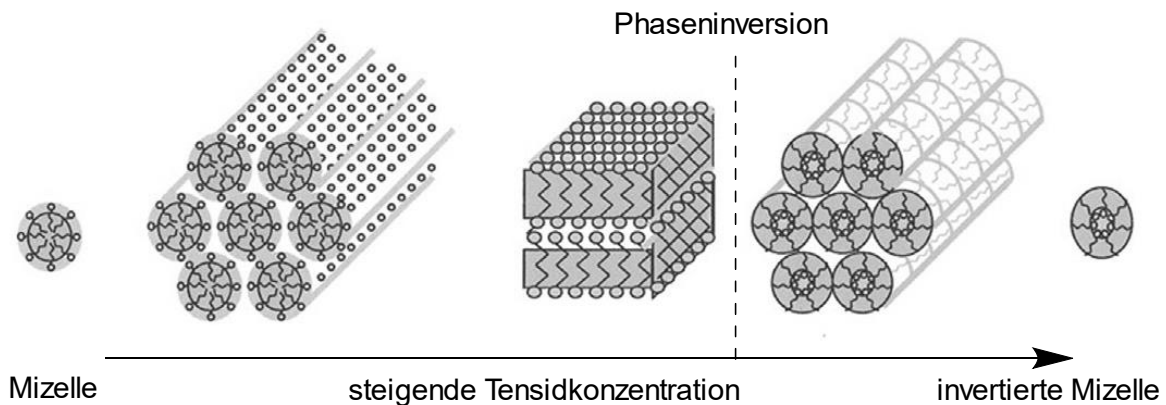


Abbildung 8: Veränderung der Mizellstruktur bei steigender Tensidkonzentration.<sup>[32]</sup>

Mit steigender Tensidkonzentration ändert sich auch die Struktur der Mizellen (vgl. Abbildung 8). Zuerst ändert sich die Struktur einer einzelnen kugelförmigen Mizelle hin zu einer schlauchförmigen Mizelle. Bei weiter steigender Konzentration bilden sich übereinander gestapelte Lamellen aus. Ausgehend von dieser Struktur kommt es zu einer Phaseninversion. Die wässrige Phase befindet sich nun im inneren der Mizelle und der hydrophobe Teil des Tensides ist nach außen gerichtet. Dies verläuft über schlauchförmigen Mizellen bis hin zu einzelnen kugelförmigen Mizellen. Der Übergang zwischen den einzelnen Mizellformen verläuft fließend. Verunreinigungen wie z.B. Fette werden innerhalb einer Mizelle eingeschlossen und können dadurch gelöst werden. Bei der Bildung von Schäumen findet eine Einlagerung von Luft bzw. Gasen in einem dreidimensionalen Netzwerk bestehend aus Flüssigkeitsfilmen bzw. Lamellen statt, welche durch die Tensidmoleküle stabilisiert werden.<sup>[33]</sup>

### 1.6 Oberflächenspannung

Eine wichtige Eigenschaft von Tensiden ist die Herabsetzung der Oberflächenspannung eines wässrigen Systems. Befindet sich ein Molekül in einer flüssigen Phase, kommt es aufgrund von Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder Dipol-Dipol Wechselwirkungen zu anziehenden intermolekularen Wechselwirkungen. Innerhalb der Flüssigkeit befindet sich das Molekül in einer symmetrischen Umgebung, somit heben sich die anziehenden Kräfte gegenseitig auf. Befindet sich das Molekül jedoch an einer Grenzphase, fehlen die benachbarten Moleküle und somit resultiert eine anziehende Kraft  $F$  in das innere der Flüssigkeit (vgl. Abbildung 9). Daraus resultiert, dass Flüssigkeiten, aufgrund der nach innen gerichteten Kraft  $F$ , dazu neigen, eine möglichst geringe Oberfläche auszubilden. Je stärker die Kraft  $F$  ist, desto größer ist die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit.

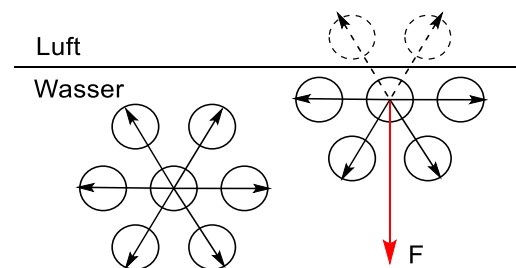


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung.<sup>[34]</sup>



Die Oberflächenspannung  $\gamma$  beschreibt die Arbeit bzw. freie Enthalpie, die für die Änderung einer Oberfläche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck aufgebracht werden muss.

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$$

Die Messung von Oberflächenspannungen wurde früher mithilfe der Kontaktwinkelmethode oder der Du-Noüy-Ringmethode durchgeführt.<sup>[35,36]</sup> Heutzutage ist das Blasendruck-Tensiometer weit verbreitet.<sup>[37,38]</sup> Neben der verkürzten Messzeit hat das Blasendruck-Tensiometer den weiteren Vorteil, dass auch dynamische konzentrationsabhängige Anlagerungseffekte des Tensides an der Wasser/Luft Grenzphase beobachtet werden können.

Tenside bestehen aus amphiphilen Molekülen. Diese lagern sich bevorzugt an der Wasseroberfläche an und setzen dadurch die Oberflächenspannung herab. Die Verringerung der Oberflächenspannung beruht auf einer schwächeren Wechselwirkung der an der Oberfläche befindlichen Tensidmolekülen mit den darunter befindlichen Wassermolekülen. Durch die herabgesetzte Oberflächenspannung ist die Benetzung von Oberflächen wie z.B. von Textilien oder von Metallen begünstigt.

Die Oberflächenspannung von Wasser liegt bei 72.75 mN/m (20 °C).<sup>[39]</sup> Oberhalb der KMK erreicht eine SDS-Lösung eine Oberflächenspannung von 37 mN/m.<sup>[40]</sup>

### 1.6.1 Emulsionen

Bei einer Emulsion handelt es sich um eine Mischung aus fein verteilten Öltröpfchen in einer wässrigen Phase. Eine hohe Emulsionsstabilität bedeutet, dass innerhalb einer gewissen Zeit keine Änderung der Tröpfchengröße bzw. Mizellgröße in einer Emulsion stattfindet. Die zu beobachtende Zeitspanne ist anwendungsabhängig und kann zwischen einigen Sekunden und mehreren Jahren liegen.<sup>[41]</sup> Besonders hohe Emulsionsstabilitäten sind vor allem in der Formulierung von Medikamenten, der Kosmetik und in der Lebensmittelindustrie gefordert.<sup>[42,43]</sup>

Die Stabilität von Emulsionen beruht auf kinetischen Effekten. Thermodynamisch sind Emulsionen nicht stabil.<sup>[44]</sup>

Die Stabilität einer Emulsion ist von vielen unterschiedlichen Faktoren abhängig. Dazu gehören die Konzentration des Emulgators, das Öl/Wasser-Verhältnis, die Rührintensität in Bezug auf Dauer und Stärke sowie die Temperatur bei der Herstellung der Emulsion.<sup>[45]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Emulsionsstabilität besteht in der Verwendung einer Mischung aus zwei unterschiedlichen Emulgatoren.<sup>[46]</sup>

Das Aufbrechen einer Emulsion kann auf unterschiedlicher Art und Weise erfolgen (vgl. Abbildung 10). So kann es z.B. zu einer Flokkulation kommen. Hier lagern die unterschiedlichen Öltröpfchen aneinander an, jedoch ohne sich zu größeren Tröpfchen

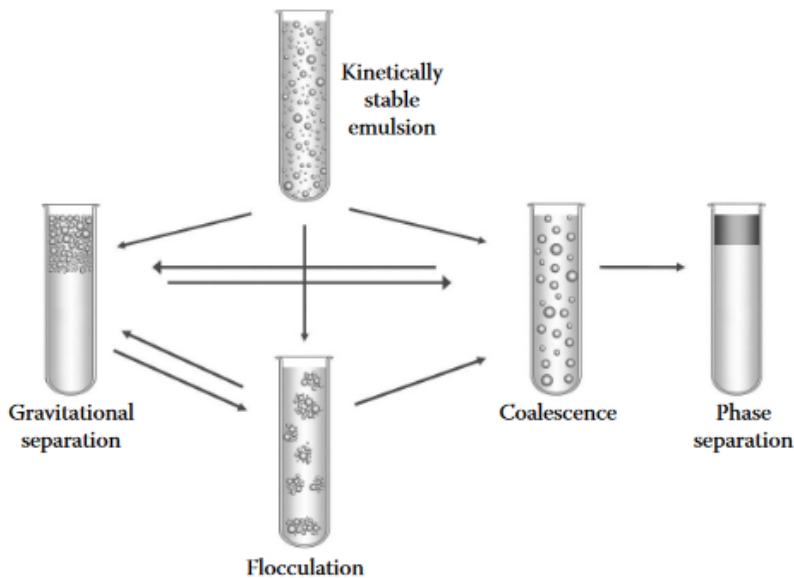


Abbildung 10: Mechanismen zur Aufspaltung einer Emulsion.<sup>[44]</sup>

zusammenschließen. Eine weitere Art des Aufbrechens einer Emulsion wird von der Gravitation verursacht. Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Öl und Wasser lagern sich die leichten Öltröpfchen an der Oberfläche der Lösung an. Dieser Prozess wird auch Aufrahmen genannt. Zuletzt kann auch eine Koaleszenz stattfinden. Die Koaleszenz beschreibt den Zusammenschluss einzelner Öltröpfchen zu wenigen immer größer werdenden Öltröpfchen. Die Koaleszenz ist die Vorstufe zu einer vollständigen Entmischung der Öl- und Wasserphase. Auch die Entmischung über die Flokkulation bzw. über das Aufrahmen führen im späteren Verlauf über eine Koaleszenz. Häufig findet die Entmischung nicht nur über einen der zuvor beschriebenen Mechanismen statt, meistens laufen alle drei Mechanismen (Aufrahmen, Flokkulation, Koaleszenz) parallel ab. Die einzelnen Mechanismen unterscheiden sich weiterhin in ihrer Geschwindigkeit bis zur Entmischung.

Zur Bestimmung der Emulsionsstabilität stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Dazu gehören u.a. die Bestimmung der Öltröpfchengröße, das Mikroskopieren der Emulsion, die Lichtstreuung und die Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften wie z.B. der Leitfähigkeit.<sup>[47,48]</sup>

Gerade bei langfristig stabilen Emulsionen ist die Bestimmung der Emulsionsstabilität nicht einfach.<sup>[48]</sup> Um die Stabilität langfristig stabiler Emulsionen zu untersuchen, kann die Emulsionsspaltung beschleunigt werden. So kann z.B. durch die Erhöhung der g-Kräfte in einer Zentrifuge die Aufrahmggeschwindigkeit beschleunigt werden.<sup>[47]</sup> Weitere Testmethoden bestehen in einer Lagerung bei höheren Temperaturen, abwechselndes Einfrieren, Auftauen und Erhitzen der Emulsion oder eine Zentrifugation bei höheren Temperaturen.<sup>[42]</sup>

Die beschleunigte Aufrahmggeschwindigkeit einer Emulsion durch den Einsatz einer Zentrifuge kann nach dem Gesetz von Stoke mithilfe der Tröpfchengröße bestimmt werden:<sup>[42]</sup>

$$v_{Stoke} = - \frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta}$$

$v_{Stoke}$  beschreibt die Aufrahmggeschwindigkeit einer Emulsion,  $g$  die Erdanziehung,  $r$  ist der Radius der Tröpfchen,  $\eta$  beschreibt die Viskosität der durchgängigen (meist wässrigen) Phase und  $\rho_1$  und  $\rho_2$  beschreiben die Dichte der unterschiedlichen Phasen.

Das Stok'sche Gesetz gibt nur eine Näherung aus, da Faktoren wie die Konzentration des Emulgators sowie die Lagerungstemperatur nicht berücksichtigt werden. Weiterhin werden die Abbaumechanismen der Flokkulation und der Koaleszenz in dem Gesetz von Stoke vernachlässigt. Trotz all dieser Nachteile liefert das Stok'sche Gesetz eine gute Näherung für die Stabilität einer Emulsion.

### 1.6.2 HLB-Werte

Eine Möglichkeit zur Einteilung von Tensiden beruht auf ihre Löslichkeit in unterschiedlichen Medien. Vor allem ionische Tenside lösen sich gut in Wasser, sie gehören zu der Gruppe der hydrophilen Tenside. Nichtionische Tenside können entweder in Wasser oder in Öl gelöst werden. In Abhängigkeit ihrer Lösungsfähigkeit in Öl bzw. Wasser erfolgt die Einteilung der nichtionischen Tenside in die Gruppe der hydrophilen oder lipophilen Tenside. Die Einteilung ist abhängig vom Verhältnis des hydrophilen Teils zu dem hydrophoben Molekülteil des Tensides. Dieses Verhältnis dient als Grundlage der Klassifizierung von Tensiden nach der HLB-Skala (hydrophilic-lipophilic balance).

Der HLB-Wert stellt eine Möglichkeit zur Klassifizierung von Emulgatoren dar. Durch die HLB-Skala sollte die Möglichkeit geschaffen werden, die passenden Emulgatoren für eine bestimmte Ölsorte auszuwählen.<sup>[49]</sup> Das Konzept des HLB-Wertes tauchte im Jahre 1948 das erste Mal auf.<sup>[50]</sup> 1949 wurde das Konzept von Griffin genauer beschrieben.<sup>[51]</sup>

Die HLB-Skala wird durch Zahlen zwischen 1 und 20 beschrieben. In der ersten Fassung des Konzeptes hatte reine Ölsäure einen HLB-Wert von 1 (hydrophob) und Natriumoleat ein HLB Wert von 20 (hydrophil). Die Skala war vor allem auf nichtionische Tenside, wie z.B. ethoxylierte Alkohole und PEG-Ester, ausgelegt. Die Berechnung des HLB-Wertes kann nach folgender Formel erfolgen:

$$HLB_{Griffin} = \frac{M_H}{M_T} * 20$$

$M_H$  beschreibt die molare Masse des hydrophilen Teils des Moleküls,  $M_T$  wird durch die gesamte molare Masse des Moleküls gegeben.<sup>[52]</sup> Neben der mathematischen Berechnung der HLB-Werte ist auch eine experimentelle Bestimmung möglich.<sup>[53]</sup>

Problematisch für die Bestimmung des HLB-Wertes nach Griffin sind ionische Moleküle wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen oder Carboxylate, da diese stärkere Wechselwirkungen mit der wässrigen Phase als nichtionische Tenside eingehen. Davies hat sich diesem Problem angenommen und eine weitere Methode zur Bestimmung von HLB-Werten entwickelt.<sup>[54]</sup>

$$HLB_{Davies} = 7 + \Sigma (\text{Wert Hydrophiler Teil}) + \Sigma (\text{Wert lipophiler Teil})$$

In dieser Methode besitzt jede funktionelle Gruppe einen definierten Wert, welcher mit der Anzahl dieser Gruppe im Molekül multipliziert wird. Dies gilt auch für den lipophilen Teil des Moleküls, allerdings hier mit einem negativen Vorzeichen. Nach der Skala von Davies sind auch HLB-Werte von über 20 möglich. Zum Beispiel besitzt eine  $-\text{SO}_4\text{Na}$ -Gruppe ein Wert von 38.7, die Wertung einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe liegt bei -0.475.

Die unterschiedlichen Methoden zur Berechnung von HLB-Werten nach Griffin bzw. nach Davies können zu stark abweichenden Ergebnissen führen.<sup>[55]</sup>

## 1. Einleitung

Aus den berechneten HLB-Werten können keine exakten Vorhersagen für das Anwendungsgebiet einer oberflächenaktiven Substanz getroffen werden, sie dienen jedoch als eine gute Näherung.

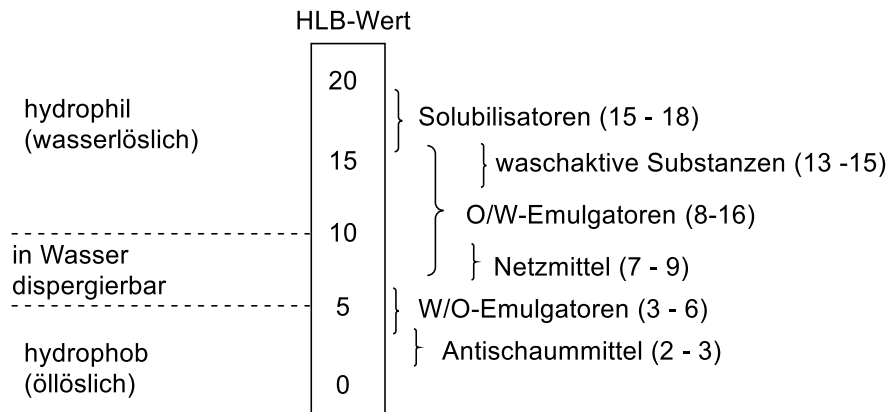


Abbildung 11: Klassifizierung von oberflächenaktiven Verbindungen anhand ihres HLB-Wertes.<sup>[56]</sup>

Öl in Wasser Emulgatoren besitzen einen HLB-Wert zwischen 8 und 16, während Wasser in Öl Emulgatoren typischerweise einen HLB-Wert von 3 bis 6 aufweisen.

Besonders für Emulsionen spielt der HLB-Wert noch eine weitere Rolle. Unterschiedliche Öle benötigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Beschaffenheit, wie z.B. der Größe oder der Polarität des Öls Emulgatoren mit anderen HLB-Werten. So benötigt z.B. Bienenwachs einen Emulgator mit einem HLB-Wert von 9-11, während Stearylalkohol vor allem mit Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 15-16 optimale Emulsionen ausbildet.<sup>[57]</sup>

## 1.7 Emulgatoren und Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen sowie dem Schutz fossiler Ressourcen ist ein Umdenken hinsichtlich der eingesetzten Rohstoffe zur Synthese oberflächenaktiver Substanzen, wie Emulgatoren und Tenside, notwendig. Ein weiterer wichtiger Punkt nach den 12 Prinzipien der „green chemistry“ stellen die Umweltverträglichkeit sowie die Abbaubarkeit von den oberflächenaktiven Verbindungen in der Umwelt dar.

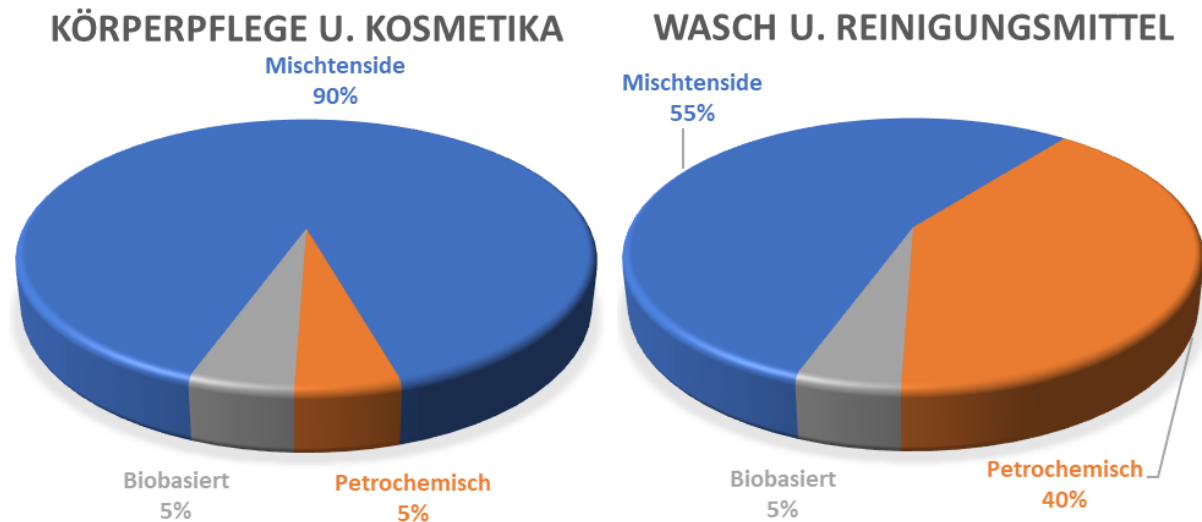


Abbildung 12: Anteil verschiedener Tensidgruppen in Wasch- und Körperpflegemitteln (2011).<sup>[58]</sup>

In der Körperpflege und Kosmetik-Branche werden ca. 90 % Mischtenside sowie 5 % biobasierte und 5 % petrochemisch basierte Tenside eingesetzt. Als Mischtenside zählen Verbindungen, die zum Teil aus biobasierten Ausgangsstoffen und zum anderen Teil aus petrochemischen Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In der Wasch- und Reinigungsmittel-Branche ist der Anteil an petrochemischen Tensiden mit 40 % deutlich höher. In der Wasch- und Reinigungsmittel-Branche bestehen etwa 55 % aus Mischtenside, lediglich 5 % sind rein biobasiert.

Weit verbreitete natürliche Emulgatoren finden sich auch im Bereich der Lebensmittel wieder, hier sind vor allem Marktprodukte wie Mayonnaise, Butter und Milch zu nennen.<sup>[59]</sup> Aufgrund der Konkurrenz zur Lebensmittelindustrie ist eine industrielle Nutzung dieser Emulgatoren nicht erwünscht. Nachhaltige Tenside können entweder auf chemischer Basis aus nachwachsenden Rohstoffen oder auf mikrobieller Basis hergestellt werden.<sup>[60]</sup> Bei den rein mikrobiell hergestellten Tensiden sind vor allem die Sophorolipide, Rhamnolipide und Mannosylerythritollipide zu nennen.<sup>[61]</sup> Mikrobiell hergestellte Tenside besitzen meist

verschiedene Zucker als polare Kopfgruppe. Die einzelnen Gruppen unterscheiden sich in der Anzahl der Zuckereinheiten sowie die Art der Verknüpfung des unpolaren Rests mit der polaren Kopfgruppe. Die mikrobiell hergestellten Tenside ähneln technischen Glycolipiden in ihren oberflächenaktiven Eigenschaften, sind jedoch aus Kostengründen derzeit nicht konkurrenzfähig.<sup>[61]</sup>

Neben den mikrobiell hergestellten Tensiden dominieren vor allem chemisch hergestellte Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe das Feld der biobasierten Tenside.

Als lipophiler Teil von Tensiden eignen sich vor allem Fettsäuren, Fettalkohole und Fettamine. Diese können aus nachwachsenden Rohstoffen (vgl. Tabelle 1 und Abbildung 4) gewonnen werden. Dagegen ist die Auswahl an polaren Kopfgruppen für nachhaltige Tenside deutlich größer. Bereits weit verbreitet sind Tenside der Klasse der Alkylpolyglycoside (**16**).<sup>[62,63]</sup> Besonders interessant sind Tenside mit Glycerin (**9**) als polare Kopfgruppe (**15**), da Glycerin als Kuppelprodukt bei der Herstellung der Fettsäuren anfällt.<sup>[64]</sup> Glycerin kann auch mit Isosorbid zu einer hydrophilen Kopfgruppe umgesetzt werden.<sup>[65]</sup> Ein weiterer Ansatz besteht in der Verwendung von Aminosäuren als polare Kopfgruppe (**14**) für oberflächenaktive Verbindungen.<sup>[66,67]</sup> Bereits in der Kosmetik bekannt sind Tenside auf Basis von Glucosaminen (**17**).<sup>[68]</sup>

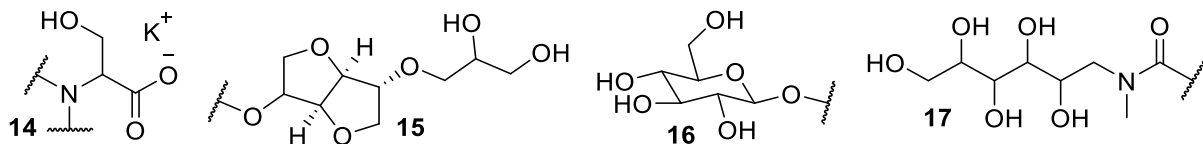


Abbildung 13: Chemische Strukturen einiger hydrophiler Kopfgruppen.

Weiterhin bekannt sind oberflächenaktive Substanzen mit einem Fettalkohol bzw. einem Fettamin als hydrophoben Teil und einer Hydroxycarbonsäure wie z.B. Citronensäure, Weinsäure oder Äpfelsäure als hydrophiler Kopfgruppe.<sup>[69]</sup> Die Gewinnung von Citronensäure erfolgt auf fermentativer Basis aus Zucker durch den Schimmelpilz *Aspergillus niger*.<sup>[70]</sup> Weinsäure fällt z.B. als Abfallprodukt bei der Weinherstellung an.

### 1.8 Einsatz von Additiven in Emulsionen

Emulgatoren werden häufig in Bereichen mit einem praktischen Anwendungsbezug, wie z.B. in der Lebensmittelindustrie, der Kosmetik oder in Kühlschmierstoffen (KSS) eingesetzt. Neben einer möglichst hohen Emulsionsstabilität werden zusätzlich noch weitere vielfältige Ansprüche an die Emulsion gestellt. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, ist der Einsatz von Additiven notwendig. In der Nahrungsmittelindustrie werden z.B. häufig noch Verdickungsmittel, Antioxidantien, Gelierungsmittel und Konservierungsmittel hinzugesetzt.<sup>[71]</sup>

Ein Teil der Additive basiert auf Basis fossiler Rohstoffe oder verursacht anderweitige Umweltprobleme. Hier sind z.B. die Chlorparaffine (**18**) zu nennen. Bei diesen handelt es sich um ubiquitäre persistente Verbindungen mit einer hohen Bioakkumulation.<sup>[72]</sup> Bei der Entsorgung/Verbrennung von Chlorparaffinen (**18**) wird Chlorwasserstoff freigesetzt. Chlorparaffine (**18**) wurden unter anderem als Weichmacher in Kunststoffen oder als Hochdruckadditive in der metallverarbeitenden Industrie eingesetzt.

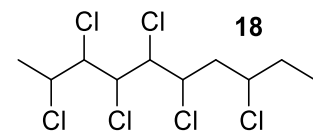


Abbildung 14: Beispiel eines kurzkettigen Chlorparaffins.

### 1.9 Kühlschmierstoffe

Kühlschmierstoffe werden in der metallverarbeitenden Industrie im Bereich der spanenden Fertigungsverfahren eingesetzt. Durch den Einsatz von KSS wird die Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück verringert sowie Prozesswärme abgeführt, um die eingesetzten Materialien zu schützen. Nach der DIN-Norm 51385 können Kühlschmierstoffe in zwei bzw. drei Gruppen eingeteilt werden:<sup>[73,74]</sup>

- Ölbasierte KSS verringern die Reibung am effizientesten.
- Steht die Kühlleistung im Vordergrund, ist der Einsatz von wasserbasierten KSS notwendig.
- Die Gruppe der wasserbasierten KSS kann weiter unterteilt werden in Öl-in-Wasser Emulsionen und in ölfreie KSS.

Die Auswahl des geeigneten KSS hängt von der jeweiligen Anwendung sowie dem verwendeten Werkzeug und Werkstück ab.



Die Ölkomponente wird für eine verringerte Reibung zwischen dem Werkzeug und dem Werkstück benötigt. Das Wasser kann aufgrund der hohen Wärmekapazität die freiwerdende Wärme deutlich effizienter abtransportieren als Öl. Als Öle kommen vor allem Mineralöle und Pflanzenöle zum Einsatz.

Zur Vermischung von Wasser und wasserunlöslichen Ölen ist die Zugabe von Emulgatoren unabdingbar. Neben dem Wasser, Öl und Emulgatoren ist die Zugabe von verschiedensten Additiven zur Optimierung der Leistung sowie zur der Verlängerung der Standzeit notwendig.<sup>[75-77]</sup>

- Der Einsatz von antimikrobiellen Additiven soll das Wachstum von Mikroorganismen im KSS hemmen und somit die Standzeit verlängern.
- Zugabe verschiedener Hilfsemulgatoren zur Verbesserung der Emulsion.
- Antioxidantien zur Vermeidung von Oxidationen des Öls bei hohen Temperaturen sowie zur Vermeidung der Bildung von Nitrosaminen.
- pH-Puffer zur Einstellung des pH-Wertes des Kühlschmierstoffes.
- Hochdruckadditive zur Verringerung der Abnutzung des Werkzeuges.
- Schaumunterdrücker zur Verhinderung der Schaumbildung im KSS.
- Korrosionsinhibitoren zum Schutz der Werkzeuge und der Werkstücke vor Korrosion.
- Buntmetallinhibitoren zum Schutz des Werkstückes und des Werkzeuges vor Verfärbungen.
- Antinebeladditive zur Vermeidung eines KSS-Nebels und dem Schutz der Mitarbeiter.
- Verschiedene Polymere zur Einstellung der Viskosität des KSS.
- Dispergator sollen verhindern, dass sich Verunreinigungen an der Oberfläche absetzen.

Die Bestimmung der optimalen Zusammensetzung der einzelnen Additive innerhalb einer Kühlschmierstoffmischung erfolgt auf empirischer Grundlage. Minimale Schwankungen der Konzentration einzelner Additive können starke Einflüsse auf den KSS und damit auf die Qualität des Produktes haben.<sup>[75]</sup> Weiterhin ist bekannt, dass es aufgrund von thermo-mechanischen Einflüssen sowie des Metabolismus der Mikroorganismen zu Veränderungen der Zusammensetzung von KSS-Systemen kommt.<sup>[78]</sup> Zur Konstanthaltung der Qualität ist die ständige Überwachung verschiedener Parameter wie z.B. dem Ölanteil, dem pH-Wert, die Nitrat bzw. Nitrit-Konzentration, die Tröpfchengröße der Emulsion sowie typische Kennzahlen

bezüglich der Mikroorganismen notwendig.<sup>[79]</sup> Aufgrund von Quereinflussungen zwischen verschiedenen Additivgruppen kann die nachträgliche Zugabe einzelner Additive problematisch sein.

### 1.9.1 Antimikrobielle Additive

Bakterien sind extrem anpassungsfähige Lebewesen. Es gibt keinen bisher bekannten Ort, an dem sich Wasser befindet, der aber frei von Bakterien ist. Mikroorganismen können auch in einer stark sauren oder basischen Umgebung sowie unter extremen Drücken oder bei sehr hohen Temperaturen überleben.<sup>[80]</sup> Mikroorganismen befinden sich ebenfalls in Wasser enthaltenden industriellen Fertigungsanlagen wie z.B. einem KSS-Gemisch. Sie können hier aufgrund von Biofilmbildung zu Produktionsausfällen und hohen Reinigungskosten führen.<sup>[81]</sup> Durch entstandene Biofilme, bestehend aus bis zu 350 unterschiedlichen Arten von Mikroorganismen, kann es zu Verstopfungen in verschiedenen Dosiersystemen, Düsen und Pumpsystem o.ä. kommen.<sup>[82]</sup> Zusätzlich führt mikrobieller Befall zu einer Verkürzung der Verwendbarkeit des KSS aufgrund des Verlustes der eingestellten technischen Eigenschaften, dem Absinken des pH-Wertes sowie dem Nachlass des Korrosionsschutzes. Weiterhin kann es auch zu einer Emulsionsspaltung kommen.

Zur Minimierung des mikrobiologischen Wachstums werden antimikrobielle Additive zugesetzt. Trotzdem setzt nach einiger Zeit mikrobielles Wachstum ein.<sup>[83]</sup> Dies deutet auf eine Anpassung der Bakterien auf die antimikrobiellen Additive hin.<sup>[84]</sup>

Optimale Anforderung an ein antimikrobielles KSS-Additiv ist ein breites biozides Wirkungsspektrum, eine schnell einsetzende und lang anhaltende Wirkung, keinen Einfluss auf andere Substanzen/Produktionsanlagen/Produktqualität, kein Einfluss auf den pH-Wert, gute Löslichkeit, Geruchsarmut, Hautverträglichkeit, geringe Toxizität, biologische Abbaubarkeit und eine hohe Wirtschaftlichkeit.<sup>[85]</sup> Es ist unmöglich alle Eigenschaften auf eine Substanz zu vereinen, sodass praktisch meist verschiedene antimikrobiellen Additive eingesetzt werden. Ein zusätzliches Dilemma stellt die Entsorgung dar. Während der Nutzung soll eine möglichst hohe Stabilität gegenüber Bakterien für eine lange Standzeit des KSS gegeben sein. In der Entsorgung ist jedoch für einen beschleunigten biologischen Abbau eine möglichst geringe Stabilität gegenüber Bakterien vorteilhaft.

Das Spektrum an antimikrobiellen Additiven ist relativ breit. Auf dem Markt befinden sich unter anderem Isothiazole (**19**), Alkohole und Formaldehydabspaltende Substanzen wie z.B. Triazine (**21**) oder DMDM-Hydantoin (**20**).<sup>[86,87]</sup>

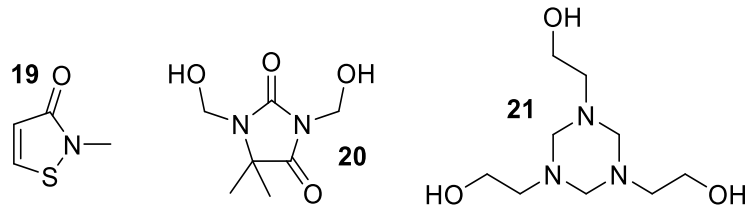


Abbildung 15: Chemische Struktur einiger antimikrobieller Substanzen.

Die antimikrobielle Wirkung von Formaldehyd beruht auf dem elektrophilen Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffes.<sup>[88]</sup> Dies kann mit nukleophilen Reaktionspartnern wie z.B. Amino- und Thiolgruppen innerhalb der Zelle reagieren. Dadurch unterdrückt Formaldehyd unter anderem die Synthese der Aminosäure Methionin durch eine Cyclisierung der Methioninvorstufe Homocystein.<sup>[89]</sup> Weiterhin kann Formaldehyd mit Enzymen reagieren und somit die aktiven Zentren der Enzyme hemmen.

Die elektronenarme Schwefel-Stickstoff-Bindung von Methylisothiazolinon (**19**) kann innerhalb einer Zelle mit elektronenreichen Thiolen wie z.B. Cystein reagieren und stabile Schwefel-Schwefel-Brückenbindungen ausbilden. Dies führt zu einem Zelltod aufgrund einer Inhibition aktiver Zentren von diversen Enzymen.<sup>[90]</sup>

Aufgrund der Einschränkung der Nutzung einiger Substanzen, wie z.B. des Methylisothiazolinons (**19**), ist die Entwicklung neuer antimikrobieller Additive notwendig. Dies sollte möglichst auf Basis nachwachsender Rohstoffe erfolgen.<sup>[91]</sup>

Ebenso ist der Einsatz von Formaldehyd-abspaltenden Bioziden aufgrund der hohen Toxizität von Formaldehyd kritisch zu bewerten und inzwischen stark reguliert.<sup>[92]</sup> Aufgrund möglicher Verbote von Substanzen sowie der Bildung von Resistenzen ist die Erforschung bzw. Verwendung neuer bakteriostatischer Substanzen notwendig.

## 1. Einleitung

Um diesen Zweck zu erfüllen verlagert sich der Schwerpunkt mehr und mehr auf die Verwendung von bakteriostatischen Additiven anstelle von bioziden Additiven. Der Anwendungszweck von bioziden Verbindungen liegt in dem Abtöten der Mikroorganismen, währenddessen sollen bakteriostatische Additive nur weiteres Bakterienwachstum hemmen. Diese Eigenschaft macht bakteriostatische Verbindungen aufgrund der geringeren Toxizität für den Anwender immer attraktiver für eine industriellen Nutzung.

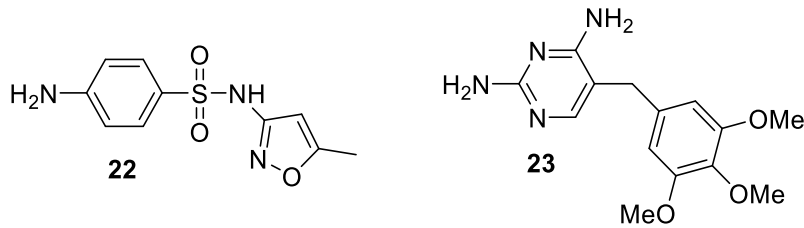


Abbildung 16: Beispiele für bakteriostatische Verbindungen.

Bei den Substanzen Sulfamethoxazol (**22**) und Trimethoprim (**23**) handelt es sich um bakteriostatische Verbindungen. Diese beiden Verbindungen werden hauptsächlich in der Humanmedizin verwendet.<sup>[93]</sup> Die Wirkungsweise der beiden Verbindungen beruht auf die Inhibition der Synthese verschiedener Proteine der Mikroorganismen.<sup>[94]</sup> Weiterhin können bakteriostatische Substanzen Störungen im Stoffwechsel der Bakterien, wie z.B. der Herstellung der Folsäure, verursachen.<sup>[93]</sup>

Für industrielle Anwendung sind verschiedene Undecylen- (**24**) sowie Heptan-Amide (**25**) geeignet.<sup>[95]</sup>

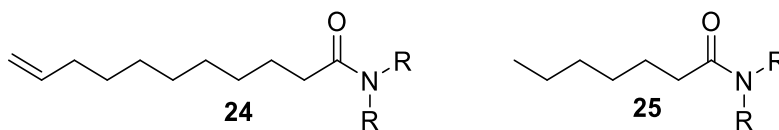


Abbildung 17: Bakteriostatische Additive für eine industrielle Anwendung.

Hierbei steht R für Wasserstoff oder verschiedene kurze Kohlenwasserstoffketten.

### 1.9.2 Korrosionsinhibierende Additive

Um Korrosion zu vermeiden und industrielle Anlagen vor Produktionsausfälle zu schützen sowie die Qualität der Werkstoffe konstant zu halten, werden Korrosionsinhibitoren als Additive zu KSS-Gemischen gegeben.

Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Korrosionsinhibitoren. Zum einen kann durch Abfangen von korrosiven Stoffen wie Sauerstoff mithilfe von Antioxidantien die Korrosion deutlich reduziert werden. Ein weiterer Ansatzpunkt liegt in der Passivierung der Metalloberfläche.<sup>[96]</sup> Die Passivierung erfolgt durch eine Adsorption von Korrosionsinhibitoren an die Metalloberfläche. Dadurch wird der Kontakt der Metalloberfläche mit korrosiv wirkenden Substanzen stark eingeschränkt.

Die Adsorption wird durch Wasserstoffbrücken-bindungen von polaren Gruppen des Inhibitors mit, z.B. FeO(OH)-Gruppen, der Metalloberfläche begünstigt.<sup>[96]</sup> Weiterhin können  $\pi$ -Elektronen von Doppelbindungen mit freien d-Orbitalen der Eisenatome in Wechselwirkung treten und dadurch eine Anlagerung an die Metalloberfläche begünstigen.<sup>[97]</sup> Bei der Adsorption von Korrosionsinhibitoren an die Metalloberfläche findet ein Energiegewinn statt.

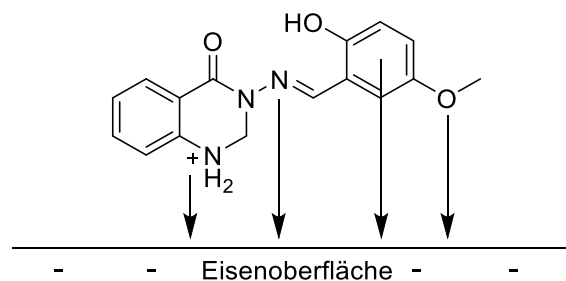


Abbildung 18: Anlagerung eines Korrosionsinhibitors an einer Metalloberfläche.<sup>[98]</sup>

In KSS-Gemischen werden vor allem Alkanolamine, Sulfonate, Fettsäureamide, Carboxylate und Borverbindungen als antikorrosive Additive verwendet. Zusätzlich besitzen auch Benzotriazole und Thiole eine antikorrosive Wirkung.<sup>[99]</sup>

Da sich sowohl passivierend wirkende Korrosionsinhibitoren wie auch Hochdruckadditive an der Oberfläche des Metalls befinden müssen, um ihre volle Wirkung zu entfalten, beeinflussen sich beide Additivgruppen gegenseitig in ihrer Effektivität.

## 1. Einleitung

Mikroskopisch betrachtet sind die Kontaktstellen des Werkzeuges mit dem Werkstück sehr klein, an diesen Stellen herrschen enorme Drücke. Durch die hohen Drücke kommt es zu einer starken Abnutzung der Metallwerkzeuge oder sogar zum Zusammenschweißen von Werkzeug mit Werkstück. Um dies zu vermeiden werden Hochdruckadditive eingesetzt. Bei diesen handelt es sich meist um schwefelhaltige Verbindungen. Der Schwefel bildet unter hohem Druck mit dem Eisen Eisensulfid. Eisensulfid bildet Schichten aus, welche ähnlich wie Graphit frei voneinander beweglich sind. Hierdurch wird ein Zusammenschweißen des Werkzeugs mit dem Werkstück vermieden. Um ihre Wirkung zu entfalten, müssen sich die Schwefelverbindung jedoch an der Oberfläche des Metalls befinden. Damit stehen sie in Konkurrenz mit den Korrosionsinhibitoren.

Ein Nachteil von Korrosionsinhibitoren kann unter anderem in der leichten mikrobiologischen Abbaubarkeit liegen. Durch Zugabe von Korrosionsinhibitoren kann es zu einem Wachstum von Bakterien kommen. Die Korrosionsinhibitoren können als Nährstoff für Bakterien dienen und somit das Wachstum von Mikroorganismen beschleunigen.

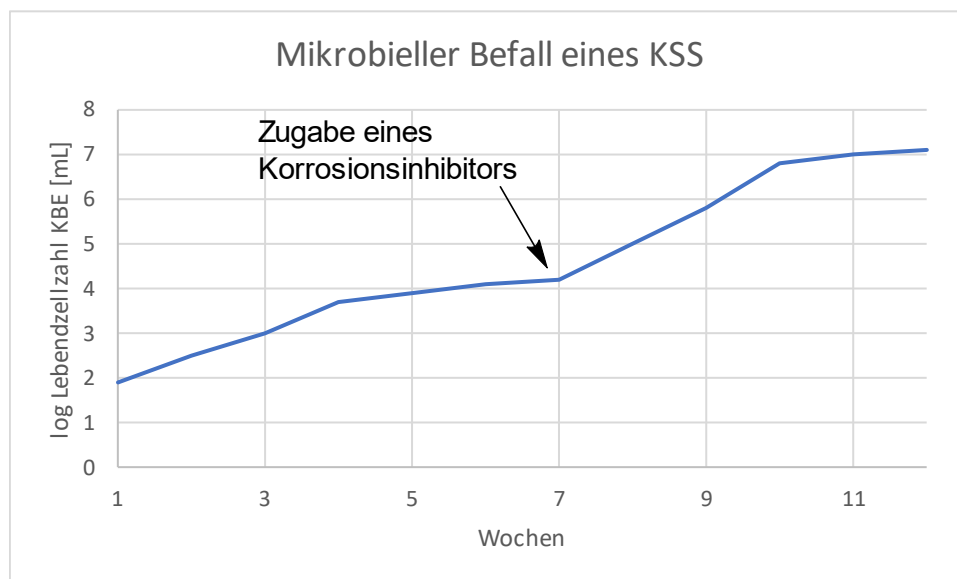


Abbildung 19: Auswirkung der Zugabe eines Korrosionsinhibitors auf den mikrobiellen Befalls eines KSS. <sup>[82]</sup>

Bei KSS-Gemischen handelt es sich um hochkomplexe Gemische aus Additiven in einer Öl in Wasser Emulsion, die ein breites Wirkungsspektrum an unterschiedlicher Eigenschaften abdecken sollen. Dies wird durch die Beeinflussung verschiedener Parameter der Additive untereinander weiter komplexiert.

## 2 Zielsetzung

Die Entwicklung neuer Formulierungen für eine industrielle Anwendung, wie zum Beispiel Kühlschmierstoffe, ist ein langwieriger und komplexer Prozess. Die Verwendung von Verbindungen mit einer multifunktionellen Performance kann diesen Prozess einfacher gestalten und wesentlich beschleunigen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Konzept zur Herstellung neuer multifunktionaler Tenside entwickelt werden. Hierbei soll neben der tensidischen Eigenschaften ein Fokus auf die Bakteriostatik und Korrosionsinhibition gelegt werden.

Um dies zu erreichen, ist die Entwicklung einer Plattformsubstanz von zentraler Bedeutung. Im weiteren Verlauf kann durch die Derivatisierung der Plattformverbindung eine Substanzbibliothek hergestellt und auf ihre Bakteriostatik und Korrosionsinhibition untersucht werden. Für das Aufstellen der Struktur-Wirkungsbeziehungen soll auf unterschiedliche multivariate statistische Methoden zurückgegriffen werden.

Auf Grundlage der aufgestellten Struktur-Wirkungsbeziehungen soll durch eine geschickte Auswahl an funktionellen Gruppen untersucht werden, ob sich die spezifischen Eigenschaften innerhalb eines Moleküls additiv verhalten. Dies würde das Konzept für die Herstellung multifunktionaler Tenside bestätigen und kann als Grundlage für die Entwicklung weiterer Verbindungen dienen.

Für eine zukünftige industrielle Anwendung spielt die Nachhaltigkeit eine besondere Rolle. Aus diesem Grund wird die Entwicklung der neuen Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe durchgeführt.

## 3 Diskussion der Ergebnisse

### 3.1 Industrielle Verbreitung von Epoxiden

Epoxide sind eine weit verbreitete Substanzklasse in der chemischen Industrie. Die jährliche Produktionsmenge von Ethylenoxid in Europa liegt bei ca. 3.8 Millionen Tonnen.<sup>[100]</sup> Mit Propylenoxid und Epichlorhydrin sind zwei weitere Vertreter der Gruppe der Epoxide in der chemischen Industrie stark verbreitet. Bei den genannten Epoxiden handelt es sich um Basischemikalien, die als Ausgangsbasis für verschiedenste Produkte, wie z.B. Kunststoffe, Epoxyharze, Lösungsmittel oder Ethylenglycol dienen.<sup>[101]</sup>

Epoxide bieten einige Vorteile gegenüber anderen funktionellen Gruppen. Zum einen sind verschiedenste Methoden zur Herstellung von Epoxiden erforscht und verbreitet. Industriell wird Ethylenoxid silberkatalysiert aus Ethylen und Sauerstoff bzw. der Umgebungsluft hergestellt.<sup>[102]</sup> Eine weitere industriell genutzte Methode zur Herstellung von Epoxiden ist durch die *Prilezhaev*-Reaktion gegeben.<sup>[103]</sup> Diese nutzt *in situ* gebildete Persäuren aus Ameisensäure oder Essigsäure und Wasserstoffperoxid als Epoxidierungsmittel. Bei Epoxiden handelt es sich folglich um preiswerte Produkte, die zusätzlich in guten Reinheiten synthetisierbar sind.

Neben den weit verbreiteten Epoxiden, die hauptsächlich auf Basis fossiler Rohstoffe hergestellt werden, gewinnen Epoxide aus nachhaltigen Rohstoffen eine stetig wachsende Bedeutung als Plattformchemikalien.<sup>[104,105]</sup> So ist zum Beispiel die Herstellung von nachhaltigen Epoxyharzen auf Basis von epoxidierten Fettsäuren und Lignin bereits bekannt.<sup>[106]</sup> Weiterhin wird ein epoxidierter Fettsäureester von BASF unter dem Produktnamen Sovermol<sup>®</sup> 1055 als Resin-Additiv vertrieben.<sup>[107]</sup>

Die Materialklasse der epoxidierten Öle und Fette ist bereits in der Industrie weit verbreitet und somit als Basis für die Entwicklung neuartiger Produkte mit industrieller Nutzung geeignet.



### 3.2 Synthesestrategie

Die Erstellung der Substanzbibliothek soll auf Basis nachwachsender Rohstoffe erfolgen. Besonders geeignet sind Fettsäuren mit einer zusätzlichen funktionellen Gruppe im Molekül, wie z.B. einer Doppelbindung. Eine weitere Anforderung ist eine kostengünstige Verfügbarkeit im technischen Maßstab. Hier sind vor allem die Ölsäure **5** sowie der Oleylalkohol **26** zu nennen. Der Oleylalkohol **26** ist großtechnisch durch die Reduktion von Ölsäureestern wie z.B. dem Ölsäuremethylester verfügbar.

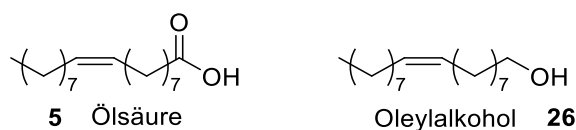


Abbildung 20: Struktur von Ölsäure **5** und Oleylalkohol **26**.

Bei der Ricinolsäure **27** handelt es sich um eine weitere natürliche Fettsäure, welche auch im technischen Maßstab verfügbar ist. Neben einer zusätzlichen Doppelbindung befindet sich in der 12-Position der Kohlenstoffkette eine Hydroxygruppe.

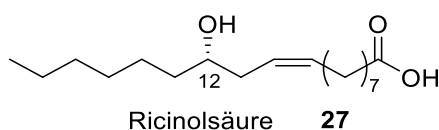


Abbildung 21: Chemische Struktur von Ricinolsäure **27**.

Ricinolsäure **27** dient als Ausgangsstoff für die großtechnische Herstellung weiterer interessanter Verbindungen.

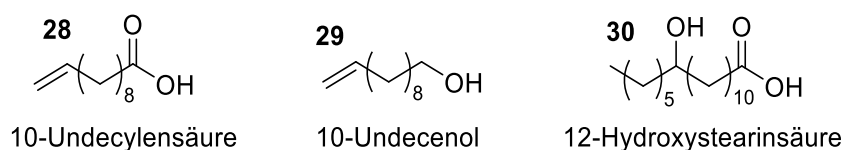
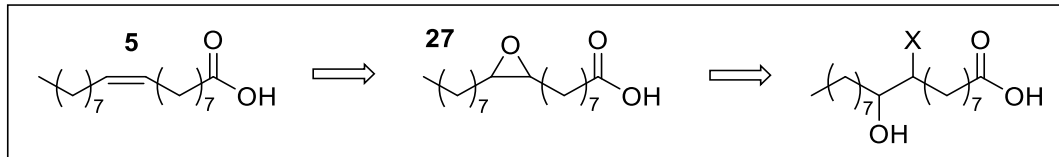


Abbildung 22: Struktur von 10-Undecylensäure **28**, 10-Undecenol **29** und 12-Hydroxystearinsäure **30**.

10-Undecylensäure **28** wird durch Pyrolyse von Ricinolsäure **27** im großtechnischen Maßstab hergestellt.<sup>[108]</sup> Durch Reduktion der 10-Undecylensäure **28** wird das 10-Undecenol **29** in großen Mengen gewonnen. Die 12-Hydroxystearinsäure **30** kann durch Hydrierung der Doppelbindung aus Ricinolsäure **27** hergestellt werden.<sup>[109]</sup>

### 3. Diskussion der Ergebnisse

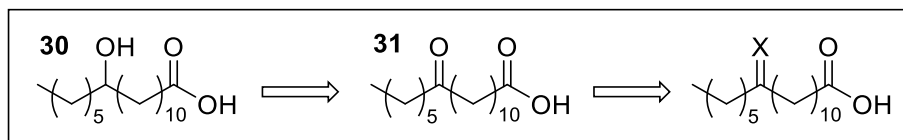
Die Doppelbindung der Ölsäure **5** kann als Grundlage für eine weitere chemische Modifikation dienen. Dazu gehört vor allem eine Epoxidierung sowie darauf aufbauende Reaktionen. Die Epoxidierung kann mit allen Fettsäuren und Fettalkoholen erfolgen, die eine Doppelbindung enthalten. Dazu zählen neben der Ölsäure **5** und dem Oleylalkohol **26** auch die Ricinolsäure **27** sowie die 10-Undecylensäure **28** und deren Reduktionsprodukt, das Undecenol **29**.



Schema 1: Mögliche chemische Modifikation einer Doppelbindung.

Die bakteriostatischen Eigenschaften von Aminen sind in der Literatur bereits beschrieben, daher ist unter anderem eine Umsetzung des Epoxides mit Ammoniak zu einem Aminoalkohol ( $X = \text{NH}_2$ ) geplant.<sup>[110]</sup> Zusätzlich sind auch einige 1,2-Diole als bakteriostatisch beschrieben, sodass eine Umsetzung des Epoxides zu einem Diol geplant ist ( $X = \text{OH}$ ).<sup>[111]</sup>

Der Alkohol der 12-Hydroxystearinsäure **30** bietet auch die Möglichkeit einer weiteren Modifikation. Dieser kann zu einem Keton **31** oxidiert werden. Auf Grundlage der Oxidation ist die Herstellung weiterer Strukturmerkmale zur Erweiterung der Substanzbibliothek möglich.



Schema 2: Oxidation der 12-Hydroxystearinsäure zur Ketofettsäure.

Auch bei den Ketonen wird ein besonderes Augenmerk auf die Synthese weiterer aminhaltiger funktioneller Gruppen aufgrund der beschriebenen Bakteriostatik gelegt.

Ausgehend der erzielten Resultate dienen das Epoxid und das Keton als Basis für Folgereaktionen zum Aufstellen von Struktur-Wirkungsbeziehungen hinsichtlich Korrosionsinhibition und Bakteriostatik.

#### 3.3 Epoxidierung der Ölsäure und des Oleylalkohols

Zur Epoxidierung von Doppelbindungen stehen eine Vielzahl an unterschiedlichen Epoxidierungsreagenzien zur Auswahl.

Die Epoxidierung mit *in situ* generierten Peroxycarbonsäuren, wie z.B. Peressigsäure **32** oder Perameisensäure **33**, ist eine weit verbreitete Reaktion.<sup>[112,113]</sup> Die *in situ*-Generierung der Peroxycarbonsäuren erfolgt aus den organischen Säuren und Wasserstoffperoxid unter saurer Katalyse. Vor allem im Labormaßstab wird häufig mCPBA **34** zur Epoxidierung von Olefinen verwendet.<sup>[114]</sup>

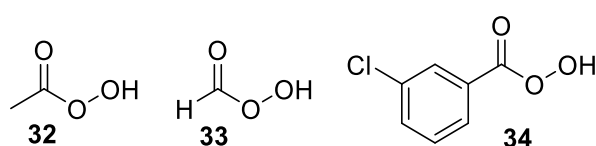
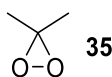


Abbildung 23: Chemische Struktur einiger Peroxycarbonsäuren.

Eine Alternative zu den Peroxycarbonsäuren ist durch Dimethyldioxiran **35** gegeben. Dimethyldioxiran kann *in situ* durch eine Oxidation von Aceton mit Oxone als Oxidationsmittel hergestellt werden.<sup>[115]</sup>



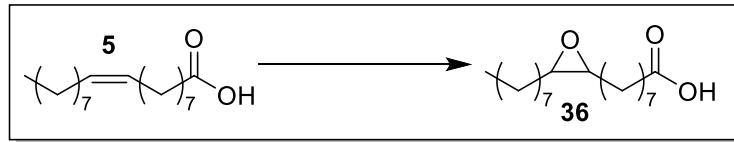
Schema 3: Struktur von Dimethyldioxiran **35**.

Neben der Epoxidierung von Olefinen mit organischen Epoxidierungsmitteln sind auch diverse Methoden mit Übergangsmetallen als Katalysatoren bekannt. Hier ist vor allem die *Jacobsen* Epoxidierung zu nennen. Bei dieser wird ein Mangankatalysator verwendet, welcher *in situ* aus Natriumhypochlorit generiert wird.<sup>[116]</sup> Weiterhin bekannt sind Epoxidierungen mit verschiedenen Wolfram-Katalysatoren und Wasserstoffperoxid als stöchiometrisches Oxidationsmittel.<sup>[117]</sup>

### 3. Diskussion der Ergebnisse

---

Zu Beginn der Arbeit wurde eine allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Doppelbindungen entwickelt, um eine geeignete Plattformchemikalie herzustellen. Die Erarbeitung der Vorschrift erfolgte mit der Ölsäure **5** als Leitsubstanz.



Schema 4: Epoxidierung der Ölsäure **5**.

Zusätzlich wurden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich einer Ausbeutemaximierung, sowie einer unkomplizierten Aufarbeitung optimiert. Dies soll die Durchführung in einem größeren Maßstab ermöglichen.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2: Epoxidierung der Ölsäure 5. Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders erwähnt, bei Raumtemperatur über Nacht durchgeführt.

Oxidationsmittel	Reaktionsbedingungen	Resultat
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ameisensäure	Vollst. Umsatz, Nebenprodukt entstanden
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Essigsäure	Kein Umsatz
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Essigsäure, kat. Schwefelsäure	Vollst. Umsatz, Nebenprodukt entstanden
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ac <sub>2</sub> O mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> für 18 h bei 40 °C gerührt	Kein Umsatz
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Urea-Komplex	ACN, MeOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kein Umsatz
NaOCl	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Wasser	kein Umsatz
mCPBA	DCM	Vollst. Umsatz, keine Aufreinigung möglich
Oxone	Aceton, Wasser, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kein Umsatz
Oxone	Aceton, Wasser, NaHCO <sub>3</sub> -Lsg.	Kein Umsatz
Oxone	Aceton, DCM, NaHCO <sub>3</sub> -Lsg.	Quant. Ausbeute
Oxone	Aceton, DCM, Wasser, NaHCO <sub>3</sub> (fest),	80 % Ausbeute, 20 % Edukt
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Aceton, ACN, Wasser, NaHCO <sub>3</sub> (fest),	90 % Ausbeute, 10 % Edukt
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Aceton, MeOH, Wasser, NaHCO <sub>3</sub> (fest)	Kein Umsatz
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Aceton, ACN, NaHCO <sub>3</sub> -Lsg.	90 % Ausbeute, 10 % Edukt

Zu Ölsäure **5** wurden 1.3 Äquivalente Wasserstoffperoxid zugegeben und anschließend mit Ameisensäure bis zur Bildung einer homogenen Lösung versetzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Reaktion der *in situ* gebildeten Peroxyameisensäure **33** mit Ölsäure **5** fand ein vollständiger Umsatz statt. Es wurde jedoch nicht das Epoxid **36** gebildet. Aufgrund der Säurestärke der Ameisensäure kann das gebildete Epoxid **36** weiter zu dem Diol reagiert haben.

Auch die Reaktion mit *in situ* gebildeter Peroxyessigsäure **32** aus Essigsäure und 1.3 Äquivalenten Wasserstoffperoxid lieferte nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur nicht das gewünschte Epoxid **36**. Es fand keine Umsetzung der Ölsäure **5** statt. Dies ist wahrscheinlich auf der ohne Katalysator sehr langsamen Bildung der Peroxyessigsäure zurückzuführen.

In einem weiteren Ansatz wurde versucht, die Bildung der Peroxyessigsäure **32** durch katalytische Mengen Schwefelsäure zu beschleunigen. Hierbei ist das Epoxid **36** entstanden, welches jedoch unter saurer Katalyse durch die Schwefelsäure zu dem Diol hydrolysiert war.

Zusätzlich wurde versucht, die Peroxyessigsäure **32** vor der Reaktion aus Essigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid bei 40 °C herzustellen und anschließend mit der Ölsäure **5** umzusetzen. Die Reaktion mit der zuvor gebildeten Peroxyessigsäure **32** lieferte jedoch keinen Umsatz.

Die Reaktionen mit 1.8 Äquivalenten Natriumhypochlorid in Wasser und 5 mol % eines Phasentransferkatalysators lieferten ebenfalls keinen Umsatz. Auch 5.0 Äquivalente eines Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Komplexes in einer Mischung aus Acetonitril und Wasser unter Zugabe von 0.3 Äquivalenten Kaliumcarbonat haben keinen Umsatz erbracht.<sup>[118,119]</sup>

Die Reaktion von Ölsäure **5** mit 1.2 Äquivalenten mCPBA **34** erfolgte mit einer quantitativen Umsetzung zu dem gewünschten Epoxid **36**, jedoch konnten die mCPBA-Reste nicht vollständig abgetrennt werden.<sup>[120]</sup> Auch bei -18 °C sind die mCPBA-Reste nicht vollständig ausgefallen. Da in beiden Molekülen eine Säurefunktion vorhanden ist, bestand nicht die Möglichkeit einer Säure/Base Extraktion.

*In situ* gebildetes Dimethyldioxiran **35** aus 20.0 Äquivalenten Aceton und 2.0 Äquivalenten Oxone in einer leicht basischen wässrigen Lösung lieferte kein Produkt.<sup>[121]</sup> Zur Pufferung des

pH-Wertes wurde die Reaktion in einer Natriumcarbonat-Lösung durchgeführt. Auch die Substitution des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch  $\text{NaHCO}_3$  bewirkte keinen Unterschied.

Letztendlich wurde das gewünschte Epoxid **36** durch Zugabe von Dichlormethan zu dem *in situ* gebildeten Dimethyldioxiran **35** aus 20.0 Äquivalenten Aceton und 2.0 Äquivalenten Oxone in einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung analog einer Vorschrift von *Cheshev et al.* erhalten. <sup>[122]</sup> Alle Nebenprodukte konnten nach dem Ansäuern der Reaktionslösung mit einer ges. Citronensäure-Lsg. durch eine wässrige Extraktion abgetrennt werden. Durch das Ansäuern der Reaktionslösung wurde die epoxidierte Ölsäure **36** protoniert und befand sich somit während der Extraktion in der organischen Phase. Die restlichen Reaktionspartner waren wasserlöslich bzw. leicht flüchtig.

Die Substitution des Oxones durch Wasserstoffperoxid lieferte auch nach drei Tagen Reaktionszeit nur einen Umsatz von bis zu 90 %. Hierbei hatte auch eine Erhöhung der Stoffmenge von Wasserstoffperoxid auf 5.0 Äquivalenten keinen Einfluss auf den Umsatz

Mit Acetonitril anstelle des DCMs und Wasserstoffperoxid anstelle des Oxones blieb die Reaktion bei einem Umsatz von ca. 90 % stehen. Das Dichlormethan schien eine wichtige Rolle bei der Reaktion gespielt zu haben. Ohne Dichlormethan fand kein vollständiger Umsatz statt.

Neben dem Epoxid der Ölsäure **36** wurde auch das Epoxid der Undecylensäure **37**, des Undecenols **38** wie auch das Epoxid der Ricinolsäure **39** durch eine Epoxidierung mit dem Aceton/Oxone Gemisch in DCM hergestellt (vgl. Abbildung 24).

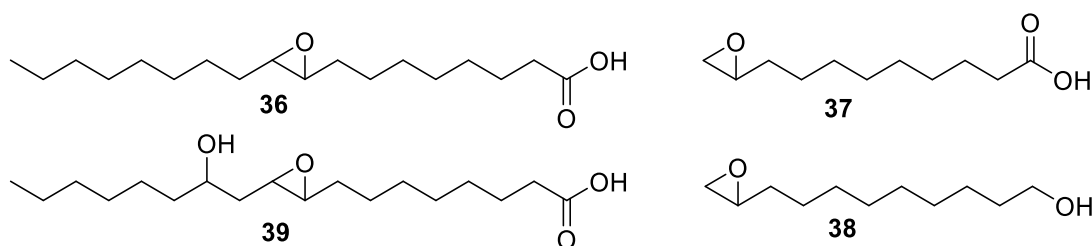
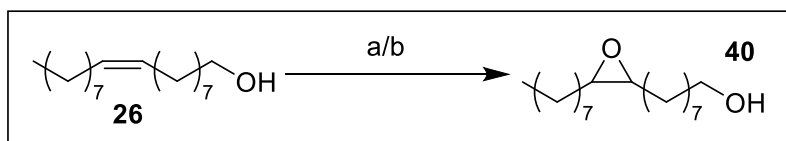


Abbildung 24: Dargestellte Epoxide von verschiedenen Fettsäuren und Fettalkoholen.

Die Epoxidierung von Oleylalkohol erfolgte nach den bereits zuvor diskutierten Methoden mit mCPBA **34** oder mit Dimethyldioxiran **35** als Epoxidierungsmittel (siehe Tabelle 2).

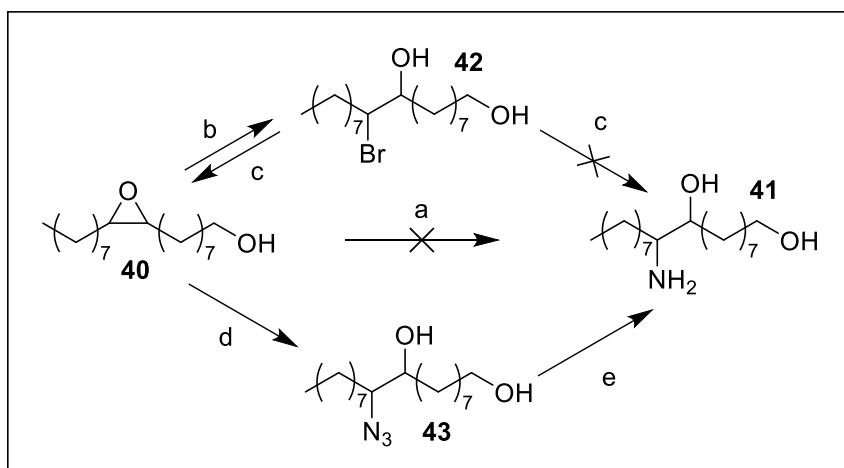


Schema 5: Epoxidierung des Oleylalkohol. a) mCPBA, DCM, rt, üN b) Oxone, Aceton, DCM, NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. rt, üN.

Die Epoxidierung des Oleylalkohols **26** kann nach den bereits an der Ölsäure **5** diskutierten Vorschriften analog nach *Capon et al.* mit mCPBA **34** oder analog nach *Cheshev et al.* mit Dimethyldioxiran **35** erfolgen.<sup>[120,122]</sup> Beide Vorschriften lieferten das Epoxid **40** in einer quantitativen Ausbeute. Als mCPBA als Oxidationsmittel verwendet wurde, musste die Reaktionslösung basisch extrahiert werden, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Wurde jedoch Dimethyldioxiran verwendet, war der pH-Wert bei der wässrigen Extraktion nicht von Bedeutung.

### 3.4 Herstellung der Substanzbibliothek auf Basis der Epoxide

Das nächste Synthesziel bestand in der Herstellung des Aminoalkohols **41**.



Schema 6: Syntheseroute zur Darstellung des Aminoalkohols **41**. a) konz. NH<sub>3</sub>, 90 °, üN b) konz. HBr, rt, üN c) konz. NH<sub>3</sub>, rt, üN d) NaN<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, EtOH/H<sub>2</sub>O, 80 °C, üN e) Pd/C, H<sub>2</sub>, MeOH, rt, 3 h.

Die direkte Umsetzung vom epoxidierten Oleylalkohol **40** mit Ammoniak lieferte weder bei Raumtemperatur, noch bei 90 °C Umsatz. Dies ist vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Fettalkohols **40** in der wässrigen Ammoniaklösung sowie der Polarität und der damit



einhergehenden Knäuelbildung des epoxidierten Oleylalkohols zurückzuführen. Vermutlich befindet sich die Epoxid-Funktion im Oleylepoxyd **32** innerhalb einer mizellartigen Struktur (Knäuel), in der sich das Epoxid nach innen gerichtet befindet. Durch die Knäuelbildung findet eine sterische Abschirmung des Epoxides statt, dadurch wird die Reaktivität herabgesetzt.

Eine weitere mögliche Syntheseroute für den Aminoalkohol **41** ist die Herstellung des Bromhydrins **42** und der anschließenden Umsetzung des Bromhydrins **42** mit Ammoniak.

Dazu wurde das Epoxid **40** in konzentriertem Bromwasserstoff (50 %) bei Raumtemperatur zu dem Bromhydrin **42** geöffnet. Die Reaktionsdauer betrug 16 Stunden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes lag das Bromhydrin **42** mit einer Ausbeute von 77 % als farbloses Öl vor. Die nukleophile Substitution des Bromhydrins **42** mit Ammoniak sowie mit Methylamin schlugen fehl. Unter den basischen Reaktionsbedingungen wurde das Brom durch den benachbarten Alkohol substituiert, als Produkt der Reaktion wurde wieder das Epoxid **40** gebildet.

Eine weitere Methode zur Synthese des Aminoalkohols **41** beruht auf der Herstellung des Azidohydrins **42** und einer anschließenden Reduktion zu dem Aminoalkohol. Aufgrund der Toxizität sowie der Explosivität von Aziden wurde diese Route zuerst vermieden. Da die beiden anderen Syntheserouten jedoch nicht zu dem erhofften Erfolg geführt haben, erfolgte die Herstellung des Aminoalkohols **40** letztendlich über die Azidohydrin-Route.

Das Epoxid **39** wurde mit 4.0 Äquivalenten Natriumazid in einer Lösung aus Ethanol und Wasser in einer Ausbeute von 90 % nach wässriger Extraktion zu dem Azidohydrin **43** geöffnet.<sup>[123]</sup> Das organische Azid **43** wurde im nächsten Reaktionsschritt mit Wasserstoff und Palladium auf Kohle als Katalysator (10 mol%) zu dem  $\beta$ -Aminoalkohol **41** mit einer Ausbeute von 86 % reduziert.<sup>[123]</sup> Nach dem Abfiltrieren des Katalysators war kein zusätzlicher Aufreinigungsschritt notwendig.

Zur Vergrößerung der Substanzbibliothek erfolgte die Synthese weiterer Aminoalkohole über die Azidohydrin-Route. Von Undecenol **29** und von der Undecylensäure **28** wurden sowohl die Azidohydrine **44/46** als auch die Aminoalkohole **45/47** hergestellt.

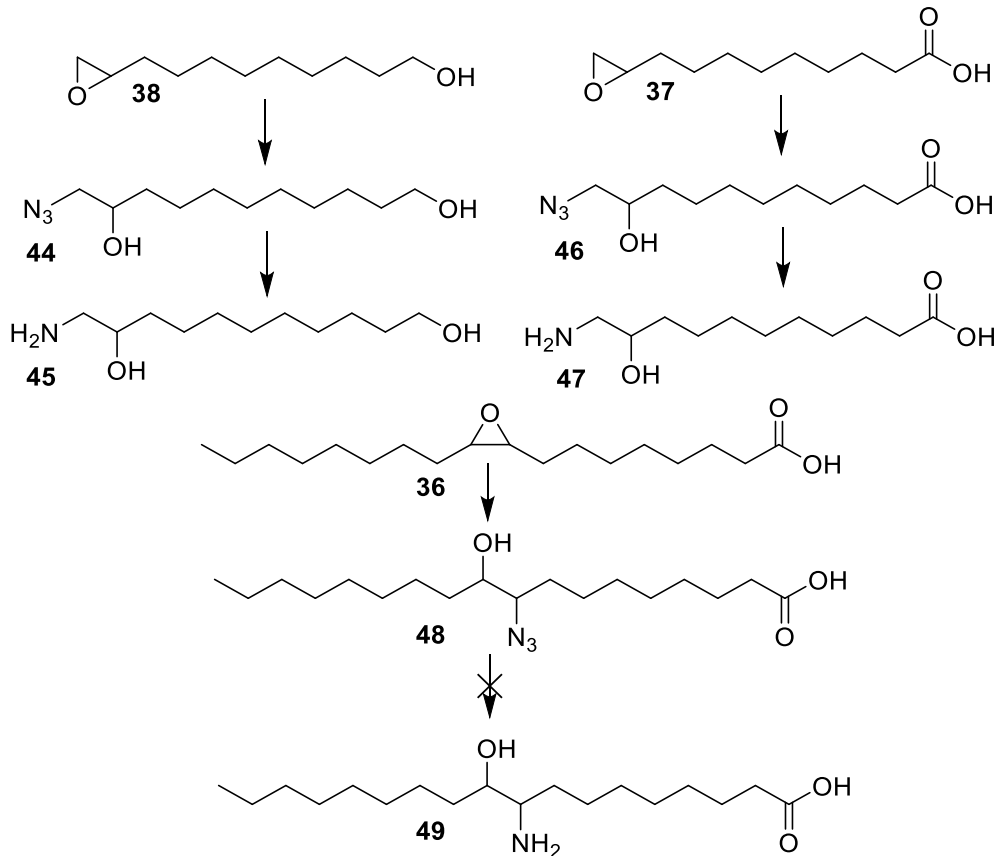
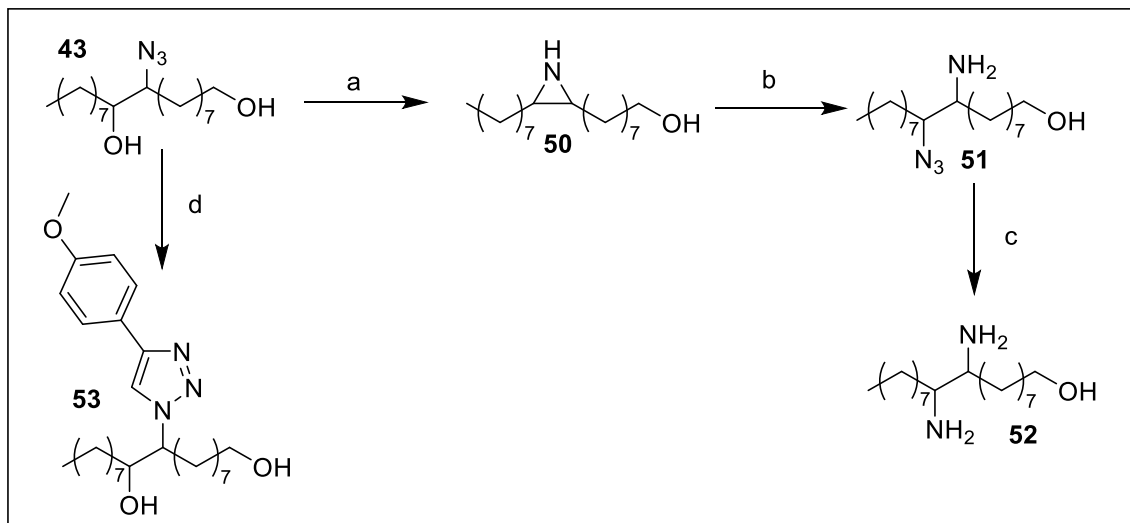


Abbildung 25: Weitere dargestellte Azidohydrine und Aminoalkohole.

Die Aufreinigung des Aminoalkohols **47** war problematisch, da es aufgrund der zwitterionischen Struktur nur schwer löslich war. Der Aminoalkohol **47** wurde letztendlich durch Lösen in einer Mischung aus Methanol und Wasser von dem Palladiumkatalysator abgetrennt. Aufgrund der längeren Kettenlänge und der damit einhergehenden steigenden Hydrophobie hat sich der Aminoalkohol der Ölsäure **49** nicht mehr in einem Methanol-Wasser Gemisch gelöst. Auch in DMSO und DMF erwies sich der Aminoalkohol **49** aufgrund der zwitterionischen Eigenschaften als unlöslich. Dadurch war die Abtrennung des Palladiumkatalysators nicht möglich, das Produkt wurde nicht isoliert.

Hinsichtlich der beschriebenen Aufreinigungsproblematiken des Ölsäurederivates **49** wurde die Synthese des Aminoalkohols aus dem Epoxid der Ricinolsäure **39** nicht durchgeführt.

Ausgehend von dem Azidohydrin **43** war die Synthese von weiteren Derivaten möglich. Da 1,2,4-Triazole bereits als bakteriostatische Substanzen bekannt sind, wurde ebenfalls die Synthese eines 1,2,3-Triazoles aus dem Azid **43** durchgeführt.<sup>[124]</sup>



Schema 7: Syntheserouten ausgehend vom Azidohydrin **43**. a)  $\text{PPH}_3$ , EtOH, 70 °C b)  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , EtOH/Wasser 80 °C c) Pd/C,  $\text{H}_2$ , MeOH, rt d) Alkin,  $\text{CuSO}_4$ , Ascorbinsäure, ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg, THF/Wasser.

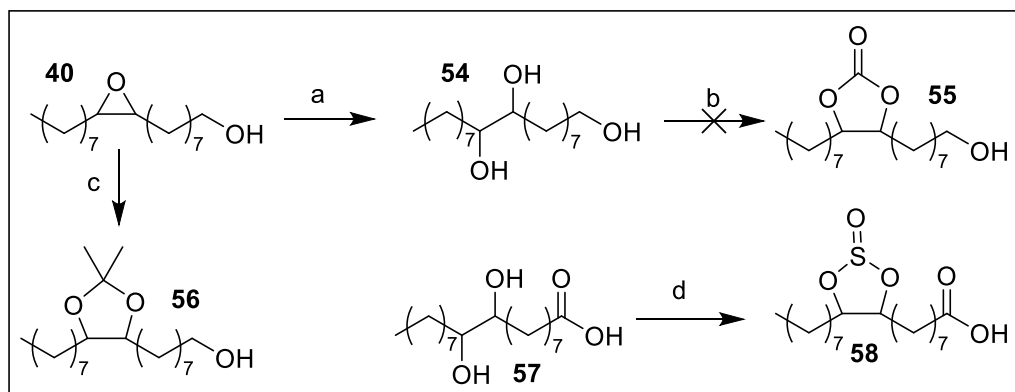
Das Azid **43** wurde mit 2.0 Äquivalenten Triphenylphosphan in Ethanol bei 70 °C und einer Reaktionsdauer von 16 Stunden zu dem Aziridin **50** cyclisiert. Durch eine Säure/Base Extraktion wurde eine Ausbeute von lediglich 29 % trotz vollständigen Umsatzes erhalten. Aufgrund einer schlechten Phasentrennung bei der Extraktion ist jedoch relativ viel Produkt verloren gegangen. Auch eine Umkristallisation aus Ethylacetat lieferte nur eine vergleichbar niedrige Ausbeute. Dies kann auf die relativ gute Löslichkeit des Aziridins **50** in Ethylacetat zurückgeführt werden. Lediglich nach dem Abkühlen auf -18 °C war ein kleiner Teil des Produktes ausgefallen, welcher abfiltriert wurde.

Das Aziridin **50** wurde analog der Epoxidöffnung mit 4.0 Äquivalenten Natriumazid in einer Mischung aus Ethanol/Wasser geöffnet, um das  $\beta$ -Aminoazid **51** in einer Ausbeute von 88 % zu ergeben. Das synthetisierte  $\beta$ -Aminoazid **51** wurde mit Wasserstoff und 10 mol% Palladium auf Kohle als Katalysator bei Raumtemperatur bei einer Reaktionsdauer von 16 Stunden zu dem Diamin **52** mit 78 % Ausbeute reduziert. Nach Abschluss der Reaktion (DC-Reaktionskontrolle) wurde der Katalysator abfiltriert. Zurück blieb das reine Produkt.

Außerdem wurde aus dem organischen Azid **43** das 1,4-Triazol **53** durch eine Klick-Reaktion synthetisiert. Dazu wurde das Azid **43** mit 1.1 Äquivalenten des 4-Ethynyl-1-anisols unter

Zugabe von 20 mol% eines Kupfer-Katalysators und Ascorbinsäure analog einer Vorschrift von *Sajja et al.* umgesetzt.<sup>[125]</sup> Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das 1,4-Triazol **53** mit einer Ausbeute von 53 % erhalten.

Neben einer Ringöffnung des Epoxides mit Stickstoff-nukleophilen ist auch eine Öffnung des Epoxides mit Sauerstoff-nukleophilen möglich.



Schema 8: Diolsynthese, sowie Synthese von Ringsystemen ausgehend von einem Epoxid. a)  $H_2SO_4$  in  $ACN/H_2O$ , rt b) Dimethylcarbonat,  $K_2CO_3$ ,  $80\text{ }^\circ C$  c) Aceton mit  $FeCl_3$ , rt d)  $SOCl_2$  in THF, rt.

Die Epoxidöffnung zu dem Diol **54** war in einer Mischung aus 45 %iger KOH Lösung und Butanol nach 72 Stunden erfolglos. Auch starkes Erhitzen des Epoxids **40** in einer Dioxan/Wasser Mischung führte zu keinem Umsatz. Dies ist vermutlich auf eine sterische Abschirmung des Epoxids aufgrund einer Knäuelbildung zurückzuführen.

Die Öffnung des Epoxides **40** zu dem Diol **54** schlug mit 0.5 Äquivalenten Schwefelsäure in einer Mischung aus Acetonitril und Wasser fehl, hierbei ist es wahrscheinlich zu einer Polymerisation gekommen. In einem, um den Faktor vier verdünnten Reaktionsansatz mit einem Äquivalent Schwefelsäure wurde das Diol **54** mit einer Ausbeute von 89 % hergestellt. Das Produkt ist direkt aus der Reaktionslösung ausgefallen und wurde durch Filtration als reiner Feststoff erhalten.

Weiterhin wurde der Versuch unternommen, das erhaltene Diol **54** mit Dimethylcarbonat zu dem entsprechenden Carbonat **55** umzuestern. Dazu wurde das Diol mit 1.1 Äquivalenten Dimethylcarbonat und 0.1 Äquivalenten Kaliumcarbonat über Nacht bei  $80\text{ }^\circ C$  erhitzt. Es wurde kein Reaktionsumsatz beobachtet.

Das Epoxid **39** wurde zur Bildung des Acetonids **56** mit Aceton unter Zugabe von katalytischen Mengen  $\text{FeCl}_3$  umgesetzt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Acetonid **56** mit einer Ausbeute von 63 % erhalten. Ein weiterer Ansatz mit katalytischen Mengen Phosphorsäure führte zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes. Die entstandenen Reaktionsprodukte konnten jedoch nicht identifiziert werden.

Neben dem oleylalkoholbasierten Derivat **54** wurden noch weitere Diole synthetisiert (vgl. Abbildung 26). Dazu zählen das ölsäurebasierte Diol **57**, das rizinolsäurebasierte Diol **59**, das undecenolbasierte Diol **60** sowie das undecylensäurebasierte Diol **61**.

Das ölsäurebasierte Diol **57** wurde durch eine weitere Reaktion mit 1.2 Äquivalenten Thionylchlorid in THF zu dem Sulfit **58** umgesetzt (vgl. Schema 8). Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wurde diese Reaktion mit dem Diol der Ölsäure **57** und nicht mit dem Diol des Oleylalkohols **54** durchgeführt. Um das Produkt als Reinsubstanz zu erhalten, war eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig. Die Ausbeute des Ölsäure-Sulfites **58** lag bei 41 %, das Undecylensäure-Sulfit **62** wurde nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung mit einer Ausbeute von 70 % isoliert. Im  $^1\text{H-NMR}$  sowie im  $^{13}\text{C-NMR}$  des Undecylen-Sulfites **62** wurde aufgrund der verschiedenen Ringkonformere eine Aufspaltung der Signale beobachtet.

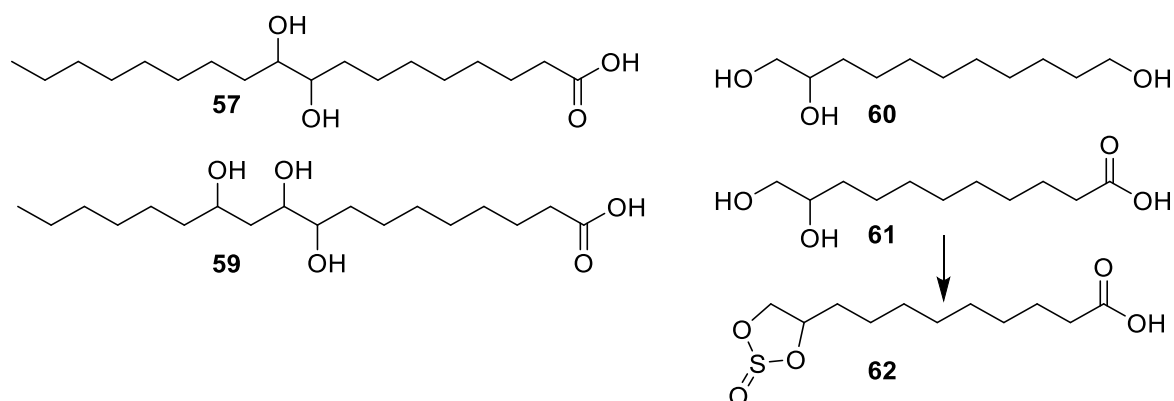
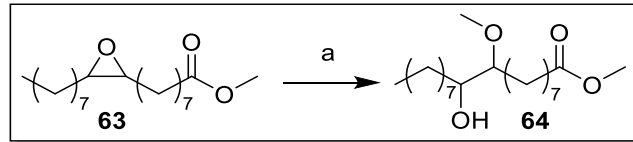


Abbildung 26: Weitere hergestellte Diole von verschiedenen Fettsäuren bzw. Fettalkoholen.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

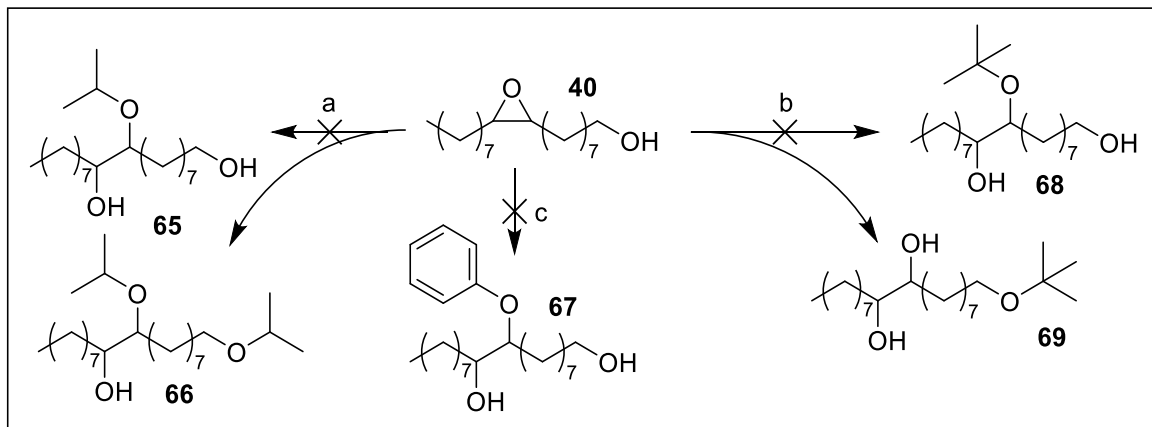
Zusätzlich wurde eine Ringöffnung des Epoxides mit verschiedenen Alkoholen durchgeführt. Dies geschah zuerst mit Methanol und dem epoxidierten Ölsäuremethylester **63**, da hier weniger Nebenreaktionen, wie eine Veresterung bzw. eine Etherbildung, stattfinden können.



Schema 9: Umsetzung von epoxidierten Ölsäuremethylester **63** mit Methanol. a)  $H_2SO_4$ , MeOH, rt.

Die Öffnung des epoxidierten Ölsäuremethylester **63** mit Methanol erfolgte in Gegenwart von 10 mol% Schwefelsäure als Katalysator. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur über Nacht durchgeführt. Zur Aufreinigung des Rohproduktes war eine säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich. Das geöffnete Epoxid **64** wurde in einer Ausbeute von 66 % isoliert.

Weiterhin wurde die Umsetzung des epoxidierten Oleylalkohols **40** mit sterisch anspruchsvolleren Alkoholen durchgeführt.



Schema 10: Umsetzung des epoxidierten Oleylalkohols mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen. a) *i*-PrOH,  $H_2SO_4$ , rt b) *t*-BuOH,  $H_2SO_4$ , rt, c) Phenol, KOTBu, THF, 60 °C.

Weder die Umsetzung des epoxidierten Oleylalkohols **40** mit *iso*-Propanol noch mit *tert*-Butanol führten, analog der zuvor durchgeführten Ringöffnung mit Methanol (vgl. Schema 9), zu den gewünschten Zielprodukten.

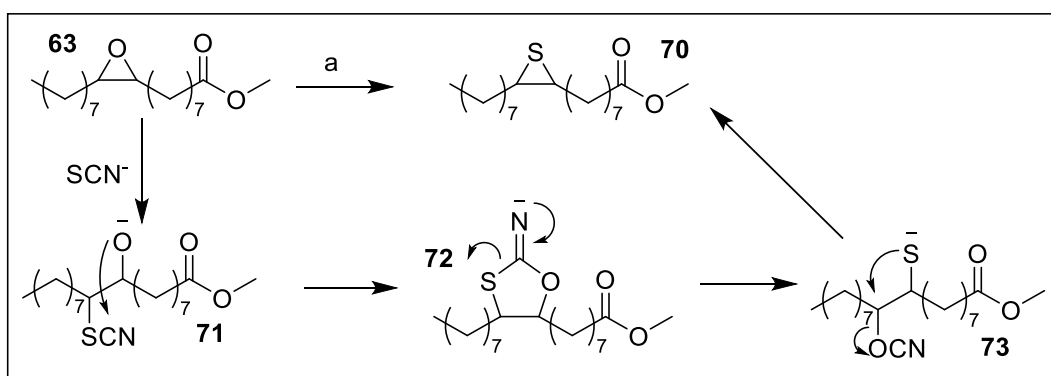
Bei der Umsetzung des Epoxides **40** mit *iso*-Propanol wurde als Rohprodukt ein komplexes Substanzgemisch erhalten. In diesem war das gewünschte Produkt **65** nur zu einem geringen Anteil vorhanden (HPLC-MS). Zusätzlich wurde der zweifach substituierte Oleylalkohol **66** via

HPLC-MS detektiert. Aufgrund des geringen Anteils der Zielmasse wurde keine weitere Aufreinigung vorgenommen und der Ansatz wurde verworfen.

Auch die Reaktion des Epoxides **40** mit dem *tert.*-Butanol führte nicht zu dem gewünschten Produkt **68**. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde ein Produkt mit der gewünschten Zielmasse gefunden. Jedoch hat das *tert.*-Butanol mit dem terminalen Alkohol des Oleylalkohols zu dem Ether **69** reagiert. Diese Reaktion ist vermutlich aufgrund eines geringeren sterischen Anspruchs bevorzugt. Gleichzeitig fand eine Öffnung des Epoxides zu dem Diol statt.

Die Ringöffnung des Epoxides **40** mit 5.0 Äquivalenten Phenol und 3.0 Äquivalenten Kalium-*tert.*-Butanolat als Base in THF zeigte nach 16 Stunden bei 60 °C keinen Umsatz. Auch die Umsetzung des Epoxides **40** mit Phenol und 2.5 Äquivalenten Cäsiumcarbonat als Base in DMSO führten nicht zur Bildung des Phenoleters **67**. Aufgrund der schlechten Reaktivität des epoxidierten Oleylalkohol **40** mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen wurden dahingehend keine weiteren Ringöffnungsreaktionen mehr durchgeführt.

Ein weiteres interessantes Molekül besteht in dem Thiiran **70**. Eine Herstellung des Thiirans **70** ist aus dem Epoxid **63** möglich. Aus dem Thiiran **70** können nach einer erfolgreichen Synthese weitere Umsetzung erfolgen.



Schema 11: Mechanismus zur Darstellung des Thiirans. a)  $\text{KSCN}$ ,  $\text{MeOH}$ , 70 °C, 72 h.

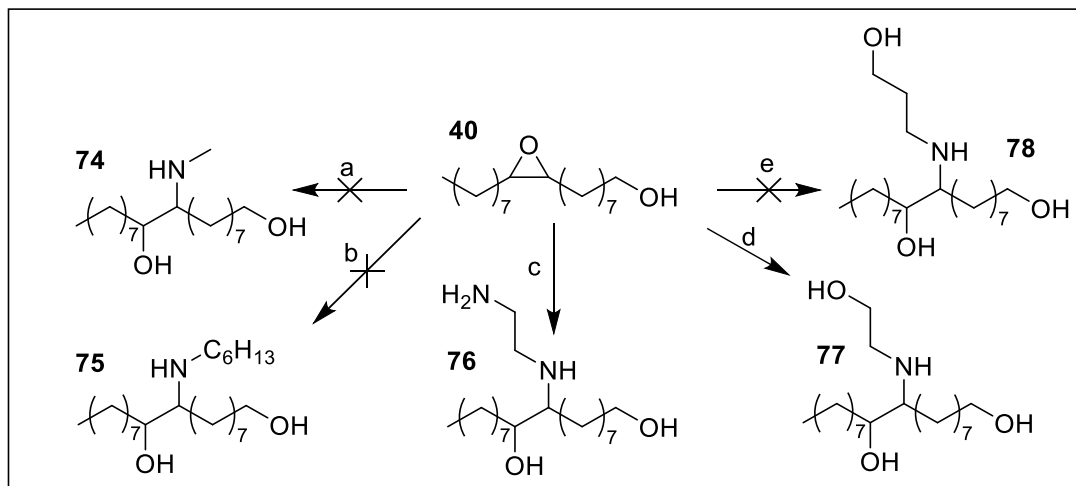
Das Epoxid **63** wurde mit 5.0 Äquivalenten Thioharnstoff bei Raumtemperatur über Nacht umgesetzt. Dabei erbrachten weder Schwefelsäure noch Natriumcarbonat als Katalysator den gewünschten Erfolg.

Dagegen führte die Umsetzung des epoxidierten Ölsäuremethylesters **63** mit Kaliumthiocyanat in Methanol bei 70 °C und einer Reaktionsdauer von 72 Stunden zu dem gewünschten Thiiran **70**.<sup>[126]</sup>

Mechanistisch betrachtet wird das Epoxid **63** im ersten Schritt durch das Thiocyanat-Anion geöffnet. Im Anschluss findet eine Ringbildung durch einen nukleophilen Angriff des Alkoholates auf den Kohlenstoff des Thiocyanates **71** statt. Der gebildete Oxathiolanimin-Ring **72** reagiert weiter zu dem Sulfid-Anion **73**, welches unter Bildung des Thiiran-Ringes in einem nukleophilen Angriff das Cyanat substituiert.

Die Ausbeute der Reaktion lag nach einer schwierigen säulenchromatographischen Aufreinigung lediglich bei 28 %. Aufgrund der niedrigen Ausbeute, der schwierigen Aufreinigung sowie der langen Reaktionszeit wurden keine auf dem Thiiran **70** aufbauenden Reaktionen durchgeführt.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, das Oleylepoxid **40** mit organischen Stickstoff-nukleophilen umzusetzen.



Schema 12: Umsetzung des Epoxides **40** mit verschiedenen organischen Aminen. a) Methylamin, Methanol, rt b) Hexylamin, 130 °C, c) Ethylendiamin, Propylencarbonat 130 °C d) Ethanolamin, 90 °C e) 3-Aminopropanol, 130 °C.

Das Oleylepoxid **40** wurde mit einem großen Überschuss einer wässrigen Methylamin-Lösung versetzt und in Methanol bei Raumtemperatur gerührt (Reaktion a). Auch nach 5 Tagen Reaktionszeit wurde per DC-Kontrolle kein Umsatz festgestellt.



Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Methylamin wurde die Reaktion mit Hexylamin wiederholt. Der Siedepunkt von Hexylamin liegt bei 131 °C, dies erlaubte die Durchführung der Reaktion bei deutlich höheren Temperaturen. Die Umsetzung des Epoxides mit Hexylamin erfolgte bei 130 °C mit 5.0 Äquivalenten Hexylamin ohne weitere Lösungsmittel (Reaktion b). Diese Reaktionsbedingungen führten nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden zu keinem Umsatz. Auch der Einsatz von verschiedenen Lewis-Säuren wie  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$  oder  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  führten bei 80 °C ohne Lösungsmittel nach 16 Stunden Reaktionszeit zu keinem Reaktionsumsatz.

Als nächstes wurde die Reaktion des epoxidierten Oleylalkohols **40** mit Ethylendiamin untersucht. Dazu wurde das Epoxid **40** mit 20.0 Äquivalentem Ethylendiamin ohne Lösungsmittel bzw. mit Propylencarbonat als Lösungsmittel bei 130 °C umgesetzt. Ohne Lösungsmittel wurden ca. 16 Stunden Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz benötigt. Durch die Verwendung von Propylencarbonat als Lösungsmittel wurde die Reaktionszeit auf vier Stunden verkürzt. Zusätzlich zu einer wässrigen Extraktion mit Ethylacetat war noch eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig, bei dieser musste ein komplexes Trennproblem aufgereinigt werden. Die Ausbeute des Produktes **76** lag aufgrund der schwierigen Aufarbeitung nur bei 10 %.

Die Epoxid-Öffnung mit Ethanolamin erfolgte bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen. So reichten schon 90 °C bei einer Reaktionsdauer von 3 Stunden ohne Lösungsmittel aus, um das Zielprodukt **77** in nahezu quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Im  $^1\text{H-NMR}$  ist entgegen der Erwartung eine Aufspaltung der beiden rot markierten Wasserstoffe zu beobachten. (vgl. Abbildung 27)

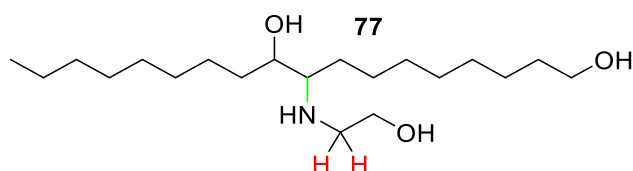


Abbildung 27: Markierung der beiden Wasserstoff-Atome sowie der eingeschränkten C-N Bindung.

Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Kohlenstoffkette ist vermutlich die Rotation der Bindung um die grün markierte Kohlenstoff-Stickstoffbindung stark eingeschränkt. Die Einschränkung hat zur Folge, dass die beiden markierten Wasserstoffe aufgrund der

### 3. Diskussion der Ergebnisse

unterschiedlichen räumlichen Anordnung nicht vollständig äquivalent sind und somit im  $^1\text{H}$ -NMR unterschiedlich aufspalten (vgl. Abbildung 28).

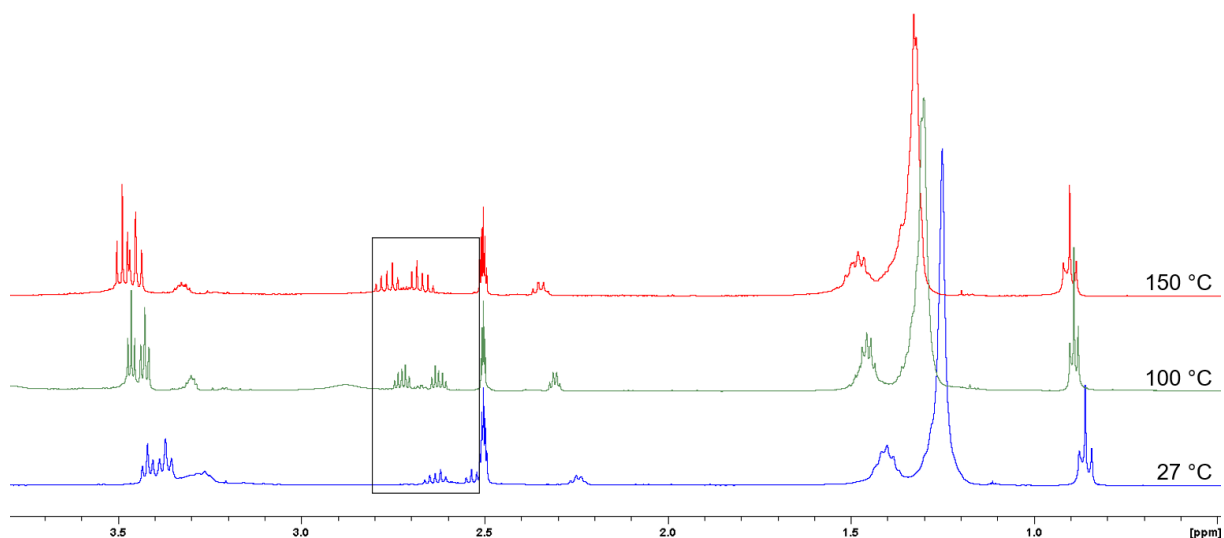


Abbildung 28:  $^1\text{H}$ -NMR des mit Ethanolamin geöffneten Epoxides bei verschiedenen Temperaturen in  $d^6$ -DMSO. unten (blau) 27 °C; mitte (grün) 100 °C; oben (rot) 150 °C.

Die Signale der beiden markierten Wasserstoffatome (vgl. Abbildung 27) besitzen eine chemische Verschiebung von ca. 2.6 ppm. Bei einer höheren Temperatur wird die Rotation um sterisch anspruchsvolle Bindungen begünstigt. Dies führt dazu, dass die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR nicht mehr so stark aufspalten, da sie aufgrund der nun begünstigten Rotation wieder äquivalent sind. Dieser Effekt ist auch hier zu beobachten. Die Signale der markierten Wasserstoffe liegen bei 27 °C 34 Hz voneinander entfernt, bei 150 °C sind es nur noch 28 Hz. Im HSQC-Spektrum sind Kopplungen der beiden Signale zu demselben Kohlenstoff vorhanden.

Bei ca. 3.5 ppm liegen zwei Signale mit jeweils einem Integral von 2. Hierbei handelt es sich um Signale von  $\text{CH}_2$ -Gruppen neben einem terminalen Alkohol. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Epoxidöffnung chemoselektiv mit dem Amin stattgefunden hat.

Die Umsetzung des epoxidierten Oleylalkohols **40** mit 10.0 Äquivalenten 3-Aminopropanol (vgl. Schema 12) wurde analog zur Reaktion mit Ethanolamin (90 °C, 3 h) durchgeführt. Dies erbrachte nur einen sehr geringen Umsatz, weshalb die Reaktionslösung für weitere 72 Stunden bei 120 °C gerührt wurde. Auch eine Erhöhung der Reaktionszeit und Temperatur erbrachte keinen vollständigen Umsatz. Ab einer Reaktionszeit von einem Tag wurden in einer DC-Reaktionskontrolle vermehrt Nebenprodukte beobachtet, die jedoch nicht identifiziert werden konnten. Durch Zugabe von einem Äquivalent KOH wurde ein vollständiger Umsatz

des Eduktes, jedoch unter Bildung von zahlreichen Nebenprodukten, erzielt (HPLC-MS). Zusätzlich war eine säulenchromatographische Aufreinigung aufgrund der Vielzahl an Nebenprodukten schwierig, weshalb das Produkt **78** nicht isoliert wurde.

Auffällig ist, dass sich das Epoxid **40** von Ethanolamin und Ethylendiamin deutlich besser öffnen lässt, als von Hexylamin und 3-Aminopropanol (vgl. Schema 12). Eine mögliche Erklärung liegt in einem durch Wasserstoffbrückenbindungen begünstigten Übergangszustand. Hierbei lagert der Alkohol über Wasserstoffbrückenbindungen an das Epoxid an (vgl. Abbildung 29).

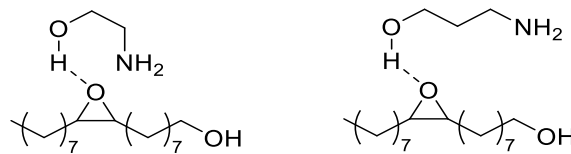
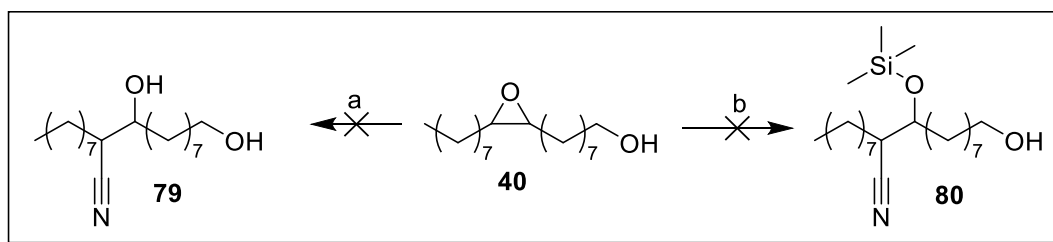


Abbildung 29: Möglicher Übergangszustand der Epoxidöffnung mit Ethanolamin.

Durch den Nachbargruppeneffekt wird das Amin in die räumliche Nähe zum Epoxid dirigiert, was zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann. Sauerstoff bildet deutlich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen als Stickstoff aus.<sup>[127]</sup> Durch die stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen ist die Anlagerung von Ethanolamin im Vergleich zu Ethylendiamin deutlich begünstigt. Dieser Effekt spiegelt sich auch in der herabgesetzten Reaktivität des Ethylendiamins im Vergleich zum Ethanolamin wider.

Der zusätzliche Kohlenstoff im 3-Aminopropanol führt zu einer größeren räumlichen Distanz des Amins zum Epoxid. Somit ist die Reaktivität des 3-Aminopropanols im Vergleich zum Ethanolamin vermindert, da der Übergangszustand über eine energetisch ungünstige Ringgröße abläuft.

Auch die Reaktivität von Epoxiden mit Cyaniden wurde im Rahmen der Arbeit untersucht.



Schema 13: Reaktionen des Epoxids mit verschiedenen Cyaniden. a) NaCN b) Me<sub>3</sub>SiCN, DCM, rt.

Die direkte Reaktion des Epoxides **40** mit 4.0 Äquivalenten Natriumcyanid in DMF bei 100 °C schlug fehl. Die Umsetzung des Epoxides mit 4.0 Äquivalenten Natriumcyanid und 3.0 Äquivalenten Schwefelsäure in Acetonitril führte zu einem vollständigen Umsatz, jedoch ist laut HPLC-MS ein komplexes Substanzgemisch ohne der Zielmasse des gewünschten Produktes **79** entstanden. Auch eine Katalyse mit 2.2 Äquivalenten Titanisopropanol, 2.0 Äquivalenten Natriumcyanid und 1.6 Äquivalenten des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumiodid in DMSO bei Raumtemperatur analog einer Vorschrift von *Sharpless et al.* zeigte keinen Umsatz.<sup>[128]</sup> Zuletzt wurde das Epoxid mit 5.0 Äquivalenten Natriumcyanid und 15.0 Äquivalenten Kaliumhydroxid in einer Mischung aus Wasser und Aceton über Nacht bei 100 °C erhitzt. Da auch bei dieser Reaktion kein Umsatz stattgefunden hat, wurde die Synthese des Zielprodukt **79** nicht weiterverfolgt.

In der Literatur erfolgt die Öffnung des Epoxides häufig mit Trimethylsilylcyanid.<sup>[129–131]</sup> Angelehnt an einer Literaturstelle von *Yanagihara et al.* wurde das Epoxid **40** mit 1.5 Äquivalenten des Trimethylsilylcyanids und katalytischen Mengen SnCl<sub>2</sub> über Nacht bei Raumtemperatur in DCM gerührt.<sup>[129]</sup> Laut HPLC-MS bestand das Rohprodukt aus den Edukten, geringen Mengen des Produktes **80** sowie weiteren Verunreinigungen. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das gewünschte Produkt nicht isoliert. Eine in der Literatur beschriebene Umsetzung eines Epoxides mit 2.0 Äquivalenten des Trimethylsilylcyanids und einem Äquivalent Magnesiumoxid bei Raumtemperatur über Nacht führte auch nicht zum gewünschten Öffnungsprodukt **80** (HPLC-MS).<sup>[132]</sup>

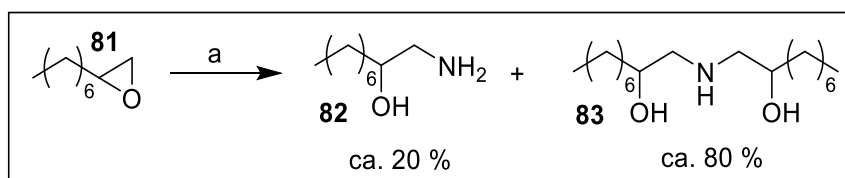
Aus dem Epoxid des Oleylalkohols wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen hergestellt. Dazu zählen unter anderem die Aminoalkohole über die Azid-Route sowie verschiedene Dirole und darauf aufbauende Verbindungen.

Grade in Bezug auf die Reaktionen mit verschiedenen Stickstoff-nukleophilen, insbesondere mit Ammoniak, sind die Ergebnisse jedoch nicht vollständig zufriedenstellend. Die geringe Reaktivität ist vermutlich auf die schlechte Löslichkeit sowie der sterischen Abschirmung des Epoxides, verursacht durch die Kette des Oleylalkohols, zurückzuführen. Zur Vermeidung dieser Problematik ist die Verwendung von einem reaktiveren Epoxid als Ausgangsverbindung erforderlich.

Unter diesem Aspekt wurden weitere Reaktionen mit terminalen Epoxiden durchgeführt. Diese stellen eine industriell weit verbreitete Substanzklasse dar. Ebenso sind die unterschiedlichen Kettenlängen der terminalen Epoxide großtechnisch verfügbar.

#### 3.5 Reaktionen terminaler Epoxide

Aufgrund der erhöhten Reaktivität der terminalen Epoxide wurden diese zur Synthese weiterer Aminoalkohole mit Ammoniak umgesetzt.



Schema 14: Reaktion eines terminalen Epoxides mit Ammoniak. a) NH<sub>3</sub>/MeOH rt.

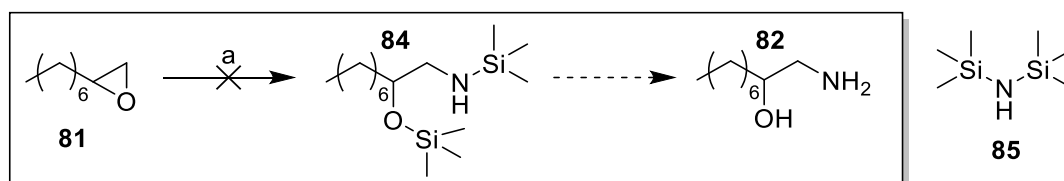
Das terminale Epoxid **81** ließ sich durch eine Reaktion mit konz. Ammoniak nach 48 Stunden bei Raumtemperatur vollständig öffnen. Als Hauptprodukt der Reaktion ist vor allem das Dimer **83** entstanden, hier wurden zwei Epoxide **81** von einem Ammoniak geöffnet. Das Dimer **83** wurde durch Zugabe von Wasser aus der Reaktionslösung ausgefällt, das Monomer blieb in der wässrigen Phase gelöst. Durch eine Filtration wurde das einfach substituierte Amin **82** von dem Dimer **83** abgetrennt.

Die Epoxidöffnung der terminalen Epoxide wurde ebenfalls mit den unterschiedlichen Kettenlängen durchgeführt. Die Ausbeuten sowie die Reaktionszeiten waren stark von der Kettenlänge abhängig. Bis zu einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen fand eine Reaktion

statt, die Reaktionszeit für das C12-Derivat betrug drei Wochen. Ab einer Kettenlänge von C14 hat keine Reaktion mehr stattgefunden. Die Ausbeute des C8 Derivates lag bei 22 %, die Ausbeute des C12 Derivates lag bei 12 %. Das C10 Derivat wurde in einer Ausbeute von 15 % isoliert.

Ein Grund für die großen Reaktivitätsunterschiede der unterschiedlichen Kettenlängen liegt in der Polarität. Bei einer kurzen Kette löst sich das Epoxid **81** relativ gut in konz. Ammoniak. Längere Ketten haben zu einer Bildung einer Suspension geneigt. Das einfach substituierte Amin **82** hat aufgrund der hydrophoben Kette und der daraus resultierenden abstoßenden Wechselwirkungen mit Wasser mizellartige Strukturen mit noch nicht umgesetzten Epoxid **81** gebildet. Dadurch waren Mehrfachreaktionen eines Ammoniaks mit mehreren Epoxiden begünstigt. Als Folge daraus sank die Ausbeute des einfach substituierten Amins **82** mit steigender Kettenlänge.

Zur Vermeidung einer zweifachen Substitution und einer Verbesserung der Ausbeute des einfach substituierten Derivates **82** wurde das terminale Epoxid mit HMDS umgesetzt. Durch den Einsatz des sterisch abgeschirmten silylierten Amins soll eine zweifache Substitution vermieden werden.



Schema 15: Epoxid-Öffnung mit HMDS **85** zur Vermeidung einer Zweifachsubstitution. a) HMDS, rt/130 °C.

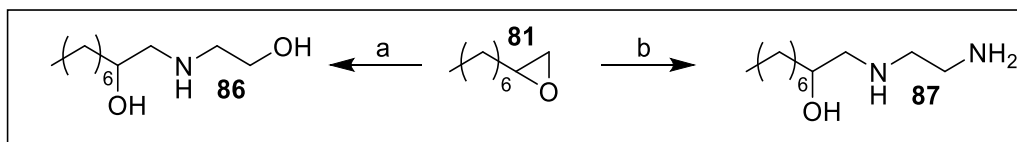
Dazu wurde das terminale Epoxid **81** mit 10.0 Äquivalenten Hexamethyldisilazan **85** (HMDS) ohne weiteres Lösungsmittel bei Raumtemperatur über Nacht umgesetzt. Bei diesen Reaktionsbedingungen wurde mittels DC-Reaktionskontrolle nach 16 Stunden kein Umsatz des Epoxides festgestellt. Der Siedepunkt von 127 °C des HMDS erlaubte die Durchführung der Reaktion auch bei höheren Temperaturen.

Auch nach 72 Stunden bei 127 °C wurde per DC-Reaktionskontrolle kein Umsatz beobachtet. Die Ursache lag vermutlich in der sterischen Abschirmung des Amins in HMDS **85** sodass es nicht zu einer Reaktion mit dem Epoxid **81** gekommen war.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Das Ringöffnungsprodukt **84** hätte im Anschluss durch Abspaltung der beiden Silylschutzgruppen in das terminale Aminoalkohol **82** überführt werden sollen.

Weiterhin wurde das terminale Epoxid mit Ethanolamin und Ethylendiamin umgesetzt.



Schema 16: Reaktionen des terminalen Epoxides. a) Ethanolamin, 60 °C b) Ethylendiamin, Ethanol, 50 °C.

Die Umsetzung des Epoxides **81** mit 3.0 Äquivalenten Ethanolamin erfolgte innerhalb von 16 Stunden bei 60 °C ohne weiteres Lösungsmittel. Das Produkt **86** wurde nach wässriger Extraktion als leicht gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % erhalten. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie lief die Reaktion chemo- sowie regioselektiv ab. Das Epoxid wurde terminal von dem Amin geöffnet, der Alkohol befand sich immer an der 2-Position der Kette.

Das terminale Epoxid **81** ließ sich mit einem Überschuss von 5.0 Äquivalenten Ethylendiamin in Ethanol zu dem Ethylendiamin-Derivat **87** öffnen. Hier unterschieden sich die Reaktionsbedingungen von 50 °C für 16 Stunden bei dem C8-Derivat bis hin zu 80 °C für 48 Stunden bei dem C18-Derivat.

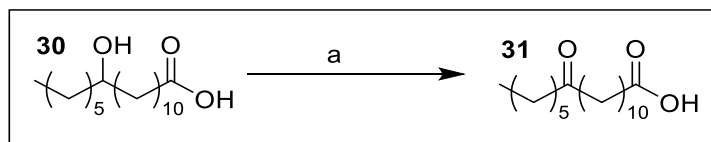
Tabelle 3: Ausbeuten der unterschiedlichen Kettenlängen des Ethylendiamin-Derivates **87**.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Ausbeute [%]	94	89	84	61	57	55

Die Ausbeuten waren ebenfalls abhängig von der Kettenlänge. Für kurze Ketten betrug die Ausbeute 84 - 94 %. Bei einer längeren Kettenlänge lag die Ausbeute nach einer wässrigen Extraktion im Bereich von 55 - 61 %. Die Synthese der Derivate mit unterschiedlichen Kettenlängen erfolgte, um den Einfluss der Kettenlänge auf die Bakteriostatik und Korrosionsinhibition zu ermitteln.

## 3.6 Reaktionen von Ketofettsäuren

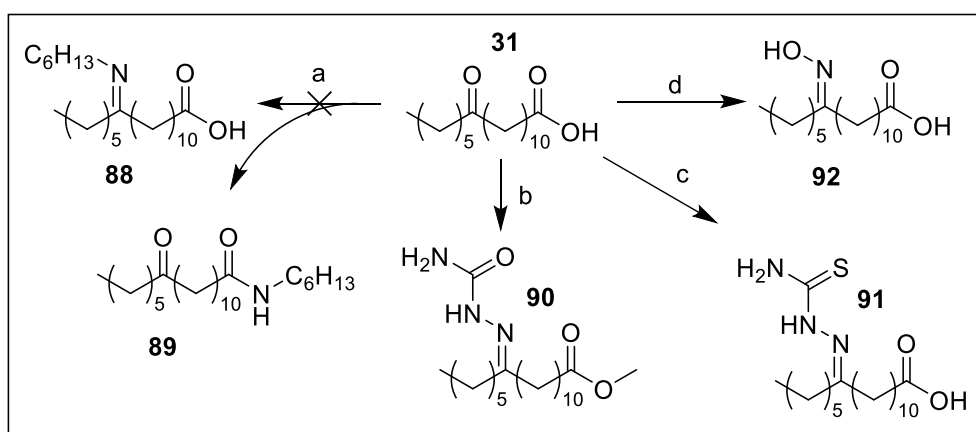
Eine zusätzliche Fettsäure für weitere chemische Modifikationen stellt die 12-Hydroxystearinsäure **30** dar. Diese kann durch eine Oxidation des Alkohols zu dem Keton **31** in eine weitere interessante Plattformverbindung überführt werden. Im industriellen Maßstab sind Ketofettsäuren durch eine Wacker-artige Oxidation zugänglich.<sup>[103]</sup>



Schema 17: Oxidation der 12-Hydroxystearinsäure **30**. a)  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ , THF/ $H_2O$ , rt.

Die Oxidation des Alkohols **30** erfolgte mit 1.1 Äquivalenten Kaliumdichromat in einer schwefelsauren Mischung aus THF und Wasser bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stunden. Nach Abschluss der Reaktion (DC-Reaktionskontrolle) wurde ein Großteil des THFs destillativ entfernt. Eine wässrige Extraktion des Rückstandes mit Ethylacetat lieferte das Keton **31** in einer Ausbeute von 98 %.

Ausgehend von der Ketofettsäure wurden weitere Derivatisierungen durchgeführt.



Schema 18: Durchgeführte Synthesen ausgehend der Ketofettsäure **31**. a) Hexylamin, kat. Essigsäure, Toluol, 130 °C b) Semicarbazid, Natriumacetat, Essigsäure, MeOH, 80 °C, c) Thiosemicarbazid, Natriumacetat, Essigsäure, MeOH, 80 °C d) Hydroxylamin, Natriumacetat, EtOH/ $H_2O$ , 70 °C.

Die Umsetzung des Ketons **31** mit 1.2 Äquivalenten Hexylamin und katalytischen Mengen Essigsäure in Toluol unter Dean-Stark Bedingungen führte nach 16 Stunden bei 110 °C nicht zu dem gewünschten Imin **88**. Nach einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 130 °C fand



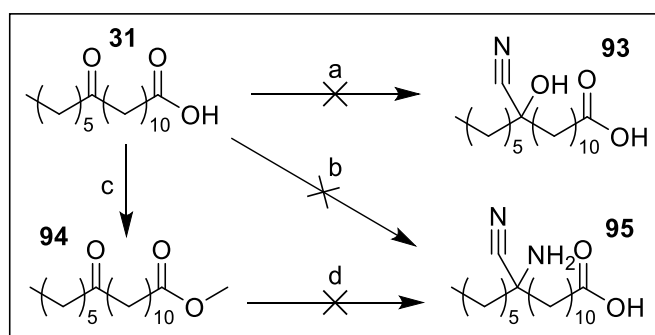
eine Umsetzung des Eduktes statt. Es wurde jedoch nicht das Imin **88**, sondern das Amid **89** gebildet.

Das Semicarbazon **90** wurde ausgehend von der Ketofettsäure **31** und 2.0 Äquivalenten Semicarbazid bei 80 °C in Methanol und einem Puffer bestehend aus 5.0 Äquivalenten Essigsäure und 2.0 Äquivalenten Natriumacetat erfolgreich hergestellt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes wurde der Methylester des Semicarbazon in einer Ausbeute von 31 % erhalten. Die Bildung des Methylesters ist auf das Lösungsmittel Methanol sowie den leicht sauren Reaktionsbedingungen zurückzuführen.

Das Thiosemicarbazon **91** wurde unter analogen Reaktionsbedingungen wie das Semicarbazon **90** hergestellt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung war hier nicht notwendig. Das Produkt wurde nach einer wässrigen Extraktion mit einer Ausbeute von 48 % als freie Säure isoliert.

Die Synthese des Oxims **92** erfolgte analog einer Vorschrift von *Yang et al.* durch die Reaktion der Ketofettsäure **31** mit Hydroxylamin.<sup>[133]</sup> 2.0 Äquivalente des Hydroxylamin – Hydrochlorids wurden in einer Mischung aus Ethanol und Wasser mit der Ketofettsäure **31** und 3.0 Äquivalenten Natriumacetat über Nacht bei 70 °C erhitzt. Das Oxim **92** wurde nach einer wässrigen Extraktion als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % erhalten.

Die Ketofettsäure **31** wurde weiterhin noch mit Natriumcyanid umgesetzt.



Schema 19: Synthese eines Cyanhydrins **92** bzw. eines Aminonitrils **94**. a) NaCN, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, THF/Wasser, rt b) NaCN, NH<sub>4</sub>Cl/konz. NH<sub>3</sub>, MeOH, rt c) MeOH, kat. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 65 °C d) NaCN, NH<sub>4</sub>Cl/konz. NH<sub>3</sub>, MeOH, rt.

Die Ketofettsäure **31** wurde mit 2.0 Äquivalenten Natriumcyanid sowie mit 2.0 Äquivalenten Schwefelsäure in einer Mischung aus THF und Wasser für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Reaktion a). Per DC-Reaktionskontrolle wurde kein Umsatz des Eduktes festgestellt.

Aufgrund der möglichen Entstehung von giftiger Blausäure wurde die Reaktionstemperatur nicht erhöht. Die Bildung des Cyanhydrins **93** ist vermutlich aufgrund der Knäuelbildung der Ketofettsäure **31** und der damit einhergehenden sterischen Abschirmung des Ketons gescheitert.

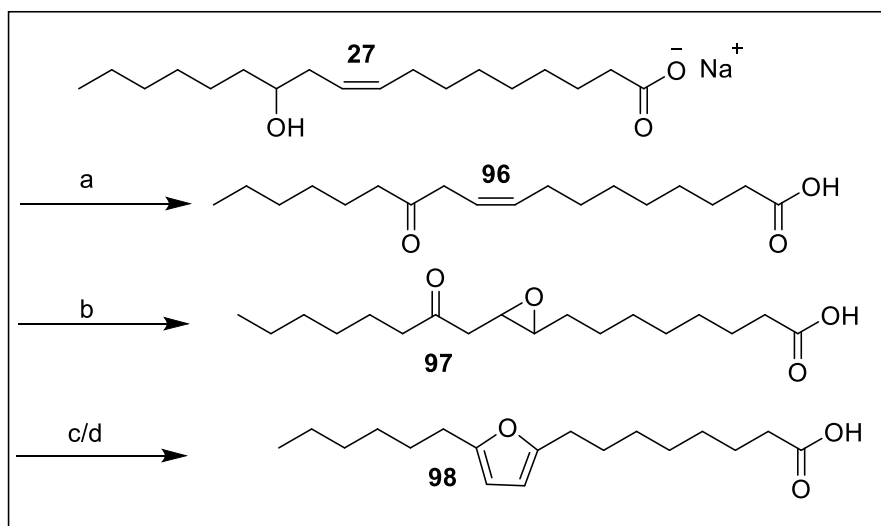
Die Umsetzung des Ketons nach Strecker mit 1.1 Äquivalenten Natriumcyanid und einer Mischung aus Ammoniumchlorid und konz. Ammoniak in Methanol führten zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes.<sup>[134]</sup> Die Phasentrennung erwies sich bei der wässrigen Aufarbeitung aufgrund der zwitterionischen Eigenschaften als problematisch. Resultierend daraus konnte das Produkt **94** nicht isoliert werden.

Um das Problem der Phasentrennung zu umgehen, wurde die Ketofettsäure **31** mit Methanol verestert. Dazu wurde die freie Säure in Methanol mit katalytischen Mengen Schwefelsäure versetzt und im Anschluss bei 65 °C für 16 Stunden gerührt. Der Methylester **94** wurde nach einer wässrigen Extraktion in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Ziel der Veresterung war die Vermeidung von zwitterionischen Eigenschaften im Zielprodukt, dies sollte eine wässrige Aufarbeitung und somit eine Abtrennung der Cyanide ermöglichen.

Der erhaltene Methylester **94** wurde im Anschluss unter gleichen Reaktionsbedingungen (Reaktion b) zu dem Aminonitril **95** umgesetzt. Während der Reaktion fand auch eine Verseifung des Methylesters statt, eine wässrige Aufarbeitung war dementsprechend nicht möglich.

Im Anschluss an die Cyanhydrin-Synthese **93** bzw. der Synthese des Aminonitril **95** war eine Reduktion des Nitrils zu einem Amin geplant. Die Reaktionen sind vermutlich an der sterischen Abschirmung durch eine Knäuelbildung gescheitert. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Reaktionen zur Synthese von Nitrilen durchgeführt.

Bei dem Keton der Ricinolsäure handelt es sich ebenfalls um eine interessante Ausgangsverbindung. Die  $\pi$ -Elektronen des Furans **98** können möglicherweise gut an Metalloberflächen adsorbieren und somit als passivierend wirkender Korrosionsinhibitor fungieren.



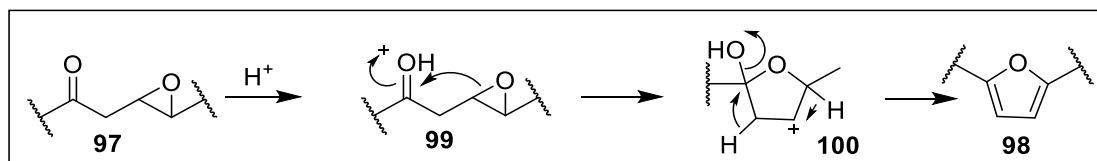
Schema 20: Synthese des Furans **98** aus Ricinolsäure **27**. a)  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ , THF/Wasser, rt b) Oxone, Aceton, DCM, ges.  $NaHCO_3$ -Lsg., rt, c) TFA, DCM, 40 °C, d)  $NaN_3$ ,  $NH_4Cl$ , EtOH/Wasser, 70 °C.

Ein weiteres Ziel bestand darin, die Ricinolsäure **27** in das Furan **98** zu überführen. Dies erfolgte ausgehend von Natriumricinolat **27**. Die Hydroxygruppe der Ricinolsäure wurde nach der bereits bekannten Oxidationsvorschrift (vgl. Schema 17) mit Kaliumdichromat unter sauren Reaktionsbedingungen innerhalb von 3 Stunden in einer Ausbeute von 93 % zu dem Keton **96** oxidiert.

Die Epoxidierung der Doppelbindung wurde nach der bereits bekannten Vorschrift mit Oxone/Aceton in DCM/ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. in 39 % Ausbeute durchgeführt. Nach der Epoxidierung der Doppelbindung war eine Aufreinigung notwendig. Hierzu wurde das Rohprodukt in wenig heißem Ethylacetat gelöst und bei 0 °C auskristallisiert. Die Ausbeute des Epoxides **97** lag aufgrund der relativ guten Löslichkeit der Verbindung in Ethylacetat bei nur 39 %.

Im nächsten Reaktionsschritt wurde mit 5.0 Äquivalenten Trifluoressigsäure der Ringschluss zu dem Furan **98** bei Raumtemperatur in DCM nach Zheng *et al.* durchgeführt.<sup>[135]</sup> Die Ausbeute des Produktes **98** betrug nach säulenchromatographischer Aufreinigung lediglich

11 %. Die geringe Ausbeute war auf eine Vielzahl an entstandenen Nebenprodukten zurückzuführen.



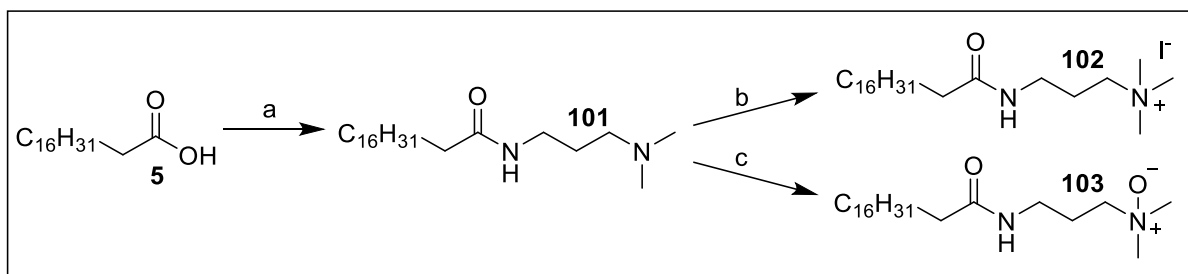
Schema 21: Mechanismus des säurekatalysierten Ringschlusses zum Furan **98**.

Der Reaktionsmechanismus verläuft wie folgt: zuerst findet eine Protonierung des Ketons statt. Der Carbonyl-Kohlenstoff wird im Anschluss unter Bildung des 5-Ringes **100** vom Sauerstoff des Epoxides angegriffen. Im letzten Schritt des Mechanismus findet eine zweifache Eliminierung unter Ausbildung des aromatischen Systems statt.<sup>[135]</sup>

Zur Optimierung der Ausbeute wurde zusätzlich die Synthese nach *Lie Ken Jie et al.* durchgeführt.<sup>[136]</sup> In dieser wurde das  $\beta$ -Ketoepoxid **97** mit 3.0 Äquivalenten Natriumazid und 3.0 Äquivalenten  $NH_4Cl$  in einer Mischung aus Ethanol und Wasser über Nacht bei 70 °C umgesetzt. Das Furan **98** wurde in einer Ausbeute von 92 % erhalten. Neben einer wässrigen Extraktion war kein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig. Der Mechanismus der Ringbildung mit Natriumazid ist nicht in der Literatur beschrieben.

## 3.7 Quartäre Ammoniumverbindungen

Zusätzlich wurden quaternäre Ammoniumverbindungen synthetisiert. Ihre mikrobiellen Eigenschaften sind in der Literatur bereits beschrieben, dennoch war eine Verifizierung mit dem in dieser Arbeit verwendeten Testsystem für eine bessere Bewertung notwendig.<sup>[137]</sup>



Schema 22: Darstellung von quaternären Ammoniumverbindungen ausgehend von Ölsäure. a) DMAPA, 120 °C  
b) MeI, EE, rt c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EtOH, 50 °C.

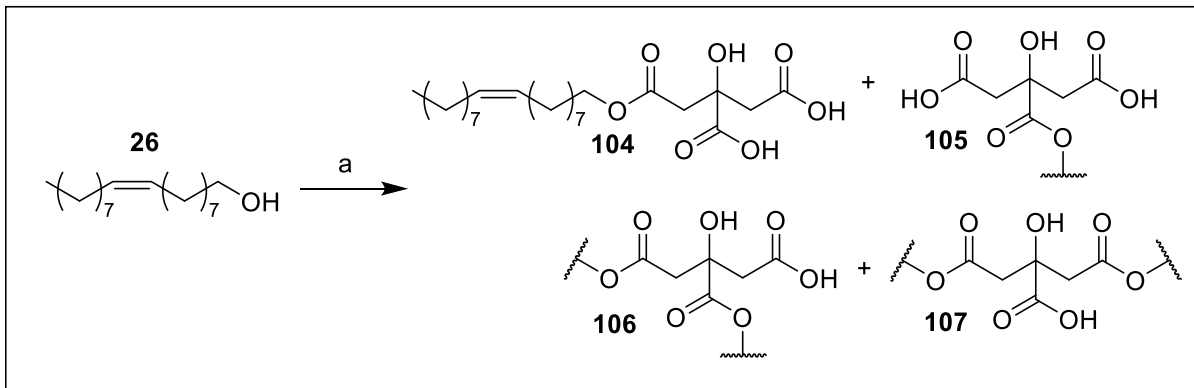
Ölsäure **5** wurde mit 5.0 Äquivalenten Dimethylaminpropylamin (DMAPA) ohne weiteres Lösungsmittel bei 120 °C für 16 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Das Amid **101** wurde in einer Ausbeute von 19 % als braunes Öl erhalten.

Das tertiäre Amin **101** wurde mit 5.0 Äquivalenten Iodmethan in Ethylacetat und 5.0 Äquivalenten Kaliumcarbonat zu der quaternären Ammonium-Verbindung **102** innerhalb von 16 Stunden in einer Ausbeute von 75 % umgesetzt.<sup>[138]</sup> Das Produkt fiel während der Reaktion aus und wurde durch eine Filtration von dem überschüssigen Iodmethan abgetrennt. Die Löslichkeit des Produktes in Methanol ermöglichte die Abtrennung des Kaliumcarbonates durch eine weitere Filtration.

Das N-Oxid **103** wurde durch Oxidation mit 1.05 Äquivalenten Wasserstoffperoxid in Ethanol bei 50 °C hergestellt.<sup>[69]</sup> Nachdem die Reaktionslösung bis zur Gewichtskonstanz eingedampft wurde, blieb das Produkt **103** in einer Ausbeute von 98 % zurück.

### 3.8 Synthese oberflächenaktiver Oleylester

Neben der Korrosionsinhibition sowie der Bakteriostatik sollte das multifunktionelle Tensid auch gute oberflächenaktive Eigenschaften besitzen. Um die Oberflächenaktivität zu untersuchen, wurde Oleylalkohol **26** mit verschiedenen nachwachsenden Dicarbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren, wie Citronensäure Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure umgesetzt.

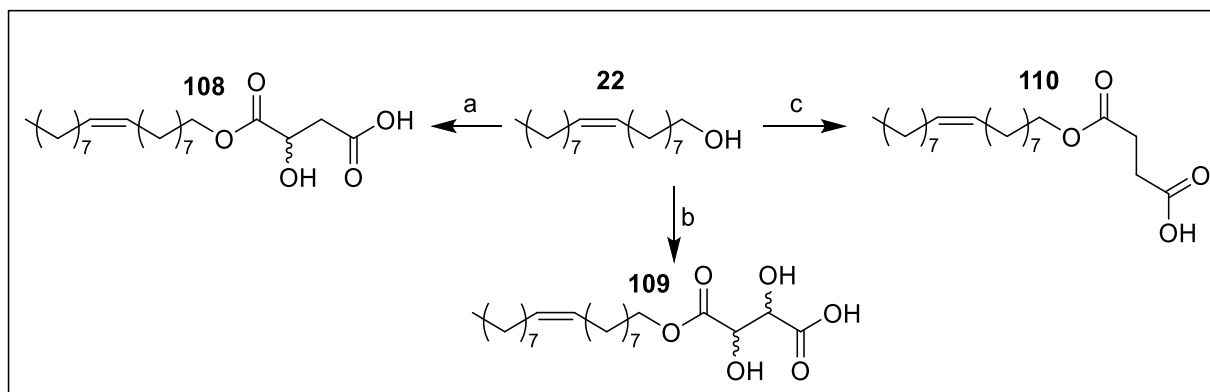


Schema 23: Synthese des Citronensäureesters **104** sowie die entstehenden Nebenprodukte. a) Citronensäure, Propylencarbonat, 140 °C, 1h.

Zur Vermeidung einer zweifachen Veresterung der Citronensäure wurden 2.0 Äquivalente Citronensäure bei 160 °C in Propylencarbonat gelöst und langsam mit Oleylalkohol **26** versetzt.<sup>[139]</sup> Die Reaktionslösung wurde bei 140 °C für 60 Minuten weitergerührt. Zur Aufreinigung des Rohproduktes wurde eine Säure-Base Extraktion durchgeführt. Die Ausbeute der Reaktion betrug 53 %.

Hierbei ist ein Produktgemisch aus den Mono- **104/105** und den Di-Citronensäureestern **106/107** sowie den symmetrischen und asymmetrischen Citronensäureestern entstanden. Das Gemisch bestand zu 75 % aus der einfach veresterten Citronensäure **104/105** und zu 25 % aus der zweifach veresterten Citronensäure **106/107** (<sup>1</sup>H-NMR). Die mittlere Säurefunktion der Citronensäure war zu 42 % verestert, die äußeren Säurefunktionen wurden zu 58 % verestert.

Eine Auftrennung der unterschiedlichen Ester war nicht möglich.



Schema 24: Synthese verschiedener Hydroxycarbonsäureester. a) Äpfelsäure, kat Borsäure, THF, 60 °C, üN b) Weinsäure, kat Borsäure, THF, 60 °C, üN c) Bernsteinsäureanhydrid THF, 60 °C, üN.

Zur Herstellung des Äpfelsäureesters **108** wurde Oleylalkohol **26** mit 2.0 Äquivalenten Äpfelsäure bei 60 °C für 18 Stunden in THF unter Zugabe von 0.05 Äquivalenten Borsäure gerührt. Das Produkt wurde nach einer Säure/Base Extraktion mit einer Ausbeute von 21 % erhalten. Die niedrige Ausbeute ist auf die Bildung der zweifach veresterten Äpfelsäure zurückzuführen.

Der Weinsäureester **109** wurde analog der Synthese des Äpfelsäureesters **108** hergestellt. Die Ausbeute des Esters **109** lag bei 14 %.

Die niedrigen Ausbeuten der beiden Veresterungen (Wein- und Äpfelsäure **108**, **109**) ist auf die hohe Polaritätsdifferenz zwischen dem langkettigen Alkohol und den Säuren zurückzuführen. Der große Polaritätsunterschied begünstigt eine zweifache Veresterung.

Die Reaktion des Oleylalkohols **26** mit 2.0 Äquivalenten Bernsteinsäureanhydrid in THF bei 60 °C führte nach einer Säure-Base Extraktion zu einer Ausbeute von 82 % (Reaktion c). Durch den Einsatz von Bernsteinsäureanhydrid wurde die Chemoselektivität zur Bildung des Bernsteinsäuremonoesters **110** erhöht.

### 3.9 Bestimmung der tensidischen Eigenschaften der Hydroxycarbonsäureester

Die Bestimmung der Oberflächenaktivität erfolgte nach unterschiedlichen Kriterien. Untersucht wurde das Anschäumverhalten, die Schaumstabilität, die Schaumqualität, die Oberflächenspannung und die Emulsionsstabilität. Die Bestimmung der zuvor genannten Eigenschaften erfolgten mit einer 1 %igen Lösung der Testsubstanz in Wasser. Bei Substanzen mit einer Säure als hydrophile Kopfgruppe wurden diese durch Zugabe von 1.5 %

Triethanolamin in ihre Salze überführt. Die Durchführung der Tests zur Bestimmung des Schaumverhaltens, sowie der Emulsionsstabilität befinden sich in den Kapiteln 6.1.3 und 6.1.4 detaillierter beschrieben.

Das Anschäumverhalten und die Schaumqualität liefern nur beschreibende Daten, hier soll keine Wertung stattfinden. Ob ein starkes Schaumverhalten bzw. feiner Schaum erwünscht ist, hängt stark von der Anwendung ab. Für die Vermarktung bei Endverbraucher ist aus psychologischen Gründen ein starkes Anschäumen mit möglichst feinem Schaum erwünscht.<sup>[140]</sup> Für eine industrielle Anwendung trifft jedoch genau das Gegenteil zu. Durch eine zu starke Schaumbildung kann eine Anlage durch Schaum verschmutzt werden, was zu Betriebsausfällen führen kann. Weitere Prozessschritte können durch eine starke Schaumbildung negativ beeinträchtigt werden, sodass zusätzliche Reinigungsschritte notwendig werden

*Tabelle 4: Schaumhöhe, Schaumstabilität, Schaumqualität und Emulsionsstabilität verschiedener Oleyester.*

<b>Substanz (Oleyester)</b>	<b>Schaumhöhe 20 s [cm]</b>	<b>Schaumhöhe 120 s [cm]</b>	<b>Schaum- qualität</b>	<b>Emulsionsstabilität [1, 10 min, 1h, 1d]</b>
SDS	6.1	5.9	1	5/2/2/2
Geschirrspüler	3.3	3.2	1	5/4/2/2
TEA (Blindwert)	---	---	---	---
Citronensäureester <b>104</b>	2.5	2.4	2	5/2/2/2
Weinsäureester <b>109</b>	2.3	2.1	3	5/2/2/2
Äpfelsäureester <b>108</b>	2.2	1.9	3	5/2/2/2
Bernsteinsäureester <b>110</b>	1.9	1.7	3	5/3/2/2

Die hergestellten Ester unterschieden sich nicht wesentlich in ihrem Anschäumverhalten, der Schaumstabilität sowie der Schaumqualität. Der Citronensäureester **104** bildete mehr und feineren Schaum als die anderen Verbindungen aus. Die Referenzsubstanz SDS bildete mit einer Schaumhöhe von 6.1 cm am meisten Schaum aus. Auch war der Schaum von SDS feiner als der Schaum der hergestellten Ester **104, 108 - 110**.



Die Emulsionsstabilität der Ester verhält sich sehr ähnlich zu SDS und dem getesteten Geschirrspüler (GUT & GÜNSTIG Ultra Spülmittel, Duftedition Apfel). Nach 10 min hat bereits ein sehr starkes Aufräumen der Ölphase stattgefunden, welches sich jedoch durch einfaches Schütteln wieder kurzfristig homogenisieren lässt.

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte mit einem Blasendrucktensiometer. Dabei wurde die Oberflächenspannung der Lösung bei verschiedenen Blasenlebensdauern bestimmt. Dies erlaubt die Beobachtung dynamischer Anlagerungseffekte der Tenside an die Blasenoberfläche.

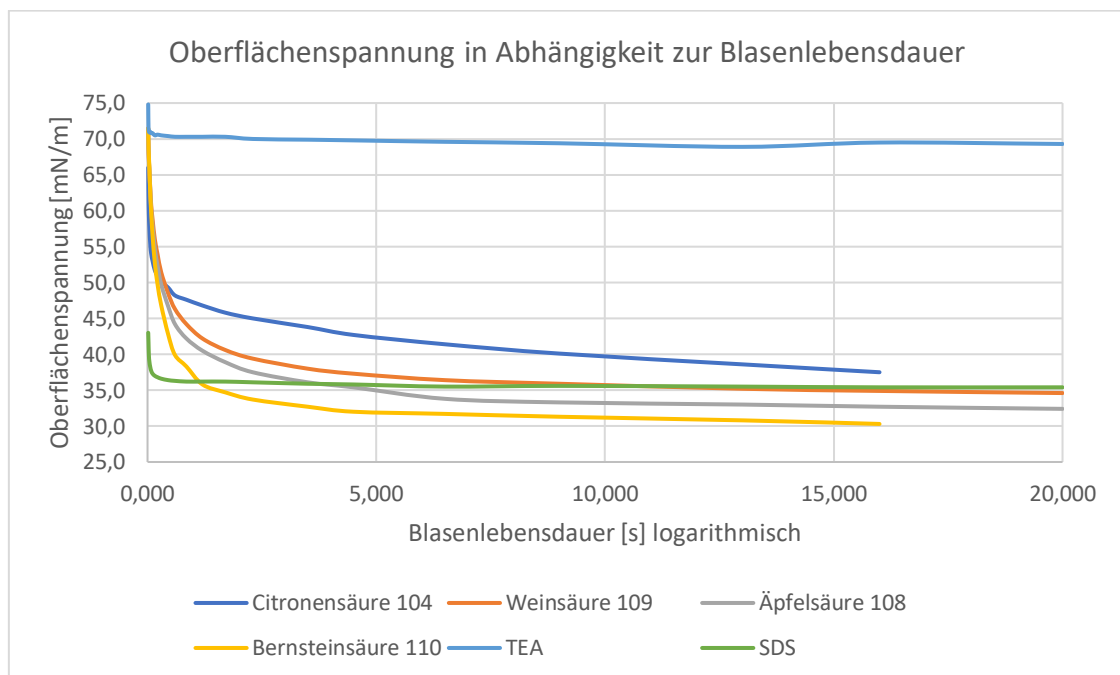


Abbildung 30: Oberflächenspannung in Abhängigkeit zur Blasenlebensdauer.

Die Oberflächenspannung von Wasser beträgt 72 mN/m. Mit einer Oberflächenspannung von ca. 70 mN/m unterscheidet sich die Oberflächenspannung einer 1.5 % Triethanolamin-Lösung nur leicht von Wasser.

Bei der Referenzverbindung SDS lag der Startwert der Oberflächenspannung für eine Blasenlebensdauer von 20 ms bei 41.7 mN/m. Dieser Wert sinkt auf bis zu 35.4 mN/m bei einer Blasenlebensdauer von 20 s herab. Aufgrund des geringen Wertes bei einer kurzen Blasenlebensdauer besitzt SDS die Eigenschaft, sich schnell an Oberflächen anzulagern.

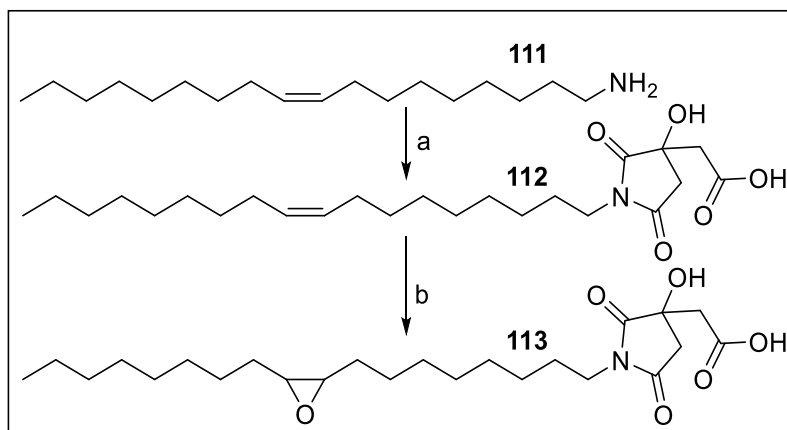
Die Weinsäure-, Äpfelsäure- und Bernsteinsäureester **108** - **110** weisen diese Eigenschaft nicht auf. Die Oberflächenspannung der Ester **108** - **110** lagen mit ca. 70 mN/m bei einer

Blasenlebensdauer von 20 ms nur leicht unterhalb der Oberflächenspannung von Wasser. Die Ester **108** - **110** haben bei einer kurzen Blasenlebensdauer keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung. Lediglich der Citronensäureester **104** zeigte mit einem Startwert von 66 mN/m eine leichte Herabsetzung der Oberflächenspannung bei kurzen Blasenlebensdauern.

Bei einer langen Blasenlebensdauer (20 s) lagen die Oberflächenspannungen der verschiedenen Ester **104**, **108** - **110** im Bereich von SDS. Die Oberflächenspannung des Citronensäureesters **104** betrug 37.5 mN/m. Die niedrigste Oberflächenspannung besaß der Bernsteinsäureester **110** mit einem Wert von 30.3 mN/m.

Hier lässt sich eine leichter Trend innerhalb der Gruppe der einfachen Hydroxycarbonsäuren beobachten. Je unpolarer die Kopfgruppe ist, desto geringer ist die Oberflächenspannung bei einer langen Blasenlebensdauer. Insgesamt wurden jedoch für die unterschiedlichen Kopfgruppen keine großen Unterschiede bei der Herabsetzung der Oberflächenspannung festgestellt.

3.10 Untersuchung der tensidischen Eigenschaften verschiedener Citronensäureimide  
Neben den verschiedenen Oleylestern auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurden auch Citronensäureimide synthetisiert und auf ihre Oberflächenaktivität getestet. Diese liefern eine bessere Hydrolysestabilität gegenüber basischen Lösungen als die Citronensäureester.



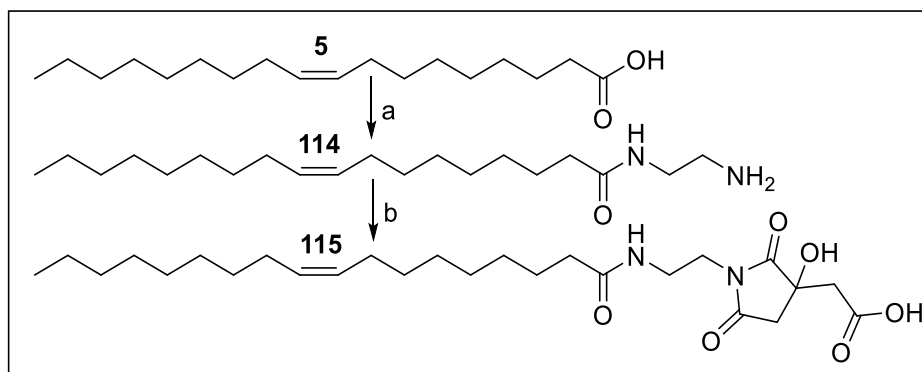
Schema 25: Darstellung des Citronensäureoleylimides **112** sowie des Epoxides **113**. a) Citronensäure, 130 °C, 90 min b) Oxone, Aceton, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg, DCM, rt, üN.

Die Synthese des Citronensäureoleylimides **112** erfolgte ausgehend von dem Oleylamin **111**. Dazu wurden 3.0 Äquivalente Citronensäure bei 100 °C in Propylencarbonat gelöst und mit Oleylamin **111** versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 90 min bei 150 °C erhitzt. Nach einer sauren wässrigen Extraktion wurde das Citronensäureoleylimid **112** mit einer Ausbeute von 52 % zu erhalten.

Im Anschluss wurde das Citronensäureoleylimid **112** nach der bereits bekannten Vorschrift mit Oxone/Aceton in einer ges. NaHCO<sub>3</sub> und DCM epoxidiert (vgl. Tabelle 2). Als Aufreinigung war nur eine wässrige Extraktion mit Ethylacetat bei einem leicht sauren pH-Wert notwendig. Das Epoxid **113** kann durch die Carboxyl-Gruppe des Citronensäureimides säurekatalysiert hydrolysieren. Um die Hydrolyse des Epoxides weitestgehend zu vermeiden, wurde das Ethylacetat nur kurz am Rotationsverdampfer abdestilliert, da die Hydrolyse durch Wärme zusätzlich beschleunigt werden kann. Dies hat zur Folge, dass das Rohprodukt mit Ethylacetat verunreinigt war. Dennoch wurde das Epoxid **113** in einer Ausbeute von ca. 93 % erhalten.

Das erhaltene Epoxid ist bei Raumtemperatur nicht lagerstabil, hier findet vermutlich eine Öffnung des Epoxides, gefolgt von einer Polymerisation statt. Bei – 18 °C ist das Epoxid **113** jedoch vollständig stabil.

Der Preisunterschied zwischen Oleylamin **111** <sup>[141]</sup> (155 €/L) und Ölsäure **5** <sup>[142]</sup> (28 €/L) macht das Oleylamin **111** deutlich unattraktiver als die günstigere Ölsäure **5** für industrielle Anwendungen. Zur Vermeidung des Einsatzes von Oleylamin **111** ohne den Verlust der Hydrolysestabilität wurde die Ölsäure **5** mit einem Ethylendiamin umgesetzt. Im Anschluss kann aus dem Ethylendiamin-Linker **114** ein kostengünstiges Citronensäureimid **115** hergestellt werden.

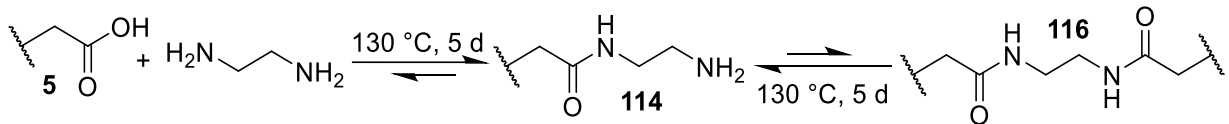


Schema 26: Darstellung eines Citronensäureimides **114** aus Ölsäure **5** und einem Ethylendiamin-Linker. a) Ethylendiamin, 140 °C, 5 d, b) Citronensäure, 130 °C, 3 h.

Die Synthese des Ethylendiamin-derivates **114** schlug trotz langsamen Zutropfens des Ölsäurechlorides zu einer Lösung aus 10.0 Äquivalenten Ethylendiamin in THF bei 0 °C fehl. Bei dem entstandenen weißen Feststoff handelte es sich um das zweifache Ölsäureamid des Ethylendiamins **116** (vgl. Schema 27). Die Polaritätsdifferenz zwischen den einfach substituierten Ethylendiamin **114** und dem Ölsäurechlorid ist deutlich geringer, als die Polaritätsdifferenz zwischen Ethylendiamin und dem Ölsäurechlorid. Somit fand die Reaktion zwischen den einfach substituierten Ethylendiamin **114** und einem weiteren Ölsäurechlorid zu dem zweifach substituierten Ethylendiamin **116** bevorzugt statt.

In einem weiteren Ansatz wurde die Ölsäure **5** mit 10.0 Äquivalenten Ethylendiamin ohne weiteres Lösungsmittel für fünf Tage bei 140 °C gerührt. Nach einer Säure/Base-Extraktion wurde das Produkt **114** in einer Ausbeute von 77 % erhalten. Im Gegensatz zu dem Ölsäurechlorid-Ansatz wurde keine Bildung des zweifach-substituierten Ethylendiamins **116** beobachtet. Bei der hohen Temperatur und der langen Reaktionszeit fand eine Umamidierung des zweifach substituierten Derivates **116** mit Ethylendiamin statt.

### 3. Diskussion der Ergebnisse



Schema 27: Gleichgewicht der Amidbildung bei einem hohen Überschuss an Ethylendiamin.

Durch den großen Überschuss an Ethylendiamin wurde das Gleichgewicht aufgrund der Umamidierung auf die Seite des einfach substituierten Ethylendiamins **114** verschoben.

Im Anschluss wurde das einfach substituierte Ethylendiamin **114** mit 3.0 Äquivalenten Citronensäure bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 Stunden ohne Lösungsmittel umgesetzt, um das Citronensäureimid **115** nach einer wässrigen Extraktion mit einer Ausbeute von 86 % zu ergeben (vgl. Schema 26).

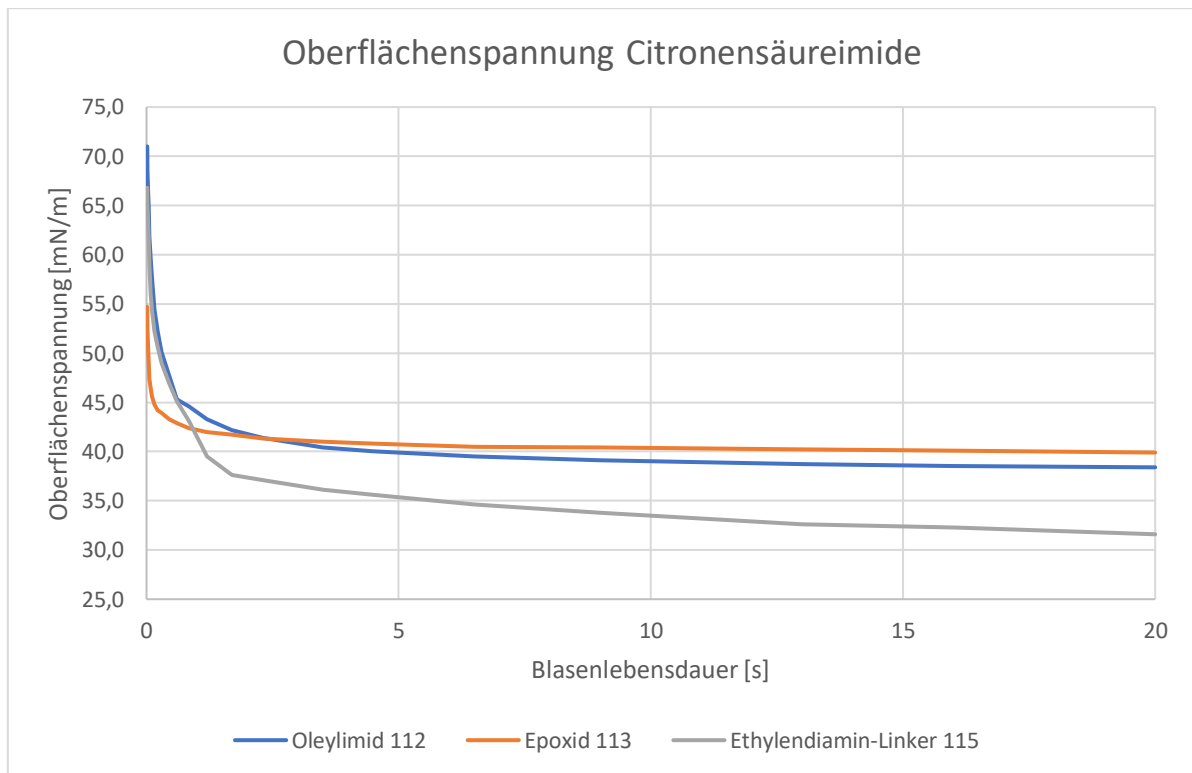


Abbildung 31: Oberflächenspannung der verschiedenen Citronensäureimide.

Das Citronensäureoleylimid **112** hatte bei einer kurzen Blasenlebensdauer (20 ms) keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung. Bei einer mittleren Blasenlebensdauer (300 ms) lag die Oberflächenspannung bei 50 mN/m und bei einer langen (20 s) Blasenlebensdauer lag der Wert bei 38 mN/m. Das epoxidierte Citronensäureoleylimid **112** hatte bei einer kurzen Blasenlebensdauer eine Oberflächenspannung von 55 mN/m, bei einer langen

### 3. Diskussion der Ergebnisse

---

Blasenlebensdauer wurde ein Wert von 40 mN/m erreicht. Die Oberflächenspannung des Ethylendiamin-Derivates **115** lag bei einer kurzen Blasenlebensdauer bei 66 mN/m und bei einer langen Blasenlebensdauer sogar bei 32 mN/m.

Tabelle 5: Oberflächenaktivität der Citronensäureimide.

Substanz	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsions- stabilität
Oleylimid <b>112</b>	2.8	2.7	2	5/2/2/2
Epoxid <b>113</b>	3.5	3.3	2	5/2/2/2
Ethylendiamin- Citronensäureimid <b>115</b>	1,2	1,2	2	5/2/2/2

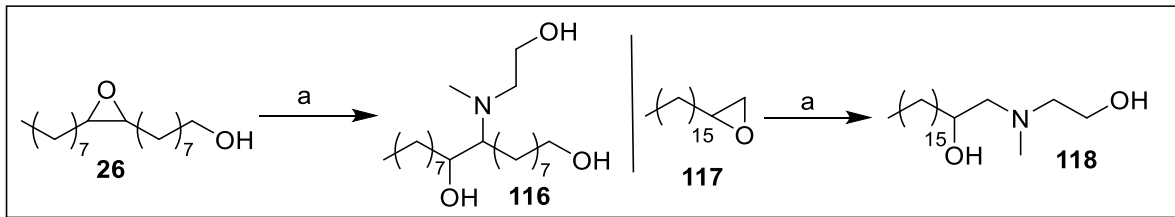
Das epoxidierte Oleyamin **113** hat mit einer Schaumhöhe von 3.5 cm am meisten Schaum gebildet, gefolgt von dem Citronensäureoleylimid **112** mit 2.8 cm und dem Ethylendiamin Derivat **115** mit 1.2 cm. Das Ethylendiamin Derivat **115** hat stabileren Schaum gebildet, die Schaumstabilität der Derivate **112** und **113** war hingegen durchschnittlich. Alle drei Verbindungen erzeugten einen relativ feinen Schaum der Qualitätsstufe 2.

Auch die Emulsionsstabilität der Verbindungen war sehr ähnlich. Nach einer Minute bildeten alle drei Verbindungen eine stabile Emulsion aus, welche nach 10 Minuten bereits aufgerahmt war. Jedoch fand auch nach einem Tag keine vollständige Entmischung der Rahmphase statt. Durch einfaches Mischen war eine Homogenisierung der Emulsion wieder möglich.

Die drei Citronensäureimide unterschieden sich nicht stark in ihrer Oberflächenaktivität. Lediglich das Ethylendiamin-Derivat **115** setzte die Oberflächenspannung etwas stärker herab als die anderen Verbindungen, die Oberflächenspannung lag aber noch im Bereich der unterschiedlichen Oleyester (vgl. Abbildung 30).

### 3.11 Einfluss der Kopfgruppenposition auf die Oberflächenaktivität

Zusätzlich zu dem Einfluss der unterschiedlichen Kopfgruppen wurde auch die Position der hydrophilen Kopfgruppe im Molekül genauer untersucht. Hier stellt sich die Frage, ob die polare Kopfgruppe an einer terminalen Position sitzen muss, oder ob sich diese auch innerhalb des Moleküls befinden darf. Dazu wurde zum einen epoxidiertes Oleylalkohol **26** und zum anderen 1,2-Epoxyoctadecan **116** mit N-Methylaminoethanol umgesetzt.



Schema 28: Darstellung der langkettigen N-Methylaminoethanol-Derivate **116** und **118**. a) N-Methylaminoethanol, 100 °C 18 h.

Die Umsetzung der beiden Epoxide mit 5.0 Äquivalenten N-Methylaminoethanol erfolgte ohne Lösungsmittel bei 100 °C bei einer Reaktionsdauer von 16 Stunden. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung wässrig mit Ethylacetat extrahiert, um die Produkte zu ergeben. Die terminale Verbindung **118** wurde mit einer Ausbeute von 91 % erhalten, das in der Kette substituierte Derivat **116** wurde mit einer Ausbeute von 96 % isoliert.

Im Anschluss wurden die beiden Produkte in Bezug auf ihre Oberflächenaktivität verglichen.

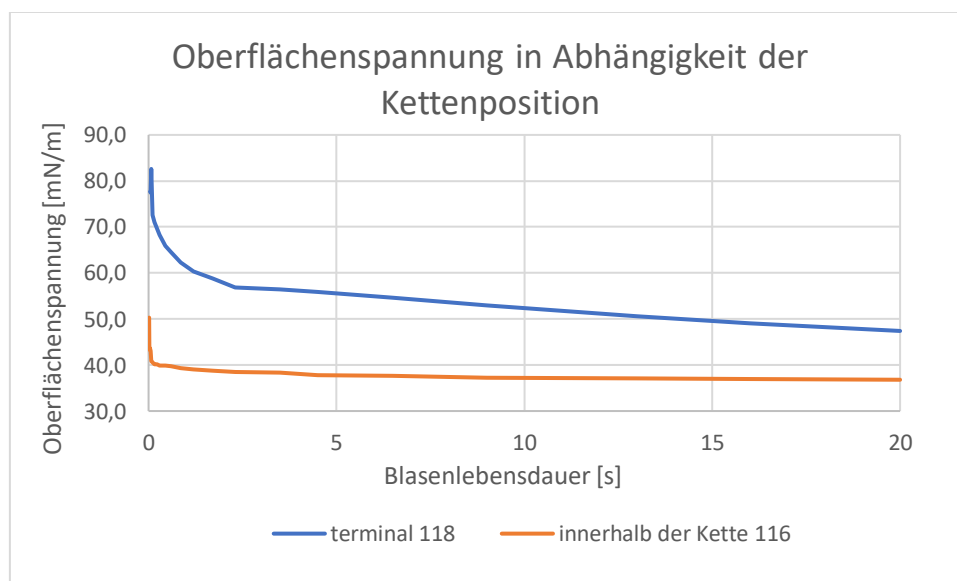


Abbildung 32: Oberflächenspannung in Abhängigkeit zur Position der polaren Gruppe im Molekül.

Das terminale N-Methylaminoethanol **118** hat in der wässrigen Phase ein Hydrogel ausgebildet.

Aufgrund der höheren Viskosität des Hydrogels wurden die erzeugten Luftblasen nicht schnell genug vom Gerät abgetrennt, sodass die Bildung nachfolgender Luftblase beeinträchtigt wurde. Die erhöhte Viskosität verfälschte vor allem bei einer niedriger Blasenlebensdauer den Messwert der Oberflächenspannung. Bei einer längeren Blasenlebensdauer ist dieser Effekt vernachlässigbar.

Der Aminoalkohol **116** wies bei allen unterschiedlichen Blasenlebensdauern eine deutlich geringere Oberflächenspannung als das terminale Analoga **118** auf. Es wurde eine Oberflächenspannung von 37 mN/m gemessen, das terminale Derivat **118** hat die Oberflächenspannung auf 48 mN/m verringert. Möglicherweise war das Derivat **116** aufgrund der zusätzlichen terminalen Hydroxy-Gruppe besser wasserlöslich und konnte dadurch die Oberflächenspannung stärker beeinflussen.

Neben der Oberflächenspannung wurden die beiden Moleküle **116** und **118** zusätzlich anhand der weiteren oberflächenaktiven Eigenschaften verglichen.

Tabelle 6: Vergleich der Oberflächenaktiven Eigenschaften der beiden N-Methylaminoethanol-Derivate.

Substanz	Schaumhöhe 20 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaum- qualität	Emulsionsstabilität [1, 10 min, 1h, 1d, 55 d]
Terminal <b>118</b>	2.4	2.4	5	5/5/5/5/5
Innerhalb der Kette <b>116</b>	---	---	---	2/1/1/1

Das terminale Derivat **118** lag in der wässrigen Phase als hochviskoses Hydrogel vor, welches nach 10 s Anschäumen eine Schaumhöhe von 2.4 cm eines sehr groben Schaums erreicht hat. Auch war die Emulsion des terminalen Derivates **116** über 55 Tage vollständig stabil. Hinsichtlich dem Schaumverhalten und der Emulsionsstabilität zeigte das kettenständige Derivat **116** keine Aktivität.



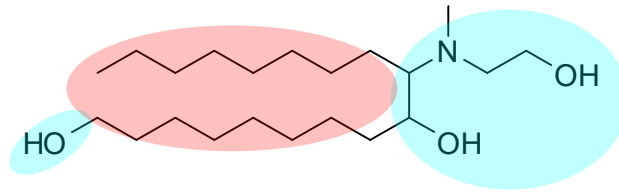


Abbildung 33: Hervorgehobene Polarität des N-Methylaminoethanolderivates **116**. rot = unpolar, blau = polar.

In Abbildung 33 sind die polaren und unpolaren Bereiche des Moleküls **116** hervorgehoben. Die zusätzliche terminale Hydroxy-Gruppe beeinträchtigt die Wechselwirkung mit der Ölphase erheblich. Durch die zusätzliche terminale Hydroxy-Gruppe wird die Fähigkeit, Mizellen zu bilden und somit Öltröpfchen einzuschließen deutlich minimiert. Es können lediglich 8 CH<sub>2</sub>-Gruppen mit der Ölphase wechselwirken. Diese hydrophoben Wechselwirkungen sind bei dem terminalen Derivat **116** deutlich stärker. Hier ist eine lineare Kette mit 16 CH<sub>2</sub>-Gruppen vorhanden, welche mit der Ölphase in Wechselwirkung treten kann. Das terminale Analoge **116** hat stabilere Mizellen gebildet und war besser als Emulgator geeignet.

In der Kette befindliche hydrophile Kopfgruppen beeinflussten die Oberflächenspannung etwas stärker als die terminalen Derivate (vgl. Abbildung 32). Dahingegen zeigten die terminalen Derivate eine deutlich gesteigerte Emulsionsstabilität (vgl. Tabelle 6). Aufgrund der relativ geringen Differenz der beiden Oberflächenspannungen sowie der starken Unterschiede der Emulsionsstabilität schien die terminale Position für eine hydrophile Kopfgruppe besser geeignet zu sein.

### 3.12 Bakteriostatische Wirkung – Struktur-Wirkungsbeziehungen

Die Bestimmung der bakteriostatischen Eigenschaften der Substanzen erfolgte über Hemmhoftests. Diese wurden an dem gramnegativen *Escherichia coli*, dem grampositiven *Staphylococcus aureus* und der Hefe *Candida albicans* durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung der zuvor erwähnten Mikroorganismen auf Agarplatten verteilt. Im Anschluss wurde auf zuvor markierten Stellen eine 5 %ige Lösung der Substanz in DMSO aufgetragen. Wenn die Substanz bakteriostatische Eigenschaften besitzt, wird das Bakterienwachstum lokal an der Auftragsstelle gehemmt. Dieser Unterschied war optisch sichtbar (vgl. Abbildung 35) und wurde genutzt, um die Stärke der bakteriostatischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Mikroorganismen wurden zur Beschleunigung des Wachstums für 48 Stunden bei 37 °C gelagert. Zusätzlich wurde ein Zwischenergebnis nach 24 Stunden notiert. Es wurde bei allen Substanzen eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Als Referenzsubstanz diente das häufig in der Industrie verwendete 3-Amino-4-Octanol (CORRGUARD EXT Amino Alcohol) (**119**) der Firma Angus Chemicals. Die Klassifizierung der Bakteriostatik erfolgte relativ zur verwendeten Referenz **119**. Die Bakteriostatik wurde in fünf unterschiedliche Klassen eingeteilt:

- 1: keine Inhibition des Wachstums
- 2: leichte Inhibition, schlechter als die Referenz **119**
- 3: ähnliche Inhibition wie die Referenz **119**
- 4: leicht bessere Inhibition als die Referenz **119**
- 5: deutlich bessere Inhibition als die Referenz **119**

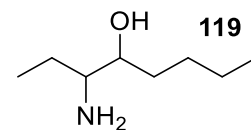


Abbildung 34: Struktur der Referenzverbindung **119**.

In Abbildung 35 ist das Resultat eines Hemmhofstests dargestellt. Oben links ist die Referenz **119** aufgetragen, diese besitzt per Definition eine Bakteriostatik der Stufe 3. Oben rechts befindet sich eine Substanz mit einer schwächeren Inhibition als die Referenz mit Wertung von 2. Unten rechts wurde das Bakterienwachstum deutlich gehemmt, weshalb diese Substanz mit einer 5 bewertet wurde. Unten links fand keine Inhibition statt, hier wurde die schlechteste Wertung von 1 vergeben. Eine eindeutige Klassifizierung der Substanzen war trotz

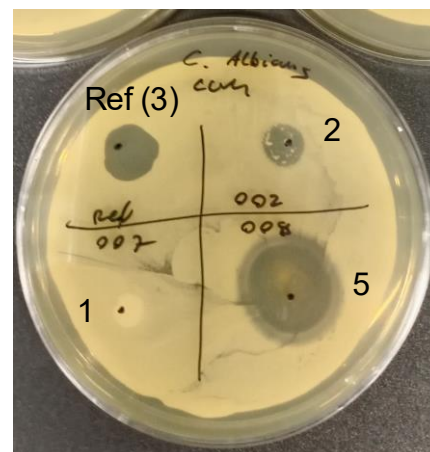


Abbildung 35: Beispielhafter Hemmhofstest.

Dreifachbestimmung nicht immer möglich, sodass mit einem Fehlerintervall von  $\pm$  einer Klasse zu rechnen ist.

Die gemessenen bakteriostatischen Eigenschaften der synthetisierten Substanzen befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 7.1).

#### 3.12.1 Grundlagen zur Ermittlung der Struktur-Wirkungsbeziehungen

Die Auswertung der Bakteriostatik erfolgte mit dem Statistikprogramm „The Unscrambler“ der Firma Camo Analytics. Dazu wurden die zuvor synthetisierten Verbindungen hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Strukturmerkmale digitalisiert. Zu den Strukturmerkmalen gehört unter anderem, ob es sich um ein Fettalkohol, eine Fettsäure oder ein Fettsäureester handelt. Zusätzlich wurde zwischen den funktionellen Gruppen wie z.B. einem Diol, einem Aminoalkohol, einem organischen Azid oder einer Doppelbindung unterschieden. Ein weiteres Diskriminierungsmerkmal war durch die Position der zusätzlichen funktionellen Gruppe gegeben. Hier wurde unterschieden, ob sich die funktionelle Gruppe innerhalb der Kette befindet oder an einer terminalen Position befindlich war. Amine wurden weiterhin in primäre bzw. sekundäre Amine und in Aminoalkohole eingeteilt.

Die Stärke der bakteriostatischen Eigenschaft einer Verbindung wurde aus dem Mittelwert der drei getesteten Mikroorganismen berechnet und auf Zahlen zwischen 0 und 1 normiert. 0 entspricht hierbei keine Inhibition und 1 steht für maximaler Inhibition. In Tabelle 7 ist eine Digitalisierung von zwei Substanzen beispielhaft dargestellt. Wenn das Strukturmerkmal im

Molekül vorhanden ist, wurde eine 1 vergeben, ansonsten eine 0. Kommt ein Strukturmerkmal häufiger vor, wurde eine 2 vergeben. Die vollständige Tabelle befindet sich im Anhang (Kapitel 7.2.1).

Tabelle 7: Beispielhafte Digitalisierung der synthetisierten Verbindungen.

Verbindung	Fettsäure	Fettalkohol	Diol	...	Epoxid	kurz	lang	Hemmung
LUM-002	0	1	0	...	1	0	1	0,075
LUM-012	1	0	1	...	0	0	1	0,175

Mit der digitalisierten Substanzbibliothek wurde mit dem Programm Unscrambler eine PCA (Principal Component Analysis) sowie eine PLS (Partial Least Squares) Analyse durchgeführt. Bei der PCA sowie bei der PLS handelt es sich um unterschiedliche Methoden zu einer multivariaten statistischen Datenanalyse, beruhend auf einer multiplen linearen Regression.

#### 3.12.2 Prinzipien der multivariaten Datenanalyse

Ziel der multivariaten Datenanalyse ist es, eine große Anzahl an Daten zu vereinfachen, um Sachzusammenhänge innerhalb einer großen Datenmenge zu veranschaulichen.<sup>[143]</sup> Bei der PCA handelt es sich um die älteste und am weitesten verbreitete Methode zur Reduktion von komplizierten Datenmengen. Die PCA stellt eine qualitative Analysemethode dar.

In einer PCA wird eine Vielzahl an Variablen eines multidimensionalen Raumes zu wenigen niedrigdimensionalen Hauptkomponenten (PC = Principal Component) zusammengefasst. Durch die Darstellung des multidimensionalen Systems in eine niedrigdimensionale Darstellung können bestehende Zusammenhänge graphisch deutlich vereinfacht dargestellt werden. Da die einzelnen Hauptkomponenten nicht miteinander korrelieren sollen, stehen diese mathematisch orthogonal zueinander. Die Relevanz einer einzelnen Hauptkomponente in dem System wird durch die Varianz beschrieben.<sup>[143]</sup>

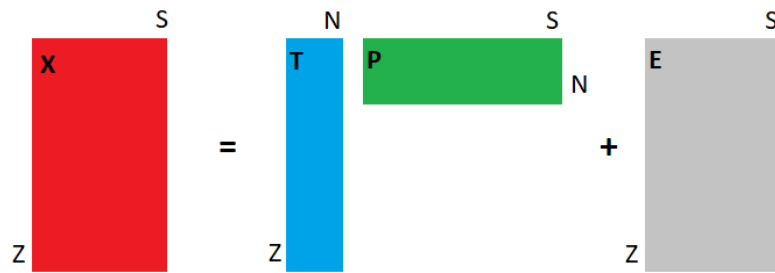


Abbildung 36: Schematische Darstellung einer PCA.<sup>[144]</sup>

Mathematisch betrachtet wird der gemessene Datensatz  $X$  als Produkt der Hauptkomponenten  $P$  und des Gewichtsvektors  $T$  sowie der Fehlermatrix  $E$  dargestellt.

Graphisch betrachtet wird eine Regressionsgerade nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate durch den multidimensionalen Raum aller Messdaten gelegt.<sup>[145]</sup> Die Regressionsgerade mit der kleinsten Summe der Fehlerquadrate stellt die erste Hauptkomponente dar. Die weiteren Hauptkomponenten befinden sich orthogonal zum Ursprung der ersten Hauptkomponente. Ziel der weiteren Hauptkomponenten ist ebenfalls die Minimierung aller Fehlerquadrate. Daraus resultiert eine übersichtliche Darstellung der Variation innerhalb der Messdaten.

Neben der PCA stellt die PLS ebenfalls eine weit verbreitete Methode der multivariaten Datenauswertung dar.<sup>[146]</sup> Die PLS und PCA basieren auf einem ähnlichen Prinzip. In einer PCA

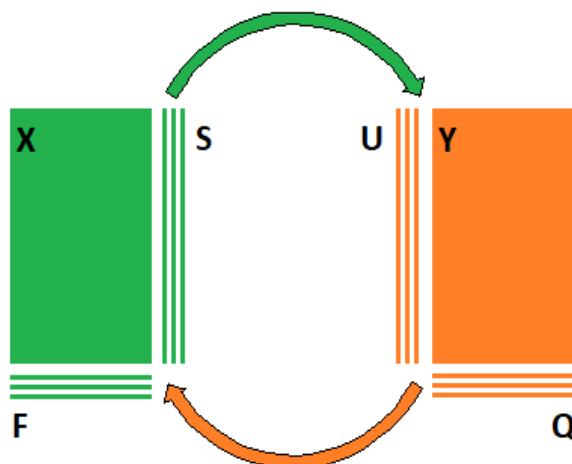


Abbildung 37: Schematische Darstellung einer PLS.<sup>[144]</sup>

werden neue Hauptkomponenten ermittelt, um das Gesamtsystem aller verfügbaren Variablen vereinfacht zu veranschaulichen. Bei einer PLS wird eine Regression vieler  $X$ -Variablen auf eine oder mehrere  $Y$ -Variablen projiziert. Die PLS optimiert die Summe der Fehlerquadrate eines Gesamtsystems in Bezug auf eine oder mehrere definierte Variablen. Dies soll bestehende Einflüsse des Systems auf

die zuvor definierten Variablen darstellen.<sup>[147]</sup>

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Zur Ermittlung der Struktur-Wirkungsbeziehungen wurden die synthetisierten Substanzen anhand ihrer Struktur bzw. funktionellen Gruppen sowie der Bakteriostatik analysiert, um die relevantesten Hauptkomponenten zu ermitteln.

In Abbildung 38 ist das Resultat einer PCA graphisch dargestellt. Durch eine räumliche Nähe innerhalb des Diagrammes werden funktionelle/statistische Zusammenhänge verdeutlicht. Dies ist insbesondere am „Cluster“ der Amine zu sehen. Primäre und sekundäre Amine sowie Aminoalkohole bilden in der Darstellung ein „Cluster“ aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit aus. Das Merkmal der Bakteriostatik liegt in dem „Cluster“ der Amine. Dies bedeutet, dass das statistische Modell einen Zusammenhang zwischen dem Cluster Amine und der bakteriostatischen Wirkung gefunden hat.

Während ähnliche Strukturmerkmale ein Cluster bilden, liegen gegensätzliche Merkmale möglichst weit voneinander entfernt. Dies wird am Beispiel der Kettenlänge besonders deutlich. In Abbildung 38 befindet sich das Merkmal „lang“ gegenüber dem Merkmal „kurz“.

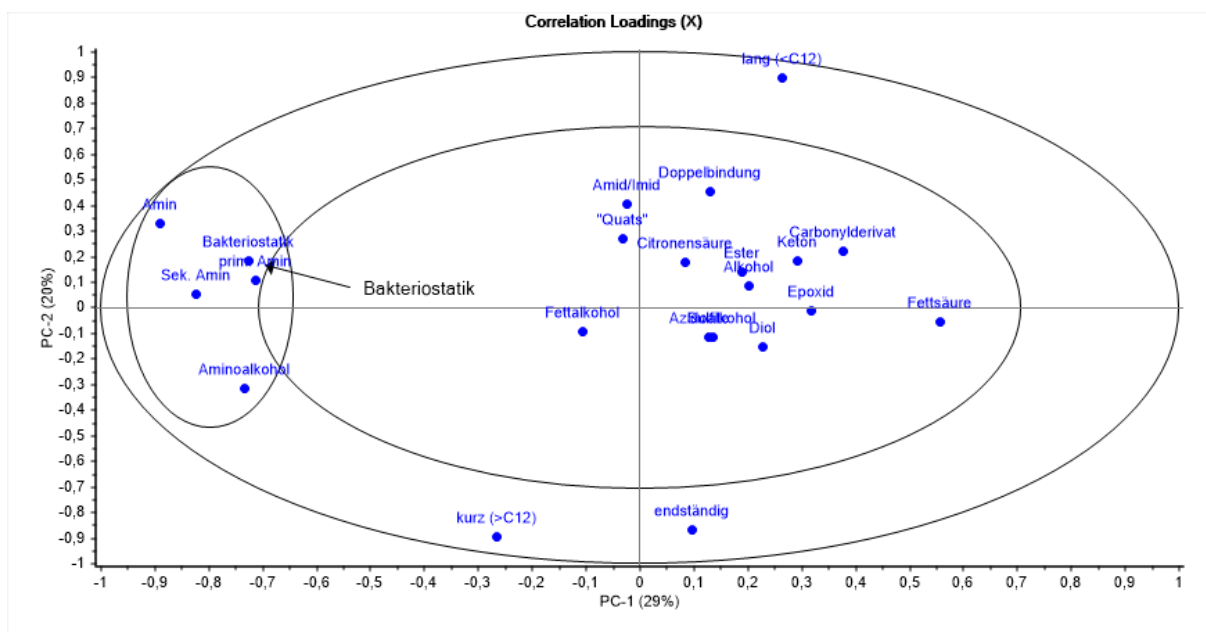


Abbildung 38: Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponenten für bakteriostatische Eigenschaften (PCA).

In Abbildung 38 ist eine graphische Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponente abgebildet. Die Varianz der PC-1 Komponente betrug 29 %, die Varianz der PC-2 Komponente lag bei 20 %. Mithilfe der beiden Hauptkomponenten konnten insgesamt 49 % der statistischen Zusammenhänge erklärt werden.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Evaluierung der PC-1 und PC-2 (Principal Component) Komponente war ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Hemmung des Bakterienwachstums sowie dem Strukturmerkmal „Amin“ erkenntlich. Dies bedeutet, dass die statistischen Zusammenhänge in dem multidimensionalen Raum am besten durch eine hohe Überschneidung der „Amin“-Komponente und der Bakteriostatik wiedergegeben werden können. Hierbei haben sich primäre und sekundäre Amine nur wenig in ihrer Wirkung unterschieden.

Auch die Auswertung der PC-1 mit der PC-3 Hauptkomponente gab diesen Zusammenhang mit einer Varianz von insgesamt 38 % wieder (vgl. Abbildung 39).

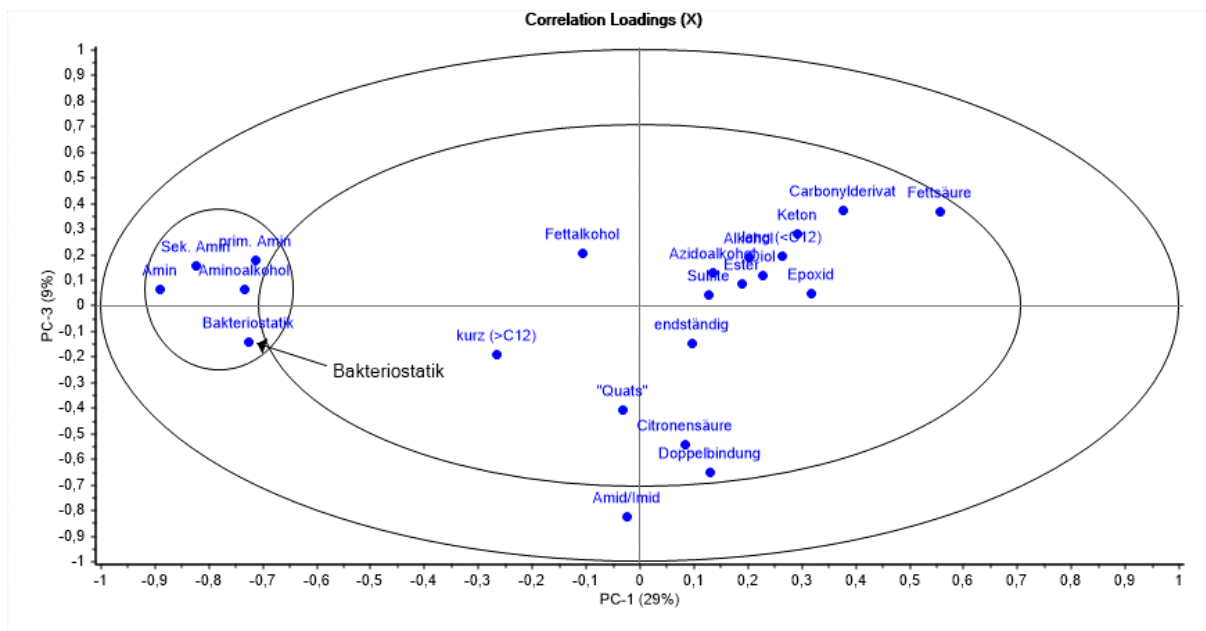


Abbildung 39: Darstellung der PC-1 und PC-3 Komponenten für bakteriostatische Eigenschaften (PCA).

Die PC-2 und PC-3 Komponenten besaßen eine Varianz von insgesamt 28 %. Die Abbildung der PC-2 und PC-3 Komponente hat keinen klaren Bezug auf einen statistischen Zusammenhang der Bakteriostatik und einer funktionellen Gruppe wiedergegeben (vgl. Abbildung 40).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

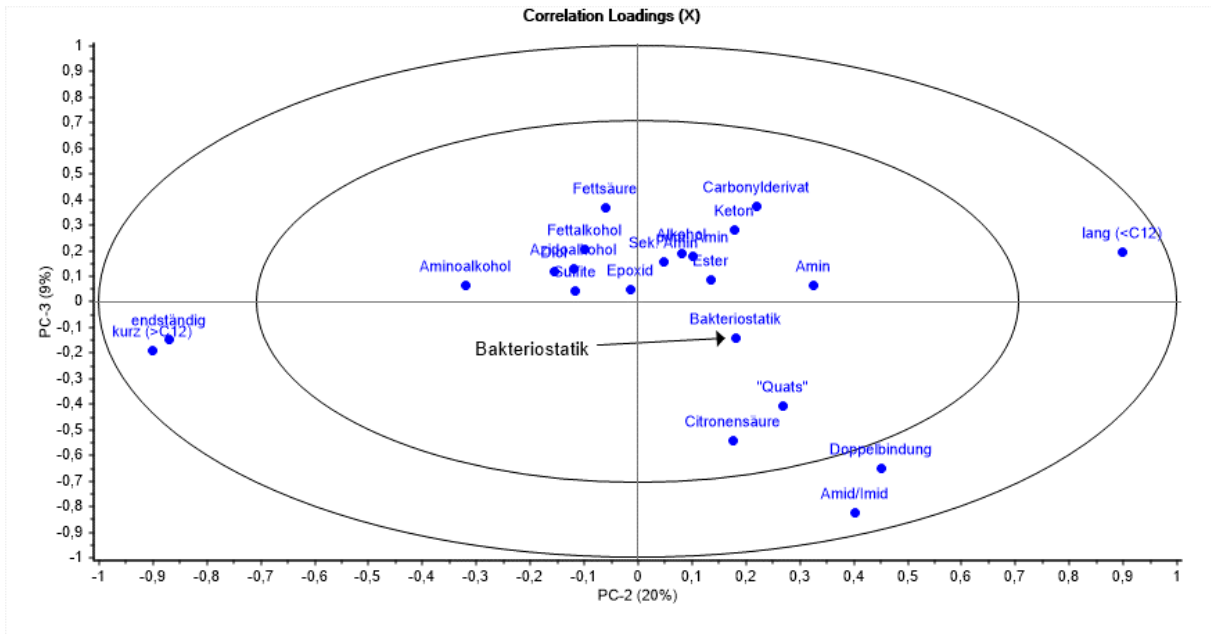


Abbildung 40: Darstellung der PC-2 und PC-3 Komponenten für bakteriostatische Eigenschaften (PCA).

Insgesamt wurden sieben Hauptkomponenten ausgegeben, die zusammen eine Varianz von 81 % besaßen. 81 % der Messdaten lassen sich durch das statistisch aufgestellte Modell erklären. Von diesen 81 % werden 49 % durch die ersten beiden Hauptkomponenten beschrieben, die restlichen 32 % teilen sich auf die weiteren fünf Hauptkomponenten auf. Die Relevanz der letzten fünf Komponenten ist folglich deutlich geringer.

Neben der PCA wurde auch eine PLS-Analyse durchgeführt.

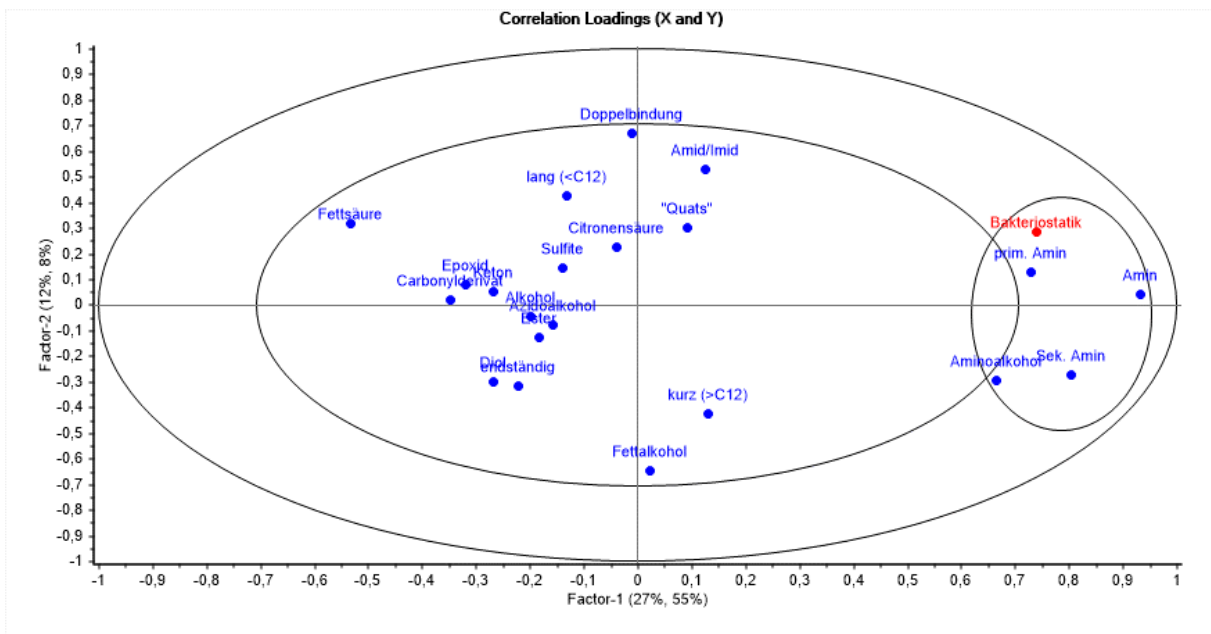


Abbildung 41: Darstellung der PLS-Analyse, Faktor 1 und 2 für bakteriostatische Eigenschaften (PLS).



### 3. Diskussion der Ergebnisse

Wie in der PCA wurde auch in der PLS eine Korrelation zwischen Aminen und der Bakteriostatik gefunden. Die Größte Korrelation mit der Bakteriostatik besaßen neben den sekundären Aminen die primären Amine. Auch die Aminoalkohole haben eine starke Korrelation mit der Bakteriostatik gezeigt. Dies gilt sowohl für die Faktoren 1 und 2 (Abbildung 41) wie auch für die Faktoren 1 und 3 (Abbildung 42).

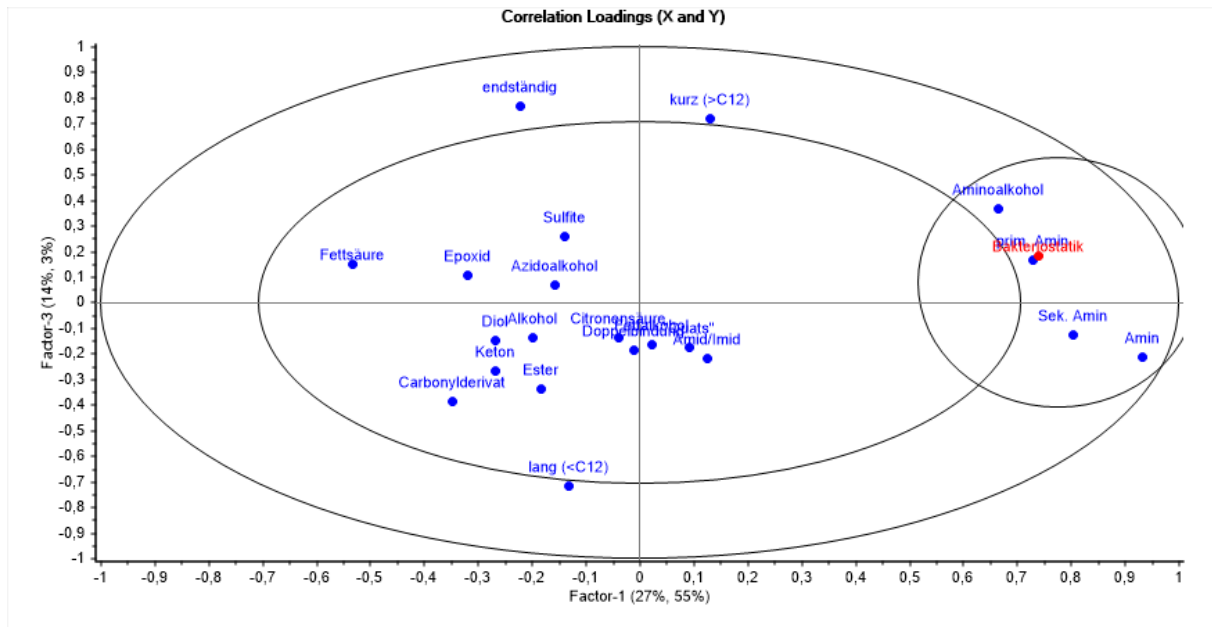


Abbildung 42: Darstellung der PLS-Analyse, Faktor 1 und 3 für bakteriostatische Eigenschaften (PLS).

Zusätzlich durchgeführte Hemmhoftest haben belegt, dass die bakteriostatischen Eigenschaften der Amine von dem pH-Wert abhängig sind. Wenn das Amin als Ammoniumsalz vorliegt ist die reaktive Amin-Gruppe blockiert und die bakteriostatische Wirkung ist deutlich reduziert.

Bei der Auswertung der Struktur-Wirkungsbeziehung mithilfe der Software „Unscrambler“ handelt es sich um eine statistische Auswertungsmethode. Hier fallen Strukturmerkmale, die nur gering vertreten sind, aber eine gute Wirkung haben in das statistische Grundrauschen. Von der Software „Unscrambler“ werden folglich keine bzw. nur schwache Struktur-Wirkungsbeziehungen erkannt. Um diese Fehler zu minimieren wurde nochmals eine Verifizierung der Struktur-Wirkungsbeziehung durchgeführt. Dazu wurden die Messdaten von gering vertretenen Stoffgruppen nochmals genauer betrachtet.

Hierbei wurden neben der starken Bakteriostatik der Amine noch weitere Struktur-Wirkungsbeziehungen hinsichtlich einer bakteriostatischen Wirkung gefunden.

- Die beiden hergestellten quaternären Ammoniumverbindungen **102** und **103** haben mittlere bis gute bakteriostatische Wirkung gezeigt.
- Epoxide besitzen einen leicht positiven Einfluss auf die Bakteriostatik.
- Die beiden Sulfit-Derivate **58** und **62** haben die Bakteriostatik verbessert.
- Die Kettenlänge hat keine große Auswirkung auf die Bakteriostatik.
- Auch scheint die terminale Gruppe (Fettalkohol, Fettsäure) keinen Einfluss auf die Bakteriostatik zu haben
- Weiterhin wurde kein Unterschied zwischen den terminalen Funktionalitäten sowie den in der Kette befindlichen Funktionalitäten festgestellt.
- Azide, Diole, Ester, Amide, Doppelbindungen, Citronensäurederivate sowie verschiedene Carbonylderivate haben keine Wirkung gezeigt.

Basierend auf der Anzahl der Substanzen, der Klassifizierungsmethode sowie der generellen Schwankungen im Bakterienwachstum wäre das Aufstellen eines „rankings“ bezüglich der schwächeren bakteriostatischen Eigenschaften nicht aussagekräftig.

### 3.13 Untersuchung der Breitbandwirkung

Zur Untersuchung der Breitbandwirkung wurde die Bakteriostatik einiger der wirksamen Substanzen an vier weiteren Bakterienstämmen nach der gleichen Methode getestet. Die Tests wurden an den Bakterien *Alkaligenes faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas B13* und *Streptococcus faecalis* durchgeführt. Im Anschluss wurde die bakteriostatische Wirkung der vier neuen Bakterien mit dem Durchschnitt der drei Standardbakterien verglichen.

Tabelle 8: Test der Breitbandwirkung der Substanzen an den Bakterien *Alkaligenes faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas* und *Streptococcus faecalis*, sowie Bildung des Durchschnitts der vier zusätzlichen Bakterien.

Verbindung	Ø Standardbakterien	Alkaligenes faecalis	Bacillus subtilis	Pseudomonas	Streptococcus faecalis	Ø zusätzliche Bakterien
LUM-008	5	5	5	5	5	5
LUM-045	4	5	5	5	2	4,25
LUM-055	5	5	5	5	5	5
LUM-060	4	2	4	5	4	3,75
LUM-062	2,3	2	4	5	2	3,25
LUM-068	4	4	5	5	3	4,25
LUM-070	5	4	5	5	4	4,5
LUM-073	3	3	4	2	4	3,25
LUM-075	5	5	5	5	4	4,75

Der Durchschnitt der vier zusätzlichen Bakterien entsprach im Rahmen der Messgenauigkeit dem Durchschnitt der zuvor getesteten Standardbakterien. Somit schien eine Breitbandwirkung gegeben zu sein. Lediglich bei dem weniger wirksamen Derivat LUM-062 wurde eine größere Abweichung beobachtet. Hier war die Wirkung gegenüber den vier zusätzlichen Bakterien sogar stärker verglichen mit den drei Standardbakterien.

### 3.14 Korrosionsinhibition – Struktur-Wirkungsbeziehungen

Die Bestimmung der Korrosionsinhibition erfolgte angelehnt an die DIN Norm 51360-2.

Eine Testemulsion mit der Substanz wurde zu, auf einem Filterpapier befindlichen, Eisenspänen gegeben. Nach zwei Stunden wurden die Eisenspäne entfernt und die Testemulsion mit Wasser abgewaschen. Die auf dem Filterpapier zurückgebliebene Rostmenge wurde visuell bestimmt. Anhand der Rostmenge wurden die Substanzen nach ihrer korrosionsinhibierenden Wirkung klassifiziert. Bei einer Korrosionsinhibitionsstufe von 0 hat keine Korrosionsinhibition stattgefunden, Stufe 4 beschreibt die stärkste Inhibition. Abbildungen der unterschiedlichen Korrosionsinhibitionsstufen befinden sich in Kapitel 6.1.2. Als Referenz diente eine Blindemulsion bestehend aus Öl, Wasser, Emulgator und Triethanolamin.

Die gemessenen Korrosionsinhibitionsstufen der hergestellten Verbindungen befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 7.1.).

Die Aufstellung der Struktur-Wirkungsbeziehungen für die Korrosionsinhibition erfolgte ebenfalls mit dem Programm „The Unscrambler“. Die Substanzen wurden wie zuvor bei der Bakteriostatik digitalisiert und im Anschluss mithilfe einer PCA und PLS analysiert. Die vollständige Tabelle befindet sich im Anhang (Kapitel 7.2.2).

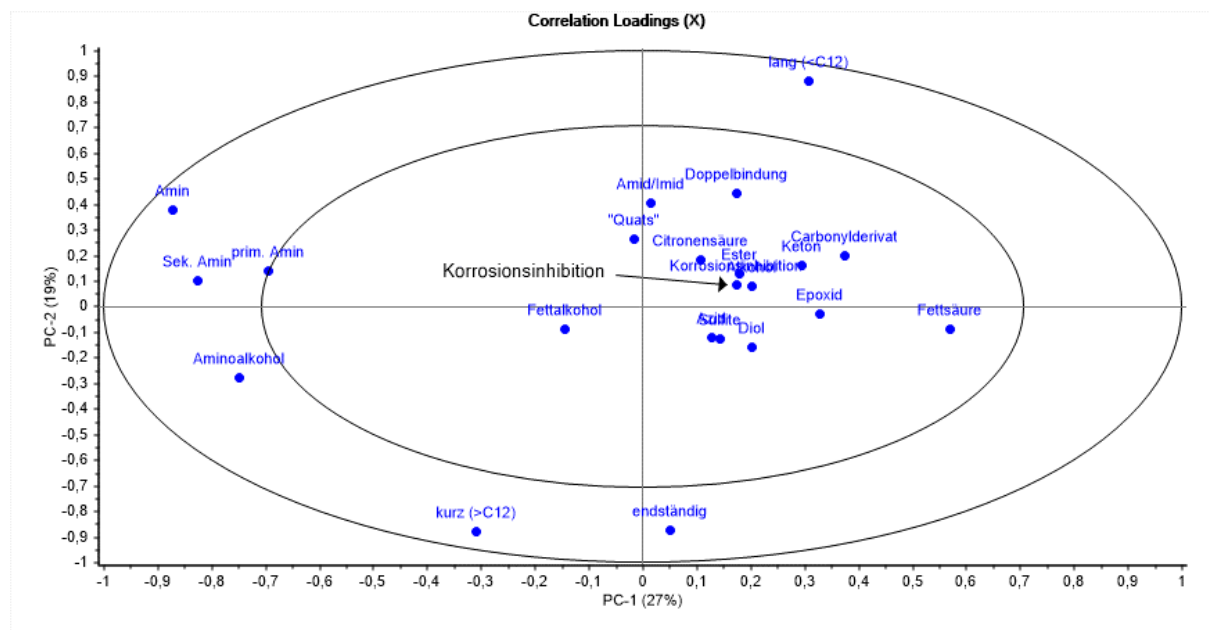


Abbildung 43: Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponenten für Korrosionsinhibition (PCA).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Anders als bei der Bakteriostatik ließ sich in der Darstellung der PC-1 und PC-2 Hauptkomponenten keine klare Struktur-Wirkungsbeziehung aufstellen (vgl. Abbildung 43). Die addierte Varianz des PC-1 und PC-2 Diagramm betrug 46 %.

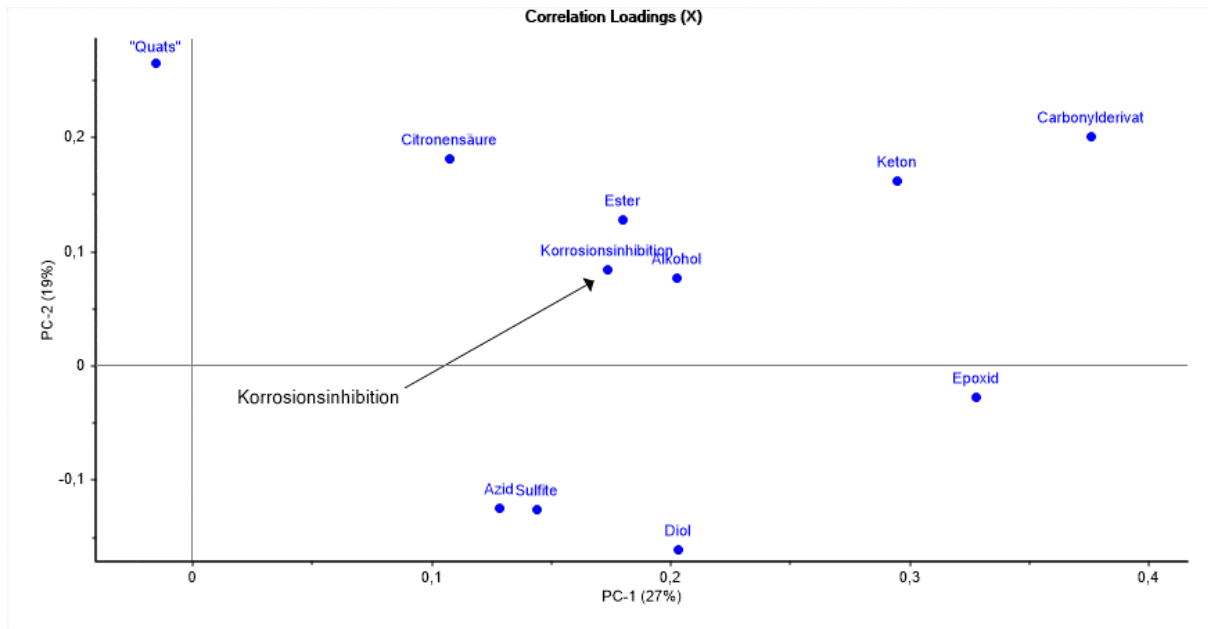


Abbildung 44: Vergrößerte Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponenten.

Die Korrosionsinhibition befand sich zentral in dem PC-1/PC-2 Diagramm in der Nähe zu den Strukturmerkmalen Ester, Alkohol, Keton, Epoxid, Azid, Sulfite, Diol und Citronensäure (vgl. Abbildung 44). Das Merkmal Korrosionsinhibition ist von zu vielen weiteren Variablen umgeben, um eine klare Struktur-Wirkungsbeziehung zwischen Korrosionsinhibition und einer funktionellen Gruppe aufstellen zu können. In der PC-1/PC-2 Darstellung korrelieren die verschiedenen Amine sowie die Kettenlänge nicht mit der Korrosionsinhibition.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

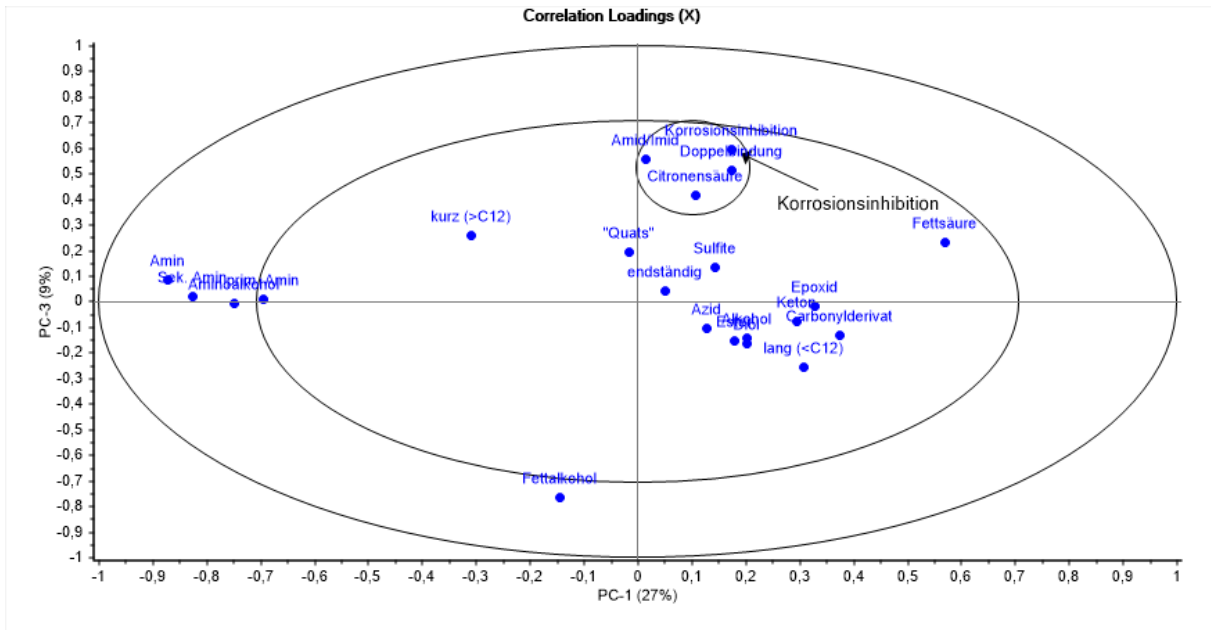


Abbildung 45: Darstellung der PC-1 und PC-3 Komponente für Korrosionsinhibition (PCA).

In Abbildung 45 ist die graphische Darstellung der PC-1 und PC-3 Hauptkomponenten dargestellt. Die Varianz dieser beiden Komponenten lag bei 36 %. Hier war ein statistischer Zusammenhang zwischen der Korrosionsinhibition und einem Amid/Imid, einer Doppelbindung sowie mit Citronensäureester/Citronensäureimide zu beobachten. Es wurde keine Korrelation zwischen Korrosionsinhibition und Aminen bzw. Fettalkoholen gefunden.

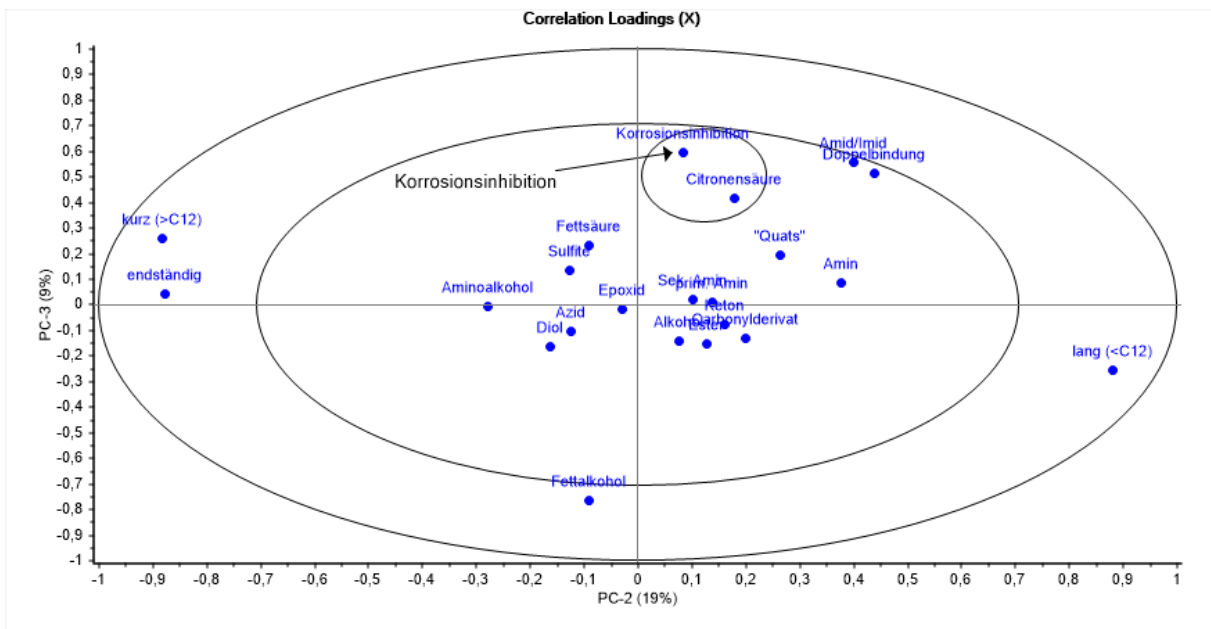


Abbildung 46: Darstellung der PC-2 und PC-3 Komponente für Korrosionsinhibition (PCA).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Auch in der graphischen Darstellung der PC-2 mit der PC-3 Komponente wurde ein statistischer Zusammenhang zwischen der Korrosionsinhibition und Citronensäurederivaten deutlich (vgl. Abbildung 46). Zusätzlich Korrelationen wurden mit dem Strukturmerkmale Amid/Imid und Doppelbindung ermittelt.

Die Ergebnisse des PCA-Modells spiegeln sich auch in der PLS-Analyse der Daten wider.

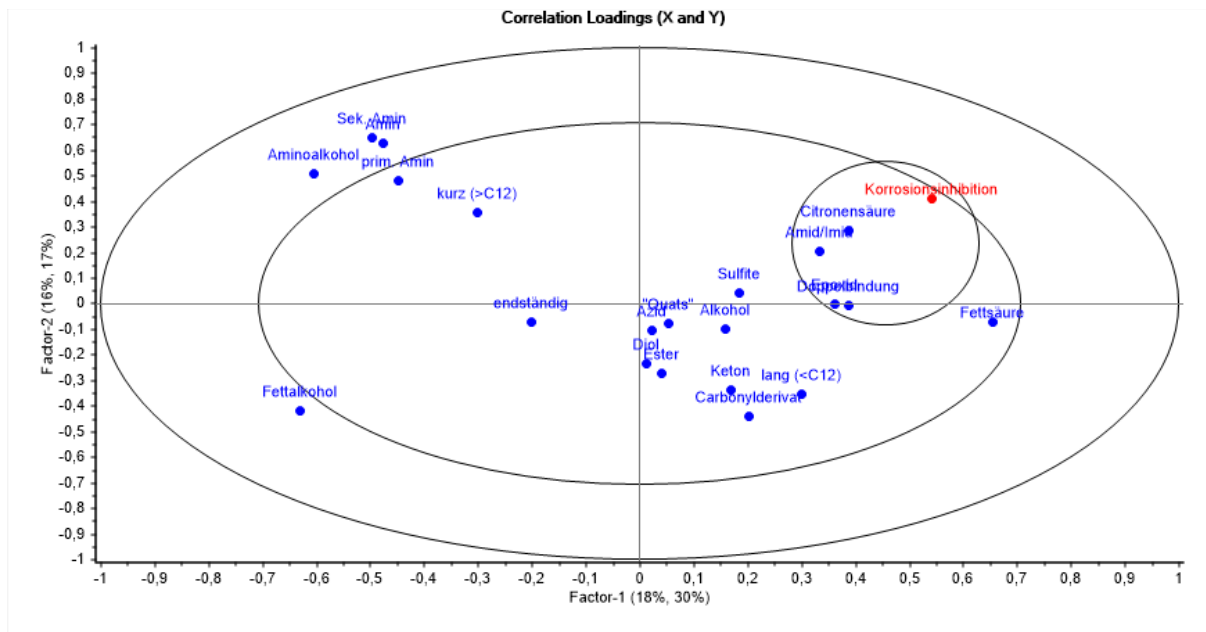


Abbildung 47: Darstellung der Faktoren 1 und 2 für Korrosionsinhibition (PLS).

Die PLS zeigte bei den Faktoren 1 und 2 eine Korrelation der Korrosionsinhibition mit den Strukturmerkmalen Citronensäure, Amid/Imid, Doppelbindung und Epoxid. Auch hier schienen Fettalkohole, die verschiedenen Aminogruppen sowie die Kettenlänge keinen Einfluss auf die Korrosionsinhibition zu haben. Dahingegen wurde eine leichte Korrelation zwischen dem Strukturmerkmal Fettsäure und der Korrosionsinhibition berechnet.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

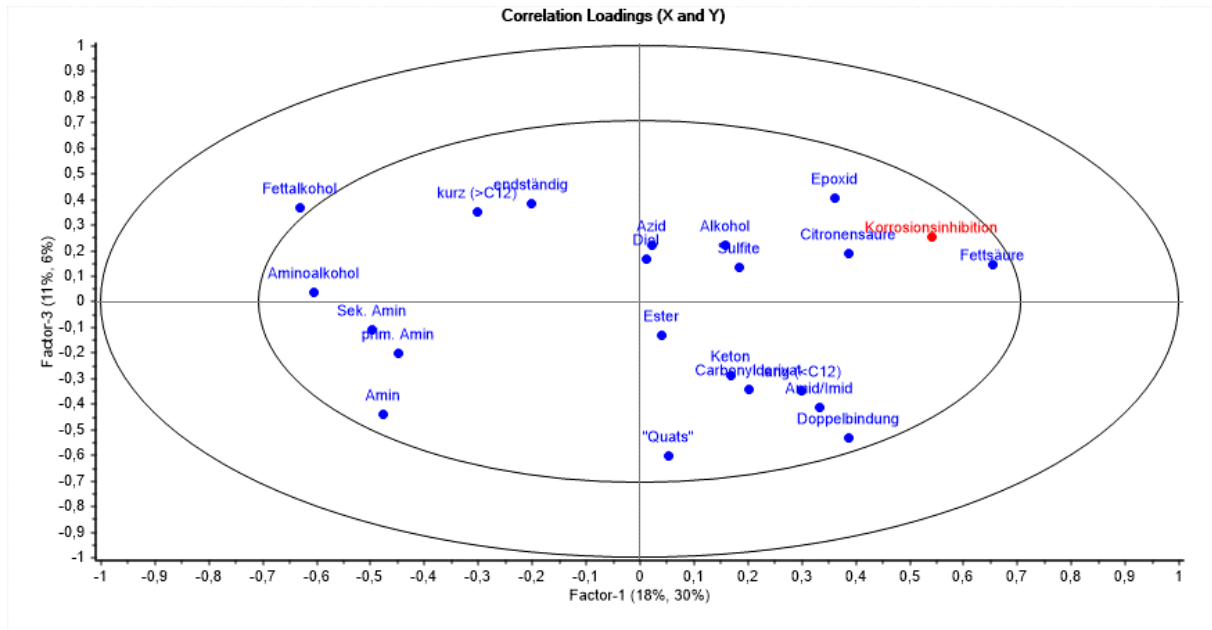


Abbildung 48: Darstellung der Faktoren 1 und 3 für Korrosionsinhibition (PLS).

Auch bei den Faktoren 1 und 3 der PLS wurde die Korrelation zwischen Citronensäure und Korrosionsinhibition wieder deutlich. Weiterhin korrelierte die Korrosionsinhibition auch mit den beiden Strukturmerkmalen Fettsäure und Epoxid.

Zusammenfassend lässt sich über die Struktur-Wirkungsbeziehung anhand der statistischen multivariaten Auswertung sagen, dass es eine Korrelation zwischen den funktionellen Gruppen Citronensäureester/Citronensäureimide, Amide/Imide, Doppelbindung und einer Korrosionsinhibition gibt.

Weiterhin wurde eine Korrelation zwischen Epoxiden und der Korrosionsinhibition gefunden. Diese wird im Rahmen der Arbeit jedoch nicht weiter berücksichtigt, da die Epoxide als Ausgangsverbindung für nachfolgende Modifikationen benötigt werden.



Nach einer weiteren Betrachtung der experimentellen Korrosionsinhibitionsdaten ergab sich folgender Zusammenhang (vgl. Kapitel 7.1):

Korrosionsinhibition der Amide/Imide

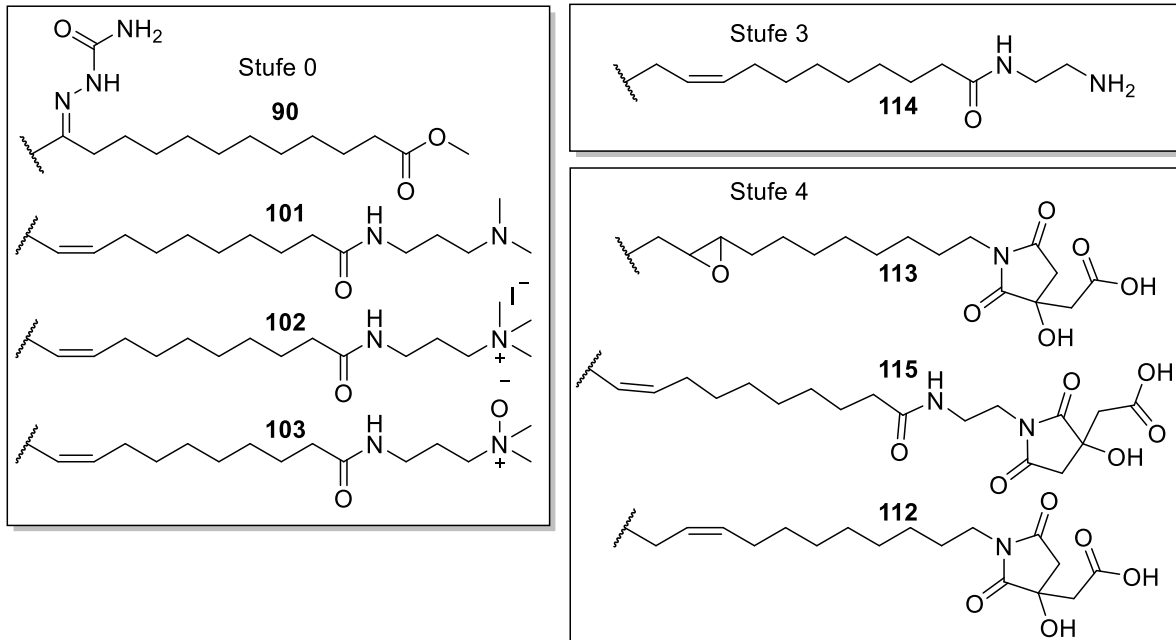


Abbildung 49: Korrosionsinhibition der Amide/Imide eingeteilt nach ihrer Wirkung.

In Abbildung 49 sind alle Substanzen mit dem Strukturmerkmal Amid/Imid und der zugehörigen Korrosionsinhibition aufgeführt. Es waren keine Substanzen mit der Korrosionsinhibitionsstufe von 1 und 2 vorhanden.

Von den drei stärksten Inhibitoren (Stufe 4) enthielten alle Verbindungen ebenfalls das Strukturmerkmal „Citronensäure“. Währenddessen sind Vertreter der Klasse Amid ohne Citronensäure eher schlechtere Inhibitoren (Stufe 0). Lediglich eine Verbindung der Klasse der Amide hat eine gute Korrosionsinhibition gezeigt (Stufe 3).

Die gefundene Korrelation zwischen Korrosionsinhibition und dem Merkmal Amid/Imid kann auch auf eine relativ hohe Korrelation von dem Strukturmerkmal Amid/Imid und dem Merkmal Citronensäure zurückgeführt werden. Von den acht Verbindungen mit dem Strukturmerkmal Amid/Imid enthielten insgesamt drei Verbindungen Citronensäure.

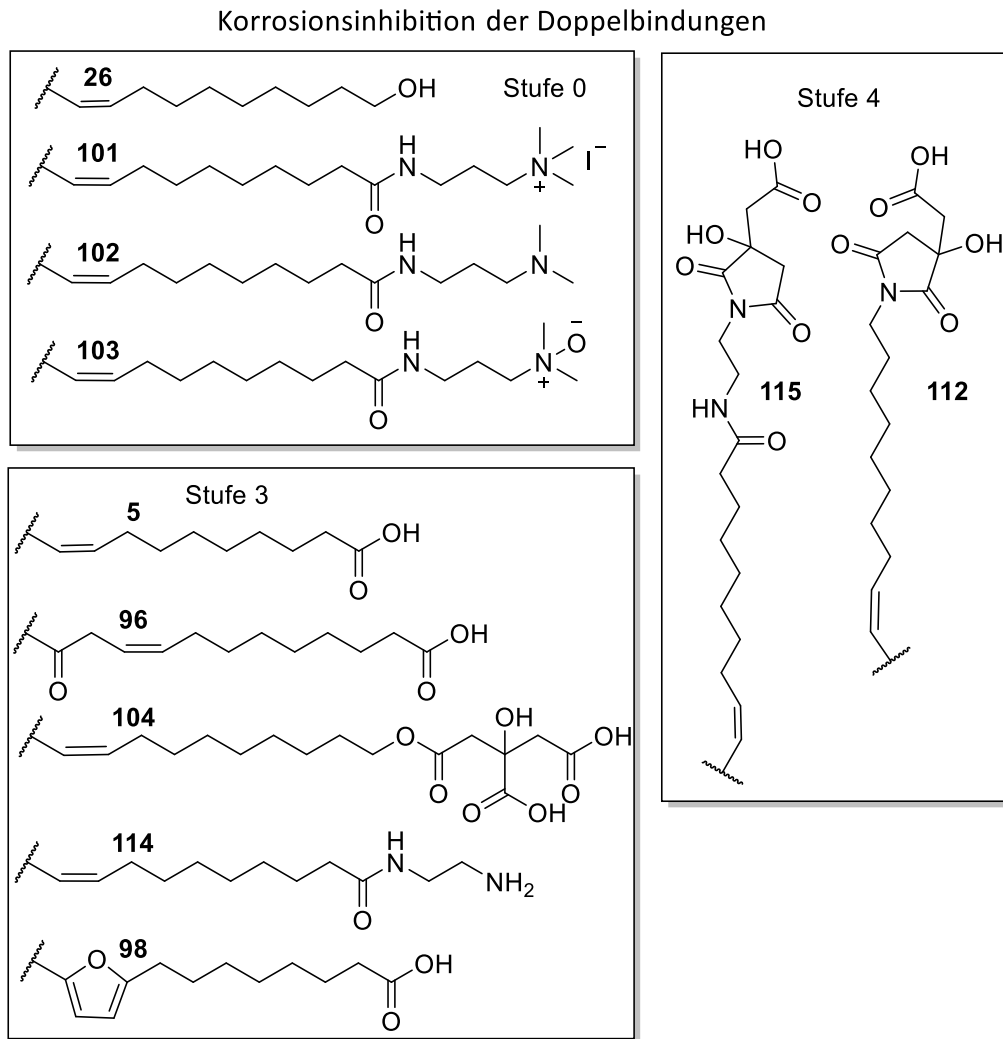


Abbildung 50: Korrosionsinhibition der Doppelbindungen eingeteilt nach ihrer Wirkung.

Auch bei dem Strukturmerkmal Doppelbindung stammten die besten zwei Substanzen aus der Gruppe der Citronensäureverbindungen (Stufe 4). Nichtsdestotrotz waren vier Verbindungen mit einer Doppelbindung und ohne Citronensäure in der zweitbesten Stufe (Stufe 3), während drei Verbindungen keine Korrosionsinhibition aufwiesen (Stufe 0). Dies deutete darauf hin, dass Doppelbindungen zumindest einen leichten Korrosionsschutz bieten.

Da sich auch drei Verbindungen in der niedrigsten Stufe befanden, sind synergetische Effekte durch Doppelbindungen, die zu einer Beeinflussung der Korrosionsinhibition führten, nicht auszuschließen.

Korrosionsinhibition der Citronensäurederivate

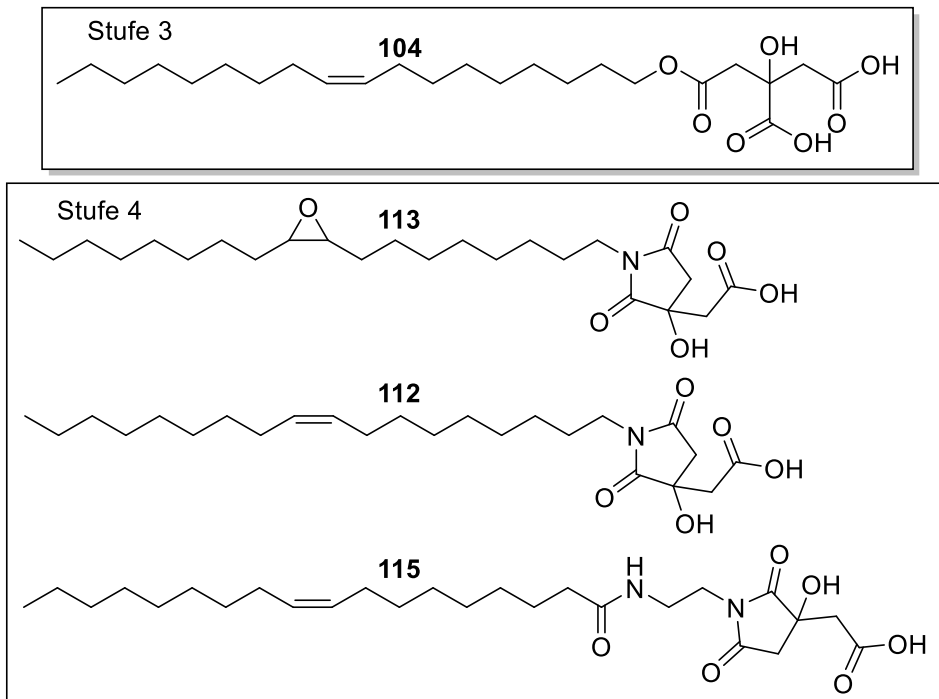


Abbildung 51: Korrosionsinhibition der Citronensäure eingeteilt nach ihrer Wirkung.

Alle vier Verbindungen der Gruppe Citronensäure besaßen eine gute bis sehr gute Korrosionsinhibition (Stufe 3 + 4). Somit war eine starke Korrelation zwischen dem Merkmal Citronensäure und Korrosionsinhibition gegeben. Die hier gefundene Korrelation ließ sich nicht auf Überschneidungen mit einem anderen Strukturmerkmal zurückführen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Citronensäurederivate eindeutig die Korrosion inhibieren. Doppelbindungen besitzen einen leicht positiven Einfluss auf die Korrosionsinhibition. Die gefundenen Korrelationen zwischen Amiden/Imiden und Korrosionsinhibition sowie der Doppelbindung und der Korrosionsinhibition ließen sich auf eine Überschneidung der beiden Gruppen mit der stark inhibierenden Spezies der „Citronensäure“ zurückführen. Währenddessen hat Citronensäure keine Korrosionsinhibition gezeigt.

### 3.15 Wertung Korrosionsinhibitoren

Neben der starken Korrosionsinhibition der Citronensäureester und Citronensäureimide wurden noch weitere Struktur-Wirkungsbeziehungen hinsichtlich Korrosionsinhibition gefunden:

- Fettsäuren inhibieren Korrosion besser als die terminalen Fettalkohole.
- Doppelbindungen und Epoxide verbessern die Korrosionsinhibition leicht.
- Aminofunktionen besitzen keinen bzw. nur minimalen Einfluss auf die Korrosionsinhibition.
- Verbindungen mit einer langen Kette waren besser als die entsprechenden kurzkettigen Derivate.
- Ketone, Azide und Diole hatten keinen bzw. nur minimalen Einfluss auf die Korrosionsinhibition.
- Die zusätzliche Hydroxy-Gruppe in der Ricinolsäure verbessert die Korrosionsinhibition.

Der verbesserte Korrosionsschutz der Ricinolsäurederivate kann vermutlich auf die Ausbildung eines 6-Ring mit Eisenatomen der Metalloberfläche zurückgeführt werden. Durch die zusätzliche Hydroxygruppe der Ricinolsäure in der 12-Position (vgl. Abbildung 52, Abbildung 26) wird ein stabilerer Komplex mit der Metalloberfläche gebildet. Durch den gebildeten Komplex besitzen die Ricinolsäurederivate eine höhere Affinität zu der Metalloberfläche und verbessern dadurch die Passivierung der Metalloberfläche.

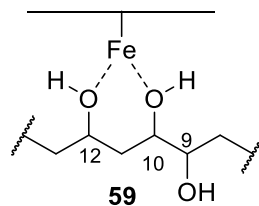


Abbildung 52: Möglicher 6-Ring von Ricinolsäure-Derivaten an eine Metalloberfläche.

Basierend auf der Anzahl der Substanzen und der verwendeten Klassifizierungsmethode (DIN 51360-2) wäre die Erstellung eines „rankings“ der funktionellen Gruppen bezüglich der Korrosionsinhibition nicht aussagekräftig.

Ein potentielles multifunktionelles Tensid ist direkt aus der Messung der unterschiedlichen Stoffeigenschaften hervorgegangen (vgl. Schema 25).

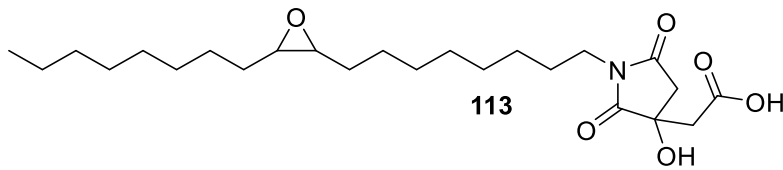


Abbildung 53: Potentielles multifunktionelles Tensid.

Neben den zuvor bestimmten oberflächenaktiven Eigenschaften (vgl. Abbildung 31, Tabelle 5) besaß das epoxidierte Citronensäureoleylimid **113** eine Korrosionsinhibition der Stufe 4 und gute bakteriostatische Eigenschaften mit einer Wertung von 4.0.

Studien haben gezeigt, dass terminale Epoxide bei einem pH-Wert von 9 keine vollständige Hydrolysestabilität aufweisen und zum Teil zu dem Diol hydrolysieren.<sup>[148]</sup>

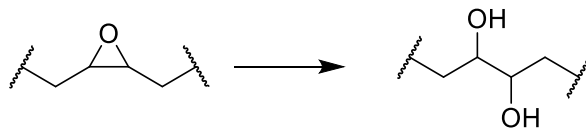


Abbildung 54: Mögliche Hydrolyse eines Epoxides zum Diol.

Da das Imid **113** besonders in seiner deprotonierten Form als anionisches Tensid vorliegt, wurde die Hydrolysestabilität des Epoxides unter wässrigen basischen Bedingungen bei einem pH-Wert von 9 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Puffer) untersucht.

Die Stabilität des Epoxides wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt.

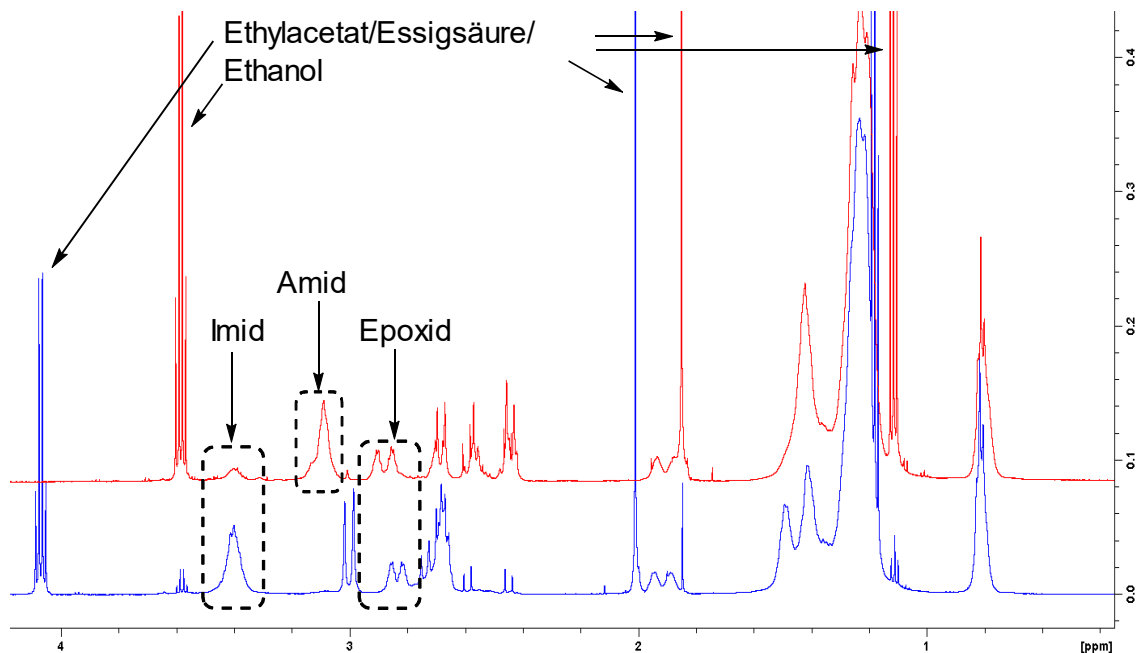


Abbildung 55:  $^1\text{H}$  Stabilitätsuntersuchung des Epoxides bei pH 9 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Unten (blau) Beginn der Messung, oben (rot) nach 24 Tagen.

Das Signal bei 2.9 ppm (vgl. Abbildung 55) hat im HSQC-Spektrum mit einem Kohlenstoff, welches im  $^{13}\text{C}$  eine chemische Verschiebung von 58.7 ppm besitzt, gekuppelt. Dies sind beides typische chemische Verschiebungen eines Epoxides. Somit war die Epoxidfunktion im Citronensäureoleylimid **113** nach 24 Tagen bei pH = 9 vollständig stabil.

Weiterhin war zu sehen, dass das Signal des Imides **113** bei 3.4 ppm nahezu verschwunden ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR ist ein neues Signal bei 3.1 ppm entstanden. Hier hat eine Verschiebung des Amid/Imid-Gleichgewichtes des Citronensäureimides zu dem Citronensäureamid aufgrund des basischen pH-Wertes stattgefunden.<sup>[149]</sup> Infolge der Amid-Bildung **120** ist eine Hochfeldverschiebung der weiteren Signale der Citronensäure hin zu 2.4 bis 2.8 ppm zu beobachten.

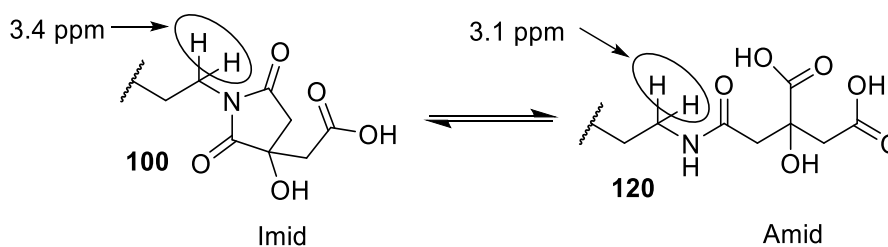


Abbildung 56: Amid-Imid Gleichgewicht der Citronensäure.

Ebenfalls war im NMR die Hydrolyse des restlichen Ethylacetat aus der wässrigen Extraktion zu Essigsäure und Ethanol zu sehen.

#### 3.16 Korrosionsinhibition der Sulfit-Derivate

Eine weitere interessante Verbindungsklasse waren die Sulfitderivate.

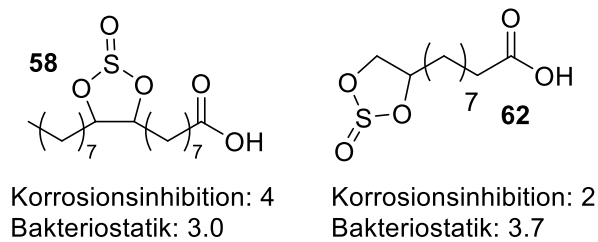


Abbildung 57: Hergestellte Sulfit-Derivate.

Es ist bereits bekannt, dass bei passivierend wirkenden Korrosionsinhibitoren die Kettenlänge einen Einfluss auf die Korrosionsinhibition besitzt.<sup>[97]</sup> Durch einen längeren hydrophoben Teil eines Moleküls werden korrosionsfördernde Substanzen, wie z.B. Wasser, stärker abgewiesen und können somit nicht mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung treten.

Dies spiegelte sich auch in den beiden hergestellten Sulfit Derivaten **58** und **62** wider. Die Untersuchungen haben ergeben, dass das Sulfit der Ölsäure **58** eine stärkere Korrosionsinhibition besitzt, als das kurzkettige Undecylensäure-Sulfit **62**.

Das interessante an den beiden Verbindungen war die korrosionsinhibierende Wirkung in Kombination mit der Sulfit-Gruppe. Durch den Schwefel der Sulfit-Gruppe könnte das Molekül Eigenschaften eines Hochdruckadditives besitzen und gleichzeitig antikorrosiv wirken. Normalerweise stehen Hochdruckadditive und Korrosionsinhibitoren in Konkurrenz zueinander, da sich beide an der Metalloberfläche befinden müssen, um ihre volle Wirksamkeit zu entfalten. Dadurch, dass beide Eigenschaften in einem Molekül enthalten sind, würde diese Konkurrenz entfallen.

Aufgrund fehlender Testmöglichkeiten zur Untersuchung von Hochdruckadditiven konnte diese Eigenschaft jedoch nicht genauer untersucht werden.

Zusätzlich besitzen beide Substanzen eine ähnliche Bakteriostatik wie die Referenzsubstanz der Firma Angus Chemical Company **119**.

#### 3.17 Konzept zur Erstellung eines multifunktionalen Tensides

Die zuvor ermittelten Ergebnisse haben dargelegt, dass Eigenschaften eines Moleküls auf bestimmte funktionelle Gruppen zurückgeführt werden können bzw. verschiedene Strukturmerkmale für bestimmte Eigenschaften verantwortlich sind.

Auf Grundlage dieser Erkenntnis lässt sich ein Konzept entwickeln, dass durch die Kombination verschiedener Strukturmerkmale in einem Molekül die Herstellung multifunktionaler oberflächenaktiver Verbindungen möglich ist. Weiterhin stellt sich die Frage, ob die Struktur-Wirkungsbeziehungen durch weitere funktionelle Gruppen negativ beeinflusst wird. Zur Reduktion der Wechselwirkung innerhalb eines Moleküls kann der Einsatz eines „Linkers“ notwendig sein. Durch eine Vergrößerung des intramolekularen Abstandes der funktionellen Gruppen ist die Reduktion von Wechselwirkungen möglich.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde ein „proof of concept“ zur Synthese eines korrosionsinhibierenden und bakteriostatischen Tensides durchgeführt. Dieses Konzept kann die Synthese weiterer multifunktionaler Tenside auch über die Bakteriostatik und Korrosionsinhibition hinaus ermöglichen.

Aus den zuvor ermittelten Struktur-Wirkungsbeziehungen ließen sich mehrere Strukturmerkmale und Kriterien für einen multifunktionelles Tensid formulieren. Dieser sollte die in Abbildung 58 gezeigten Funktionalitäten möglichst vollständig abdecken.

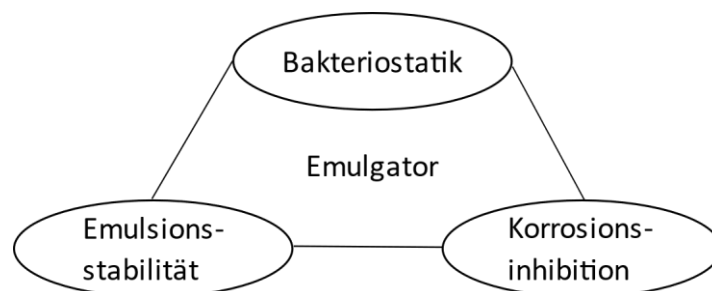


Abbildung 58: Multifunktionalitäten des gewünschten Produktes.

Dazu waren folgende funktionelle Gruppen bzw. Struktureigenschaften von Bedeutung:

- Für gute bakteriostatische Eigenschaften muss ein Amin im Molekül enthalten sein.
- Für eine gute Korrosionsinhibition ist Citronensäure wichtig.
- Der polare Kopf sollte sich an einer terminalen Position befinden.



Die zuvor getesteten Hydroxycarbonsäuren unterschieden sich nur marginal hinsichtlich ihrer Oberflächenaktivität. Als polare Kopfgruppe können Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure verwendet werden.

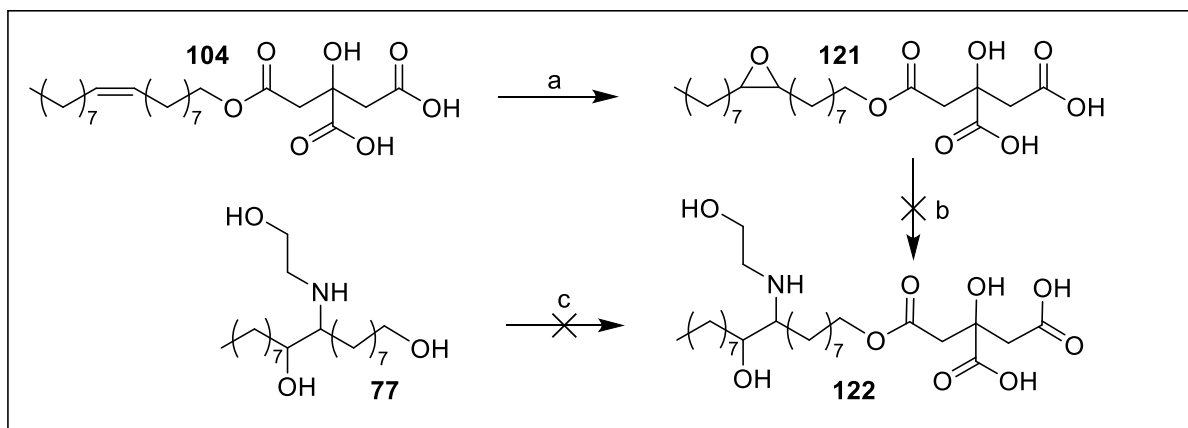
Weinsäure und Äpfelsäure erschienen als nicht geeignet, da beide Moleküle reaktive Hydroxy-Gruppen besitzen. Diese erschweren den Reaktionsverlauf aufgrund möglicher Nebenreaktionen, wie z.B. Veresterungen und damit einhergehende Polymerisationen. Dahingegen war Citronensäure geeignet, da sich die Hydroxy-Gruppe der Citronensäure in einer tertiären Position befindet und somit sterische abgeschirmt ist. Zusätzlich ist die Hydroxy-Gruppe in Nachbarschaft zu drei Carbonsäuren, diese ziehen Elektronendichte aus der Hydroxygruppe und setzen dadurch die Reaktivität herab.

Aus früheren Arbeiten war bekannt, dass Citronensäure und Bernsteinsäure in Gegenwart von Aminen zur Imidbildung neigen.<sup>[69]</sup> Dies wäre bei der Citronensäure weniger kritisch, da diese auch nach einer Imidbildung noch eine freie Säuregruppe besitzt, welche als hydrophiler Kopf fungieren kann. Bei Bernsteinsäure wäre nach einer Imidbildung die Eigenschaft, als tensidische Kopfgruppe zu dienen, nicht mehr vorhanden. Dies war insbesondere wichtig, da aufgrund der bakteriostatischen Wirkung von Aminen ein solches im Molekül enthalten sein muss. Zusätzlich lieferte Citronensäure neben der Polarität noch die Fähigkeit, als Korrosionsinhibitor zu dienen.

Zusammengefasst benötigte ein multifunktionaler Emulgator ein Amin für die bakteriostatischen Eigenschaften, eine lange Kette für die Emulsionsfähigkeit und möglichst eine terminale Citronensäure-Einheit als polare Kopfgruppe, welche zusätzlich noch antikorrosiv wirkt.

#### 3.18 Herstellung eines multifunktionellen Emulgators

Um die zuvor genannten Eigenschaften in einem Molekül zu vereinen, wurde nach den bereits bekannten Vorschriften der Citronensäureoleylester epoxidiert und das Epoxid im Anschluss mit Ethanolamin geöffnet. Hier war durch die Citronensäure ein polarer hydrophiler Kopf mit korrosionshemmenden Eigenschaften gegeben. Für die Bakteriostatik sollte das Amin aus dem Ethanolamin sorgen.



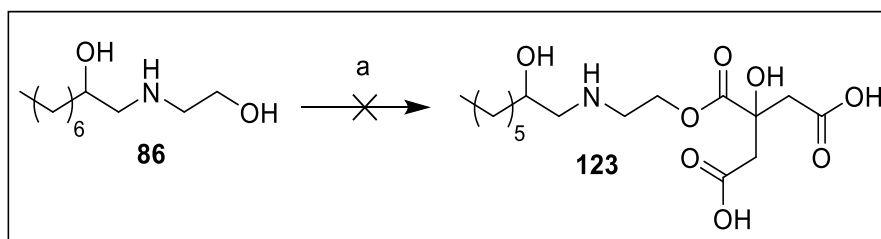
Schema 29: Synthese eines multifunktionalen Emulgators beruhend auf Citronensäure und Ethanolamin. a) Oxone/Aceton, DCM, ges.  $\text{NaHCO}_3$ , rt b) Ethanolamin, 100 °C c) Citronensäure,  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 °C

Die Epoxidierung des Citronensäureolyesters **104** zu dem Epoxid **121** erfolgte in quantitativer Ausbeute nach der optimierten Vorschrift mit Oxone und Aceton (vgl. Tabelle 2).

Die Reaktion des Epoxides **121** mit einem großen Überschuss an Ethanolamin erfolgte ohne weitere Lösungsmittel bei 100 °C. HPLC-MS Messungen ergaben, dass nach 60 bis 75 Minuten der Gehalt des Produktes **122** in dem Reaktionsgemisch maximal war und anschließend abnahm. Als Nebenreaktion lief die Verseifung der beiden Citronensäureester **121** und **122** ab. Diese lief aufgrund der hohen Temperaturen sowie den basischen Reaktionsbedingungen schneller als die Epoxidöffnung ab. Auch bei 40, 60 und 80 °C war die Verseifungsreaktion bevorzugt. Aufgrund der Hydrolyse des Esters war es nicht möglich, das Epoxid **121** in Gegenwart eines Esters mit Ethanolamin zu öffnen

Die Reaktion des zuvor hergestellten Ethanolamin-Derivates **77** mit Citronensäure in einem Verhältnis von 1:1 führte nicht zu dem Zielprodukt **122**. Bei der Reaktion entstand eine zähflüssige bis feste Substanzmischung. Laut einer HPLC-MS Messung hat es sich um ein komplexes Produktgemisch gehandelt, in der nur Spuren der Zielmasse vorhanden waren. Aufgrund der beschriebenen Probleme, das Zielmolekül **122** zu erhalten, wurden keine weiteren Synthesen mehr dahingehend unternommen.

Ein weiterer Versuch, die geforderten Eigenschaften in einem Molekül zu realisieren bestand darin, dass mit Ethanolamin geöffnete terminale Epoxid **86** mit Citronensäure zu verestern. Durch die Veresterung im letzten Reaktionsschritt kann keine Hydrolyse des Esters aufgrund eines großen Überschusses einer Base als Nebenreaktion ablaufen. Ergebnisse aus vorherigen Arbeiten zeigten, dass sekundäre Alkohole weniger reaktiv als primäre Alkohole sind, sodass bevorzugt die primäre Hydroxy-Gruppe in Molekül **86** verestert werden sollte.<sup>[150]</sup> Es ist davon auszugehen, dass das sekundäre Amin nur unter drastischen Reaktionsbedingungen zu einem Amid reagiert. Folglich wird davon ausgegangen, dass das Amin die Veresterung des primären Alkohols nicht weiter beeinflusst.

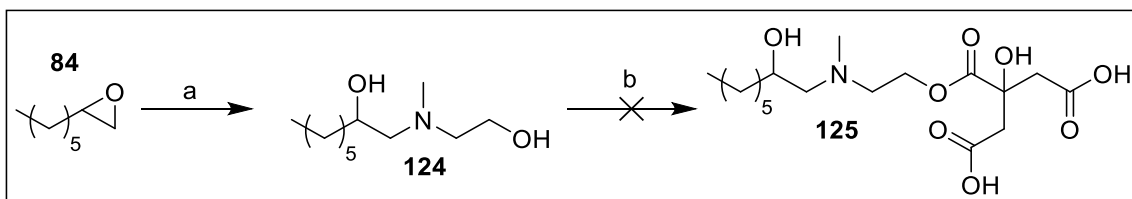


Schema 30: Darstellung eines multifunktionellen Emulgators. a) Citronensäure, 80 °C, 1 h.

Als Ausgangssubstanz diente der bereits zuvor hergestellte Aminoalkohol **86** (vgl. Schema 16). Das Ethanolamin Derivat **86** wurde mit einem Äquivalent Citronensäure bei 80 °C ohne Lösungsmittel für eine Stunde erhitzt. Bei der Reaktion ist ein unlöslicher brauner Feststoff entstanden. Dies deutete auf eine Polymerisation hin. Aufgrund der Unlöslichkeit des erhaltenen Rohproduktes in verschiedenen Lösungsmitteln wurde dieses nicht weiter charakterisiert. Die Polymerisation/Vernetzung erfolgte entweder über den sekundären Alkohol oder über das Amin.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Zur Untersuchung dieser beiden Möglichkeiten wurde die Reaktion nochmals mit dem N-Methylaminoethanol Derivat **124** durchgeführt.



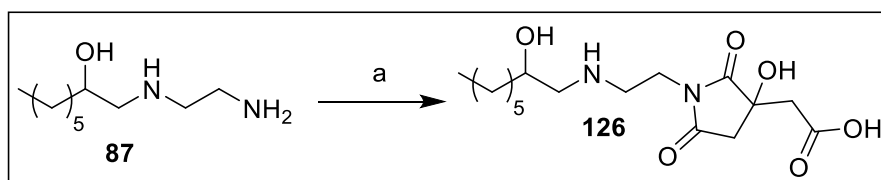
Schema 31: Untersuchung des Einflusses der Amin-Funktion auf die Polymerisation. a) N-Methylaminoethanol, 60 °C, 16 h, b) Citronensäure, 80 °C, 1 h.

Die Epoxidöffnung erfolgte mit 5.0 Äquivalenten N-Methylaminoethanol bei 60 °C ohne weiteres Lösungsmittel bei einer Reaktionszeit von 16 Stunden. Das Produkt **124** wurde in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Folgereaktion mit einem Äquivalent Citronensäure bei 80 °C lieferte auch nach langer Reaktionszeit keinen vollständigen Umsatz. Vermutlich lag das Gleichgewicht der Reaktion bei einem Umsatz von 50 %. Aufgrund der zwitterionischen Eigenschaften des Produktes **125** war keine Aufarbeitung des Reaktionsgemisches möglich.

Infolge der schlechten Zugänglichkeit der Citronensäureester **125**, **123** und **125** wurden dahingehend keine weiteren Synthesen zur Herstellung von Estern durchgeführt.

Ein weiteres Problem lag in dem benötigten basischen pH-Wert sowohl für die Oberflächenaktivität als auch für die bakteriostatische Wirkung der Amine. Unter basischen wässrigen Bedingungen ist die Hydrolyse von Citronensäureestern möglich. Aufgrund der schwierigen Zugänglichkeit der Citronensäureester und des benötigten basischen pH-Wertes wurden die Citronensäureimide gegenüber den Citronensäureestern priorisiert.



Schema 32: Darstellung eines Citronensäureimides aus einem Ethylendiamin-Derivat. a) Citronensäureanhydrid, THF, 80 °C, 16 h.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

---

Zunächst wurde das Diamin **87** bei 100 °C mit einem Äquivalent Citronensäure für zwei Stunden ohne Lösungsmittel gerührt. Obwohl der Umsatz der Reaktion nur bei etwa 50 % lag, sind bei der Reaktion nicht identifizierbare Nebenprodukte entstanden.

Zur erhöhten Selektivität der Reaktion wurde diese mit Citronensäureanhydrid als Edukt wiederholt. Die Synthese von Citronensäureanhydrid wurde nach einer bereits im Arbeitskreis bekannten Vorschrift durchgeführt.<sup>[150]</sup>

Die Umsetzung des Diamins **87** erfolgte mit einem Äquivalent Citronensäureanhydrid in THF bei 80 °C und einer Reaktionsdauer von 16 Stunden. Das Zielprodukt **126** fiel aus der Reaktionslösung aus und wurde durch eine Filtration als Reinsubstanz mit einer Ausbeute von 79 % erhalten. Die erhaltene Mutterlauge bestand zu ca. 60 % aus dem Produkt sowie aus den beiden Edukten.

Die Imidbildung wurde für die Kettenlängen C8, C10, C12, C14, C16 und C18 wiederholt. Mit steigender Kettenlänge nahm die Ausbeute ab. So betrug die Ausbeute bei einer Kettenlänge von C8 etwa 79 %, während bei einer Kettenlänge von C18 nur eine Ausbeute von 11 % erzielt wurde.

Tabelle 9: Ausbeuten der unterschiedlichen Kettenlängen der Verbindung **125**.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Ausbeute [%]	79	70	63	42	27	11

Die hergestellten Imide wurden im Anschluss bei einem pH-Wert von 9 (Triethanolamin-Puffer) auf ihre Oberflächenaktivität getestet.

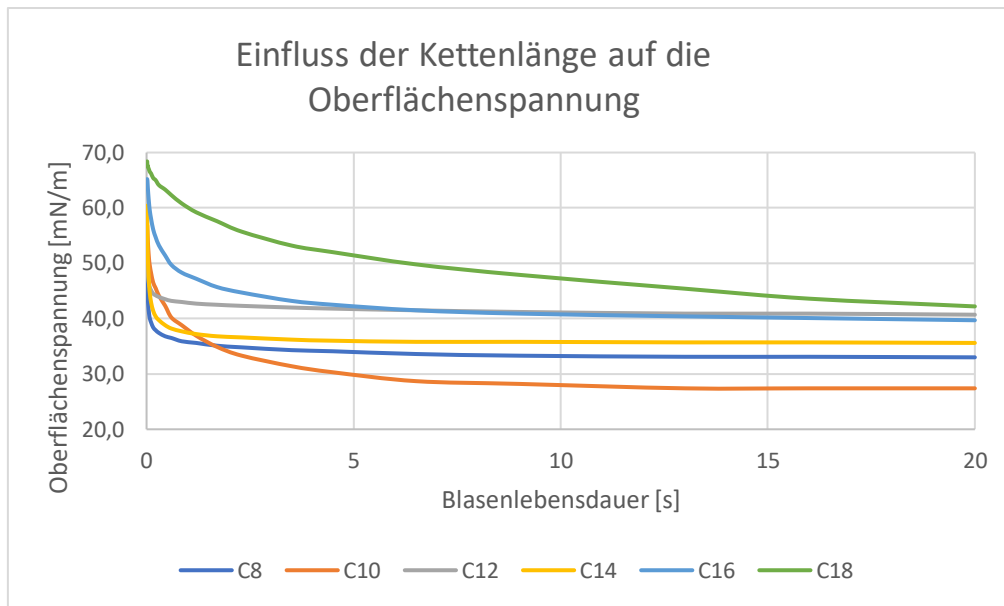


Abbildung 59: Oberflächenspannung der Ethylendiamin-Citronensäureimide **126**.

Die niedrigste Oberflächenspannung mit bis zu 28 mN/m wurde für das C10 Derivat gemessen. Das C14 und C8 Derivat verringerten die Oberflächenspannung auf ca. 35 mN/m. Die schlechteste Oberflächenspannung mit ca. 40 mN/m erreichten das C12, C16 und C18 Derivat. Die hohe Oberflächenspannung der C16 und C18 Derivate, vor allem bei kurzen Blasenlebensdauern, war auf die schlechte Löslichkeit trotz des basischen pH-Werts zurückzuführen. Die verschiedenen Kettenlängen unterschieden sich auch stark bei einer kurzen Blasenlebensdauer. Der Startwert (20 ms) der C8 und C12 Derivate lag bei ca. 50 mN/m, von C10 und C14 bei 58 mN/m und von C16 und C18 bei ca. 65 mN/m.

Neben der Oberflächenspannung wurden die Substanzen weiterhin auf das Anschäumverhalten, die Schaumstabilität, die Schaumqualität, die Emulsionsstabilität, die Korrosionsinhibition sowie der Bakteriostatik untersucht.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 10: Oberflächenaktivität, Korrosionsinhibition und Bakteriostatik verschiedener Citronensäureimide.

Kettenlänge	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsionsstabilität	Korrosionsinhibition	Bakteriostatik
8	0.2	---	4	4/3/1/1	3	3.0
10	2.9	2.7	2	5/3/2/2	3	2.3
12	3.9	3.8	2	5/2/2/2	3	2.7
14	2.5	2.4	4	5/2/2/2	3	4.0
16	1.1	1.0	3	4/2/2/2	3	3.3
18	2.1	2.0	3	5/2/2/2	3	1.7
Cit-Oleylimid	2.8	2.7	2	4/2/2/2	4	2.0

Das C12-Derivat lieferte mit einer Schaumhöhe von 3.9 cm das stärkste Anschäumverhalten, während das C8 und C16 Derivat am wenigsten Schaum bildeten. Die Schaumstabilität war unabhängig von der Kettenlänge sehr ähnlich. Bei allen Derivaten hat sich die Schaumhöhe nach 2 Minuten um ca. 0.1 cm zurückgebildet. Die Kettenlängen C10 und C12 lieferten relativ feinen Schaum, bei den Kettenlängen C8 und C14 fiel der Schaum deutlich gröber aus.

Außer das C8-Derivat lieferten alle Verbindungen kurzfristig stabile Emulsionen. Diese waren nach kurzer Zeit aufgerahmt, eine Aggregation bzw. Koaleszenz fand nur im geringen Maße statt. Eine erneute Homogenisierung der Emulsion war ohne weiteres durch einfachem schütteln möglich. Die Emulsionsstabilität war identisch zu dem Citronensäureoleylimids, welches hier als Vergleichssubstanz dienen kann.

Alle Derivate sind Korrosionsinhibitoren der Stufe 3 und besaßen somit eine relativ gute Korrosionsinhibition. Mit einer Korrosionsinhibition der Stufe 4 besaß das Citronensäureoleylimid eine leicht bessere Korrosionsinhibition. Hierfür verantwortlich waren vermutlich die zusätzliche Doppelbindung der Kette.

Besonders gut war die bakteriostatische Wirkung des C14 Derivates mit einer Wirkung von 4.0. Diese war somit deutlich besser als die bakteriostatische Referenz **119**. Die Kettenlängen C8, C10, C12, und C16 lagen unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit im Bereich der

Referenz. Lediglich das C18 Derivat war aufgrund von Löslichkeitsproblemen deutlich schlechter als die Referenzsubstanz.

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigten, ist die Additivität der Oberflächenaktivität, der Korrosionsinhibition und der Bakteriostatik gegeben. Die Oberflächenaktivität der Substanzen war vergleichbar mit dem Citronensäureoleylimid. Die Korrosionsinhibition lag ebenfalls im Bereich des Citronensäureoleylimids. Dieses ist jedoch aufgrund der zusätzlichen Doppelbindung ein leicht besserer Korrosionsinhibitor. Auch die Bakteriostatik der Derivate lag im typischen Bereich von aminhaltigen Verbindungen.

#### 3.19 Untersuchungen des Rohproduktes

Aufgrund der schlechten Ausbeute der Reinsubstanzen **126** (vgl. Schema 32, Tabelle 9), vor allem bei den längeren Ketten, wurde ebenfalls die Mutterlauge der Filtration eingeeengt und auf die unterschiedlichen Eigenschaften untersucht. Der Rückstand der Mutterlauge bestand zu ca. 60 % aus dem Zielprodukt **126** sowie zu 40 % aus den Edukten Citronensäure und dem Diamin **87**.

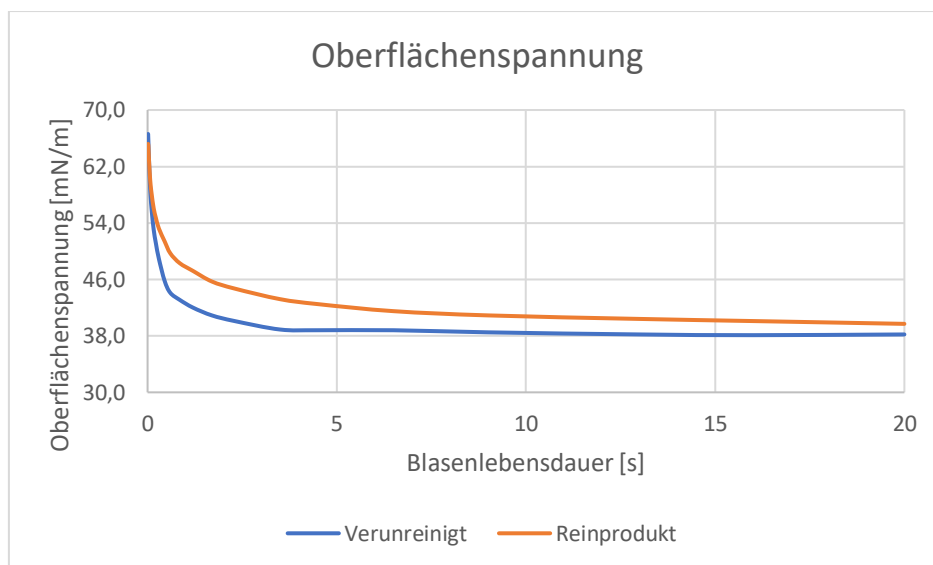


Abbildung 60: Oberflächenspannung des Rohproduktes und des Reinstoffes (C16).

Die Oberflächenspannung des Reinproduktes sowie des Rohproduktes lagen bei einer geringen Blasenlebensdauer bei etwa 65 mN/m. Bei einer Blasenlebensdauer von zwei Sekunden war der unterschied am Größten, hier besaß die Reinsubstanz eine Oberflächenspannung von 45 mN/m, während das Rohprodukt die Oberflächenspannung auf



### 3. Diskussion der Ergebnisse

40 mN/m herabgesetzt hat. Bei längeren Blasenlebensdauern näherten sich die Werte wieder an. Bei einer Blasenlebensdauer von 20 Sekunden setzte das Reinprodukt die Oberflächenspannung auf 40 mN/m herab. Das Rohprodukt verringerte die Oberflächenspannung auf 38 mN/m auf.

Tabelle 11: Vergleich des Rohproduktes mit der Reinsubstanz (C16).

Kettenlänge	Schaum- höhe 10 s [cm]	Schaum- höhet 120 s [cm]	Schaum- qualität	Emulsions- stabilität [1; 10 min, 1 h, 1 d]	Korrosions- inhibition	Bakterio- statik
Reinsubstanz	1,5	1,4	3	5/2/2/2	3	1,7
Rohprodukt	1,1	1,0	3	5/3/2/2	4	2,7

Die Reinsubstanz **126** wies eine stärkere Schaumbildung als das Rohprodukt auf. Die Emulsionsstabilität des Rohproduktes war im Vergleich nur marginal besser. Die Korrosionsinhibition des Rohproduktes ist mit 2.7 etwas besser als die Korrosionsinhibition der Reinsubstanz.

Da neben dem Zielprodukt **126** auch die Edukte im Rohprodukt vorhanden waren, musste dieser Umstand ebenfalls berücksichtigt werden. Reine Citronensäure hatte im Test keinerlei Korrosionsinhibition gezeigt, während das Diamin-Edukt **87** eine Korrosionsinhibition der Stufe 2 besaß. Daraus wurde geschlussfolgert, dass die bessere Korrosionsinhibition des Rohproduktes auf einen synergetischen Effekt des Eduktes und des Produktes beruht. Die bessere bakteriostatische Wirkung von 2.7 des Rohproduktes gegenüber 1.7 des Reinproduktes wurde auch auf das Edukt-Amin zurückgeführt. Dies hatte im Test eine bakteriostatische Wirkung von 3.7 gezeigt.

Bei dem Vergleich des Rohproduktes mit der Reinsubstanz wurde deutlich, dass eine Aufreinigung der Reaktionsmischung nicht zwingend notwendig ist. Die Edukt-Reste haben die Eigenschaften des Citronensäureimides **126** nicht verschlechtert. Im Gegenteil verbesserten sie die Eigenschaften sogar zum Teil. Eine nicht notwendige Aufreinigung der Substanz ist insbesondere für eine industrielle Nutzung vorteilhaft.

### *3. Diskussion der Ergebnisse*

---

Dies ist hier am Beispiel des C16 Derivates aufgeführt, die Ergebnisse ließen sich ebenfalls bei dem C10 Derivat reproduzieren. Die restlichen Kettenlängen wurden dahingehend nicht weiter untersucht.

### 3.20 Synthese optimierter bakteriostatischer Emulgatoren

Wie zuvor beschrieben, sind die Additivitäten der verschiedenen Struktureigenschaften prinzipiell gegeben. Jedoch haben die Ergebnisse in Bezug auf Bakteriostatik und Emulsionsstabilität nicht vollständig überzeugt (vgl. Tabelle 10). Im nächsten Schritt sollte eine Optimierung der Oberflächenaktivität sowie der Bakteriostatik unter Vernachlässigung der Korrosionsinhibition erfolgen. Dazu wurden verschiedene aminhaltige Verbindungen mit terminalen Epoxiden der Kettenlänge C8 – C18 zu möglichen Emulgatoren umgesetzt.

Das zuvor synthetisierte multifunktionale Tenside **126** besaß mit Citronensäure eine anionische Kopfgruppe. Diese kann aufgrund der Ladung abstoßende Wechselwirkungen mit der Ölphase eingehen und somit die Emulsion destabilisieren. Es wird davon ausgegangen, dass Vertreter der nichtionischen Tenside aufgrund der nicht vorhandenen abstoßenden Wechselwirkungen stabilere Emulsionen bilden.

Zunächst wurde das Diamin **87** untersucht. Die Synthese für das C8 Derivat wurde bereits in Schema 16 beschrieben. Wie zuvor wurden sowohl die Bakteriostatik, die tensidischen Eigenschaften als auch die Korrosionsinhibition der unterschiedlichen Kettenlängen untersucht.

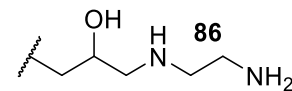


Abbildung 61: Ethylenediamin-Derivat **86**.

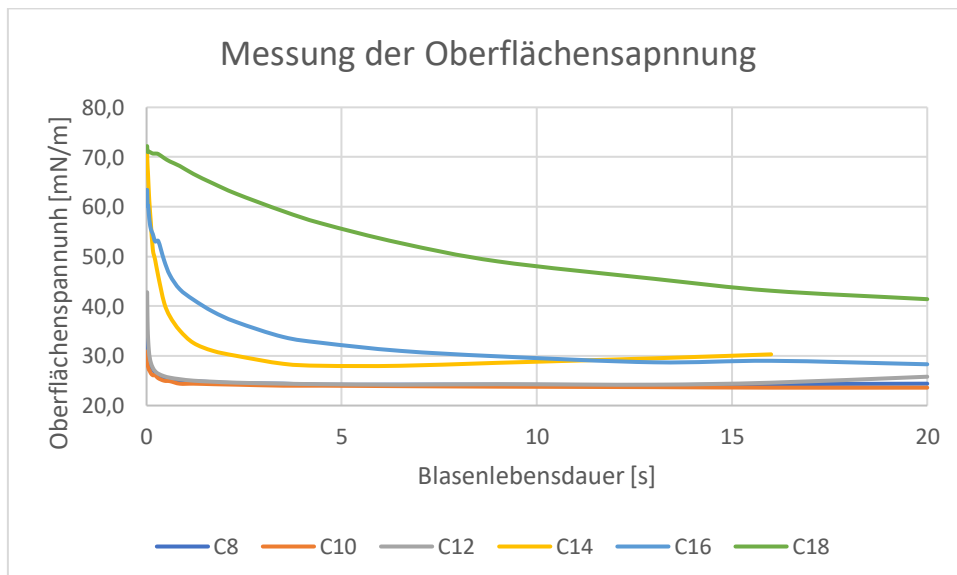


Abbildung 62: Oberflächenspannung der Ethylenediamin-Derivate **86**.

Besonders auffällig war der niedrige Startwert der Oberflächenspannung des C8-Derivates mit 33 mN/m und des C10-Derivates mit 31 mN/m. Bei einer Blasenlebensdauer von 20 Sekunden senkten diese beiden Derivate die Oberflächenspannung sogar auf ca. 24 mN/m herab. Dies galt auch für das C12-Derivat, welches jedoch die Oberflächenspannung bei einer kurzen Blasenlebensdauer nur auf 43 mN/m verringert hat. Die C14 und C16 Derivate starteten bei ca. 60-70 mN/m und erreichten gegen Ende der Messung eine Oberflächenspannung von etwa 30 mN/m. Das C18 Derivat stach aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit aus dieser Reihe hervor.

Die Ethylendiamin-Derivate setzten mit Ausnahme des C18 Derivates die Oberflächenspannung im Vergleich zu den verschiedenen ionischen Tensiden **104, 108 - 110** über den gesamten Messbereich hinweg deutlich stärker herab (vgl. Abbildung 30).

Tabelle 12: Oberflächenaktivität, Korrosionsinhibition und Bakteriostatik der Ethylendiamin-Derivate **86**.

Kettenlänge	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsionsstabilität 1/10min/1h/1d [Konz.]	Korrosionsinhibition	Bakteriostatik
8	0.1		6	3/2/1/1 [0.5 %]	1	5.0
10	1.1	1.0	2	5/5/5/3 [2.0 %]	3	5.0
12	1.5	1.4	3	5/5/4/3 [2.0 %]	3	5.0
14	0.5	0.5	4	5/3/3/3 [1.5 %]	2	4.7
16	0.7	0.7	4	5/5/4/4 [1.0 %]	1	3.7
18	0.3	0.3	4	4/2/1/1 [1.5 %]	1	3.7

Die Ethylendiamin-Derivate **87** zeigten keine starke Schaumbildung. Das C12-Derivat erreichte eine maximale Schaumhöhe von 1.5 cm. Das C10 Derivat hat Schaum der Qualitätsstufe 2 gebildet, der Schaum der restlichen Verbindungen war mit einer Schaumqualität der Stufe 4 von größerem Charakter.

Bei dem C16 Derivat waren auch nach 24 Stunden nur geringe Anzeichen einer Emulsionsspaltung erkennbar. Die Kettenlängen C10 bis C14 haben eine bessere Emulsionsstabilität als das C8 und C18 Derivat der anderen Kettenlängen gezeigt. Hier wurden

### 3. Diskussion der Ergebnisse

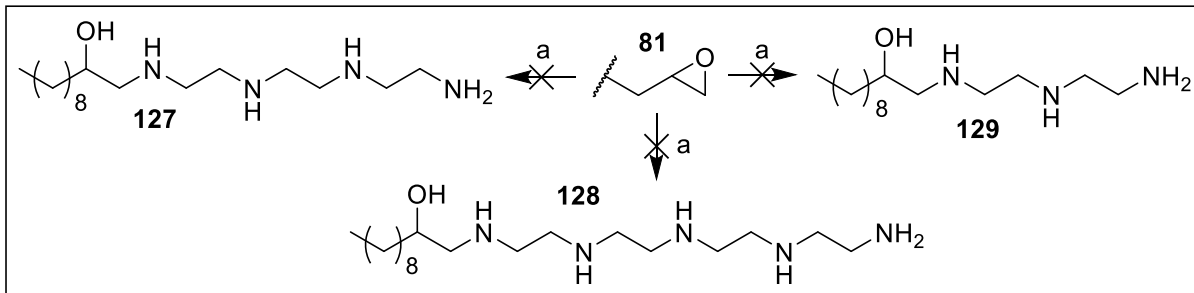
Emulsionen gebildet, welche meist nach einer Stunde erste Anzeichen einer Emulsionsspaltung aufzeigten.

Bei der Korrosionsinhibition erreichten die Kettenlängen 10 und 12 die zweitbeste Stufe. Die anderen Verbindungen zeigten nur leichte Korrosionsinhibition.

Hingegen war die Bakteriostatik durchweg besser als die Referenzverbindung **119**. Hier fallen nur die langen Ketten aufgrund der schlechten Löslichkeit in ihrer bakteriostatischen Wirkung ab.

Neben der Epoxidöffnung mit Ethylendiamin wurden noch weitere Reaktionen mit verschiedenen Polyethyleniminen durchgeführt. Diese sollten ähnlich wie Polyethylenglykol starke Wechselwirkungen mit der wässrigen Phase besitzen und dadurch die angestrebte Emulsionsstabilität verbessern. Zusätzlich verbessert die Vielzahl von Aminen die Bakteriostatik.

Ebenfalls sind lange Aminketten als Komplexbildner bereits bekannt. Dadurch kann eine bessere Anlagerung an die Metalloberfläche erzielt werden und die Korrosionsinhibition durch eine Passivierung der Oberfläche verstärken.<sup>[151]</sup>



Schema 33: Syntheseversuche verschiedener aminhaltiger Emulgatoren. a) Aminhaltige-Ketten, Ethanol, 80 °C, 16 h.

Problematisch bei diesen Epoxidöffnungen ist die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Amine. Sekundäre Amine sind reaktiver als primäre Amine und reagieren somit bevorzugt gegenüber den terminalen, primären Aminen. Dies bedeutet, dass auch ein Epoxid von den mittleren Aminen der Aminketten geöffnet werden kann und somit mehrfach substituierte Aminketten entstehen können. Ein weiteres Problem stellt die Polaritätsdifferenz der Edukte dar. Wenn bereits ein Epoxid mit einer Amin-Kette reagiert hat,

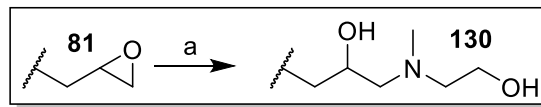
wird diese deutlich attraktiver für Folgereaktionen mit weiteren Epoxiden. Der Grund liegt in der daraus resultierenden geringeren Polaritätsdifferenz nach einer erfolgten Umsetzung mit einem Epoxid. Durch die Verwendung eines großen Überschusses der Aminketten sollen diese Nebenreaktionen weitestgehend ausgeschlossen werden.

Das Epoxid wurde mit 10.0 Äquivalenten Diethylentriamin in Ethanol für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Auch der hohe Überschuss an dem Amin lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Nach einer Reaktionsoptimierung haben sich für die Reaktion des C10-Epoxides mit 10.0 Äquivalenten Diethylentriamin in Methanol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur als beste Reaktionsbedingung herausgestellt. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden Ausbeuten von ca. 70 % des einfach und 30 % des zweifach substituierten Produktes erhalten.

Eine Auftrennung war nicht möglich. Bei längeren Epoxid-Kettenlängen bzw. höheren Polyethylenimine verschlechterte sich die Umsetzungsquote stetig. Aufgrund der schlechten Produktreinheiten und der zum Teil nicht identifizierbaren Produktgemische wurden keine weiteren Reaktionen in dieser Richtung durchgeführt.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Weiterhin wurden die unterschiedlichen Kettenlängen des Ringöffnungsprodukte mit N-Methylaminoethanols untersucht.



Schema 34: Epoxid-Öffnung mit N-Methylaminoethanol. a) N-Methylaminoethanol, 80 °C, 16 h.

Die Epoxidöffnungen mit N-Methylaminoethanol erfolgte analog der zuvor durchgeführten Epoxidöffnungen mit Aminen. Das Epoxid wurde mit 5.0 Äquivalenten N-Methylaminoethanol bei 80 °C in Ethanol erhitzt. Die Reaktionszeit betrug für kurze Ketten 16 Stunden und für lange Ketten 48 Stunden. Das Produkt **117** wurde bei allen Kettenlängen in Ausbeuten zwischen 90 und 98 % erhalten.

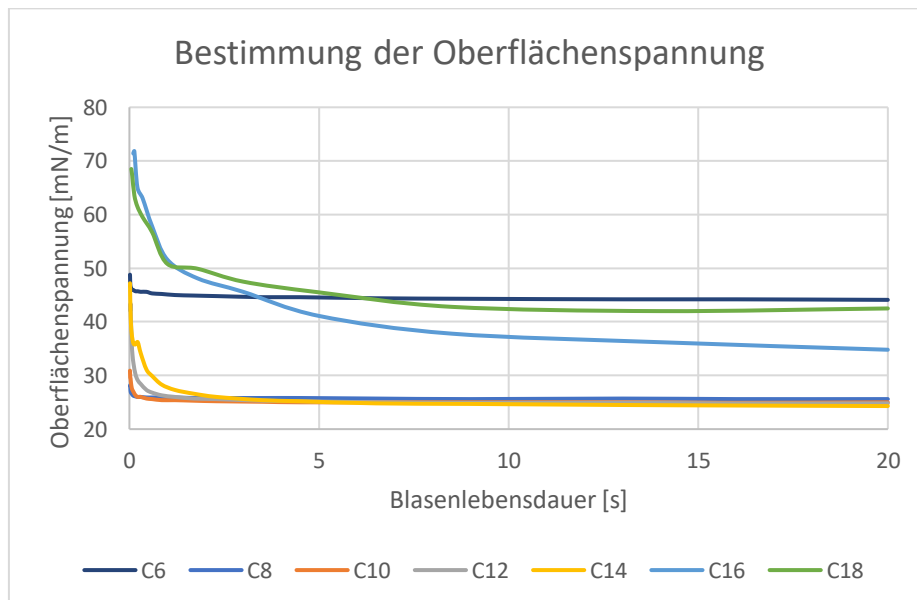


Abbildung 63: Oberflächenspannung des N-Methylaminoethanols **130**.

Das C6 Derivat besaß bei einer kurzen Blasenlebensdauer eine Oberflächenspannung von 49 mN/m, gegen Ende der Messung betrug der Wert 44 mN/m. Die Oberflächenspannung der C8 und C10 Derivate starteten bei etwa 30 mN/m und verbesserten sich im Laufe der Messung auf 25 mN/m. Auch die Kettenlängen C12 und C14 erreichten diesen Wert gegen Ende der Messung. Bei einer kurzen Blasenlebensdauer liegt die Oberflächenspannung der C12 und C14 Derivate bei ca. 45 mN/m. Lediglich das C16 und C18 Derivat besaßen mit einer Oberflächenspannung bei einer langen Blasenlebensdauer von 35 bzw. 42 mN/m bei einem

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Startwert von ca. 70 mN/m deutlich höhere Werte. Die höheren Oberflächenspannungen des C16 und C18 Derivates können auf die schlechtere Wasserlöslichkeit der beiden Verbindungen zurückgeführt werden.

Die wässrigen Lösungen ab einer Kettenlänge von 12 neigen stark zur Ausbildung von Hydrogelen. Diese Eigenschaft ist bereits literaturbekannt.<sup>[152]</sup>

Tabelle 13: Stoffeigenschaften der N-Methylaminoethanol-Derivate **130**.

Kettenlänge	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsionsstabilität 1/10min/1h/1d/55 d [Konz.]	Korrosionsinhibition	Bakteriostatik
6	0.6	0.2	4	4/2/2/2 [0.5 %]	1	1.3
8	0.7	0.2	4	4/3/2/2 [0.75 %]	1	3.3
10	0.8	0.7	3	5/4/4/2 [1.0 %]	3	4.0
12	0.6	0.6	4	5/5/5/4 [0.5 %]	2	4.0
14	0.9	0.9	4	5/4/4/2 [0.5 %]	2	5.0
16	2.1	2.0	4	5/5/5/4 [2.0 %]	1	4.0
18	0.2	0.2	5	5/5/5/5/5 [1.0 %]	0	3.0

Die C6 und C8 Derivate zeigten eine relativ geringe Schaumstabilität bei einem groben Schaum. Das C16 Derivat erzeugte auch relativ groben Schaum, besaß jedoch ein stärkeres Anschäumverhalten als die anderen Kettenlängen. Bei den restlichen Kettenlängen waren die Werte in Bezug auf dem Schaumverhalten ähnlich.

Das C18 Derivat erzeugte eine mindestens 55 Tage stabile Emulsion. Dieser lange Zeitraum wurde mithilfe einer Zentrifuge simuliert (Kapitel 6.1.4). Die Emulsionen der C12 und der C16-Verbindungen zeigten nach 24 Stunden die ersten Anzeichen einer Emulsionsspaltung. Vor allem die kürzeren Kettenlängen haben Emulsionen erzeugt, welche nur einige Minuten stabil waren und anschließend zum Aufrahmen geneigt haben.

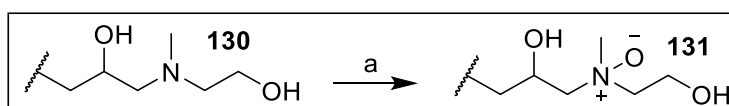
Die Korrosionsinhibition des C10 Derivates war mit Stufe 3 relativ gut, die anderen Kettenlängen haben vergleichsweise wenig Korrosionsinhibition gezeigt.



Bei der Bakteriostatik stach das C14 Derivat mit einem besonders hohen Wert von 5.0 hervor. Auch die C10, C12 und C16 Derivate besaßen mit einer Wertung von 4.0 eine bessere Bakteriostatik als das Referenzmolekül **119**. Das C8 und C18 Derivat inhibierten das Bakterienwachstum ähnlich stark wie die Referenz. Lediglich bei der Kettenlänge C6 wurde nahezu keine Wirkung festgestellt.

Zu den N-Methylaminoethanol-Verbindungen wurde mittels SciFinder ein Patent auf kosmetische Anwendungen gefunden (JP 50100244), diese sind jedoch nicht weiter spezifiziert.<sup>[153]</sup>

Das erhaltene tertiäre Amin kann in einem weiteren Reaktionsschritt zu dem N-Oxide **131** umgesetzt werden.



Schema 35: Darstellung der N-Oxide. a)  $H_2O_2$ , Ethanol, 60 °C 16 h.

Die Oxidation des Stickstoffs erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von *Ballistreri et al.*, es wurden jedoch nur 1.05 Äquivalente Wasserstoffperoxid (50 %) als Oxidationsmittel verwendet. Die Oxidationen wurden in Ethanol bei 60 °C bei einer Reaktionsdauer von 16 Stunden durchgeführt.<sup>[154]</sup> Neben einem destillativen Entfernen des Ethanols und einer anschließenden Trocknung war keine weitere Aufreinigung notwendig. Die Ausbeuten der unterschiedlichen N-Oxide lagen im Bereich von 89 bis 98 %.

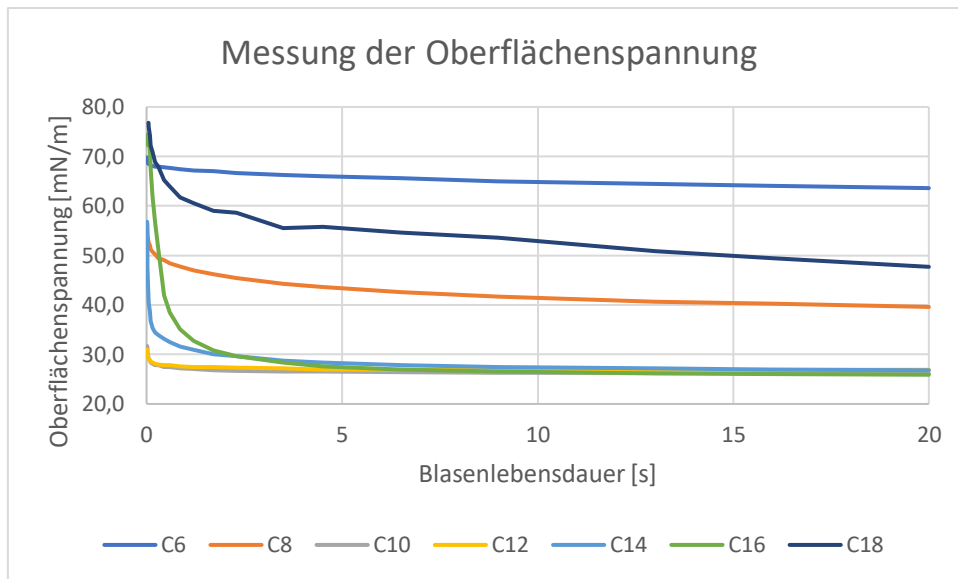


Abbildung 64: Oberflächenspannung der N-Methylaminoethanol Oxide **131**.

Das C6 Derivat des N-Oxids zeigte insgesamt nur einen geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung. Auch das C8 Derivat zeigte mit einem Startwert von 55 mN/m und einem Endwert von 40 mN/m nur eine geringe Herabsetzung der Oberflächenspannung. Die relativ hohe Oberflächenspannung des C18 Derivates mit einem Startwert von 77 mN/m und einem Endwert von 48 mN/m lag vermutlich an der schlechten Wasserlöslichkeit der Verbindung. Hingegen betrug die Oberflächenspannung bei einer langen Blasenlebensdauer der C10, C12, C14 und C16 Derivate etwa 26 mN/m. Nur die Oberflächenspannungen bei einer geringen Blasenlebensdauer wichen deutlich voneinander ab. Die Messwerte bei einer kurzen Blasenlebensdauer lagen für die C10 und C12 Derivate bei ca. 31 mN/m, das C14 Derivat erreichte eine Oberflächenspannung von 57 mN/m und das C16 Derivat von 72 mN/m.

Auch die N-Oxide bildeten wie ihre Edukte ab einer Kettenlänge von C14 Hydrogele aus.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 14: Eigenschaften der N-Methylaminoethanol-Oxid Derivate **131**.

Kettenlänge	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsionsstabilität 1/10min/1h/1d/55 d [Konz.]	Korrosionsinhibition	Bakteriostatik
6	---	---	---	2/2/1/1 [0.5 %]	2	1.0
8	---	---	---	1/1/1/1 [---]	1	1.0
10	3.1	2.9	2	5/5/4/1 [0.5 %]	0	3.7
12	6.3	5.9	2	5/5/5/3 [0.5 %]	0	4.7
14	0.6	0.6	5	5/3/2/2 [0.5 %]	0	4.0
16	0.4	0.4	5	5/5/5/5/2 [1.5 %]	2	4.0
18	2.4	2.4	5	5/5/5/5/3 [1.0 %]	0	1.7

Wie schon bei der Bestimmung der Oberflächenspannung besaßen die kurzkettigen N-Oxide **130** auch bei dem Schaumverhalten und bei der Emulsionsstabilität keine Wirkung.

Anhand der unterschiedlichen Schaumstabilitäten sowie der Schaumqualitäten wurde die zuvor erwähnte Hydrogelbildung ab einer Kettenlänge von C14 nochmals deutlich. Die C10 und C12 Derivate besaßen ein starkes Anschäumverhalten und erzeugten dabei feinen Schaum. Ab dem C14-Derivat bildeten die Substanzen weniger Schaum, welcher sehr grob war.

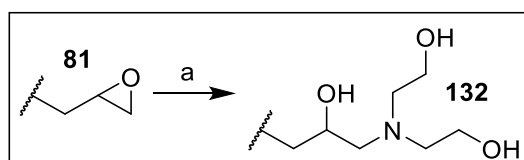
Bei den Kettenlängen C10, C12 und C14 war eine Emulsionsstabilität im Bereich von Stunden gegeben. Die Emulsionen der Kettenlängen C16 und C18 wiesen auch nach einem Tag keine Anzeichen einer Aufspaltung der Emulsion auf. Mittels einer Zentrifuge wurde die Emulsionsstabilität für einen Zeitraum von 55 Tagen simuliert (Kapitel 6.1.4). Hier hat das C16-Derivat eine Stabilität der Stufe 2 erreicht, während das C18 Derivat eine Emulsionsstabilität der Stufe 3 aufwies.

Die Derivate C6, C8 und C16 wiesen eine leichte Korrosionsinhibition auf, bei den restlichen Verbindungen wurde keine Korrosionsinhibition gemessen.

Hingegen zeigten die Kettenlängen C10, C12, C14 und C16 gute bis sehr gute bakteriostatische Eigenschaften.

Die N-Oxide **131** sind in der Literatur bereits als Weichspüler mit selbstemulgierenden Eigenschaften bekannt.<sup>[155]</sup> Nicht bekannt sind die Eigenschaften der Hydrogel-Bildung, der Bakteriostatik sowie die Kombination der Bakteriostatik mit der Emulsionsstabilität.

Zusätzlich wurde das terminale Epoxid mit Diethanolamin geöffnet.



Schema 36: Epoxidöffnung mit Diethanolamin. a) Diethanolamin, 60 °C, 16 h.

Die Öffnung des Epoxides erfolgte mit 3.0 Äquivalenten Diethanolamin bei 60 °C und einer Reaktionsdauer von 16 Stunden ohne Lösungsmittel. Für längere Kettenlängen betrug die Reaktionstemperatur 80 °C bei einer Reaktionsdauer von 48 Stunden. Neben einer wässrigen Extraktion war keine weitere Aufreinigung notwendig.

Tabelle 15: Ausbeuten von **132** in Abhängigkeit der Kettenlänge.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Ausbeute [%]	97	93	94	95	86	80

Die Ausbeuten des Diethanolamin-Derivat **132** lagen bei den Kettenlängen C8 bis C14 im Bereich von 93 bis 97 %. Bei den längeren Kettenlängen C16 und C16 wurde eine schlechtere Ausbeute erzielt.

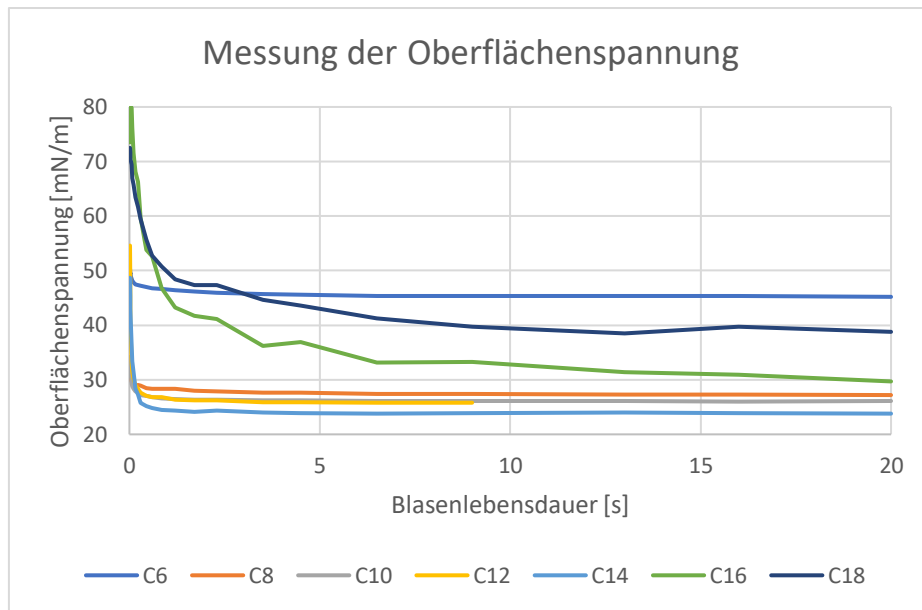


Abbildung 65: Oberflächenspannung der Diethanolamin-Derivate **132**.

Das C6 Derivat senkte bei einer kurzen Blasenlebensdauer die Oberflächenspannung auf 50 mN/m herab. Bei einer längeren Blasenlebensdauer (20 s) ist dieser Wert weiter auf 46 mN/m herabgesunken. Auch das C18 Derivat hatte aufgrund der schlechten Löslichkeit nur einen relativ schwachen Einfluss auf die Oberflächenspannung bei einer kurzen Blasenlebensdauer. Der Ausgangswert lag bei 70 mN/m, zum Schluss der Messung wurde ein Wert von 40 mN/m erreicht. Die niedrigste Oberflächenspannung erreichte das C14 Derivat mit 24 mN/m bei einem Startwert von 49 mN/m. Das C12 Derivat unterschied sich bei einer langen Blasenlebensdauer nur wenig von dem C14 Derivat. Die Kettenlängen C8 und C10 waren nahezu äquivalent. Der Startwert beider Verbindungen lag bei etwa 33 mN/m und die Verbindungen erreichten bei einer langen Blasenlebensdauer eine Oberflächenspannung von 27 mN/m.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 16: Eigenschaften der Diethanolamin-Derivate **132**.

Kettenlänge	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsionsstabilität 1/10min/1h/1d [Konz.]	Korrosionsinhibition	Bakteriostatik
6	0.2	---	4	5/4/2/1 [1.5 %]	0	1.3
8	0.5	0.2	3	5/5/4/2 [0.5 %]	1	3.7
10	0.6	0.4	3	5/5/5/3 [0.25 %]	2	5.0
12	0.6	0.4	4	5/5/5/3 [1.0 %]	1	4.7
14	1.0	0.9	4	5/5/5/3 [1.5 %]	1	4.3
16	0.5	0.4	4	5/5/5/2 [2.0 %]	0	3.7
18	0.1	---	6	4/4/4/2 [1.0 %]	0	3.3

Die maximale Schaumhöhe von 1.0 cm erzeugte das C14 Derivat. Die Schaumhöhe nahm bei kürzeren und längeren Kettenlängen stark ab. Der Schaum des C8 Derivates ist im Vergleich zu den restlichen Schaumstabilitäten relativ instabil. Das C18 Derivat unterschied sich stark in der Feinheit des Schaums von den restlichen Verbindungen. Das C18 Derivat bildete sehr groben Schaum der Stufe 6. Die anderen Kettenlängen haben Schaum der Qualitätsstufe 3 bzw. 4 erzeugt.

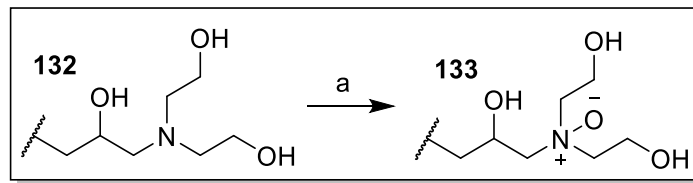
Die Emulsionen des C6 Derivates waren nur kurzfristig stabil. Die Emulsionsstabilität der restlichen Kettenlängen lag im Bereich von Stunden. Nach einem Tag erreichten die Emulsionen die Stabilitätsstufe 2 bzw. 3. Somit war durch einfaches Durchmischen der Emulsionen wieder eine Homogenisierung möglich.

Die Korrosionsinhibition hatte einen maximalen Wert bei der Kettenlänge C10 mit einer Korrosionsinhibition der Stufe 2. Bei kürzeren und längeren Kettenlängen schwächte die Korrosionsinhibition wieder ab.

Ähnliches galt auch für die Bakteriostatik. Diese besaß ein Maximum bei dem C10 Derivat mit einer Wertung von 5.0. Dieser Wert nahm bei den anderen Derivaten wieder ab, blieb jedoch außer bei dem C6 Derivat besser als die Referenzverbindung **119**.

Sowohl die emulgierende als auch die bakteriostatische Wirkung sind nicht literaturbekannt.

Auch das tertiäre Amin **132** wurde nach bereits bekannten Reaktionsbedingungen zu dem N-Oxid umgesetzt (vgl. Schema 35).



Schema 37: Oxidation des Diethanolamin-Derivates. a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ethanol, 60 °C, 16 h.

Die Oxidation erfolgte mit 1.05 Äquivalenten Wasserstoffperoxid in Ethanol bei 60 °C für 16 Stunden. Neben dem Abdampfen des Lösungsmittels war keine weitere Aufarbeitung notwendig. Die Produkte **133** der unterschiedlichen Kettenlängen wurden in einer Ausbeute zwischen 96 % und 99 % erhalten.

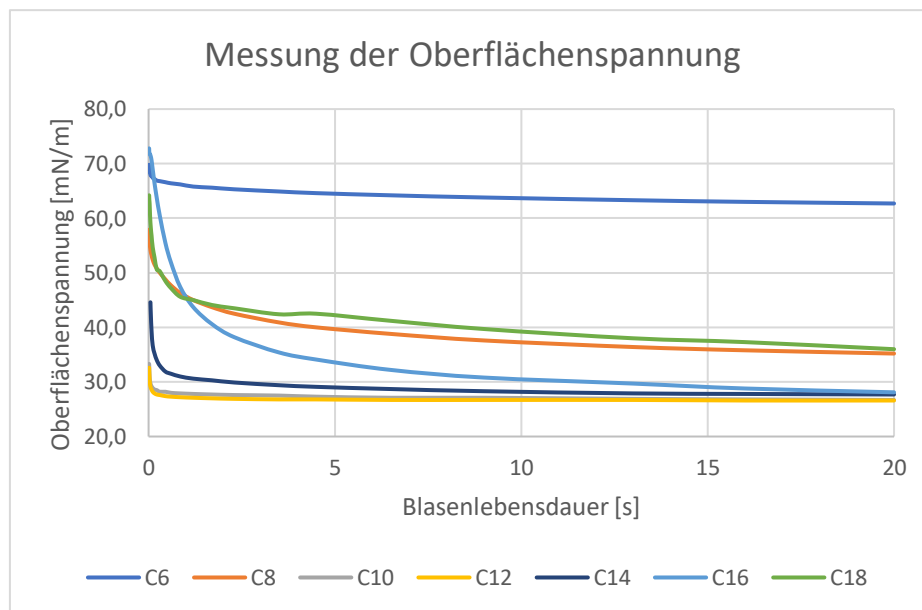


Abbildung 66: Oberflächenspannung der Diethanolamin-N-Oxid-Derivate **133**.

Das C6 N-Oxid zeigte nur eine sehr schwache Herabsetzung der Oberflächenspannung. Die Kettenlängen C8, C16 und C18 besaßen bei einer kurzen Blasenlebensdauer keinen starken Einfluss auf die Oberflächenspannung. Dies änderte sich bei einer langen Blasenlebensdauer. Hier erreichten das C8 und C18 Derivat eine Oberflächenspannung von ca. 35 mN/m. Das C16 N-Oxid erreichte sogar eine Oberflächenspannung von 28 mN/m und somit einen ähnlichen Wert wie die C10, C12 und C14 Derivate. Der Startwert des C14 N-Oxids lag bei 45 mN/m. Die

### 3. Diskussion der Ergebnisse

N-Oxide mit einer Kettenlänge von 10 bzw. 12 Kohlenstoffe wiesen eine Oberflächenspannung von 33 mN/m bei einer kurzen Blasenlebensdauer auf.

Tabelle 17: Eigenschaften der Diethanolamin N-Oxide **133**.

Kettenlänge	Schaumhöhe 10 s [cm]	Schaumhöhe 120 s [cm]	Schaumqualität	Emulsionsstabilität 1/10min/1h/1d [Konz.]	Korrosionsinhibition	Bakteriostatik
6	---	---	---	2/1/1/1 [1.5 %]	1	1.0
8	1.9	1.7	2	5/3/1/1 [1.5 %]	2	1.7
10	3.8	3.4	1	5/5/5/3 [1.0 %]	2	4.3
12	5.3	5.2	2	5/5/4/2 [1.0 %]	3	3.7
14	0.9	0.8	5	5/5/4/2 [1.5 %]	2	4.0
16	0.6	0.6	3	5/4/3/2 [2.0 %]	1	5.0
18	0.8	0.7	3	5/5/5/3 [1.5 %]	1	4.0

Das C6 Derivat hat weder eine Oberflächenaktivität, eine Korrosionsinhibition noch bakteriostatische Eigenschaften gezeigt.

Die Derivate mit den Kettenlängen C8, C10 und C12 zeigten eine sehr starke Schaumbildung bei relativ feinem Schaum. Besonders stach das C12 Derivat mit einer Schaumhöhe von 5.3 cm hervor. Die C14, C16 und C18 Derivate bildeten Schaum in Höhe von 0.5 bis 1.0 cm. Der Schaum war von grober Konsistenz.

Bei allen Derivaten außer dem C6-Derivat war eine kurzfristige Emulsionsstabilität gegeben. Nach einem Tag besaßen alle Emulsionen außer dem C6 Derivat eine Emulsionsstabilität der Stufe 2 bzw. 3. Es war möglich, die Emulsionen durch einfaches schütteln wieder zu homogenisieren.

Das C12 Derivat besaß mit einer Korrosionsinhibition der Stufe 3 die maximale Inhibition der verschiedenen Kettenlängen. Bei kürzeren bzw. längeren Kettenlängen nahm die Korrosionsinhibition wieder ab.

Bis auf das C6 und C8 Derivat lieferten alle Verbindungen eine deutlich bessere Bakteriostatik als die Referenzverbindung **119**.



Insgesamt wurden einige Verbindungen hergestellt, welche die Oberflächenspannung stark herabgesetzt haben. In Abbildung 67 sind einige der Oberflächenspannungen der zuvor hergestellten nichtionischen Tenside abgebildet. Dargestellt sind die Kettenlängen mit der größten Herabsenkung der Oberflächenspannung von den zuvor hergestellten Verbindungsklassen.

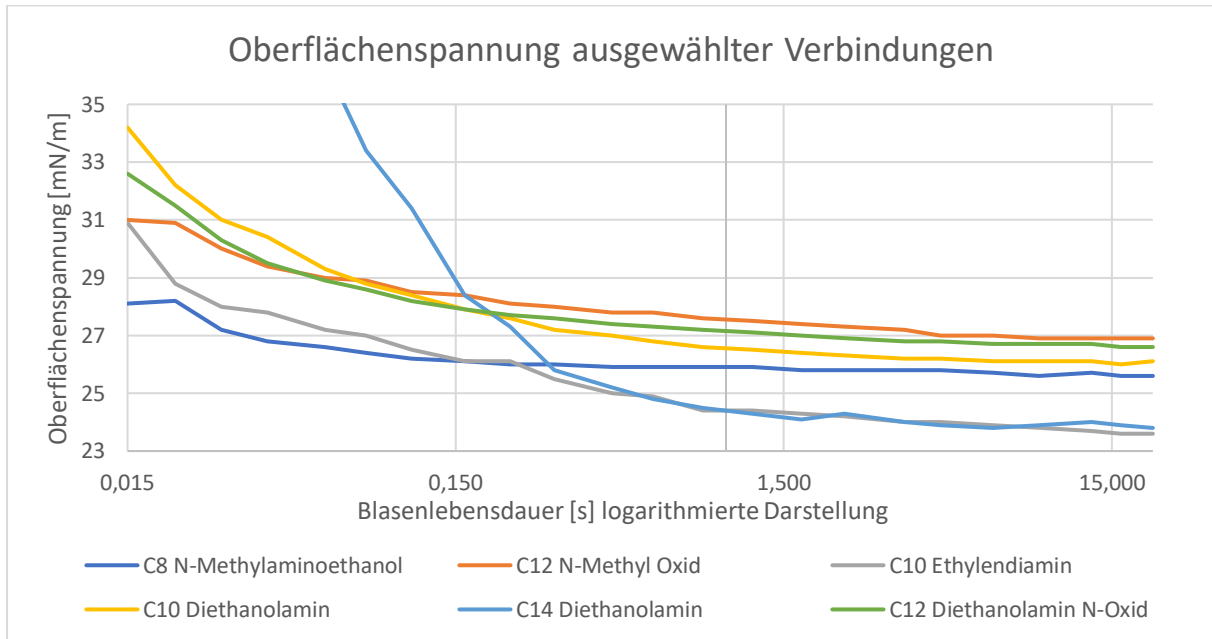


Abbildung 67: Oberflächenspannungen einiger ausgewählter Verbindungen.

Niedrige Oberflächenspannungen wurden vor allem bei Kettenlängen zwischen C8 und C14 gemessen. Besonders geeignet waren die C10 und C12 Derivate.

Das C10 Diamin **87** besaß eine Oberflächenspannung von 31 mN/m bei einer kurzen Blasenlebensdauer und erreichte bei einer langen Blasenlebensdauer eine Oberflächenspannung von 23.6 mN/m.

Die niedrigste Oberflächenspannung bei einer kurzen Blasenlebensdauer besaß das C8 Derivat des N-Methylaminoalkohols **132** mit einem Wert von 28.1 mN/m. Bei längeren Blasenlebensdauern lag die Oberflächenspannung bei 25.6 mN/m.

Besonders war auch das C14 Derivat des Diethanolamin **132**. Dieses setzte die Oberflächenspannung bei einer Blasenlebensdauer von 15 ms nur auf 49 mN/m herab, erreichte gegen Ende der Messung jedoch einen Wert von 23.8 mN/m.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Die Startwerte des C12 N-Methylamin-N-Oxides **131**, des C12 Diethanolamin-N-Oxides **133** und des C10 Diethanolamin-Derivates **119** lagen zwischen 31 und 34 mN/m. Bei einer langen Blasenlebensdauer wurde eine Oberflächenspannung von 26 bis 27 mN/m gemessen.

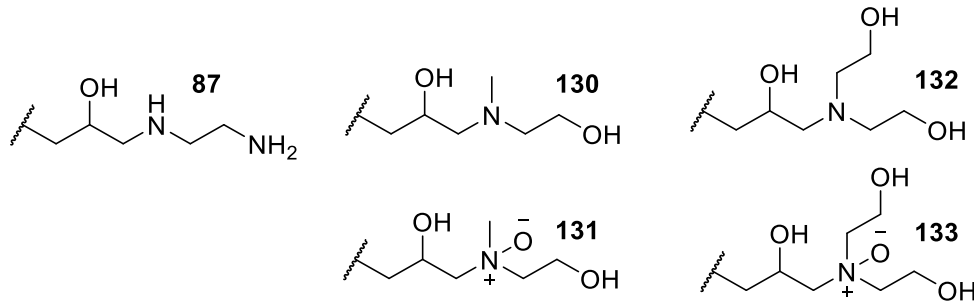


Abbildung 68: Übersicht der zuvor hergestellten antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen.

Die stabilste Emulsion mit einer Stabilität von mehr als 55 Tagen wurde von dem C18-Derivat des N-Methylaminoethanols **130** gebildet. Weitere stabile Emulsionen von mehreren Tagen bildeten die C16 und C18 Derivate des N-Oxides **131**.

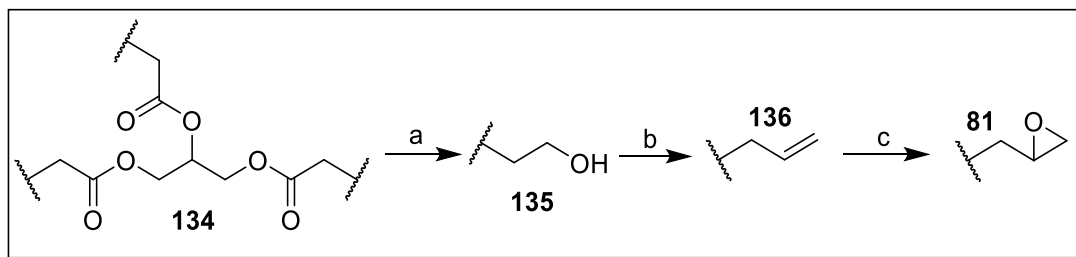
Eine gute Korrosionsinhibition der Stufe 3 wiesen die C10 und C12 Ethylendiamin-Derivate **87**, sowie das C10 Derivat der Verbindung **130** und das C12 Derivat des N-Oxides **133** auf.

Gute bakteriostatische Eigenschaften haben die Ethylendiamin-Derivate **87** mit einer Kettenlänge von C8, C10, C12 und C14 gezeigt. Weiterhin haben das C14 Derivat der Verbindungsklasse **130**, das C12 Derivat von **131**, das C10 und C12 Derivat des Diethanolamins **132** und das C16 Derivat des N-Oxides **133** gute bakteriostatische Wirkung gezeigt.

### 3.21 Aspekte der Nachhaltigkeit

#### 3.21.1 Nachhaltige Darstellung terminaler Epoxide

Momentan erfolgt die Herstellung terminaler Epoxide **81** auf petrochemischer Basis. Die Darstellung terminaler Epoxide **81** kann jedoch auch durch einen mehrstufigen Prozess aus nachwachsenden Rohstoffen erfolgen. Hier ist der Einsatz von Katalysatoren gegenüber stöchiometrischen Reaktionspartnern zur Vermeidung von Nebenprodukten zu bevorzugen. Als Ausgangsstoffe dienen tierische und pflanzliche Fette.



Schema 38: Darstellung terminaler Epoxide auf Basis nachwachsender Rohstoffe.<sup>[25]</sup> a) RuSn/SiO<sub>2</sub>, 5 bar H<sub>2</sub>, Hexan, 300 °C, 6 h b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ThO<sub>2</sub>, Hexan, 300 °C, 6 h c) PAA, 20 °C, 3h.

Eine Möglichkeit zur Darstellung terminaler Alkohole **135** besteht in der direkten Hydrodeoxygenierung von Triglyceriden **134**. Dies kann bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar mit einem Ruthenium-Zinn Katalysator auf Kieselgel erfolgen.<sup>[25]</sup> Die Reaktion erfolgt bei 300 °C in Hexan als Lösungsmittel bei einer Reaktionsdauer von 6 Stunden. Als Ausbeute der Hydrodeoxygenierung werden 99 % angegeben.

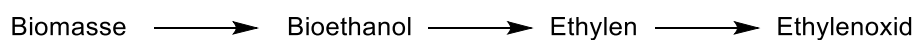
Im Anschluss erfolgt eine Eliminierung des Alkohols **135** zu dem terminalen Olefin **136**. Dazu kann ein Katalysator-System aus Aluminiumoxid und Thoriumoxid genutzt werden.<sup>[25]</sup> Die Eliminierung soll bei 300 °C in Hexan bei einer Reaktionsdauer von 6 Stunden mit einer Ausbeute von 90 % ablaufen.

Die Epoxidierung von Olefinen **136** mit Peroxyessigsäure ist eine weithin bekannte Reaktion.<sup>[156]</sup> Die Epoxidierung läuft gewöhnlich innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur bzw. 0 °C ab.<sup>[157]</sup> Aufgrund der sauren Reaktionsbedingungen findet neben der Epoxidierung auch eine Hydrolyse des Epoxids statt. Die Essigsäure-katalysierte Hydrolyse von Epoxiden zu Diolen läuft jedoch nur sehr langsam ab, sodass diese Nebenreaktion keinen großen Einfluss auf die Herstellung der terminalen Epoxide haben sollte.<sup>[113]</sup>

Peroxyessigsäure kann durch eine katalysierte Reaktion aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid gewonnen werden. Als Katalysator für die Herstellung der PAA kann neben Schwefelsäure auch ein saures Ionenaustauscher-Harz verwendet werden.<sup>[158,159]</sup>

#### 3.21.2 Nachhaltige Darstellung von Ethylenoxid

Ein bedeutender Synthesebaustein zur Herstellung vieler, weit verbreiteter Produkte ist Ethylen bzw. Ethylenoxid. Ein wichtiger Bestandteil zur Transformation der chemischen Industrie hin zu einer nachhaltigen Industrie besteht in der Nutzung von nachhaltig gewonnenem Ethylen bzw. Ethylenoxid.

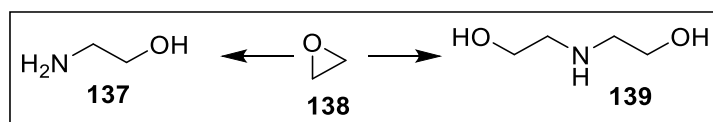


Schema 39: Nachhaltige Gewinnung von Ethylenoxid aus Biomasse.

Zur Herstellung von grünem Ethylen wurden bereits einige Forschungen durchgeführt.<sup>[160]</sup> Als Ausgangsstoff dient hierzu Biomasse. Aus dieser Masse kann durch unterschiedliche Verfahren Bioethanol gewonnen werden. Die weitere Dehydratation von Ethanol zu Ethylen erfolgt aluminiumkatalysiert bei Temperaturen von 320 bis 500 °C.<sup>[161]</sup> Die Synthese von Ethylenoxid aus Ethylen und Sauerstoff ist schon lange bekannt.<sup>[162]</sup> Die Reaktion erfolgt silberkatalysiert bei 50 bar und Temperaturen zwischen 150 und 400 °C.

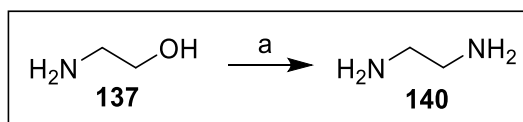
#### 3.21.3 Nachhaltige Darstellung Ethylenoxid-haltiger Verbindungen

Ethylenoxid dient auch als Ausgangsstoff für viele in dieser Arbeit verwendete Substanzen, wie z.B. Ethanolamin **137**, Diethanolamin **139** oder N-Methylaminoethanol **140**.



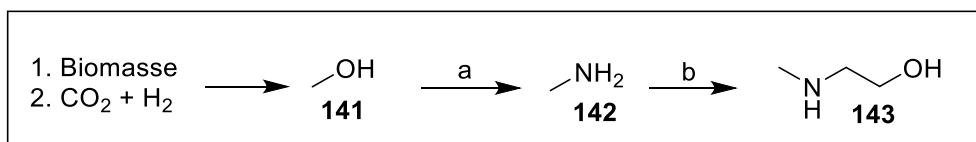
Schema 40: Darstellung von Ethanolamin **137** und Diethanolamin **139**.

Aus nachhaltig gewonnenem Ethylenoxid **138** ist die Darstellung von Ethanolamin **137** und Diethanolamin **139** möglich. Beide Substanzen fallen bei der Reaktion von Ammoniak mit Ethylenoxid **138** an und können destillativ getrennt werden.<sup>[163]</sup>



Schema 41: Herstellung von Ethylendiamin aus Ethanolamin und Ammoniak. a)  $\text{NH}_3$  68 bar, 350 °C.

Neben einer fermentativen Herstellung aus der Aminosäure Serin kann Ethylendiamin **140** auch durch Umsetzung von Ethanolamin **137** mit Ammoniak gewonnen werden.<sup>[164]</sup> Die Synthese von Ethylendiamin **140** aus Ethanolamin **137** erfolgt bei Temperaturen von 250 bis 350 °C und bei Drücken von 2 bis hin zu 68 bar.<sup>[165]</sup> Die Reaktion wird von einem speziellen Katalysator, bestehend aus dem Mineral Mordenit und verschiedenen seltenen Erden katalysiert.



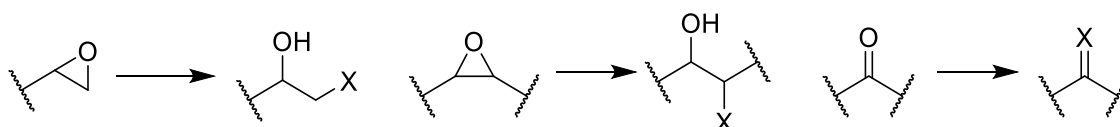
Schema 42: Darstellung von N-Methylaminoethanol aus Methanol. a)  $\text{NH}_3$  20 bar, 400 °C, b) Ethylenoxid.

Nachhaltiges Methanol **141** kann entweder aus Biomasse oder aus  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff gewonnen werden.<sup>[166]</sup> Die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  erfolgt mit einem Katalysatorsystem bestehend aus  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 250 - 300 °C und einem Druck von 80 bar.<sup>[167]</sup> Das gewonnene Methanol **141** kann im Anschluss mit Ammoniak zu Methylamin **142** umgesetzt werden. Dies erfolgt mithilfe eines Dehydratisierungs-Katalysators wie z.B. Aluminiumoxid auf Kieselgel bei Temperaturen von 400 °C und 20 bar.<sup>[168]</sup> Das Methylamin kann mit Ethylenoxid zu N-Methylaminoethanol **143** umgesetzt werden. Das Nebenprodukt Methyl-diethanolamin kann durch eine Destillation abgetrennt werden.

## 4 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung multifunktionaler tensidischer Verbindungen für eine industrielle Anwendung, wie zum Beispiel für den Bereich der Kühlschmierstoffe. Der Fokus dieser Arbeit lag auf einer guten Bakteriostatik sowie Korrosionsinhibition und einer guten Oberflächenaktivität der Verbindungen. Ein weiterer wichtiger Aspekt lag in der Nachhaltigkeit bzw. der Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch eine Epoxidierung verschiedener natürlich vorkommender Fettsäuren und Fettalkohole industriell geeignete Ausgangsverbindungen für weitere Derivatisierungen entwickelt. Neben den Epoxid-basierten Ausgangsverbindungen wurde eine weitere Plattformverbindung in Form der Ketofettsäuren hergestellt. Zur Erstellung einer Substanzbibliothek wurden die zuvor hergestellten Plattformverbindungen derivatisiert.



Schema 43: Mögliche Reaktionen der Plattformsubstanzen zur Erstellung einer Substanzbibliothek.

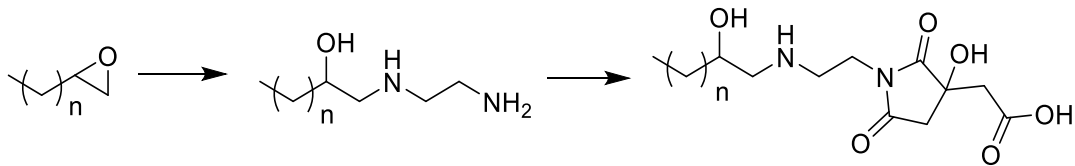
Die hergestellten Substanzen wurden im Anschluss mittels Hemmhoftests auf ihre Bakteriostatik und angelehnt an der DIN-Norm 51360-2 auf ihre Korrosionsinhibition getestet. Zur Untersuchung der tensidischen Eigenschaften wurden die Oberflächenspannung, die Schaumbildung und die Emulsionsstabilität untersucht.

Zur Aufklärung der Struktur-Wirkungsbeziehungen wurden moderne statistische Methoden, wie die PCA und PLS auf die hergestellte Substanzbibliothek angewendet. Mittels der multivariaten Datenanalyse wurden folgende Struktur-Wirkungsbeziehungen ermittelt.

- Die Gruppe der Amine hat die stärkste Bakteriostatik gezeigt.
- Citronensäureester und -imide sind besonders als Korrosionsinhibitoren geeignet.
- Die untersuchten Ester und Imide unterschieden sich nur minimal in ihren tensidischen Eigenschaften.

Aus den erhaltenen Struktur-Wirkungsbeziehungen lässt sich ableiten, dass bestimmte funktionelle Gruppen für eine bestimmte Wirkung verantwortlich sind. Auf Grundlage dessen lässt sich die These formulieren, dass durch die Kombination verschiedener funktioneller Gruppen in einem Molekül die Herstellung multifunktionaler Verbindungen möglich ist.

Zur Untersuchung dieser These wurden multifunktionelle Tenside auf Grundlage der zuvor ermittelten Bausteine bzw. funktionellen Gruppen aufgebaut (Schema 44).



Schema 44: Syntheseroute zu einem multifunktionellen Tensid.

Die bakteriostatische Wirkung der kombinierten Verbindung lag im Bereich der monofunktionalen aminhaltigen Verbindungen. Auch die Korrosionsinhibition und die tensidischen Eigenschaften der multifunktionellen Tenside waren mit den zuvor synthetisierten Citronensäureimide vergleichbar. Anhand dieser Ergebnisse konnte das Konzept zur gezielten Steuerung der Performance von Verbindungen bewiesen werden.

Für den Bereich der Kühlschmierstoffe werden durch diese Arbeiten neue Tenside mit multifunktionaler Performance bereitgestellt. Hierdurch wird die Anzahl der zur Formulierung eines Kühlschmierstoffes benötigten Komponenten deutlich reduziert. Dies erlaubt eine effizientere und kostengünstigere Herstellung und Anwendung, insbesondere im Bereich der Nachdosierung, für weitere Kühlschmierstoffsysteme.

## 5 Ausblick

Die in dieser Arbeit hergestellten Substanzen wurden bisher im Labor auf ihre Eigenschaften untersucht. Somit ist eine umfängliche Testung in der Praxis noch notwendig. Weiterhin müssen die hergestellten Verbindungen hinsichtlich zusätzlicher Parameter, wie zum Beispiel ihrer Toxizität und Abbaubarkeit in der Umwelt untersucht werden.

Das Konzept der Additivität der Verbindungen kann auf zusätzliche Eigenschaften zur Verbesserung der Performance ausgeweitet werden. Hierzu ist die Identifikation weiterer funktioneller Gruppen bzw. Molekülbausteinen notwendig. Weiterhin können die vorhandenen Struktur-Wirkungsbeziehungen hinsichtlich Bakteriostatik und Korrosionsinhibition vertieft werden. Die Auswertung der Struktur-Wirkungsbeziehungen mittels der multivariaten statistischen Methoden hat sich innerhalb dieser Arbeit bewährt und ist somit für das weitere Aufstellen von Struktur-Wirkungsbeziehungen geeignet.

Auf Grundlage weiterer Struktur-Wirkungsbeziehungen ist die Entwicklung neuer Tenside mit einer erweiterten multifunktionellen Performance möglich. Dies ermöglicht eine einfachere und kostengünstigere Entwicklung von neuen anwendungsbezogenen Formulierungen, da dadurch weniger Test benötigt werden. Daher liefern die neuen Tenside, speziell im Bereich der Kühlschmierstoffe, eine einfachere Handhabung hinsichtlich ihrer Nachdosierung zur Verbesserung der Langzeitstabilität.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1.1 Testsystem Hemmhoftest

Für die Herstellung der TSB-Agarplatten wurden 24 g des TSB-Nährmediums und 12 g Agar in 800 mL Wasser gelöst und anschließend für drei Stunden bei 120 °C autoklaviert. Die Petrischalen wurden mit jeweils 20 mL der noch heißen TSB-Agarlösung befüllt. Die Agarplatte wurde über Nacht bei 6 °C zum Aushärten gelagert.

Für die Herstellung der Malzextrakt-Agarplatten wurde 17.4 g Malzextrakt, 16 g Agar und 2.6 g Pepton in 800 mL Wasser gelöst und anschließend für drei Stunden autoklaviert. Die Petrischalen wurden mit jeweils 20 mL der noch heißen Malzextrakt-Agarlösung befüllt. Die Agarplatte wurde über Nacht bei 6 °C zum Aushärten gelagert.

Die benötigten Bakterienkulturen für die Hemmhoftests wurden über Nacht im Brutschrank bei 37 °C gezüchtet. Von den Bakterienkulturen wurde ein Abstrich mit einer sterilen Impföse entnommen und in 1 mL einer 0.85 %igen NaCl-Lösung gegeben und gleichmäßig suspendiert. Anschließend wurden von der Bakterien-Stammlösung jeweils 100 µL gleichmäßig mit einem sterilen Drigalski-Spatel auf einer Agarplatte verteilt.

Im Anschluss wurden 10 µL der Testlösungen (5 % Lösung der Substanz in DMSO) auf die zuvor markierten Stellen gegeben. Die Agarplatten wurden für 48 Stunden bei 37 °C im Brutschrank gebrütet. Es wurde nach 24 und nach 48 Stunden das Bakterienwachstum beobachtet.

Die Tests wurden mit den Bakterien *Escherichia coli* und *Staphylococcus aureus* sowie mit der Hefe *Candida albicans* durchgeführt. Für die Bakterien wurden die TSB-Agarplatten verwendet, die Hefe benötigt die Malzextrakt-Agarplatten.

Die Einteilung der bakteriostatischen Wirkung erfolgte in fünf Klassen:

- 1: keine Hemmung des Wachstums
- 2: leichte Hemmung, schlechter als die Referenzsubstanz
- 3: ähnliche Inhibition wie die Referenz
- 4: leicht bessere Inhibition wie die Referenz
- 5: deutlich bessere Inhibition wie die Referenz

### 6.1.2 Testsystem Korrosionsinhibition

Die Bestimmung des Korrosionsinhibitionsfaktors wurde angelehnt an der DIN-Norm 51360-2 durchgeführt.

Die Testemulsionen wurden direkt vor der Prüfung angesetzt.

Auf ein in einer Petrischale eingelegtes Filterpapier wurden mit Hilfe eines Kunststofflöffels 2.0 g Graugussspäne GG25 innerhalb eines Kunststoffringes mit einem Innendurchmesser von 40 mm gleichmäßig verteilt. Der Kunststoffring wurde danach entfernt. Anschließend wurden 2.0 mL der frisch hergestellten Emulsion gleichmäßig auf die Graugussspäne verteilt und die Petrischale wurde abgedeckt. Es erfolgte eine Zweifachbestimmung.

Die Inhibitionszeit betrug zwei Stunden bei Raumtemperatur. Nach Ablauf der zwei Stunden wurden die Graugussspäne entfernt und das Filterpapier mit warmem Wasser für fünf Sekunden abgespült und im Anschluss bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Zusammensetzung der Testemulsion war folgende:

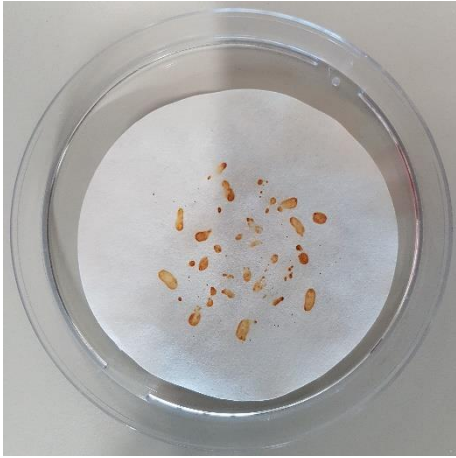
*Tabelle 18: Zusammensetzung der Testemulsion zur Bestimmung der Korrosionsinhibition.*

Substanz	Masse [mg]	Anteil [%]
Nynas T22	152	3,8
Tween 65	32	0,8
Testsubstanz	16	0,4
Triethanolamin	40	1
Wasser	3760	94

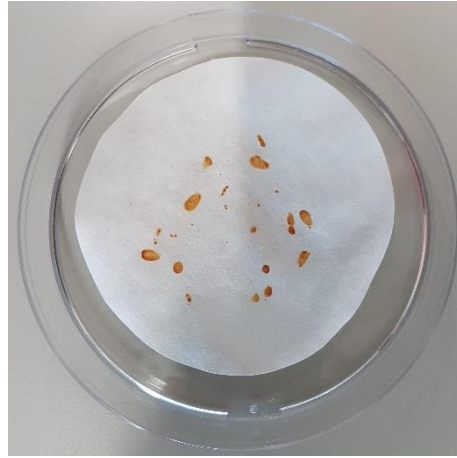
Nach dem Trocknen der Filterpapiere erfolgt die Auswertung.

Die Auswertung erfolgt mittels Sichtkontrolle gemäß folgenden Beispielbildern:

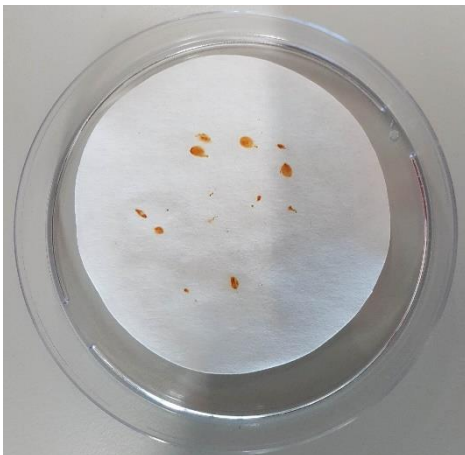
Korrosionsinhibitionsfaktor 0



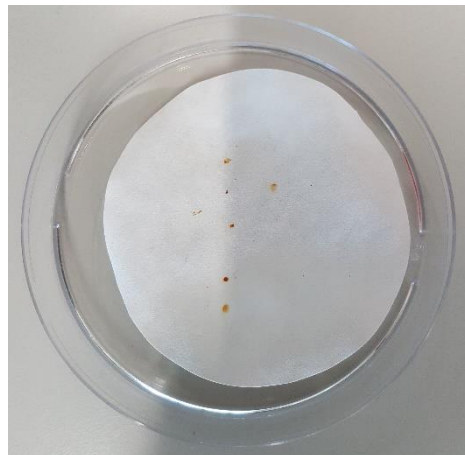
Korrosionsinhibitionsfaktor 1



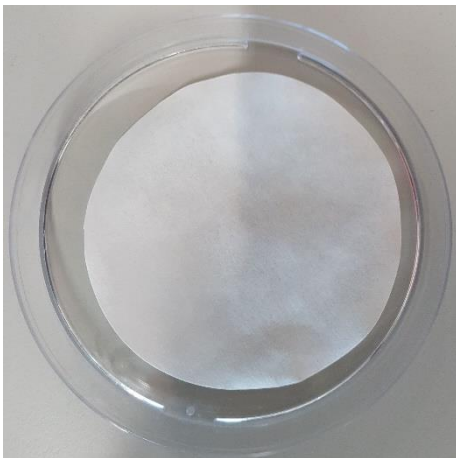
Korrosionsinhibitionsfaktor 2



Korrosionsinhibitionsfaktor 3



Korrosionsinhibitionsfaktor 4



### 6.1.3 Testsystem Schaumverhalten

Zur Bestimmung des Anschäumverhaltens wurde eine 1 %ige wässrige Lösung (VE-Wasser) der Testsubstanz hergestellt. Zu Verbindungen mit einer Säuregruppe als hydrophilen Teil wurden noch 1.5 % Triethanolamin zu der Lösung hinzugegeben. 100 mL der 1 %igen Lösung wurden in ein 600 mL Becherglas mit einem IKA Eurostar 20 und dem unten abgebildeten Aufsatz für 10 Sekunden bei 2000 Umdrehungen angeschäumt. Nach weiteren 10 Sekunden wurde die Schaumhöhe sowie die Schaumqualität bestimmt.

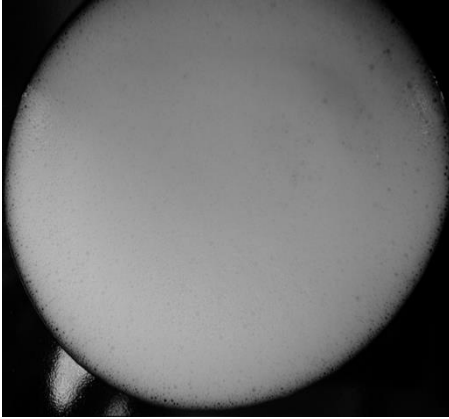
Zur Bestimmung der Schaumstabilität wurde nach 120 Sekunden nochmals die Schaumhöhe gemessen. Die Schaumstabilität ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Schaumhöhen nach 10 und nach 120 Sekunden.



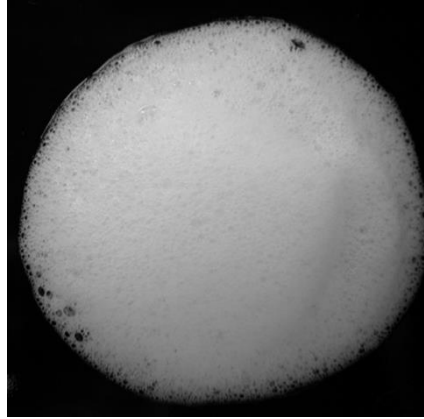
Abbildung 69: Verwendetes Rührwerk.

Zur Bestimmung der Schaumqualität wurde ein Teil des Schaums mit einem Löffel auf einen schwarzen Hintergrund aufgetragen. Die Klassifizierung erfolgte visuell anhand folgender Beispielbilder.

Schaumqualität 1



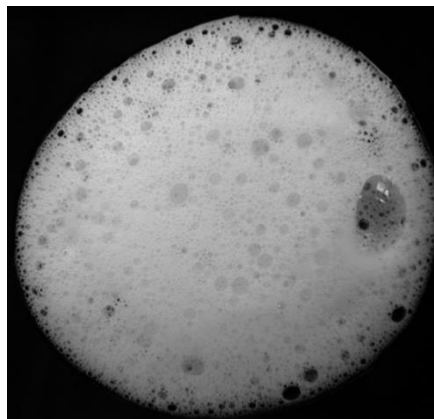
Schaumqualität 2



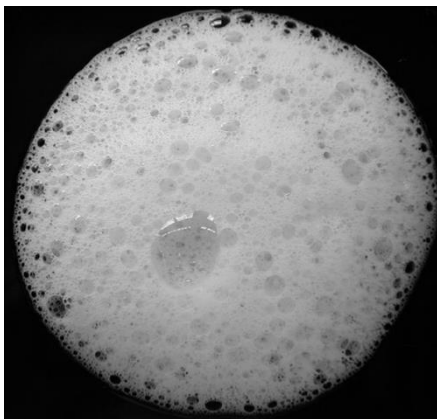
Schaumqualität 3



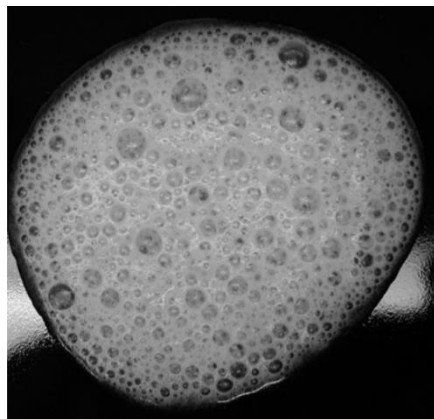
Schaumqualität 4



Schaumqualität 5



Schaumqualität 6

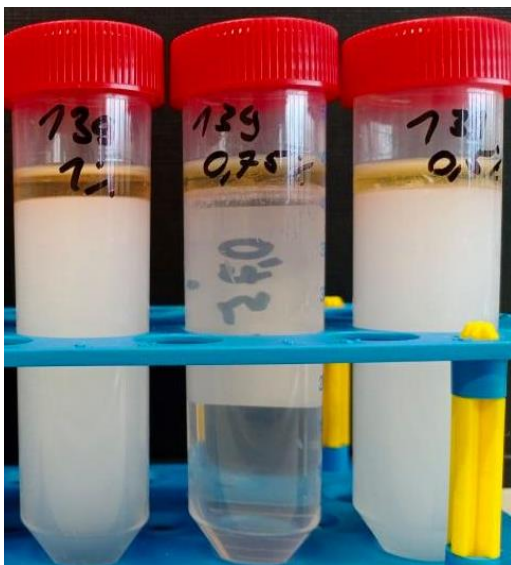


### 6.1.4 Testsystem Emulsionsstabilität

Zur Untersuchung der Emulsionsstabilität wurde eine wässrige Lösung (VE-Wasser) mit 0.5 %, 0.75 %, 1 %, 1.5% bzw. 2 % des Emulgators und 5 % Öl (Nynas T22) versetzt und im Anschluss für 10 Sekunden mit einem Ultra Turrax dispergiert. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Emulsionsstabilität mit 1 % des Emulgators durchgeführt.

Die Klassifizierung der Emulsionsstabilität erfolgte nach 1 min, 10 min, 1 Stunde und nach einem Tag mittels Sichtkontrolle.

Emulsionsstabilität 1



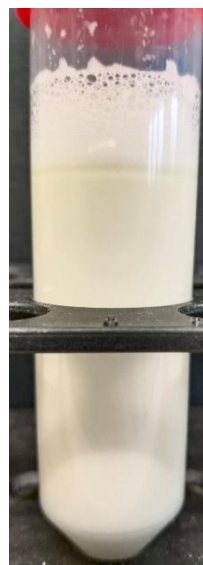
Emulsionsstabilität 2



Emulsionsstabilität 3



Emulsionsstabilität 4



Emulsionsstabilität 5



Bei einer Klassifizierung von 1 hat bereits eine Koaleszenz von Öltröpfchen stattgefunden, die Emulsion ist gebrochen und kann nicht durch einfaches schütteln wieder homogenisiert werden. Die Klassifizierung von 2 ist durch ein starkes Aufrahmen („creaming“) der Ölphase gekennzeichnet. Klasse 3 und 4 beschreiben den Übergang einer stabilen Emulsion hin zu einem fast vollständigem Aufrahmen bzw. der Aggregation von Öltröpfchen. Eine Klassifizierung von 5 wird nur bei einer vollständig stabilen Emulsion vergeben.

Falls die Testemulsion nach einem Tag immer noch vollständig stabil war, d.h. eine Wertung von 5 bekommen hat, wurde ein weiterer Emulsionsstabilitätstest in einer Zentrifuge durchgeführt. Dazu wurde mithilfe folgender Formel und folgender Tabelle eine Bedingung bestimmt, die einen Zeitraum von 55 Tagen bei 40 °C simuliert.<sup>[169]</sup>

$$n = \frac{60}{2\pi} * \sqrt{\frac{z * g}{r}}$$

Tabelle 19: benötigte Zentrifugationszeit für eine bestimmte z-Zahl.

z-Zahl	Messzeit in h
40	42.0
50	33.6
60	28.0
80	21.0
110	15.3
150	11.2
210	8.0

n = U/min

z = vielfaches der Erdbeschleunigung (siehe Tabelle 19)

g = 9.81 m/s<sup>2</sup>

r = Abstand vom Rotor bis zum Zentrifugengefäß (0.25 m)

Daraus ergibt sich z.B, dass die Emulsion für 21 Stunden bei 535 U/min zentrifugiert werden muss, um einen Zeitraum von 55 Tage bei 40 °C zu simulieren.

## 6.2 Verwendeten Geräte

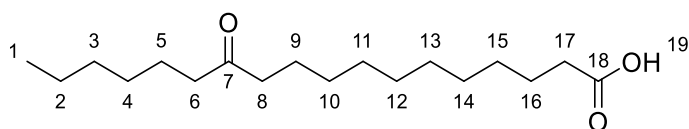
Die verwendeten Chemikalien (technische Qualitätsstufe) wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgelplatten (Kieselgel 60 F254, 250  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht (254 nm) und durch Eintauchen in einer wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung. Die benetzte DC-Platte wurde anschließend mit einem Heißluftföhn erhitzt und getrocknet. Säulenchromatographie zur präparativen Aufreinigung wurde mit Kieselgel 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) der Firma Machery-Nagel durchgeführt.

Das Schaumverhalten wurde mit einem IKA Eurostar bei 2000 Umdrehungen pro Sekunde bestimmt. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte mit einem Sita pro line t15. Die Emulsionen wurden mit einem IKA TP-18 10S1 Ultra Turrax hergestellt.

Die Infrarot-Spektren wurden an einem Bruker FT/IR-Spektrometer gemessen. HPLC-MS Spektren wurden mit den Geräten Varian 500 IonTrap (LC-ESI-MS System, Säule RP18, 5 $\mu\text{m}$ ) oder Bruker MicrOTOF (LC-ESI-MS System, Säule: MZ-Analysentechnik PerfectSil Target ODS-3 HD 5 $\mu\text{m}$ ) aufgenommen. Die hochauflösenden Massenspektren wurden auf dem Bruker MicrOTOF gemessen. Die NMR-Spektren wurden entweder mit einem Bruker Avance 400 (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$  = 400.13 MHz,  $^{13}\text{C}$  = 100.62 MHz) oder dem Bruker Avance III 600 (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$  = 600.13 MHz,  $^{13}\text{C}$  = 150.90 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten angegeben und bezogen auf das deuterierte Lösungsmittel als internen Standard angegeben. Die Spinmultiplizitäten werden mit folgenden Symbolen angegeben: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett). Kopplungskonstanten beziehen sich auf zwei Protonen und sind in Hz angegeben. Die Nummerierung der Moleküle dient ausschließlich der anschaulichen Zuordnung der Signale und wurde nicht nach IUPAC durchgeführt.



## 6.3 Synthesen

12-oxooctadecanoic acid, **31**, (LUM-033)

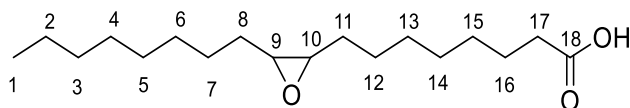
12-Hydroxystearinsäure (100 mg, 330  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) wurden in einer 5:1 Mischung aus THF/Wasser (6 mL) gelöst, mit Kaliumdichromat (140 mg, 470  $\mu\text{mol}$ , 1.4 eq.) und Schwefelsäure (0.5 mL, 940  $\mu\text{mol}$ , 2.8 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 98 mg eines weißen Feststoffes (328  $\mu\text{mol}$ , quant. Ausbeute) als Produkt erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.43 - 2.34 (6H, m,  $\text{H}_{6,8,17}$ ), 1.68 - 1.55 (6H, m,  $\text{H}_{6,9,16}$ ), 1.31 - 1.26 (18H, m), 0.90 (3H, t,  $J=6.8$  Hz,  $\text{H}_1$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 211.8( $\text{C}_7$ ), 179.6( $\text{C}_{18}$ ), 42.8( $\text{C}_{6/8}$ ), 42.8( $\text{C}_{6/8}$ ), 33.9( $\text{C}_{17}$ ), 31.6, 29.7, 29.7, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.0, 28.9, 24.7, 23.9, 22.5, 14.0( $\text{C}_1$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 321.2407, berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NaO}_3$  = 321.2400.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (w), 2913 (s), 2847 (s), 1698 (s).

8-(3-Octyloxiran-2-yl)octansäure, **36**, (LUM-013)

Ölsäure (10 g, 35.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Aceton (20 mL), DCM (50 mL) und einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (200 mL) gelöst. Oxone (21.7 g, 70.8 mmol, 2.0 eq) wurde in Wasser (100 mL) gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  zu der Ölsäure gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die

vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 9.8 g eines weißen Feststoffes (32.8 mmol, 93 % Ausbeute) als Produkt isoliert.

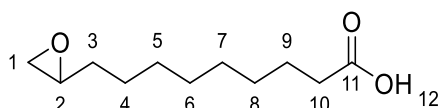
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.95 - 2.90 (2H, m, H<sub>9,10</sub>), 2.36 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>17</sub>), 1.70 - 1.62 (2H, m, H<sub>16</sub>), 1.55 - 1.25 (24H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.6(C<sub>18</sub>), 57.3(C<sub>9/10</sub>), 57.2(C<sub>9/10</sub>), 34.0, 31.8, 29.5, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 27.8, 27.7, 26.6, 26.5, 24.6, 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 321.2407, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>NaO<sub>3</sub> = 321.2400.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3055 (w), 2959 (w), 2915 (s), 2848 (s), 1697 (s).

9-(Oxiran-2-yl)nonansäure, **37**, (LUM-011)



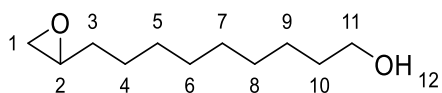
Undecylensäure (10 g, 54 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Aceton (20 mL), DCM (50 mL) und einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (200 mL) gelöst. Oxone (16.4 g, 53 mmol, 1.0 eq) wurde in Wasser (100 mL) gelöst und bei 0 °C zu der Undecylensäure gegeben. Die Reaktionslösung wurde über 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 9.7 g eines weißen Feststoffes (55 mmol, 90 % Ausbeute) als Produkt isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.95 - 2.90 (1H, m, H<sub>1</sub>), 2.77 (1H, dd, J=4.0, 5.0 Hz, H<sub>2</sub>), 2.48 (1H, dd, J=2.8, 5.0 Hz, H<sub>1</sub>), 2.36 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>10</sub>), 1.56 - 1.31 (12H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.8(C<sub>11</sub>), 52.4(C<sub>2</sub>), 47.1(C<sub>1</sub>), 34.0(C<sub>10</sub>), 32.4, 29.3, 29.1, 28.9, 25.9, 24.6.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 223.1309, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NaO<sub>3</sub> = 223.1305.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3002 (w), 2928 (s), 2912 (s), 2848 (s), 1698 (s), 1469 (w).

9-(Oxiran-2-yl)nonan-1-ol, **38**, (LUM-018)

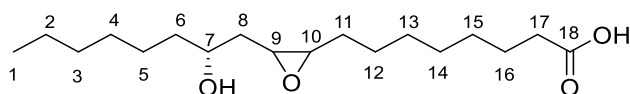
Undecenol (10.0 g, 58.7 mmol, 1.0 eq.) wurde in DCM gelöst und bei 0 °C mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (70 %, 16.2 g, 70 mmol, 1.2 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit einer ges. NaHCO<sub>3</sub> Lösung versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 9.9 g eines farblosen Feststoffes (53.2 mmol, 91 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.56 (2H, t, J=6.7 Hz, H<sub>11</sub>), 2.89 - 2.85 (1H, m, H<sub>2</sub>), 2.71 (1H, t, J=4.9 Hz, H<sub>1</sub>), 2.42 (1H, dd, J=2.8, 5.1 Hz, H<sub>1</sub>), 1.53 - 1.23 (16H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 62.6(C<sub>11</sub>), 52.3(C<sub>2</sub>), 46.9(C<sub>1</sub>), 32.6, 32.3, 29.3, 29.3, 29.2, 25.8, 25.6.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 209.1513, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NaO<sub>2</sub> = 209.1512.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3369 (m), 2924 (s), 2853 (s), 1465 (m).

8-(3-((*R*)-2-Hydroxyoctyl)oxiran-2-yl)octansäure, **39**, (LUM-014)

Natriumricinolat (8.0 g, 25.0 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Aceton (16 mL), Dichlormethan (40 mL) und einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegeben und mit einer Lösung aus Oxone (16.0 g, 52.1 mmol, 2.1 eq.) in Wasser (100 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer ges. Citronensäure-Lösung auf einen pH-Wert von 3-4 eingestellt und anschließend dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 7.8 g eines weißen Feststoffes (24.8 mmol, quant. Ausbeute) erhalten.

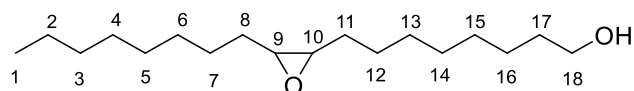
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.98 - 3.84 (1H, m, H<sub>7</sub>), 3.15 (1H, m, H<sub>9</sub>), 3.01 - 2.91 (1H, m, H<sub>10</sub>), 2.37 (2H, t, J=7.4 Hz, H<sub>17</sub>), 1.86 - 1.73 (1H, m, H<sub>8</sub>), 1.70 - 1.61 (3H, m, H<sub>8,16</sub>), 1.58 - 1.28 (22H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 178.5 (C<sub>18</sub>), 71.0 (C<sub>7</sub>), 70.3 (C<sub>7</sub>), 57.1 (C<sub>9/10</sub>), 56.3(C<sub>9/10</sub>), 55.4(C<sub>9/10</sub>), 54.4(C<sub>9/10</sub>), 37.7, 37.4, 35.0 (C<sub>8</sub>), 34.7 (C<sub>8</sub>), 33.8 (C<sub>17</sub>), 31.8, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.8, 27.9, 27.8, 26.3, 25.6, 25.5, 24.6, 22.6, 14.0 (C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 313.2383, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub> = 313.2384.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3186 (w), 2916 (s), 2862 (s), 1708 (s), 1463 (w), 1435 (w).

8-(3-Octyloxiran-2-yl)octan-1-ol, **40**, (LUM-002)



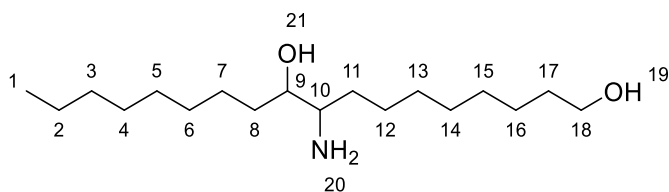
Zu einer, mit einem Eisbad gekühlten Lösung, aus Oleylalkohol (20.0 g, 75 mmol, 1.0 eq.) in DCM wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (70 %, 22.0 g, 89 mmol, 1.2 eq.) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde nach Abschluss der Reaktion auf 0 °C gekühlt und der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde 19.8 g (69.5 mmol, 93% Ausbeute) eines weißen Feststoffes als Produkt erhalten.,

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.67 (2H, t, J=6.6 Hz, H<sub>18</sub>), 2.93 (2H, t, J=4.0 Hz, H<sub>9,10</sub>), 2.20 – 1.85 (1H, bs, H<sub>19</sub>) 1.61 - 1.26 (28H, m), 0.92 - 0.89 (3H, m, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 63.0(C<sub>18</sub>), 57.2(C<sub>9/10</sub>), 57.2(C<sub>9/10</sub>), 32.7, 31.8, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 27.8, 27.8, 26.6, 25.7, 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 307.2607, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>NaO<sub>2</sub> = 307.2608.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3355 (w), 3268 (w), 2971 (w), 2953 (w), 2916 (s), 2849 (s), 1474 (m), 1462 (m).

9-Aminooctadecan-1,10-diol, **41**, (LUM-008)

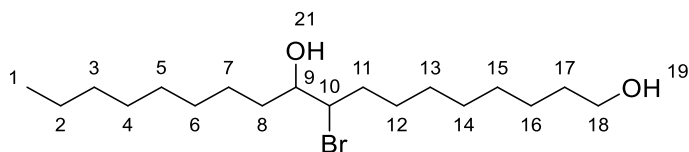
LUM-009 (1.1 g, 3.3 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol gelöst und mit Palladium auf Kohle (10 %, 160 mg, 0.15 mmol, 0.05 eq.) versetzt und anschließend unter einer Wasserstoff-Atmosphäre für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt, um 870 mg (2.7 mmol, 82 % Ausbeute) eines farblosen Öls als Produkt zu erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.64 (dt, J = 6.6, 1.0 Hz, 2H, H<sub>18</sub>), 3.31 (1H, s, H<sub>9</sub>), 2.59 (1H, q, J=4.1 Hz, H<sub>10</sub>), 2.39 (4H, bs, H<sub>19-21</sub>), 1.58 - 1.24 (26H, m), 0.92 - 0.86 (1H, d, J=7.3 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 73.6(C<sub>9</sub>), 62.9(C<sub>18</sub>), 55.6(C<sub>10</sub>), 34.4, 34.1, 32.7, 31.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.2, 25.8, 25.7, 22.6, 14.1(C<sub>14</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 302.3061, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>2</sub> = 302.3054.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3346 (w), 2921 (s), 2851 (s), 1436 (m).

9-Bromooctadecan-1,10-diol, **42**, (LUM-031)

Oleyloxyd LUM-002 (1.0 g, 3.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Bromwasserstoff (48 %, 20 mL) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein braunes Öl als Rohprodukt erhalten, welches säulenchromatographisch (CH/EE 6:1) aufgereinigt wurde, um 960 mg eines farblosen Öls (2.6 mmol, 77 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

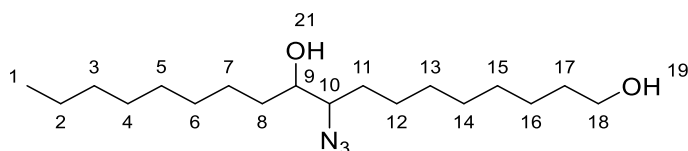
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.10 - 4.07 (1H, m, H<sub>9</sub>), 3.66 (2H, t, J=6.6 Hz, H<sub>18</sub>), 3.52 - 3.48 (1H, m, H<sub>10</sub>), 1.98 - 1.88 (4H, m, H<sub>8,19,21</sub>), 1.61 - 1.57 (4H, m, H<sub>11,17</sub>), 1.41 - 1.24 (20H, m), 0.91 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 73.8(C<sub>9</sub>), 65.5(C<sub>10</sub>), 63.0(C<sub>18</sub>), 35.8, 32.7, 31.8, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 27.8, 25.7, 25.6, 22.6, 14.1.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 387.1883, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>BrNaO<sub>2</sub> = 387.1869.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3341 (w), 3239 (m), 2913 (s), 2847 (s), 1466 (m).

### 9-Azidoctadecan-1,10-diol, **43**, (LUM-009)



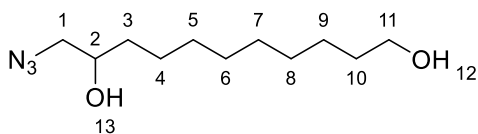
Oleylalkoholepoxid (2.05 g, 7.2 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer 9:1 Mischung (40 mL) aus Ethanol und Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde Natriumazid (2.3 g, 36 mmol, 5.0 eq.) und Ammoniumchlorid (1.14 g, 21.6 mmol, 3.0 eq.) hinzugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurden 2.2 g eines gelben Öls als Rohprodukt erhalten, welches säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 3:1) aufgereinigt wurden um 1.65 g (5.0 mmol, 76 Ausbeute) eines farblosen Öls als Produkt zu ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.61 (2H, t, J=4.4, H<sub>18</sub>), 3.52 (1H, q, J=5.5 Hz, H<sub>9</sub>), 3.20 - 3.14 (1H, m, H<sub>10</sub>), 2.49 (2H, bs, H<sub>19,21</sub>), 1.61 - 1.24 (28H, m), 0.87 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 74.4(C<sub>9</sub>), 67.1(C<sub>10</sub>), 62.7(C<sub>18</sub>), 34.1, 32.6, 31.7, 30.7, 29.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.2, 25.6, 25.5, 22.5, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 350.2765, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> = 350.2778.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3237 (m), 2917 (s), 2849 (s), 2095 (s), 1465 (m).

11-Azidoundecan-1,10-diol, **44**, (LUM-020)

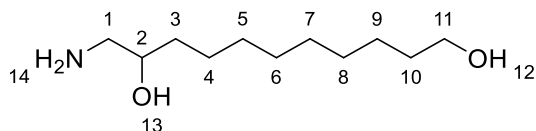
Undecenolepoxid/ LUM-018 (3.0 g, 15 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer 6:1 Mischung aus Ethanol und Wasser (90 mL) gelöst, mit Ammoniumchlorid (2.40 g, 45 mmol, 3.0 eq.) und Natriumazid (1.95 g, 30 mmol, 2.0 eq.) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung unter verminderten Druck eingeeengt, anschließend mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde 3.4 g eines gelben Öls als Rohprodukt erhalten, welches säulenchromatographisch (CH:EE 2:1) aufgereinigt wurde. Es wurden 3.05 g eines farblosen Öls (13.3 mmol, 89 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.80 - 3.73 (1H, m, H<sub>2</sub>), 3.64 (1H, t, J=6.6 Hz, H<sub>11</sub>), 3.38 (1H, dd, J=3.4, 12.4 Hz, H<sub>1</sub>), 3.26 (1H, dd, J=7.4, 12.4 Hz, H<sub>1</sub>), 1.87 (2H, s, H<sub>12/13</sub>), 1.60 - 1.42 (5H, m), 1.37 - 1.29 (11H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 70.8(C<sub>2</sub>), 63.0(C<sub>11</sub>), 57.1(C<sub>1</sub>), 34.3, 32.7, 29.4, 29.4, 29.3, 25.7, 25.4.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 252.1688, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> = 252.1682.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3347 (m), 2926 (s), 2853 (s), 2095 (s), 1507 (w).

11-Aminoundecan-1,10-diol, **45**, (LUM-021)

Undecenolazid / LUM-020 (1.0 g, 4.4 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol gelöst und mit Palladium auf Kohle (150 mg, 10 Gew. %) versetzt. Anschließend wurde eine Wasserstoff-Atmosphäre hergestellt und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde Palladium auf Kohle abfiltriert und die erhaltene Lösung

wurde unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden 780 mg eines weißen Feststoffes (3.8 mmol, 87 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

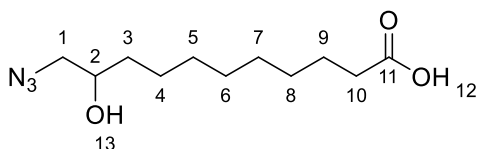
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.80 (4H, bs, H<sub>12-14</sub>), 3.45 (2H, t, J=6.7 Hz, H<sub>11</sub>), 3.37 (1H, s, H<sub>2</sub>), 2.66 - 2.54 (1H, m, H<sub>1</sub>), 2.47 - 2.35 (1H, m, H<sub>1</sub>), 1.47 - 1.37 (2H, m), 1.24 - 1.15 (14H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 71.9(C<sub>2</sub>), 62.1(C<sub>11</sub>), 46.9(C<sub>1</sub>), 34.6, 32.2, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 25.5, 25.3.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 204.1964, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub> = 204.1958.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3335 (w), 3277 (m), 2914 (s), 2847 (s), 1501 (m), 1467 (s).

11-Azido-10-hydroxyundecansäure, **46**, (LUM-017)



Undecylensäureepoxid (1.0 g, 5.0 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Ethanol und Wasser (30 mL, 8/1) gelöst und mit Ammoniumchlorid (0.8 g, 15mmol, 3.0 eq.) und Natriumazid (1.0 g, 15 mmol, 3.0 eq.) versetzt und bei 80 °C über Nacht gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 3:1) um ein farbloses Öl (680 mg, 2.8 mmol, 56 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

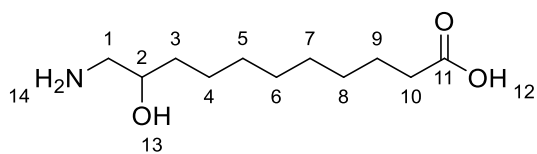
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.82 - 3.74 (1H, m, H<sub>2</sub>), 3.40 (1H, dd, J=3.4, 12.4 Hz, H<sub>1</sub>), 3.27 (1H, dd, J=7.4, 12.4 Hz, H<sub>1</sub>), 2.37 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>10</sub>), 1.64 (2H, q, J=7.3 Hz, H<sub>9</sub>), 1.53 - 1.45 (12H, m), 1.38 - 1.31 (12H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.5(C<sub>11</sub>), 70.8(C<sub>2</sub>), 57.2(C<sub>1</sub>), 34.4, 29.4, 29.2, 29.1, 29.1, 25.3, 25.0, 20.9, 14.2.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 266.1480, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub> = 266.1475.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3361 (w)m 3032 (w), 2911 (s), 2847 (s), 2122 (s), 1691 (s).



11-Amino-10-hydroxyundecansäure, **47**, (LUM-023)

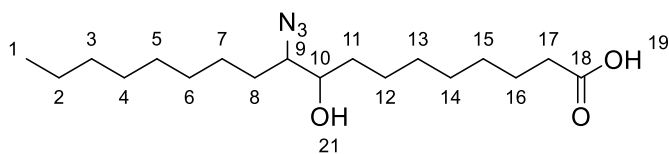
LUM-017 (900 mg, 3.7 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol (50 mL) gelöst und mit Palladium auf Kohle (150 mg, 0.05 eq., 10 Gew. %) versetzt und über Nacht unter einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Palladium auf Kohle abfiltriert und mehrmals mit einer 1:1 Mischung aus Methanol/Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt um 480 mg eines weißen Feststoffes (2.2 mmol, 60 % Ausbeute) zu ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOD): 3.84 - 3.77 (1H, m, H<sub>2</sub>), 3.10 - 3.02 (1H, m; H<sub>1</sub>), 2.87 - 2.80 (1H, m, H<sub>1</sub>), 2.16 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>10</sub>), 1.52 - 1.31 (16H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 183.6(C<sub>11</sub>), 69.3(C<sub>2</sub>), 46.1(C<sub>1</sub>), 38.8(C<sub>10</sub>), 35.3, 30.1, 29.8, 29.7, 29.7, 27.1, 25.7.

**HR-MS** (ESI): nicht löslich in Acetonitril bzw. Wasser

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3226 (m), 2956 (w), 2915 (s), 2846 (s), 1686 (s), 1646 (m), 1635 (m), 1520 (s).

10-Azido-9-hydroxyoctadecansäure, **48**, (LUM-022)

Ölsäureepoxid / LUM-013 (3.0 g, 10 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer 8:1 Mischung aus Ethanol/Wasser (90 mL) gelöst und mit Ammoniumchlorid (2.0 g, 37.4 mmol, 3.7 eq.) und Natriumazid (1.5 g, 23.1 mmol, 2.3 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 5 Tage bei 80 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingengt, mit Wasser und einer ges. Citronensäure-Lösung versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EE 6:1) gereinigt, um 2.5 g eines weißen Feststoffes (7.3 mmol, 73 %) als Produkt zu ergeben.

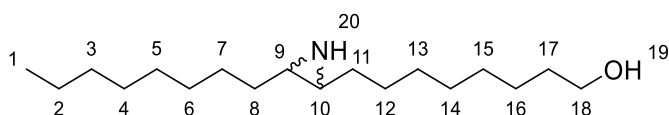
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.45 (1H, bs, H<sub>19/21</sub>), 3.59 - 3.51 (1H, m, H<sub>10</sub>), 3.24 - 3.18 (1H, m, H<sub>9</sub>), 2.35 (2H, dt, J=2.0, 7.5 Hz, H<sub>17</sub>), 1.69 - 1.25 (28H, m), 0.89 (3H, t, J=6.8 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.6 (C<sub>18</sub>), 73.5(C<sub>10</sub>), 67.1(C<sub>9</sub>), 34.2, 34.0, 31.8, 30.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 26.2, 25.5, 24.6, 22.6, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 364.2562, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub> = 364.2571.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2924 (s), 2854 (s), 2099 (s), 1708 (s), 1464 (m), 1255 (s).

8-(3-Octylaziridin-2-yl)octan-1-ol, **50**, (LUM-010)



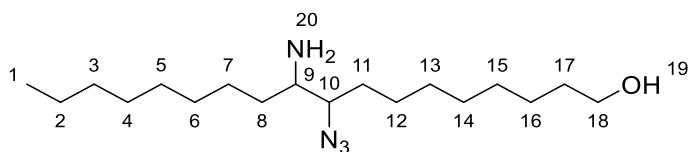
Zu einer Lösung aus LUM-009 (1.0 g, 3.0 mmol, 1.0 eq.) in THF (20 mL) wurde Triphenylphosphan (2.16 g, 6.6 mmol, 2.2 eq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 1.4 g eines weißen Feststoffes erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert, um 240 mg eines weißen Feststoffes (0.8 mmol, 27 % Ausbeute) zu ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.65 (2H, t, J=6.6 Hz, H<sub>18</sub>), 2.02 - 1.97 (2H, m, H<sub>9/10</sub>), 1.61 - 1.57 (2H, m, H<sub>17</sub>), 1.43 - 1.26 (26H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 62.9(C<sub>18</sub>), 35.2(C<sub>9,10</sub>), 32.8(C<sub>17</sub>), 31.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.3, 28.7, 28.7, 28.0, 28.0, 25.7, 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 284.2946, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>NO = 284.2948.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3428 (m), 3148 (m), 3108 (m), 2954 (w), 2915 (s), 2847 (s), 1486 (w), 1470 (w).

10-Amino-9-azidooctadecan-1-ol, **51**, (LUM-045)

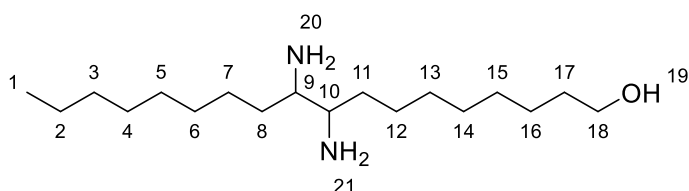
LUM-010 (350 mg, 1.23 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer 8:1 Mischung aus Ethanol/Wasser (10 mL) gelöst, mit Natriumazid (200 mg, 3.09 mmol, 2.5 eq.) und Ammoniumchlorid (333 mg, 6.15 mmol, 5.0 eq.) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat versetzt. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 350 mg (1.97 mmol, 87 % Ausbeute) eines leicht braunen Öls als Produkt erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.65 (2H, dt, J=1.1, 6.6 Hz, H<sub>18</sub>), 3.40 (1H, q, J=5.6 Hz, H<sub>10</sub>), 2.88 (1H, q, J=5.7 Hz, H<sub>9</sub>), 1.68 - 1.26 (28H, m), 0.90 (3H, td, J=3.4, 6.8 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 65.9(C<sub>10</sub>), 62.9(C<sub>18</sub>), 54.6(C<sub>9</sub>), 32.7, 31.8, 31.4, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 26.2, 26.0, 25.8, 25.6, 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 327.3117, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O = 327.3118

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3344 (w), 2924 (s), 2854 (s), 2098 (s), 1600 (w), 1525 (w), 1463 (m).

9,10-Diaminooctadecan-1-ol, **52**, (LUM-070)

Zu einer Lösung aus LUM-045 (2.5 g, 7.7 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (100 mL) wurde Palladium auf Kohle (400 mg, 0.05 eq., 10 Gew. %) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 Stunden unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Palladium auf Kohle abfiltriert und das Lösungsmittel wurde des destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert und anschließend

mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Ethanolamin basisch gestellt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 1.8 g (6.0 mmol, 78 % Ausbeute) eines leicht gelben Öls als Produkt erhalten.

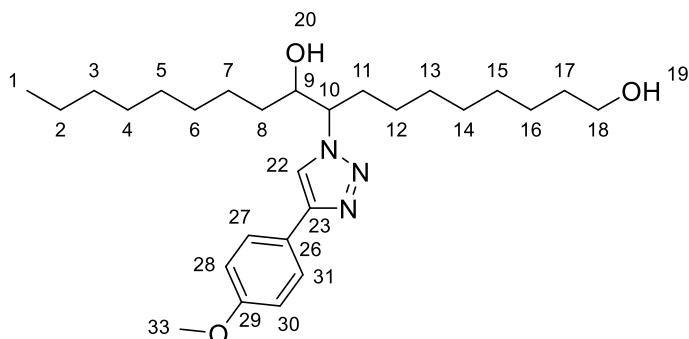
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.64 (2H, t, J=6.6 Hz, H<sub>18</sub>), 2.63 (2H, m, H<sub>9,10</sub>), 1.61 (6H, m, H<sub>8/11/18</sub>), 1.46 (4H, m), 1.33 (24H, m), 0.89 (3H, t, J=6.8 Hz, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 65.1(C<sub>9/10</sub>), 62.9(C<sub>18</sub>), 55.2(C<sub>9/10</sub>), 34.9, 32.8, 31.9, 30.2, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.5, 29.3, 27.6, 26.6, 25.7, 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

HR-MS (ESI): *m/z* gefunden = 341.3546, berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>O = 341.3526.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3277 (w), 2924 (s), 2852 (s), 1662 (w), 1602 (w), 1462 (m).

9-(4-(4-Methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)octadecan-1,10-diol, **53**, (LUM-036)



Zu einer Lösung aus LUM-009 (100 mg, 310 µmol, 1.0 eq.) in einer 1:1 Mischung aus THF/Wasser (5 mL) wurde 4-Methoxyphenylacetylen (44.5 mg, 340 µmol, 1.1 eq.), Kupfersulfat Pentahydrat (15.3 mg, 60 µmol, 0.2 eq.) und Natriumascorbat (13 mg, 60 µmol, 0.2 eq.) gegeben und für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und anschließend dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurden 150 mg eines gelben Rohproduktes erhalten, welches säulenchromatographisch (CH/EE 2:1 → 1:1) aufgereinigt wurde um 75 mg eines farblosen Öls (163 µmol, 53 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

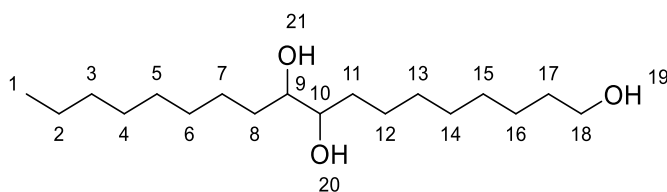
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.86 (1H, s, H<sub>22</sub>), 7.76 (2H, d, J=8.7 Hz, H<sub>28,30</sub>), 6.94 (2H, d, J=8.8 Hz, H<sub>27,31</sub>), 4.50 - 4.44 (1H, m, H<sub>10</sub>), 3.96 - 3.91 (1H, m, H<sub>9</sub>), 3.83 (3H, s, H<sub>33</sub>), 3.62 - 3.57 (2H, m, H<sub>18</sub>), 2.11 - 2.07 (1H, m, H<sub>11</sub>), 1.94 - 1.90 (1H, m, H<sub>11</sub>), 1.54 - 1.49 (2H, m), 1.32 - 1.19 (24H, m), 0.86 (3H, dt, J=4.0, 7.1 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159.5(C<sub>29</sub>), 147.0(C<sub>23</sub>), 126.9(C<sub>28(30)</sub>), 123.3(C<sub>26</sub>), 119.2(C<sub>22</sub>), 114.1(C<sub>27/31</sub>), 72.6(H<sub>9</sub>), 65.7(H<sub>10</sub>), 62.7(C<sub>18</sub>), 55.2(C<sub>33</sub>), 34.1, 32.6, 32.1, 31.7, 29.4, 29.2, 29.1, 28.9, 25.9, 25.6, 25.5, 25.4, 22.5, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 460.3534, berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> = 460.3534.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3342 (w), 2925 (s), 2854 (m), 1618 (w), 1559 (w), 1497 (m).

Octadecane-1,9,10-triol, **54**, (LUM-007)



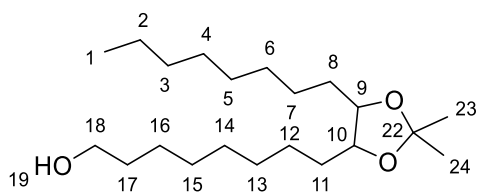
LUM-002 (1.5 g, 5.28 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Acetonitril (36 mL) und Wasser (12 mL) gelöst und mit Schwefelsäure (0.28 mL, 5.28 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff als Rohprodukt erhalten, welches durch umkristallisieren aus Ethylacetat weiter aufgereinigt wurden um 1.42 g eines weißen Feststoffes (4.7 mmol, 89 % Ausbeute) zu erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.65 (2H, t, J=6.6 Hz, H<sub>18</sub>), 3.46 - 3.38 (2H, m, H<sub>9,10</sub>), 1.85 (3H, s, H<sub>19-21</sub>), 1.60 - 1.28 (28H, m), 0.91 (3H, t, J=6.8 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 74.6(C<sub>9/10</sub>), 74.5(C<sub>9/10</sub>), 63.0(C<sub>18</sub>), 33.8, 33.8, 32.8, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.2, 25.7, 25.7, 25.6, 22.6, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 325.2714, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>NaO<sub>3</sub> = 325.2713.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3447 (w), 3329 (m), 3220 (m), 2954, (w), 2928 (w), 2914 (s), 2846 (s), 1564 (s), 722 (s).

8-(2,2-Dimethyl-5-octyl-1,3-dioxolan-4-yl)octan-1-ol, **56**, (LUM-029)

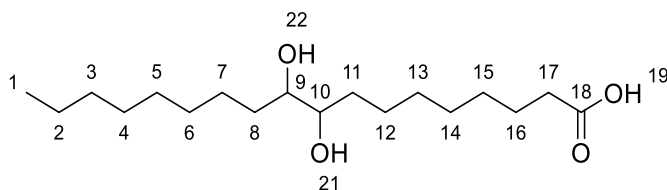
LUM-002 (1.0 g, 3.5 mmol, 1.0 eq.) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und mit Eisen(III)chlorid (28 mg, 160  $\mu$ mol, 0.05 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/EE 6:1  $\rightarrow$  3:1) aufgereinigt um 750 mg (2.19 mmol, 63 % Ausbeute) eines farblosen Öls als Produkt zu ergeben.

**$^1\text{H NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.66 (2H, t,  $J=6.6$  Hz,  $\text{H}_{18}$ ), 3.63 – 3.59 (m, 2H,  $\text{H}_{9/10}$ ), 1.63 - 1.45 (6H, m,  $\text{H}_{8,11,17}$ ), 1.40 (6H, s,  $\text{H}_{23,24}$ ), 1.39 - 1.26 (22H, m), 0.91 (3H, t,  $J=7.0$  Hz,  $\text{H}_1$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 107.7 ( $\text{C}_{22}$ ), 81.0 ( $\text{C}_{9,10}$ ), 63.0 ( $\text{C}_{18}$ ), 33.0, 32.8, 31.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 27.3, 26.1, 25.7, 22.6, 14.0 ( $\text{C}_1$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 365.3022, berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{NaO}_3$  = 365.3026.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3360 (w), 2984 (w), 2924 (s), 2853 (s), 1464 (m).

9,10-Dihydroxyoctadecansäure, **57**, (LUM-015)

Zu einer Lösung aus Ölsäureepoxid (2.0 g, 6.7 mmol, 1.0 eq.) in Acetonitril/Wasser (50 mL 3/1) wurde Schwefelsäure (0.36 mL, 6.7 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Ethylacetat gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum wurde ein weißer Feststoff (1.8 g, 5.7 mmol, 85 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

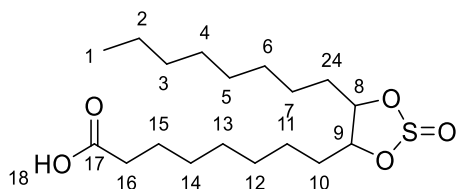
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.63 (3H, bs, H<sub>19,21,22</sub>), 3.47 - 3.41 (2H, m, H<sub>9/10</sub>), 2.36 (2H, t, J=7.4 Hz, H<sub>17</sub>), 1.71 - 1.64 (2H, m, H<sub>16</sub>), 1.53 - 1.28 (24H, m), 0.91 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 178.2 (C<sub>18</sub>), 74.6(C<sub>9/10</sub>), 74.5(C<sub>9/10</sub>), 33.8 (C<sub>6/11/17</sub>), 33.8(C<sub>6/11/17</sub>), 33.7(C<sub>6/11/17</sub>), 31.9, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 25.7, 25.6, 24.7, 22.6, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 339.2507, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>NaO<sub>4</sub> = 339.2506.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3329 (m), 3245 (m), 2951 (w), 2928 (w), 2912 (s), 2846 (s), 1703 (s), 1466 (s).

8-(5-Octyl-2-oxido-1,3,2-dioxathiolan-4-yl)octansäure, **58**, (LUM-065)



LUM-015 (1.0 g, 3.2 mmol, 1.0 eq.) wurden in THF (20 mL) gelöst und mit Thionylchlorid (451 mg, 3.8 mmol, 1.2 eq.) versetzt und über Nacht bei 70 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit einer ges. Citronensäurelösung leicht angesäuert und anschließend dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EE 1:1) weiter aufgereinigt um 450 mg (1.3 mmol, 41 % Ausbeute) eines leicht gelben Öls als Produkt zu ergeben.

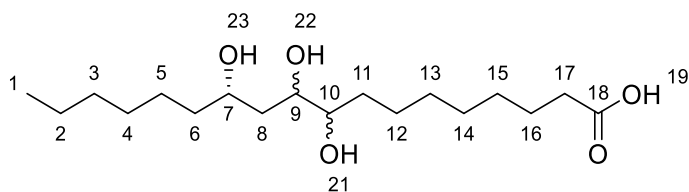
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.60 - 4.54 (1H, m, H<sub>8/9</sub>), 4.05 - 4.00 (1H, m, H<sub>8/9</sub>), 2.35 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>16</sub>), 1.83-1.80 (1H, m, H<sub>10/24</sub>), 1.78 - 1.74 (1H, m, H<sub>10/24</sub>), 1.68 - 1.60 (4H, m, H<sub>10/24,15</sub>), 1.55 (2H, m), 1.45-1.40 (2H, m), 1.31-1.22 (16H, m), 0.88 (3H, t, J=6.7 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.9(C<sub>17</sub>), 87.7(C<sub>8/9</sub>), 83.3(C<sub>8/9</sub>), 33.9(C<sub>16</sub>), 33.4(C<sub>20/24</sub>), 31.7, 31.5(C<sub>20/24</sub>), 29.2, 29.2, 29.0, 28.9, 28.8, 28.7, 25.8, 25.6, 24.4, 22.5, 13.9(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 385.2020, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>NaO<sub>5</sub>S = 385.2019

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2926 (s), 2854 (s), 1707 (s), 1462 (m).

(12S)-9,10,12-Trihydroxyoctadecansäure, **59**, (LUM-016)



Zu einer Lösung aus Ricinolsäureepoxid / LUM-014 (1.0 g, 3.2 mmol, 1.0 eq.) in einer 3:1 Mischung aus Acetonitril und Wasser (50 mL) wurde Schwefelsäure (0.17 mL, 3.2 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 880 mg eines weißen Feststoffes (2.6 mmol, 83 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

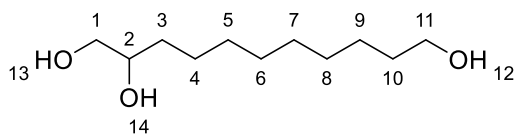
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeOD): 5.07 (4H, bs, H<sub>19,21-23</sub>), 3.83 - 3.78 (1H, m, H<sub>7/9/10</sub>), 3.76 - 3.63 (1H, m, H<sub>7/9/10</sub>), 3.44 - 3.38 (1H, m, H<sub>7/9/10</sub>), 2.30 (2H, t, J=7.4 Hz, H<sub>17</sub>), 1.64 - 1.28 (26H, m), 0.92 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, MeOD): 177.6(C<sub>18</sub>), 75.8(C<sub>7/9/10</sub>), 75.2(C<sub>7/9/10</sub>), 75.0(C<sub>7/9/10</sub>), 72.0(C<sub>7/9/10</sub>), 71.5(C<sub>7/9/10</sub>), 69.3(C<sub>7/9/10</sub>), 41.5, 40.5, 39.2, 38.6, 34.9, 33.0, 30.7, 30.5, 30.3, 30.1, 26.7, 26.0, 23.6, 14.5(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 331.2489, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub> = 331.2490.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2920 (s), 2848 (s), 1689 (s).



Undecan-1,2,11-triol, **60**, (LUM-019)

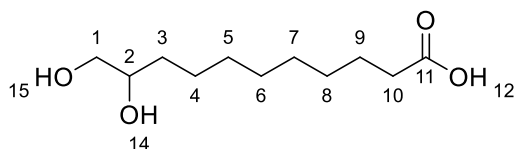
Undecenolepoxid LUM-018 (2.0 g, 10 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Ethanol/Wasser (65 mL, 8:1) gelöst, mit Schwefelsäure (0.53 mL, 10 mmol, 1.0 eq.) gelöst und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden ein weißer Feststoff (1.9 g, 9.3 mmol, 93 % Ausbeute) als Produkt isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.75 - 3.71 (1H, m, H<sub>2</sub>), 3.70 - 3.65 (3H, m, H<sub>1/11</sub>), 3.46 (1H, dd, J=7.6, 11.0 Hz, H<sub>1</sub>), 1.91 (3H, bs, H<sub>12-14</sub>), 1.63 - 1.55 (2H, m, H<sub>10</sub>), 1.49 - 1.45 (3H, m), 1.41 - 1.30 (14H, m).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 72.3(C<sub>2</sub>), 66.8(C<sub>1</sub>), 63.0(C<sub>3</sub>), 33.2, 32.7, 38.5, 29.4, 29.4, 29.3, 25.7, 25.5.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 227.1626, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>NaO<sub>3</sub> = 227.1618.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3347 (s), 2925 (s), 2849 (s), 1558 (m).

10,11-Dihydroxyundecansäure, **61**, (LUM-012)

LUM-011 / Undecylensäureepoxid (2.0 g, 68 % Reinheit, 6.8 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer 3:1 Mischung aus Acetonitril und Wasser (50 mL) gelöst und mit Schwefelsäure versetzt (0.36 mL, 6.8 mmol, 1.0 eq.). Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert um 1.4 g eines weißen Feststoffes (6.4 mmol, 94 % Ausbeute) zu ergeben.

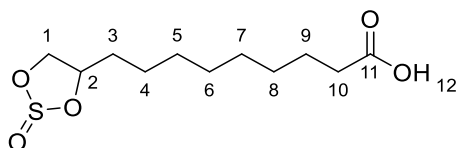
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.78 - 3.71 (1H, m, H<sub>1</sub>), 3.69 (1H, dd, J=3.1, 11.0 Hz, H<sub>2</sub>), 3.48 (1H, dd, J=7.4, 11.0 Hz, H<sub>2</sub>), 2.37 (2H, t, J=7.4 Hz, H<sub>10</sub>), 1.68 (2H, quin, J=7.1 Hz, H<sub>9</sub>), 1.42 (12H, d, J=76.2 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.6(C<sub>11</sub>), 72.4(C<sub>2</sub>), 66.9(C<sub>1</sub>), 33.7, 33.3, 29.5, 29.2, 29.0, 29.0, 25.4, 24.7.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 241.1409, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NaO<sub>4</sub> = 241.1410.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3385 (w), 2913 (s), 2850 (s), 1692 (s).

9-(2-Oxido-1,3,2-dioxathiolan-4-yl)nonansäure, **62**, (LUM-080)



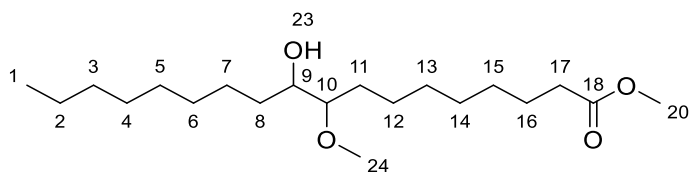
LUM-012 (200 mg, 0.92 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (10 mL) gelöst und mit Thionylchlorid (130 mg, 80 µL, 1.1 mmol, 1.2 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Trotz unvollständigen Umsatzes wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EE 10:1 → 1:1) aufgereinigt, um 170 mg (0.64 mmol, 70 % Ausbeute) eines farblosen Öls als Produkt zu ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.03 - 4.96 (0.4H, m, H<sub>2</sub>), 4.71 (0.4H, dd, J=8.1 Hz, 6.4 Hz, H<sub>1</sub>), 4.53 - 4.47 (1H, m, H<sub>1,2</sub>), 4.34 (0.6H, m, H<sub>1</sub>), 3.93 (0.6H, dd, J=8.2 Hz, 7.0 Hz, H<sub>1</sub>), 2.37 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>10</sub>), 1.84 - 1.60 (4H, m, H<sub>3,10</sub>), 1.34 (11H, s).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 178.8(C<sub>11</sub>), 84.1 (C<sub>1/2</sub>), 80.2 (C<sub>2</sub>), 71.6 (H<sub>1</sub>), 70.2 (H<sub>1</sub>), 33.8(C<sub>10</sub>), 33.3, 32.2, 29.1, 29.1, 29.0, 28.9, 25.8, 25.3, 24.6.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 287.0922, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NaO<sub>5</sub>S = 287.0924

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2980 (m), 2927 (s), 2854 (m), 1705 (s), 1465 (w).

10-Hydroxy-9-methoxyoctadecansäuremethylester, **64**, (LUM-025)

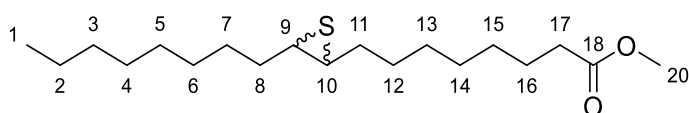
Epoxidierter Ölsäuremethylester (4.0 g, 12.8 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol (15 mL) gelöst und mit Schwefelsäure (0.35 mL, 6.6 mmol, 0.5 eq.) versetzt und über Nacht bei 65 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EE 6:1) aufgereinigt um 2.9 g eines weißen Feststoffes (8.4 mmol, 66 % Ausbeute) zu ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.65 (3H, d, J=1.5 Hz, H<sub>20</sub>), 3.48 - 3.44 (1H, m, H<sub>9</sub>), 3.39 (3H, d, J=0.5 Hz, H<sub>24</sub>), 2.98 (1H, q, J=5.4 Hz, H<sub>10</sub>), 2.37 (1H, bs, H<sub>23</sub>), 2.29 (2H, dt, J=2.4, 7.6 Hz, H<sub>17</sub>), 1.62 - 1.22 (26H, m), 0.89 (3H, dt, J=2.3, 6.8 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.0(C<sub>18</sub>), 84.2(C<sub>10</sub>), 72.4(C<sub>9</sub>), 57.9(C<sub>24</sub>), 51.2(C<sub>20</sub>), 33.9(C<sub>17</sub>), 33.2, 31.7, 29.8, 29.6, 29.4, 29.1, 29.0, 28.9, 25.6, 24.9, 24.7, 22.5, 13.9(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 367.2829, berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>NaO<sub>4</sub> = 367.2919.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2924 (s), 2854 (s), 1739 (s), 1436 (m), 1418 (m).

8-(3-octylthiiran-2-yl)octansäuremethylester, **70**, (LUM-054)

Ölsäuremethylesterepoxid (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol (20 mL) gelöst und mit Kaliumthiocyanat (155 mg, 1.6 mmol, 5.0 eq.) versetzt und für 72 h bei 70 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch (Gradient CH → CH/EE 1:1) aufgereinigt, um 60 mg (0,18 mmol, 58 % Ausbeute) eines leicht gelben Feststoffes zu ergeben.

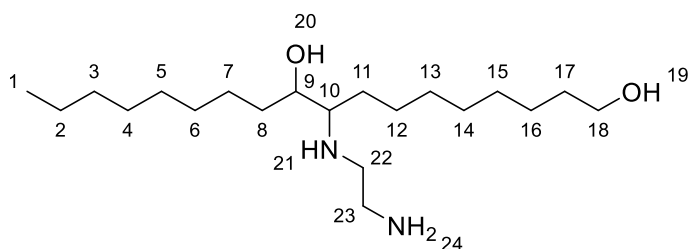
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.67 (3H, s, H<sub>20</sub>), 2.95 (2H, m, H<sub>9/10</sub>), 2.31 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>17</sub>), 1.89 - 1.80 (2H, m, H<sub>8/11</sub>), 1.67 - 1.47 (6H, m, H<sub>8/11,16</sub>), 1.30 (18H, q, J=10.3 Hz), 0.89 (1H, t, J=7.1 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.1 (C<sub>18</sub>), 51.3 (C<sub>20</sub>), 42.0 (C<sub>9/10</sub>), 41.9 (C<sub>9/10</sub>), 34.0 (C<sub>17</sub>), 31.8, 30.8 (C<sub>9/10</sub>), 30.8 (C<sub>9/10</sub>), 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 29.0, 24.9 (C<sub>16</sub>), 22.6, 14.0 (C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 351.2327, berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>NaO<sub>2</sub>S = 351.2328

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2924 (s), 2854 (s), 1741 (s), 1460 (w).

9-((2-Aminoethyl)amino)octadecan-1,10-diol, **76**, (LUM-067)



LUM-002 (1.0 g, 3.5 mmol, 1.0 eq.) und Ethylendiamin (4.2 g, 70 mmol, 20.0 eq.) wurden für 18 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert. Die saure wässrige Phase wurde zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde die wässrige mit Ethanolamin basisch gestellt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 1.1 g eines gelben Öls als Rohprodukt erhalten, welches säulenchromatographisch (EE/MeOH 100:0 → 0:100) aufgereinigt wurde, um ein leicht gelbes Öl (0.35 mmol, 10 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

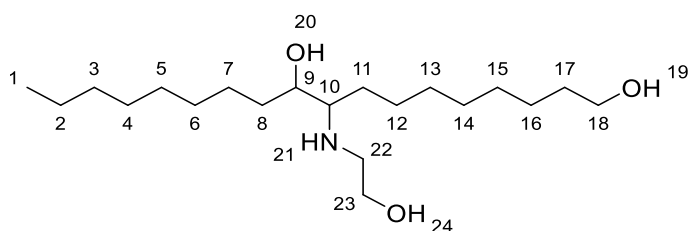
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.67 - 3.61 (2H, m, H<sub>18</sub>), 3.27 (1H, d, J=6.8 Hz, H<sub>9</sub>), 2.92 - 2.70 (3H, m, H<sub>22,23</sub>), 2.61 (1H, t, J=6.5 Hz, H<sub>22</sub>), 2.33 (1H, s, H<sub>10</sub>), 2.10 (5H, bs, H<sub>19-21,24</sub>), 1.61 - 1.48 (6H, m, H<sub>8,11,17</sub>), 1.43 - 1.19 (20H, t, m), 0.92 - 0.87 (3H, m, H<sub>1</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 72.2( $\text{C}_9$ ), 62.8( $\text{C}_{18}$ ), 62.2( $\text{C}_{10}$ ), 49.9( $\text{C}_{22}$ ), 42.3( $\text{C}_{23}$ ), 34.6, 32.8, 31.9, 31.2, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.0, 25.8, 25.7, 22.6, 14.1( $\text{C}_1$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 345.3475, berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2$  = 345.3476

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3325 (m), 2924 (s), 2854 (s), 1693 (s), 1535 (m), 1460 (m).

9-((2-Hydroxyethyl)amino)octadecan-1,10-diol, **77**, (LUM-055)



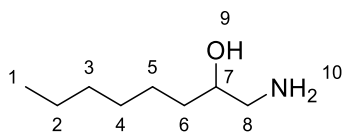
LUM-002 (50 g, 176 mmol, 1.0 eq.) wurde mit Ethanolamin (250 mL, 4.1 mol, 23.0 eq.) versetzt und für 2 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf etwa 70 °C abkühlen gelassen und anschließend mit Wasser und Ethylacetat versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 55 g (159 mmol, 91 % Ausbeute) eines gelben Öls als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.66 (2H, t,  $J=5.1$  Hz,  $\text{H}_{23}$ ), 3.64 - 3.57 (2H, m,  $\text{H}_{18}$ ), 3.32 (1H, t,  $J=6.5$  Hz,  $\text{H}_9$ ), 3.00 (4H, bs,  $\text{H}_{19-21,24}$ ), 2.93 - 2.84 (1H, m,  $\text{H}_{22}$ ), 2.72 - 2.66 (1H, m,  $\text{H}_{22}$ ), 2.36 (1H, d,  $J=5.1$  Hz,  $\text{H}_{10}$ ), 1.61 - 1.46 (6H, m,  $\text{H}_{8,11,17}$ ), 1.31 (22H, m), 0.88 (3H, t,  $J=7.0$  Hz,  $\text{H}_1$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 72.2( $\text{C}_9$ ), 62.7( $\text{C}_{18}$ ), 62.1( $\text{C}_{10}$ ), 61.7( $\text{C}_{23}$ ), 49.1( $\text{C}_{22}$ ), 34.4, 32.7, 31.8, 31.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 25.9, 25.9, 25.6, 22.6, 14.0( $\text{C}_1$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 346.3316, berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NO}_3$  = 346.3316.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3315 (m), 2922 (s), 2852 (s), 1649 (w), 1460 (m).

1-Amino-octan-2-ol, **82**, (LUM-073)

1,2-Epoxyoctan (1.0 g, 7.8 mmol, 1.0 eq.) wurden in Ammoniak (40 mL, 25 %, 533 mmol, 68.0 eq.) gelöst und für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 250 mg eines weißen Feststoffs (1.72 mmol, 22 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD): 3.72 - 3.65 (1H, m, H<sub>7</sub>), 2.69 - 2.45 (2H, m, H<sub>8</sub>), 1.49 - 1.31 (10H, m, H<sub>2-6</sub>), 0.93 (3H, t, J=6.8 Hz, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, MeOD): 71.4(C<sub>7</sub>), 47.4 (C<sub>8</sub>), 36.0(C<sub>6</sub>), 33.0, 30.6, 26.7, 23.7, 14.4(C<sub>1</sub>).

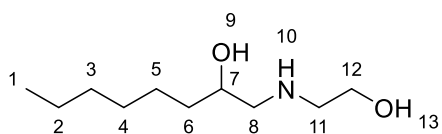
HR-MS (ESI): *m/z* gefunden = 146.1533, berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>NO = 146.1539.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3394 (m), 3197 (w), 2949 (w), 2918 (s), 2868 (w), 2850 (s), 1620 (m), 1566 (m), 1535 (w), 1494 (s), 1467 (s).

Die Epoxid Öffnung mit Ammoniak wurde analog der Vorschrift mit den unterschiedlichen Kettenlängen durchgeführt.

Tabelle 20: Epoxidöffnung mit Ammoniak bei unterschiedlichen Kettenlängen. BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.

Kettenlänge	C8	C10	C12
Einwaage Epoxid[g]	1.0	1.5	1.5
Ammoniak, 25 % [mL]	40	150	150
Reaktionsbedingungen	2 d, rt	7 d, rt	20 d, rt
Ausbeute [%]	22	15	12
Summenformel MS	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NO	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> NO	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NO
BMS [m/z]	146.1539	174.1852	202.2165
DM HR-MS [m/z]	146.1533	174.1852	202.2150

1-((2-Hydroxyethyl)amino)octan-2-ol, **86**, (LUM-090)

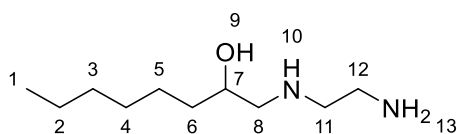
1,2-Epoxyoctan (3.0 g, 19 mmol, 1.0 eq.) wurden mit Ethanolamin (9.0 g, 147 mmol, 7.8 eq.) versetzt und für 72 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 3.6 g eines leicht gelben Feststoffes (16.6 mmol, 87 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.72 - 3.67 (3H, m, H<sub>7,12</sub>), 3.28 (3H, bs, H<sub>9,10,13</sub>), 2.84 - 2.74 (2H, m, H<sub>11</sub>), 2.71 (1H, dd, J=12.0 Hz, 2.7 Hz, H<sub>8</sub>), 2.53 (1H, dd, J=12.4 Hz, 9.3 Hz, H<sub>8</sub>), 1.48 - 1.42 (3H, m), 1.37 - 1.25 (7H, m), 0.90 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 69.9(C<sub>7</sub>), 61.0(C<sub>12</sub>), 55.2(C<sub>8</sub>), 51.2(C<sub>11</sub>), 35.2, 31.8, 29.4, 25.6, 22.6, 14.0(C<sub>1</sub>).

HR-MS (ESI): *m/z* gefunden = 190.1803, berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub> = 190.1802

IR (cm<sup>-1</sup>): 3334(m), 3330 (w), 2953 (m), 2948 (s), 2872 (w), 2852 (m), 2825 (w), 1508 (s), 1467 (m).

1-((2-Aminoethyl)amino)octan-2-ol, **87**, (LUM-075)

1,2-Epoxyoctan (6.0 g, 47 mmol, 1.0 eq.) wurde mit Ethylendiamin (14.1 g, 235 mmol, 5.0 eq.) und Ethanol (150 mL) versetzt und über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 8.33 g eines weißen Feststoffs (44 mmol, 94 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD): 3.72 - 3.64 (1H, m, H<sub>7</sub>), 2.80 - 2.50 (6H, m, H<sub>8,11,12</sub>), 1.48 - 1.31 (10H, m), 0.93 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, MeOD): 71.2(C<sub>7</sub>), 56.6(C<sub>8</sub>), 52.7(C<sub>11</sub>), 41.8(C<sub>12</sub>), 36.6(C<sub>6</sub>), 33.0, 30.5, 26.7, 23.7, 14.4(C<sub>1</sub>).

HR-MS (ESI): *m/z* gefunden = 189.1961, berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O = 189.1968

IR (cm<sup>-1</sup>): 3323(w), 3288 (w), 2951 (w), 2920 (s), 2850 (s), 1629 (w), 1562 /m), 1465 (s).

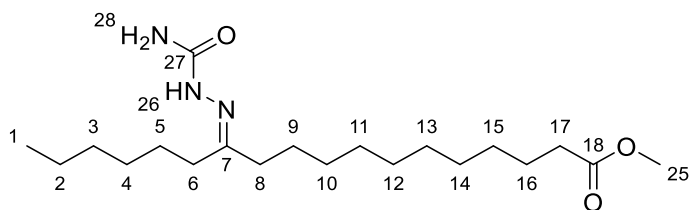
Die Umsetzung des Epoxides mit Ethylendiamin erfolgte analog mit den unterschiedlichen Kettenlängen.

Tabelle 21: Darstellung der Ethylendiamin-Derivate mit unterschiedlichen Kettenlängen. BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Einwaage Epoxid [g]	6.0	6.0	4.0	5.0	4.0	4.0
Einwaage Ethylendiamin [g]	14.1	11.5	8.0	7.1	8.0	8.0
Reaktionsbedingungen	16 h 50 °C	16 h, 80 °C	16 h 90 °C	16 h 90 °C	48 h 80 °C	48 h 80 °C
Ausbeute [%]	94	89	84	61	57	55
Summenformel MS	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> NaO	C <sub>20</sub> H <sub>45</sub> N <sub>2</sub> O
BMS	189.1968	217.2274	245.2587	273.2901	323.3033	329.3516
DM HR-MS [ <i>m/z</i> ]	189.1961	217.2273	245.2588	273.2900	323.3038	329.3526



(E)-12-(2-Carbamoylhydrazineyliden)octadecansäuremethylester, **90**, (LUM-047)



LUM-033 (1.0 g, 3.35 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol gelöst und mit Semicarbazid Hydrochlorid (740 mg, 6.7 mmol, 2.0 eq.), Natriumacetat (550 mg, 6.7 mmol, 2.0 eq.) und Essigsäure (1.0 g, 16.5 mmol, 5.0 eq.) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/EE 2:1) um 380 mg (1.0 mmol, 31 % Ausbeute) eines farblosen Öls als Produkt zu ergeben.

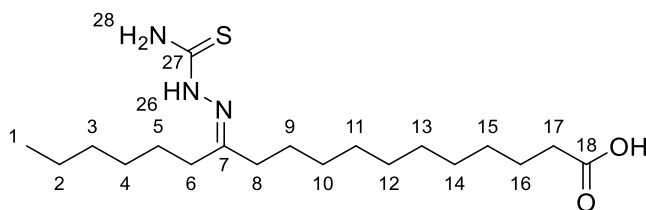
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.69 (3H, s, H<sub>25</sub>), 2.32 (2H, td, J=3.9, 7.9 Hz, H<sub>17</sub>), 2.22 (2H, td, J=4.1, 8.2 Hz, H<sub>6/8</sub>), 2.14 (2H, dt, J=1.4, 8.0 Hz, H<sub>6/8</sub>), 1.69 - 1.45 (6H, m, H<sub>5,9,16</sub>), 1.35 - 1.27 (16H, m), 0.91 (3H, t, J=4.6 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.3(C<sub>18</sub>), 157.4(C<sub>27</sub>), 154.1(C<sub>7</sub>), 51.4(C<sub>25</sub>), 26.9, 34.1, 31.6, 29.9, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 26.2, 25.1, 24.9, 22.5, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 392.2872, berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub> = 392.2884.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3470 (w), 3194 (w), 2926 (s), 2854 (m), 1737 (m), 1687 (s), 1571 (s), 1460 (s), 1465 (w).

(E)-12-(2-Carbamothioylhydrazineyliden)octadecansäure, **91**, (LUM-048)



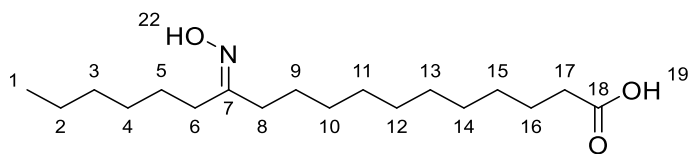
Zu einer Lösung aus LUM-033 (1.0 g, 3.4 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (30 mL) wurde Thiosemicarbazid (840 mg, 6.7 mmol, 2.0 eq.), Natriumacetat (550 mg, 6.7 mmol, 2.0 eq.) und Essigsäure (1.0 g, 16.5 mmol, 5.0 eq.) unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingedunstet und anschließend mit Wasser und Ethylacetat versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 620 mg (1.6 mmol, 48 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes als Produkt isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeOD): 2.38 - 2.27 (6H, m, H<sub>6,8,17</sub>), 1.64 - 1.47 (6H, m, H<sub>5,9,16</sub>), 1.37 (20H, m), 0.94 (3H, q, J=7.0 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, MeOD): 179.8(C<sub>27</sub>), 177.7(C<sub>18</sub>), 160.0(C<sub>7</sub>), 37.7(C<sub>6/8/17</sub>), 35.0(C<sub>6/8/17</sub>), 32.8, 30.7, 30.6, 30.5, 30.4, 30.4(C<sub>6/8/17</sub>), 30.3, 30.2, 30.1, 27.4(C<sub>5/9/16</sub>), 26.7(C<sub>5/9/16</sub>), 26.1(C<sub>5/9/16</sub>), 23.6, 14.4.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 372.2668, berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S = 372.2679

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3421 (m), 3265 (w), 3197 (w), 3151 (w), 2922 (s), 2850 (s), 1701 (s), 1589 (s), 1523 (s).

**(E)-12-(Hydroxyimino)octadecansäure, 92, (LUM-044)**

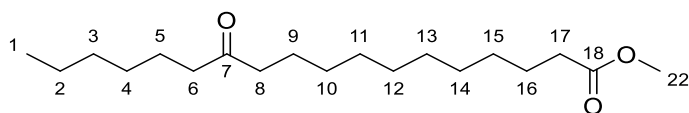
LUM-033 (800 mg, 2.6 mmol, 1.0 eq.) wurde 6:1 Mischung aus Methanol/Wasser gelöst und mit Hydroxylamin Hydrochlorid (370 mg, 5.3 mmol, 2.0 eq.) und Natriumacetat (660 mg, 8 mmol, 3.0 eq.) versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt mit Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurden 770 mg (2.46 mmol, 95 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes als Produkt erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.37 (bs, 2H,  $\text{H}_{19,22}$ ), 2.40 - 2.33 (4H, m,  $\text{H}_{6,8}$ ), 2.19 (2H, t,  $J=8.4$  Hz,  $\text{H}_{17}$ ), 1.66 (2H, quin,  $J=6.6$  Hz,  $\text{H}_{16}$ ), 1.56 - 1.43 (4H, m,  $\text{H}_{5,9}$ ), 1.37 - 1.25 (16H, m), 0.90 (3H, t,  $J=6.3$  Hz,  $\text{H}_1$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 179.2( $\text{C}_{18}$ ), 162.0( $\text{C}_7$ ), 34.1( $\text{C}_{6/8}$ ), 33.9( $\text{C}_{17}$ ), 33.7, 31.5( $\text{C}_3$ ), 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 29.9, 27.8( $\text{C}_{6/8}$ ), 26.2( $\text{C}_{5/9}$ ), 26.0( $\text{C}_{5/9}$ ), 25.5, 24.8( $\text{C}_{16}$ ), 22.5( $\text{C}_2$ ), 14.0( $\text{C}_1$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 314.2696, berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NO}_3$  = 314.2690.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3253 (w), 2918 (s), 2848 (s), 1703 (s), 1666 (w), 1463 (m).

**12-Oxooctadecansäuremethylester, 94, (LUM-053)**

LUM-033 (10.0 g, 33.5 mmol, 1.0 eq.) wurde in Methanol (150 mL) gelöst und mit Schwefelsäure (0.55 mL, 11 mmol, 0.3 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Methanol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und anschließend mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase

wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 8.1 g (26.1 mmol, 78 % Ausbeute,) eines farblosen Öls als Produkt erhalten.

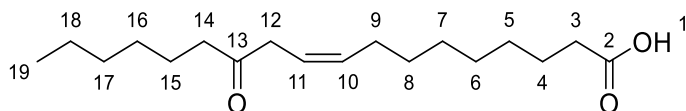
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.69 (3H, s, H<sub>22</sub>), 2.40 (4H, dt, J=7.6, 1.7 Hz, H<sub>6,8</sub>), 2.32 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>17</sub>), 1.66 - 1.55 (6H, m, H<sub>5,9,16</sub>), 1.36 – 1,24 (20H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 211.7 (C<sub>7</sub>), 174.3 (C<sub>22</sub>), 51.4 (C<sub>22</sub>), 42.8 (C<sub>6/8</sub>), 42.8 (C<sub>6/8</sub>), 34.1 (C<sub>17</sub>), 31.6, 29.7, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 26.9, 24.9, 23.8, 22.5, 14.0 (C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 335.2555, berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>NaO<sub>3</sub> = 335.2557

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2953 (m), 2914 (s), 2848 (s), 1732 (s), 1707 (s).

(Z)-12-Oxooctadec-9-ensäure, **96**, (LUM-038)



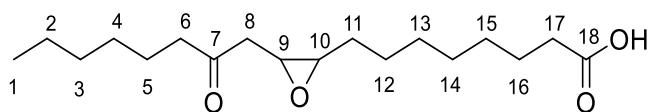
Natriumricinolat (10 g, 31 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer 4:1 Mischung aus THF/Wasser (250 mL) gelöst, mit Kaliumdichromat (8.5 g, 43.4 mmol, 1.4 eq.) und mit Schwefelsäure (15 mL, 83 mmol, 2.7 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend mit Wasser (100 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 8.5 g (28.7 mmol, 93 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes als Produkt erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.61 - 5.56 (2H, m, H<sub>10,11</sub>), 3.18 (2H, d, J=6.6 Hz, H<sub>12</sub>), 2.45 (2H, t, J=7.4 Hz, H<sub>14</sub>), 2.38 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>3</sub>), 2.05 (2H, q, J=7.0 Hz, H<sub>9</sub>), 1.68 - 1.57 (4H, m, H<sub>4,15</sub>), 1.35 - 1.30 (14H, m), 0.91 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>19</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 209.3 (C<sub>13</sub>), 178.8 (C<sub>2</sub>), 133.5 (C<sub>11</sub>), 121.0 (C<sub>10</sub>), 42.4 (C<sub>14</sub>), 41.7 (C<sub>12</sub>), 33.8 (C<sub>3</sub>), 31.6, 29.2, 29.0, 29.0, 29.0, 28.9, 27.4 (C<sub>9</sub>), 24.6, 23.8 (C<sub>4/15</sub>), 22.5 (C<sub>4/15</sub>), 14.0 (C<sub>19</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 319.224, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> = 319.2244.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3020 (w), 2926 (s), 2854 (s), 1707 (s), 1464 (w).

8-(3-(2-Oxoocetyl)oxiran-2-yl)octansäure, **97**, (LUM-039)

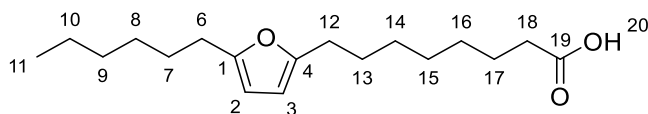
LUM-038 (7.7 g, 26 mmol, 1.0 eq.) wurde in DCM (60 mL) gelöst und mit Aceton (30 mL) und einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (180 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Oxone (16.0 g, 52 mmol, 2.0 eq.) gelöst in Wasser (100 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Ethanolamin versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit einer ges. Citronensäure-Lösung sauer gestellt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert, um 3.2 g (24 mmol, 40 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes als Produkt ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.34 - 3.31 (1H, m, H<sub>9</sub>), 3.01 (1H, q, J=5.2 Hz, H<sub>10</sub>), 2.71 (1H, dd, J=6.7, 17.1 Hz, H<sub>8</sub>), 2.60 (1H, dd, J=5.4, 17.1 Hz, H<sub>8</sub>), 2.50 (2H, dt, J=2.7, 7.4 Hz, H<sub>6</sub>), 2.38 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>17</sub>), 1.70 - 1.60 (4H, m), 1.52 - 1.30 (16H, m), 0.91 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 208.5(C<sub>7</sub>), 178.5(C<sub>18</sub>), 56.5(C<sub>9</sub>), 52.4(C<sub>10</sub>), 43.3(C<sub>6</sub>), 41.6(C<sub>8</sub>), 33.8(C<sub>17</sub>), 31.6, 29.2, 29.1, 28.9, 28.8, 27.9, 26.4, 24.6, 23.6, 22.5, 14.0(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 335.2192, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>NaO<sub>4</sub> = 335.2193.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2917 (s), 2850 (s), 1697 (s), 1469 (m).

8-(5-hexylfuran-2-yl)octansäure, **98**, (LUM-052)

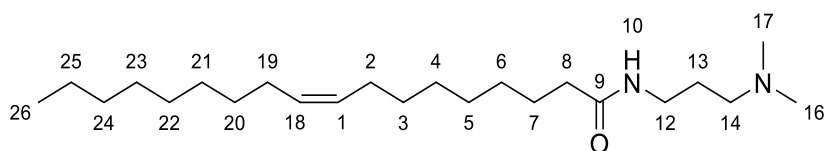
LUM-039 (1.1 g, 3.5 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus Ethanol (110 mL) und Wasser (30 mL) gelöst und mit Natriumazid (660 mg, 11 mmol, 3.0 eq.) und Ammoniumchlorid (550 mg, 11 mmol, 3.0 eq.) versetzt und über Nacht bei 79 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend mit Wasser und Ethylacetat versetzt und mit Citronensäure angesäuert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 950 mg (3.2 mmol, 92 % Ausbeute,) eines leicht gelben Feststoffes als Produkt erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.86 (2H, s, H<sub>2,3</sub>), 2.59 (4H, t, J=7.6 Hz, H<sub>6,12</sub>), 2.37 (2H, t, J=7.5 Hz, H<sub>18</sub>), 1.67 - 1.61 (6H, m, H<sub>7,13,17</sub>), 1.35 - 1.27 (14H, m), 0.91 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>11</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.7(C<sub>19</sub>), 154.7(C<sub>1/4</sub>), 154.4(C<sub>1/4</sub>), 104.9(C<sub>2/3</sub>), 104.8(C<sub>2/3</sub>), 34.0(C<sub>18</sub>), 31.6, 29.0, 28.9, 28.9, 28.1(C<sub>6/12</sub>), 28.1, 24.6, 22.6, 14.0(C<sub>11</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 317.2082, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>NaO<sub>3</sub> = 317.2087

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2926 (s), 2856 (s), 1707 (s), 1614 (w), 1566 (w).

*N*-(3-(Dimethylamino)propyl)oleylamid, **101**, (LUM-091)

Ölsäure (2.8 g, 10 mmol, 1.0 eq.) wurden mit Dimethylaminopropylamin (5.1 g, 50 mmol, 5.0 eq.) versetzt und für 4 Tage bei 120 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat versetzt. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Bei dem destillativen entfernen des Lösungsmittels am

Rotationsverdampfer ist ein Feststoff ausgefallen, welcher abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde weiter eingengt, um 680 mg eines braunen Öls (1.9 mmol, 19 % Ausbeute) als Produkt zu erhalten.

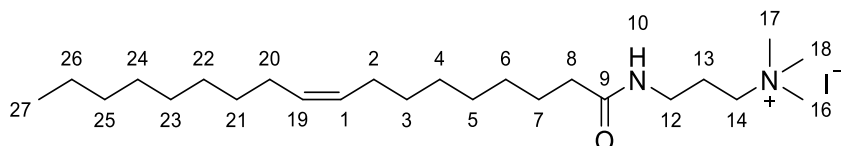
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.91 (1H, bs, H<sub>10</sub>), 5.38 - 5.34 (2H, m, H<sub>1,18</sub>), 3.35 (2H, q, J=6.0 Hz, H, H<sub>12</sub>), 2.42 (2H, t, J=6.4 Hz, H<sub>14</sub>), 2.27 (6H, s, H<sub>16,17</sub>), 2.16 (2H, t, J=7.7 Hz, H<sub>8</sub>), 2.03 (4H, q, J=6.5 Hz, H<sub>2,19</sub>), 1.71 - 1.65 (2H, m, H<sub>13</sub>), 1.62 (2H, q, J=7.3 Hz, H<sub>7</sub>), 1.31 (20H, m), 0.90 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>26</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173.0(C<sub>9</sub>), 130.0(C<sub>1/18</sub>), 129.7(C<sub>1/18</sub>), 58.6(H<sub>14</sub>), 45.3(C<sub>16,17</sub>), 39.2(C<sub>12</sub>), 36.9(C<sub>8</sub>), 31.9, 29.7, 29.7, 29.5, 29.3, 29.1, 27.2(C<sub>2/19</sub>), 27.2(C<sub>2/19</sub>), 26.1(C<sub>13</sub>), 25.7(C<sub>7</sub>), 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 367.3794, berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>O = 367.3683.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3296 (w), 3080 (w), 2922 (s), 2852 (s), 2816 (w), 2763 (w), 1643 (s), 1548 (s), 1460 (s).

*N,N,N*-Trimethyl-3-oleylamidopropan-1-ammoniumiodid, **102**, (LUM-092)



LUM-091 (300 mg, 0.82 mmol, 1.0 eq) wurde in Ethylacetat (10 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (580 mg, 4.0 mmol, 5.0 eq.) und Iodmethan (580 mg, 4 mmol, 5.0 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Kaliumcarbonat sowie der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Der abfiltrierte Feststoff wurde in Methanol aufgenommen und das Kaliumcarbonat wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurden 310 mg eines braunen Öls (0.61 mmol, 74 % Ausbeute) als Produkt erhalten.

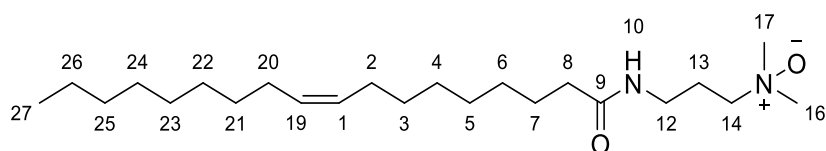
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeOD): 5.39 - 5.35 (2H, m, H<sub>1,19</sub>), 3.45 - 3.40 (2H, m, H<sub>12</sub>), 3.30 (2H, t, J=4.2 Hz, H<sub>14</sub>), 3.18 (9H, s, H<sub>16,17,18</sub>), 2.24 (2H, t, J=7.6 Hz, H<sub>8</sub>), 2.06 - 1.99 (6H, m, H<sub>2/13/20</sub>), 1.64 (2H, t, J=7.3 Hz, H<sub>7</sub>), 1.40 - 1.29 (20H, m), 0.92 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>27</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, MeOD): 176.7 ( $\text{C}_9$ ), 130.9 ( $\text{C}_{1/19}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{1/19}$ ), 65.8 ( $\text{C}_{14}$ ), 58.3 ( $\text{C}_{16/17/18}$ ), 53.8 ( $\text{C}_{16/17/18}$ ), 53.8 ( $\text{C}_{16/17/18}$ ), 37.2 ( $\text{C}_{8/12}$ ), 37.2 ( $\text{C}_{8/12}$ ), 33.0, 30.8, 30.6, 30.4, 30.3, 30.3, 30.2, 28.1 ( $\text{C}_{2/20}$ ), 28.1 ( $\text{C}_{2/20}$ ), 26.9, 24.5 ( $\text{C}_{13}$ ), 23.7, 18.4, 14.4 ( $\text{C}_{27}$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 381.3844, berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}$  = 381.3839

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3292 (m), 3080 (w), 2956 (w), 2922 (s), 2852 (s), 1635 (s), 1544 (s), 1465 (m).

*N,N*-Dimethyl-3-oleylamidopropan-1-amin-*N*-oxid, **103**, (LUM-093)



LUM-091 (300 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) wurde in Ethanol (2 mL) gelöst und mit Wasserstoffperoxid (0.035 mL, 50 %, 1.05 mmol, 1.05 eq.) versetzt und über das Wochenende bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Wasserstoffperoxid eingedampft. Zurück blieben 320 mg eines leicht gelben Öls (1.0 mmol, 99 % Ausbeute) als Produkt.

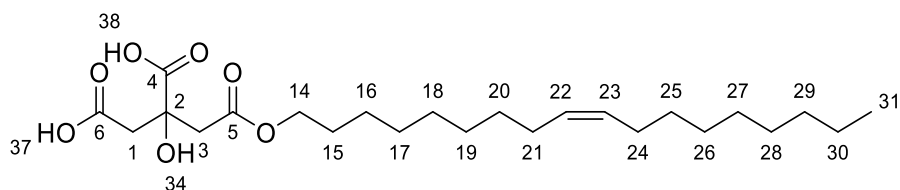
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, MeOD): 5.38 - 5.35 (2H, m,  $\text{H}_{1,19}$ ), 3.29 (4 H, m,  $\text{H}_{12,14}$ ), 3.18 (6H, s,  $\text{H}_{16,17}$ ), 2.21 (2H, t,  $J=7.6$  Hz,  $\text{H}_8$ ), 2.09 - 2.00 (6H, m,  $\text{H}_{2,13,20}$ ), 1.63 (2H, t,  $J=7.2$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 1.42 - 1.26 (20H, m), 0.92 (3H, t,  $J=6.9$  Hz,  $\text{H}_{27}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, MeOD): 176.4 ( $\text{C}_9$ ), 130.9 ( $\text{C}_{1/19}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{1/19}$ ), 69.5 ( $\text{C}_{14}$ ), 58.6 ( $\text{C}_{16/17}$ ), 37.6 ( $\text{C}_{12}$ ), 37.1 ( $\text{C}_8$ ), 33.0, 30.8, 30.6, 30.4, 30.4, 30.3, 30.2, 28.1 ( $\text{C}_{2/20}$ ), 27.0 ( $\text{C}_7$ ), 24.8 ( $\text{C}_{13}$ ), 23.7, 14.4 ( $\text{C}_{27}$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 383.3634, berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_2$  = 383.3632.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3290 (s), 2922 (s), 2852 (s), 1641 (s), 1550 (s), 1465 (s).



Citronensäureoleylester, **104**, (LUM-003)

Citronensäure (216 g, 1,13 mol, 2.0 eq.) und Propylencarbonat (110 mL) wurden zusammengegeben und bei 160 °C gerührt bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde über 30 Min Oleylalkohol (151 g, 562 mmol, 1.0 eq) bei 140 °C hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für 75 Minuten bei 140°C nachgerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die organische Phase mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser und Ethanolamin versetzt und extrahiert. Im Anschluss wurde die wässrige Phase mit einer 6 M HCl Lösung angesäuert und die wässrige Phase wurde zwei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde 227 g (512 mmol, 91 % Ausbeute) eines braunen Öles als Produkt erhalten.

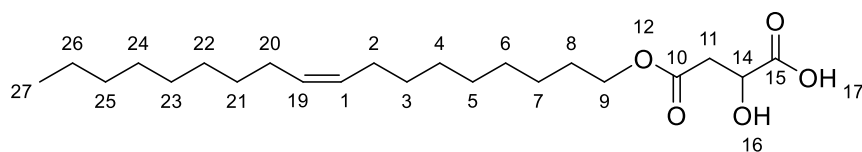
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.38 - 5.34 (2H, m, H<sub>22,23</sub>), 4.24 - 4.05 (2H, m, H<sub>14</sub>), 3.01 - 2.79 (4H, m, H<sub>1/3</sub>), 2.06 - 1.99 (4H, m, H<sub>21/24</sub>), 1.73 - 1.58 (2H, m, H<sub>15</sub>), 1.44 - 1.17 (22 H, m) 8.89 (3H, t, J = 6.6 Hz, H<sub>31</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 177.3(C<sub>4/5/6</sub>), 174.6(C<sub>4/5/6</sub>), 175.5(C<sub>4/5/6</sub>), 173.3(C<sub>4/5/6</sub>), 173.2(C<sub>4/5/6</sub>), 170.2(C<sub>4/5/6</sub>), 169.9(C<sub>4/5/6</sub>), 130.0(C<sub>22/23</sub>), 129.7(C<sub>22/23</sub>), 73.0(C<sub>2</sub>), 72.9, 72.9, 66.9(C<sub>14</sub>), 66.7, 65.6(C<sub>14</sub>), 65.3, 42.8(C<sub>3/32</sub>), 31.9, 29.7, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.5, 28.4, 28.3, 28.3, 27.2, 25.8, 25.7, 22.6, 14.1(C<sub>31</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 465.2822, berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>NaO<sub>7</sub> = 465.2823.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3004 (w), 2921 (s), 2852 (s), 1734 (s), 1713 (s).

(Z)-2-Hydroxy-4-(octadec-9-en-1-yloxy)-4-oxobutansäure, **108**, (LUM-103)



Oleylalkohol (10.0 g, 37 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (100 mL) vorgelegt und anschließend mit Äpfelsäure (10.0 g, 74 mmol, 2.0 eq.) und Borsäure (115 mg, 1.8 mmol, 0.05 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung basisch gestellt und zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde verworfen. Im Anschluss wurde die wässrige Phase mit einer ges. Citronensäure-Lösung auf pH = 2 angesäuert und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Zuletzt wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, um 2.85 g eines gelb/braunen Feststoffes (7.4 mmol, 20.0 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

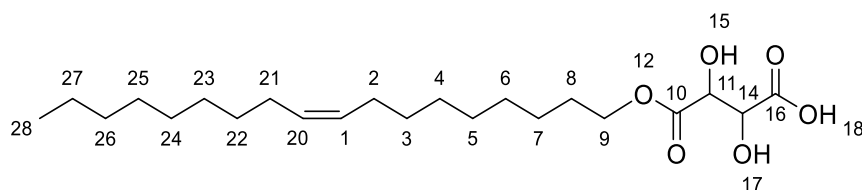
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.39 - 5.35 (2H, m, H<sub>1,19</sub>), 4.58 - 4.51 (1H, dd, J = 6.5 Hz, 4.4 Hz, H<sub>14</sub>), 4.25 - 4.15 (2H, m, H<sub>9</sub>), 2.97 - 2.81 (2H, m, H<sub>11</sub>), 2.08 - 1.99 (4H, m, H<sub>2,20</sub>), 1.73 - 1.62 (2H, m, H<sub>8</sub>), 1.43 - 1.22 (22H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>27</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 175.1 (C<sub>15</sub>), 173.2 (C<sub>10</sub>), 130.0 (C<sub>1/19</sub>), 129.7 (C<sub>1/19</sub>), 67.0 (C<sub>14</sub>), 66.4 (C<sub>9</sub>), 38.4 (C<sub>11</sub>), 31.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 28.4, 27.2, 27.2, 25.7, 22.7, 14.1 (C<sub>27</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 407.2769, berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>NaO<sub>5</sub> = 407.2768.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2922 (s), 2852 (s), 1730 (s), 1458 (m).

(Z)-2,3-Dihydroxy-4-(octadec-9-en-1-yloxy)-4-oxobutansäure, **109**, (LUM-102)



Oleylalkohol (9.0 g, 33 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (100 mL) vorgelegt und anschließend mit Weinsäure (10.0 g, 66 mmol, 2.0 eq.) und Borsäure (100 mg, 1.6 mmol, 0.05 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung basisch gestellt und zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde verworfen. Im Anschluss wurde die wässrige Phase mit einer ges. Citronensäure-Lösung auf pH = 2 angesäuert und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Zuletzt wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, um 1.90 g eines gelb/braunen Öls (4.8 mmol, 14.4 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

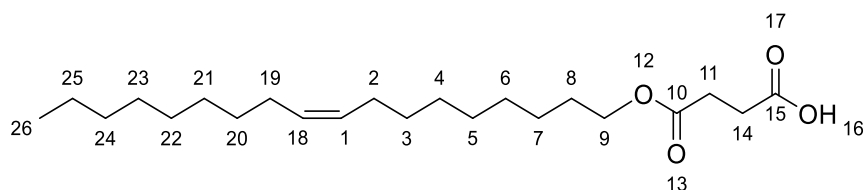
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.39 - 5.34 (2H, m, H<sub>1,20</sub>), 4.66 (2H, dd, J = 10.5 Hz, 1.7 Hz, H<sub>14</sub>), 4.27 (2H, t, J = 6.7 Hz, H<sub>11</sub>), 2.08 - 1.99 (4H, m, H<sub>2/21</sub>), 1.69 (2H, q, J = 7.0 Hz, H<sub>8</sub>), 1.44 - 1.23 (22H, m), 0.90 (3H, t, J = 6.8 Hz, H<sub>28</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.5, (C<sub>16</sub>), 171.5 (C<sub>10</sub>), 130.0 (C<sub>1/20</sub>), 129.7 (C<sub>1/20</sub>), 72.0 (C<sub>14</sub>), 71.9 (C<sub>11</sub>), 66.8 (C<sub>9</sub>), 31.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 28.5, 27.2, 27.2, 25.7, 22.7, 14.1 (C<sub>28</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 399.2753, berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>O<sub>6</sub> = 399.2752.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3398 (w), 2956 (w), 2920 (s), 2852 (s), 1735 (s).

(Z)-4-(Octadec-9-en-1-yloxy)-4-oxobutansäure, **110**, (LUM-104)



Bernsteinsäureanhydrid (10.0 g, 100 mmol, 2.0 eq.) wurden in THF (100 mL) gelöst und mit Oleylalkohol (13.4 g, 50 mmol, 1.0 eq.) versetzt und für 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung basisch gestellt und zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde verworfen. Im Anschluss wurde die Wässrige Phase mit einer ges. Citronensäure-Lösung auf pH = 2 angesäuert und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Zuletzt wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, um 15.23 g eines leicht braunen Feststoffes (41.4 mmol, 83 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

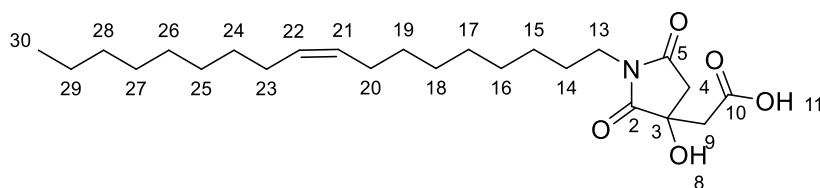
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 5.39 - 5.34 (2H, m, H<sub>1,18</sub>), 4.11 (2H, t, J=6.8 Hz, H<sub>9</sub>), 2.73 - 2.61 (4H, m, H<sub>11,14</sub>), 2.04 (4H, q, J = 5.9 Hz, H<sub>2,19</sub>), 1.63 (2H, quin, J=7.0 Hz, H<sub>8</sub>), 1.40 – 1.24 (22H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>26</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 177.9 (C<sub>15</sub>), 172.2 (C<sub>10</sub>), 130.0 (C<sub>1/18</sub>), 129.8 (C<sub>1/18</sub>), 65.0 (C<sub>9</sub>), 31.9, 29.8 (C<sub>11/14</sub>), 29.7 (C<sub>11/14</sub>), 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 28.6, 27.2, 27.2, 25.8, 22.7, 14.1 (C<sub>26</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 391.2825, berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>NaO<sub>4</sub> = 391.2819.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2954 (w), 2916 (s), 2850 (s), 1728 (s), 1703 (s).

(Z)-2-(3-Hydroxy-1-(octadec-9-en-1-yl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-yl)essigsäure, **112**, (LUM-062)



Citronensäure (10.8 g, 56.1 mmol, 3.0 eq.) wurde in Propylencarbonat (15 mL) bei 150 °C erhitzt, bis diese vollständig gelöst war. Zu der Reaktionslösung wurde langsam Oleylamin (5.0 g, 18.7 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und für 90 Minuten bei 150 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 4.2 g (9.7 mmol, 52 % Ausbeute) eines braunen Öls als Produkt erhalten.

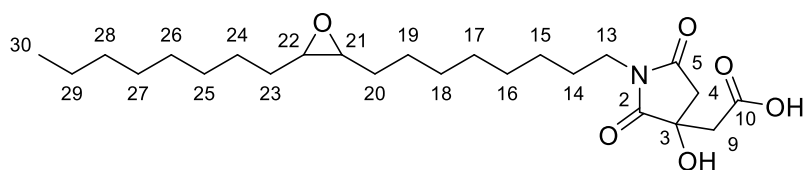
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.39 - 5.31 (2H, m,  $\text{H}_{21,22}$ ), 3.49 (2H, m,  $\text{H}_{13}$ ), 3.01 - 2.79 (4H, m,  $\text{H}_{4,9}$ ), 1.98 (4H, q,  $J=6.7$  Hz,  $\text{H}_{20,23}$ ), 1.55 (2H, d,  $J=6.1$  Hz), 1.29 (22H, s), 0.88 (3H, t,  $J=6.8$  Hz,  $\text{H}_{30}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 178.6( $\text{C}_{2,5}$ ), 174.5( $\text{C}_{2/5}$ ), 174.0( $\text{C}_{10}$ ), 129.9( $\text{C}_{21,22}$ ), 129.7( $\text{C}_{21,22}$ ), 72.2( $\text{C}_3$ ), 41.7( $\text{C}_{4/9}$ ), 40.8( $\text{C}_{4/9}$ ), 39.2( $\text{C}_{13}$ ), 31.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 29.0, 27.2, 27.1, 26.7, 22.6, 14.0( $\text{C}_{30}$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 424.3055, berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_5$  = 424.3057.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 (w), 2954 (w), 2920 (s), 2850 (s), 1782 (w), 1703 (s).

2-(3-Hydroxy-1-(8-(3-octyloxiran-2-yl)octyl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-yl)essigsäure, **113**, (LUM-068),

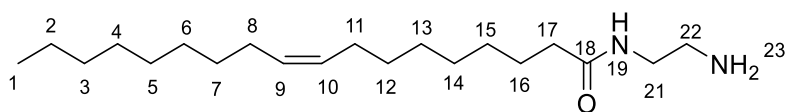


LUM-062 (1.0 g, 2.3 mmol, 1.0 eq.) wurde in DCM (6 mL) gelöst und mit Aceton (2.5 mL) und einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (60 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Oxone (1.44 g, 4.6 mmol, 2.0 eq.) gelöst in Wasser (30 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Ethanolamin versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit einer ges. Citronensäure-Lösung sauer gestellt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 980 mg (2.1 mmol, 93 % Ausbeute) eines braunen Öls als Produkt erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.58 - 3.49 (2H, m,  $\text{H}_{13}$ ), 3.03 - 2.81 (6H, m,  $\text{H}_{4,9,21,22}$ ), 1.63 - 1.25 (28H, m), 0.92 - 0.87 (3H, m,  $\text{H}_{30}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 178.8( $\text{C}_{2/5/10}$ ), 178.4( $\text{C}_{2/5/10}$ ), 174.4( $\text{C}_{2/5/10}$ ), 173.4( $\text{C}_{2/5/10}$ ), 172.8( $\text{C}_{2/5/10}$ ), 72.2( $\text{C}_3$ ), 58.1( $\text{C}_{21/22}$ ), 58.0( $\text{C}_{21/22}$ ), 41.8( $\text{C}_{4/9}$ ), 41.7( $\text{C}_{4/9}$ ), 40.8( $\text{C}_{4/9}$ ), 39.2( $\text{C}_{13}$ ), 31.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 29.0, 28.7, 27.6, 27.5, 27.5, 26.5, 26.5, 22.6, 14.1( $\text{C}_{30}$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 438.2862, berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{NO}_6$  = 438.2861.

N-(2-aminoethyl)oleylamid, **114**, (LUM-060)

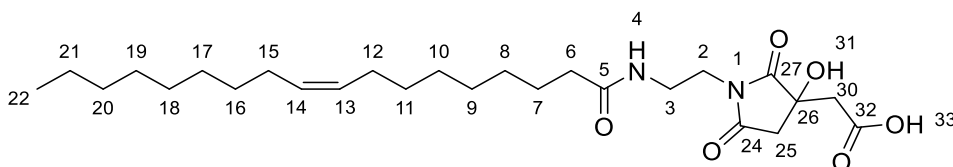
Ölsäure (5.0 g, 16 mmol, 1.0 eq.) wurde mit Ethylendiamin (10.0 g, 160 mmol, 10.0 eq.) versetzt und für 120 Stunden bei 140 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde die org. Phase mit Wasser versetzt, mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert und mit Wasser extrahiert. Die erhaltene wässrige Phase wurde mit Ethanolamin basisch gestellt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 4.0 g (12.3 mmol, 77 % Ausbeute) eines braunen Öls als Produkt erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.03 (1H, bs, H<sub>19</sub>), 5.38 - 5.34 (2H, m, H<sub>9/10</sub>), 3.32 (2H, q, J=5.8 Hz, H<sub>21</sub>), 2.85 (2H, t, J=5.9 Hz, H<sub>22</sub>), 2.20 (2H, t, J=7.8 Hz, H<sub>17</sub>), 2.02 (4H, q, J=6.5 Hz, H<sub>8/11</sub>), 1.77 - 1.58 (4H, m), 1.31 (20H, m), 0.90 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173.4(C<sub>18</sub>), 130.0(C<sub>9/10</sub>), 129.7(C<sub>9/10</sub>), 41.8(C<sub>21</sub>), 41.4(C<sub>22</sub>), 36.8(C<sub>17</sub>), 31.9, 29.7, 29.7, 29.5, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 27.2, 27.1, 25.8, 22.6, 14.1(C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 325.3232, berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>O = 325.3213

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3249 (m), 2918 (s), 2850 (s), 1639 (s), 1554 (s), 1463 (m).

2-(3-Hydroxy-1-(2-oleylamidoethyl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-yl)essigsäure, **115**, (LUM-061)

Citronensäure (300 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq) wurde in wenige Tropfen Wasser gelöst und unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Im Anschluss wurde die Citronensäure mit LUM-060 (500 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq.) versetzt und für 3 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und anschließend dreimal mit Ethylacetat

extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Evaporieren des Lösungsmittels wurden 620 mg (1.3 mmol, 86 % Ausbeute) eines braunen Öls als Produkt erhalten.

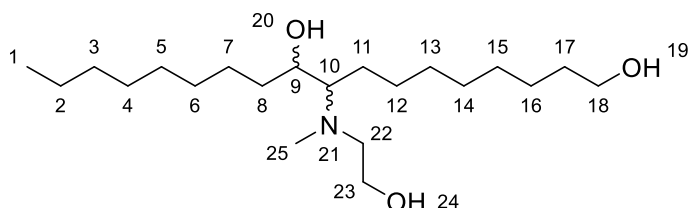
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, MeOD): 5.37 (2H, t,  $J=4.9$  Hz,  $\text{H}_{13,14}$ ), 3.66 (1H, q,  $J=5.6$  Hz,  $\text{H}_2$ ), 3.46 - 3.28 (3H, m,  $\text{H}_{2,3}$ ), 3.05 (1H, q,  $J=7.8$  Hz,  $\text{H}_{25/30}$ ), 2.93 - 2.65 (2H, m,  $\text{H}_{25/30}$ ), 2.28 - 2.17 (1H, m,  $\text{H}_6$ ), 2.13 (1H, q,  $J=7.6$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 2.05 (4H, q,  $J=5.9$  Hz,  $\text{H}_{12,15}$ ), 1.65 - 1.55 (2H, m,  $\text{H}_7$ ), 1.30 - 1.17 (20H, m), 0.92 (3H, q,  $J=4.5$  Hz,  $\text{H}_{22}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, MeOD): 180.5 ( $\text{C}_{24/27/32}$ ), 176.9 ( $\text{C}_{24/27/32}$ ), 176.7 ( $\text{C}_5$ ), 174.0 ( $\text{C}_{24/27/32}$ ), 130.9 ( $\text{C}_{13/14}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{13/14}$ ), 73.2 ( $\text{C}_{26}$ ), 44.1 ( $\text{C}_{25/30}$ ), 43.2 ( $\text{C}_{25/30}$ ), 42.2 ( $\text{C}_{25/30}$ ), 39.3 ( $\text{C}_2$ ), 37.9 ( $\text{C}_{2/3}$ ), 37.2 ( $\text{C}_6$ ), 33.0, 30.8, 30.6, 30.4, 30.3, 30.2, 28.1 ( $\text{C}_{12/15}$ ), 28.1 ( $\text{C}_{12/15}$ ), 26.9, 26.7, 23.7 ( $\text{C}_7$ ), 14.4 ( $\text{C}_{22}$ ).

**HR-MS** (ESI):  $m/z$  gefunden = 479.3125, berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_6$  = 479.3127

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3346 (w), 3004 (w), 2921 (s), 2852 (s), 1709 (s), 1630 (s), 1542 (s).

9-((2-Hydroxyethyl)(methyl)amino)octadecan-1,10-diol, **116**, (LUM-162)



LUM-002 (1.7 g, 5.9 mmol, 1.0 eq.) wurde mit N-Methylaminoethanol (2.2 g, 30 mmol, 5.0 eq.) versetzt und für 48 Stunden bei 120 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und im Anschluss dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl- Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, um 2.04 g eines leicht braunen Öls (5.7 mmol, 96 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

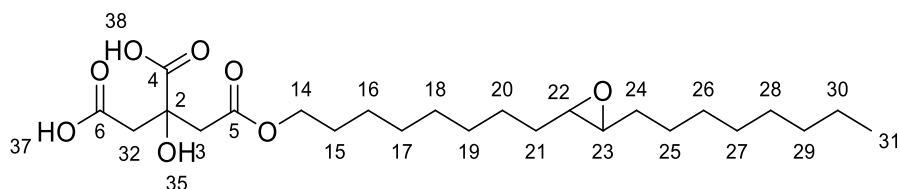


**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.69 – 3.61 (4H, m, H<sub>18,23</sub>), 3.29 (1 H, t, J=9.5 Hz, H<sub>9</sub>), 2.84 – 2.76 (1H, m, H<sub>22</sub>), 2.69 – 2.62 (1H, m, H<sub>22</sub>), 2.39 (3H, s, H<sub>25</sub>), 2.33 – 2.27 (1H, m, H<sub>10</sub>), 1.61 – 1.46 (6H, m, H<sub>8,11,17</sub>), 1.40 – 1.22 (24H, m), 0.92 – 0.87 (3H, m, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 70.9 (C<sub>9</sub>), 69.0 (C<sub>10</sub>), 62.9 (C<sub>18</sub>), 60.0 (C<sub>23</sub>), 56.8 (C<sub>22</sub>), 36.9 (C<sub>25</sub>), 34.2 (C<sub>8/11/17</sub>), 32.7 (C<sub>8/11/17</sub>), 31.8, 30.0, 29.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.7, 26.7, 26.0, 25.7, 22.6, 14.0 (C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 360.3476, berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>3</sub> = 360.3472.

2-Hydroxy-2-(2-((8-(3-octyloxiran-2-yl)octyl)oxy)-2-oxoethyl)bernsteinsäure, **121**, (LUM-004)



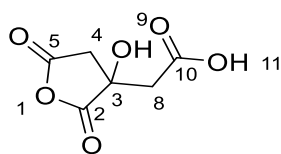
Citronensäureoleylester (32 g, 72.3 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus DCM (100 mL), Aceton (50 mL) und einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (300 mL) gelöst. Oxone (45 g, 144.6 mmol, 2.0 eq.) wurde in Wasser (150 mL) gelöst und bei 0 °C zu dem gelösten Citronensäureoleylester hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit einer ges. Citronensäurelösung angesäuert und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem destillativen entfernen des Lösungsmittels wurden 30.7 g (66.7 mmol, 93 % Ausbeute) eines gelben Öles als Produkt isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.42 (2H, bs), 4.25 – 4.04 (2H, m), 4.04 – 2.78 (5H, m), 1.74 – 1.59 (2H, m), 1.59 – 1.22 (26H, m), 0.90 (3H, t, J = 7.0).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173.8, 173.5, 173.3, 170.2, 73.0, 66.6, 65.3, 57.8, 57.6, 57.4, 42.8, 31.8, 31.8, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.8, 28.3, 28.3, 27.6, 27.6, 27.5, 27.4, 26.5, 26.5, 26.4, 25.7, 25.5, 22.6, 14.0.

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 481.2773, berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>NaO<sub>8</sub> = 481.2772.

## Citronensäureanhydrid, (LUM-109)



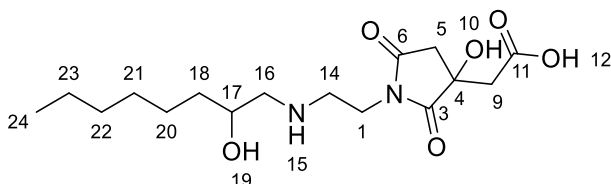
Die Reaktion wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt.

Citronensäure (55.2 g, 287 mmol, 1.0 eq.) wurde in einer Mischung aus THF (175 mL) und Acetonitril (175 mL) gelöst und anschließend mit Thionylchlorid (42.8 g, 360 mmol, 1.25 eq.) versetzt und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer bei 35 °C abdestilliert. Danach wurde das Gemisch nochmals mit Acetonitril (100 mL) versetzt und abdestilliert. Zur Umkristallisation wurde zu dem Produktgemisch Chloroform (175 mL) hinzugegeben, hierbei sind nach kurzer Zeit weiße Kristalle aus der Lösung ausgefallen. Diese wurden abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 42.2 g der weißen Kristalle (242 mmol, 85 % Ausbeute) als Produkt isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, d-Aceton): 3.48 (1H, d, J=19.0 Hz), 3.20 (2H, q, J=16.6 Hz), 3.09 (1H, d, J=19.0 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, d-Aceton): 174.6, 172.1, 169.8, 75.0, 42.3, 41.4.

**HR-MS** (ESI): nicht gemessen, in Wasser nicht stabil

2-(3-hydroxy-1-(2-((2-hydroxyoctyl)amino)ethyl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-yl)eisigsäure, **126**, (LUM-077)

LUM-075 (1.38 g, 7.3 mmol, 1.0 eq.) wurde in THF (30 mL) gelöst und mit Citronensäureanhydrid (1.28 g, 6.9 mmol, 1.0 eq.) versetzt und für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Ein Teil des Produktes ist während der Reaktion als leicht brauner Feststoff

## 6. Experimenteller Teil

ausgefallen, dieser wurde am Ende abfiltriert. Es wurden 2.0 g Feststoff abfiltriert (5.8 mmol, 79 % Ausbeute).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOD): 3.95 (2H, q, J=3.5 Hz, H<sub>1</sub>), 3.89 - 3.78 (1H, m, H<sub>17</sub>), 3.40 – 3.27 (2H, m, H<sub>14</sub>), 3.23 - 3.12 (1H, m, H<sub>16</sub>), 3.09 - 2.94 (2H, m, H<sub>5,9</sub>), 2,90 -2.80 (1H, m, H<sub>16</sub>), 2.77 - 2.70 (2H, m, H<sub>5,9</sub>), 1.49 - 1.29 (10H, m), 0.93 (3H, t, J=6.6 Hz, H<sub>24</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, MeOD): 182.1 (C<sub>3/6/11</sub>), 177.0 (C<sub>3/6/11</sub>), 176.7 (C<sub>3/6/11</sub>), 73.9 (C<sub>4</sub>), 67.8 (C<sub>17</sub>), 54.3 (C<sub>16</sub>), 47.5 (C<sub>5/9</sub>), 46.8 (C<sub>14</sub>), 43.8 (C<sub>5/9</sub>), 36.1 (C<sub>17</sub>), 35.6 (C<sub>1</sub>), 32.9, 30.3, 26.2, 23.6, 14.4 (C<sub>24</sub>).

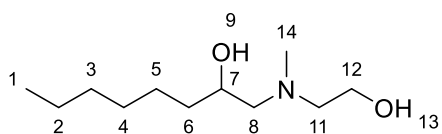
**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 345.2021, berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = 345.2020.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2980 (s), 2927 (m), 2891 (w), 1776 (w), 1707 (s), 1597 (s).

Die Umsetzung der Ethylendiamin-Derivate mit Citronensäureanhydrid erfolgte analog mit den unterschiedlichen Kettenlängen.

*Tabelle 22: Darstellung der Citronensäureimide mit unterschiedlichen Kettenlängen. \*Kristallisation aus der Reaktionslösung. BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.*

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Einwaage Diamin [g]	1.38	1.5	1.9	1.5	1.5	1.95
Einwaage Citronensäureanhydrid [g]	1.28	1.21	1.36	0.96	0.87	1.04
Reaktionsbedingungen	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C
Ausbeute [%] *	79	70	63	42	27	11
Summenformel MS	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
BMS	345.2021	371.2188	401.2646	429.2959	457.3272	485.3585
DM HR-MS [m/z]	345.2020	371.2190	401.2652	429.2954	457.3277	485.3595

1-((2-Hydroxyethyl)(methyl)amino)octan-2-ol, **130**, (LUM-100)

Zu 1,2-Epoxyoctan (10.0 g, 76 mmol, 1.0 eq.) wurde 2-Methylaminoethanol (14.25 g, 190 mmol, 2.5 eq.) hinzugegeben und für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser (100 mL) versetzt und anschließend dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, um 14.07 g eines farblosen Öls (69 mmol, 91 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.72 - 3.65 (3H, m, H<sub>7,12</sub>), 2.96 (2H, bs, H<sub>8,13</sub>), 2.74 - 2.67 (1H, m, H<sub>8</sub>), 2.59 - 2.50 (1H, m, H<sub>11</sub>), 2.46 - 2.36 (m, 2H, H<sub>11</sub>), 2.35 (s, 3H, H<sub>14</sub>), 1.47 - 1.29 (10H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 67.6 (C<sub>7</sub>), 64.2 (C<sub>8</sub>), 59.7 (C<sub>11</sub>), 59.3 (C<sub>12</sub>), 42.5 (C<sub>14</sub>), 34.9, 31.8, 29.4, 25.6, 22.6, 14.0 (C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 226.1785, berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>NNaO<sub>2</sub> = 226.1777.

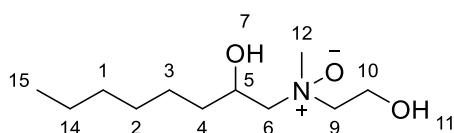
**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3360 (s), 2952 (w), 2927 (s), 2856 (s), 2798 (w), 1456 (m).

Die Öffnung des Epoxides mit N-Methylaminoethanol erfolgte analog mit den unterschiedlichen Kettenlängen.

Tabelle 23: Darstellung der N-Methylaminoethanol-Derivate mit unterschiedlichen Kettenlängen. Einwaage N-Methylaminoethanol = EM; BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Einwaage Epoxid [g]	10.0	4.0	4.0	10.0	10.15	5.6
EM [g]	14.25	3.95	3.55	17.7	15.5	2.89
Reaktions- bedingungen	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C	16 h, 80 °C
Ausbeute [%]	91	98	91	85	82	78
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NaNO <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>2</sub>
BMS	226.1777	232.2271	260.2584	288.2897	316.3210	344.3523
DM HR-MS [m/z]	226.1785	232.2271	260.2584	288.2897	316.3210	344.3523

### 2-Hydroxy-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyloctan-1-amin-N-oxid, **131**, LUM-155



Zu einer Lösung aus LUM-100 (2.51 g, 12.4 mmol, 1.0 eq.) in Ethanol (20 mL) wurde Wasserstoffperoxid (50 %, 0.893 g, 13.0 mmol, 1.05 eq.) gegeben und für 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Anschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand an der Luft getrocknet. Zurück blieben 2.57 g (11.7 mmol, 95 % Ausbeute) eines farblosen Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD): 4.35 – 4.25 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 4.08 – 3.97 (2H, m, H<sub>10</sub>), 3.63 – 3.31 (4H, m, H<sub>6,9</sub>), 3.30 – 3.25 (m, 3H, H<sub>12</sub>), 1.54 – 1.30 (10H, m), 0.93 (3H, t, J=7.0 Hz, H<sub>15</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, MeOD): 74.5 (C<sub>6/9</sub>), 73.8 (C<sub>6/9</sub>), 72.4 (C<sub>6/9</sub>), 71.5 (C<sub>6/9</sub>), 67.7 (C<sub>5</sub>), 67.5 (C<sub>5</sub>), 57.6 (C<sub>10</sub>), 57.5 (C<sub>12</sub>), 57.2 (C<sub>10</sub>), 56.9 (C<sub>12</sub>), 36.7, 36.5, 32.9, 30.3, 26.0, 26.0, 23.6, 14.4 (C<sub>15</sub>).

## 6. Experimenteller Teil

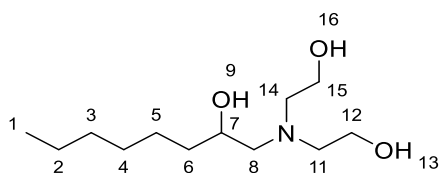
**HR-MS (ESI):**  $m/z$  gefunden = 220.1912, berechnet für  $C_{11}H_{26}NO_3 = 220.1917$ .

Die Oxidation wurde ebenfalls mit den unterschiedlichen Kettenlängen der N-Methylaminoethanol-Derivate durchgeführt.

Tabelle 24: Darstellung der unterschiedlichen Kettenlängen der N-Methylaminoethanol-N-Oxide. BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Einwaage Edukt [g]	2.51	2.55	2.52	2.50	2.53	2.50
Einwaage $H_2O_2$ [mg]	890	790	700	620	570	520
Reaktionsbedingungen	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C
Ausbeute [%]	97	93	98	95	97	89
Summenformel	$C_{11}H_{26}NO_3$	$C_{13}H_{30}NO_3$	$C_{15}H_{34}NO_3$	$C_{17}H_{38}NO_3$	$C_{19}H_{42}NO_3$	$C_{21}H_{46}NO_3$
BMS	220.1907	248.2226	276.2533	304.2846	332.3159	360.3472
DM HR-MS [m/z]	220.1912	248.2220	276.2537	304.2845	332.3159	360.3473

2,2'-((2-Hydroxyoctyl)azanediyl)bis(ethan-1-ol), **132**, (LUM-097)



Zu 1,2-Epoxyoctan (1.0 g, 7.8 mmol, 1.0 eq.) wurde Diethanolamin (8.2 g, 78 mmol, 10.0 eq.) gegeben und für 16 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Wasser (50 mL) versetzt und anschließend dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer eingengt, um 1.73 g eines farblosen Öls (7.4 mmol, 95 % Ausbeute) als Produkt zu ergeben.

## 6. Experimenteller Teil

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.42 (3H, bs, H<sub>9,13,16</sub>), 3.79 - 3.71 (3H, m, H<sub>7,12/15</sub>), 3.61 - 3.56 (2H, dt, J = 11.8, 3.9 Hz, H<sub>12/15</sub>), 2.87 - 2.81 (2H, m, H<sub>11/14</sub>), 2.52 - 2.45 (m, 3H, H<sub>8,11/15</sub>), 2.44 - 2.39 (1H, m, H<sub>8</sub>), 1.51 - 1.40 (2H, m, H<sub>6</sub>), 1.38 - 1.26 (8H, m), 0.90 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 68.3 (C<sub>7</sub>), 61.7 (C<sub>8</sub>), 59.4 (C<sub>12,15</sub>), 57.3 (C<sub>11,14</sub>), 34.8, 31.8, 29.4, 25.6, 22.6, 14.1 (C<sub>1</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 256.1888, berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>NNaO<sub>3</sub> = 256.1883.

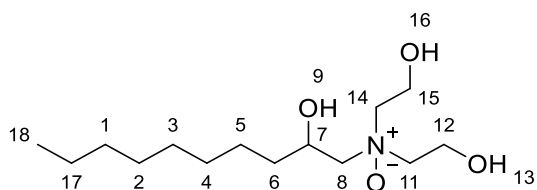
**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3327 (s), 2953 (w), 2926 (s), 2856 (m), 2814 (w), 1508 (m).

Die Öffnung des Epoxides mit Diethanolamin erfolgte analog mit den unterschiedlichen Kettenlängen.

*Tabelle 25: Darstellung der Diethanolamin-Derivate mit unterschiedlichen Kettenlängen. Einwaage Diethanolamin = ED; BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.*

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Einwaage Epoxid [g]	1.0	2.0	5.0	5.0	2.0	1.0
ED [g]	8.2	4.0	14.2	12.4	4.4	3.9
Reaktionsbedingungen	16h, 70 °C	16h, 70 °C	16h, 70 °C	16h, 70 °C	16 h, 100 °C	16 h, 100 °C
Ausbeute [%]	97	93	94	95	86	80
Summenformel HR-MS	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> NNaO <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NNaO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> NNaO <sub>3</sub>
BMS	256.1883	284.2196	290.2690	318.3003	346.3316	396.3448
DM HR-MS [m/z]	256.1888	284.2210	290.2690	318.3007	346.3325	396.3449

2-Hydroxy-*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)decan-1-amin-N-oxid, **133**, (LUM-116)



LUM-113 (1.0 g, 3.8 mmol, 1.0 eq.) wurde in Ethanol (5 mL) gelöst und im Anschluss mit Wasserstoffperoxid (50 %, 225  $\mu$ L, 4.0 mmol, 1.05 eq.) versetzt und bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand an der Luft getrocknet. Zurück blieben 1.03 g eines farblosen, zähen Öls (3.7 mmol, 97 % Ausbeute) als Produkt.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, MeOD): 4.32 - 4.26 (1H, m, H<sub>7</sub>), 4.05 - 3.97 (4H, m, H<sub>12,15</sub>), 3.66 (2H, t, J=5.0 Hz, H<sub>11/14</sub>), 3.63 - 3.55 (2H, m, H<sub>11/14</sub>), 3.53 (1H, dd, J=13.5 Hz, 1.6 Hz, H<sub>8</sub>), 3.38 (1H, dd, J=13.2 Hz, 9.6 Hz, H<sub>8</sub>), 1.51 - 1.29 (14H, m), 0.92 (3H, t, J=6.9 Hz, H<sub>18</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, MeOD): 71.8 (C<sub>8</sub>), 69.7 (C<sub>11/14</sub>), 69.1 (C<sub>11/14</sub>), 67.7 (C<sub>7</sub>), 57.7 (C<sub>12/15</sub>), 57.2 (C<sub>12/15</sub>), 36.5, 33.0, 30.7, 30.6, 30.4, 26.0, 23.7, 14.4 (C<sub>18</sub>).

**HR-MS** (ESI): *m/z* gefunden = 278.2322, berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>4</sub> = 278.2326.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3224 (s), 2956 (w), 2922 (s), 2854 (s), 1454 (s).



## 6. Experimenteller Teil

---

Diethanolamin-Derivate durchgeführt.

Tabelle 26: Darstellung der unterschiedlichen Kettenlängen der Diethanolamin-N-Oxide. BMS = Berechnete Masse der Summenformel; Detektierte Masse = DM.

Kettenlänge	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Einwaage Edukt [g]	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Einwaage H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 %[mg]	610	270	470	430	395	365
Reaktions- bedingungen	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C	16 h, 60 °C
Ausbeute [%]	98	99	97	98	96	99
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> NNaO <sub>4</sub>
BMS	250.2013	278.2326	306.2639	334.2952	362.3265	412.3397
DM HR-MS [m/z]	250.2012	278.2322	306.2645	334.2960	362.3266	412.3398

## 7 Anhang

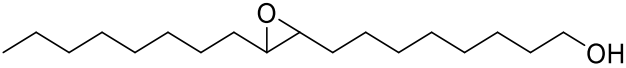
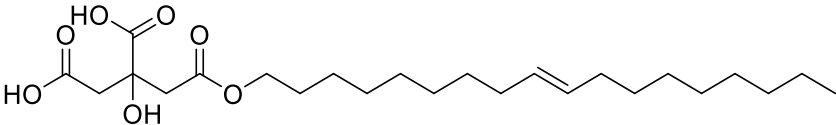
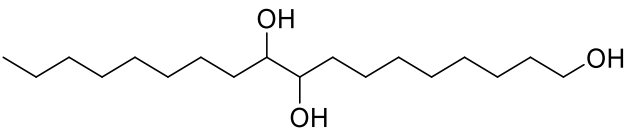
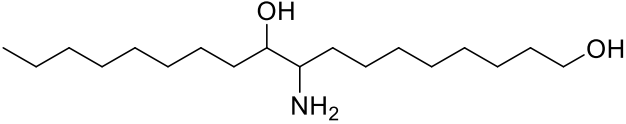
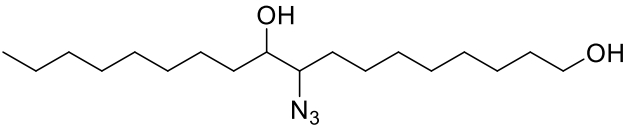
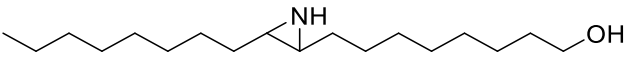
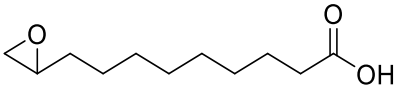
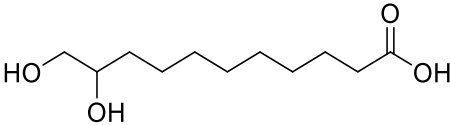
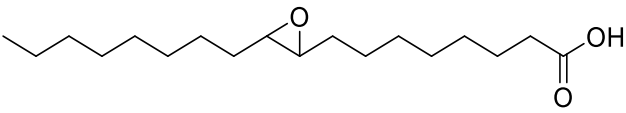
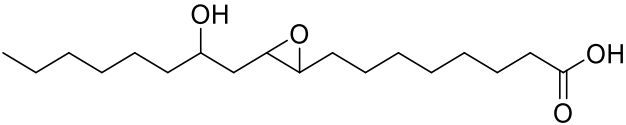
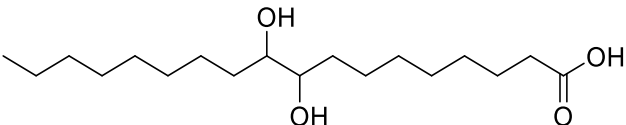
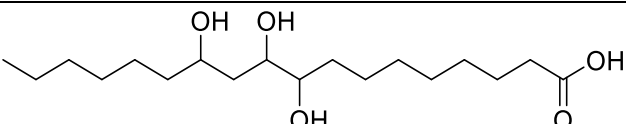
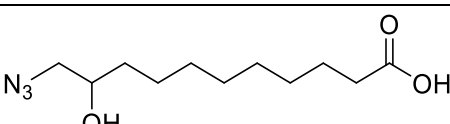
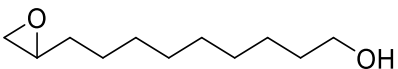
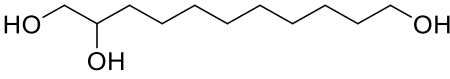
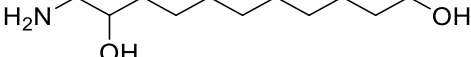
## 7.1 Messdaten der Bakteriostatik und Korrosionsinhibition

	Tag 1			Tag 2			Mittelwert Tag 2	Korrosion
	S. Aureus	E. Coli	C. Albicans	S. Aureus	E. Coli	C. Albicans		
Citronensäure	1	1	2	1	1	2	1,3	0
LUM-002	1	1	2	1	1	2	1,3	1
LUM-003	3	2	2	3	2	2	2,3	3
LUM-007	1	1	1	1	1	1	1,0	0
LUM-008	5	5	5	5	5	5	5,0	0
LUM-009	1	1	2	1	1	2	1,3	2
LUM-010	3	1	3	3	1	3	2,3	0
LUM-011	1	1	4	1	1	4	2,0	3
LUM-012	1	1	2	1	1	1	1,0	3
LUM-013	2	3	3	2	2	3	2,3	2
LUM-014	1	2	1	1	2	2	1,7	4
LUM-015	2	1	2	2	1	2	1,7	1
LUM-016	4	1	2	4	1	2	2,3	3
LUM-017	1	1	3	1	1	4	2,0	3
LUM-018	4	1	4	3	1	4	2,7	1
LUM-019	1	1	3	1	1	3	1,7	0
LUM-020	1	1	2	1	1	2	1,3	0
LUM-021	1	1	3	2	1	2	1,7	0
LUM-022	5	2	3	5	2	2	3,0	4
LUM-023	1	1	3	2	1	2	1,7	1
LUM-025	1	1	2	1	1	2	1,3	0
LUM-029	2	1	2	2	1	2	1,7	0
LUM-031	1	1	2	1	1	2	1,3	0
LUM-033	1	2	2	1	1	1	1,0	0
LUM-036	1	1	1	1	1	2	1,3	1
LUM-038	5	1	3	5	1	3	3,0	3
LUM-039	4	1	2	3	1	3	2,3	2
LUM-044	5	1	1	5	1	1	2,3	3
LUM-045	5	2	5	5	2	5	4,0	0
LUM-047	1	1	2	1	1	1	1,0	0
LUM-048	2	1	2	1	1	2	1,3	1
LUM-052	5	1	3	5	1	2	2,7	3
LUM-053	1	1	1	1	1	2	1,3	0
LUM-054	-	-	-	-	-	-	-	0
LUM-055	5	5	5	5	5	5	5,0	2
LUM-060	4	4	4	4	4	4	4,0	3
LUM-061	4	1	2	3	2	2	2,3	4
LUM-062	4	1	1	4	2	1	2,3	4
LUM-065	5	2	1	5	2	2	3,0	4
LUM-067	5	2	5	5	2	5	4,0	1
LUM-068	5	3	3	5	4	3	4,0	4
LUM-070	5	5	5	5	5	5	5,0	3
LUM-073	3	2	4	3	2	4	3,0	2

7. Anhang

	Tag 1			Tag 2			Mittelwert Tag 2	Korrosion
	S. Aureus	E. Coli	C. Albicans	S. Aureus	E. Coli	C. Albicans		
LUM-075	4	5	5	5	5	5	5,0	1
LUM-077	4	4	2	3	4	2	3,0	3
LUM-080	2	3	5	2	4	5	3,7	2
LUM-081	2	2	4	3	2	5	3,3	0
LUM-082	3	4	4	4	4	4	4,0	1
LUM-083	1	2	4	2	3	4	3,0	1
LUM-084	4	2	5	4	2	5	3,7	
LUM-085	2	2	4	2	2	4	2,7	
LUM-086	5	5	4	5	5	5	5,0	3
LUM-087	5	5	4	5	5	5	5,0	3
LUM-088	4	5	4	4	5	5	4,7	
LUM-089	1	4	3	3	4	3	3,3	1
LUM-090	4	4	4	3	4	4	3,7	2
LUM-091	5	3	5	5	4	5	4,7	0
LUM-092	5	2	5	5	2	4	3,7	0
LUM-093	5	2	3	5	2	3	3,3	0
LUM-100	3	3	4	4	3	3	3,3	1
Oleylalkohol	-	-	-	-	-	-	-	0
Ölsäure	-	-	-	-	-	-	-	3

## 7. Anhang

LUM-002	
LUM-003	
LUM-007	
LUM-008	
LUM-009	
LUM-010	
LUM-011	
LUM-012	
LUM-013	
LUM-014	
LUM-015	
LUM-016	
LUM-017	
LUM-018	
LUM-019	
LUM-020	

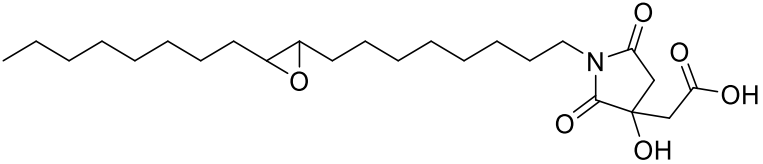
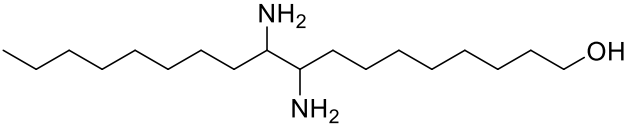
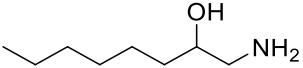
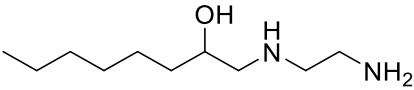
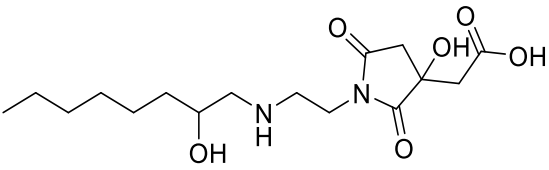
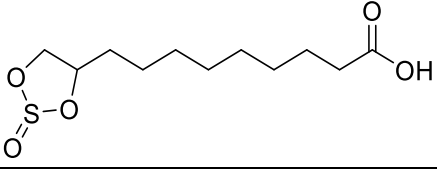
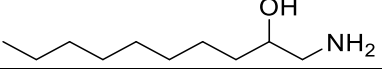
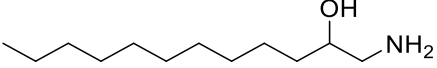
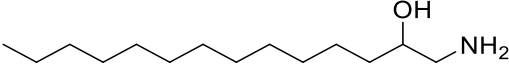
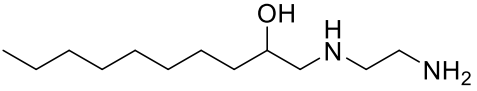
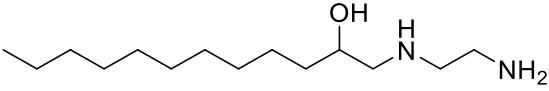
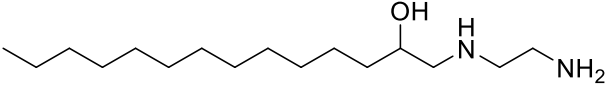
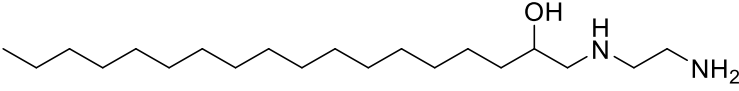
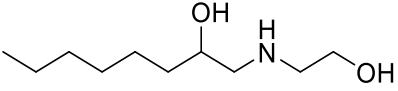
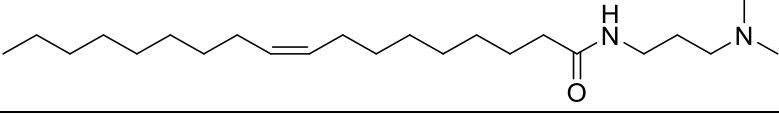
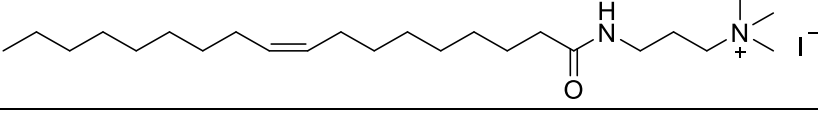
## 7. Anhang

LUM-021	
LUM-022	
LUM-023	
LUM-025	
LUM-029	
LUM-031	
LUM-033	
LUM-036	
LUM-038	
LUM-039	
LUM-044	
LUM-045	

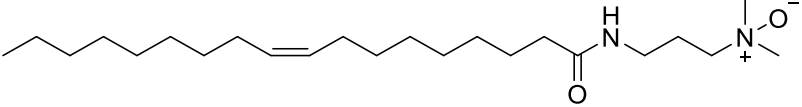
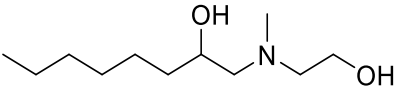
## 7. Anhang

LUM-047	
LUM-048	
LUM-052	
LUM-053	
LUM-054	
LUM-055	
LUM-060	
LUM-061	
LUM-062	
LUM-065	
LUM-067	

## 7. Anhang

LUM-068	
LUM-070	
LUM-073	
LUM-075	
LUM-077	
LUM-080	
LUM-081	
LUM-082	
LUM-083	
LUM-086	
LUM-087	
LUM-088	
LUM-089	
LUM-090	
LUM-091	
LUM-092	

7. Anhang

LUM-093	 <p>The structure shows a long hydrocarbon chain with a terminal double bond. At the other end, there is a carbonyl group (C=O) bonded to a nitrogen atom. This nitrogen atom is also bonded to three methyl groups and carries a positive charge, with a negative charge on an oxygen atom nearby, forming a trimethylammonium group.</p>
LUM-100	 <p>The structure shows a long hydrocarbon chain with a hydroxyl group (OH) attached to one of the carbons. At the other end, there is a nitrogen atom bonded to two methyl groups and a hydroxymethyl group (CH<sub>2</sub>OH). The nitrogen atom carries a positive charge, and there is a negative charge on an oxygen atom nearby, forming a dimethylammonium group.</p>



## 7.2 Digitalisierte Tabelle der Struktur-Wirkungsbeziehung

Nur einmal vorkommende Molekülstrukturen ohne bakteriostatische bzw. korrosionsinhibierende Wirkung wurden bei der statistischen Auswertung nicht berücksichtigt.

## 7.2.1 Bakteriostatik

LUM	Fettsäure	Fettalkohol	Ester	Amid/Imid	Diol	Epoxid	Aminoalkohol	Org. Azid	endständig	Alkohol	Keton	Carbonylderivat	Lang (<C12)	Kurz (>C12)	Doppelbindung	Amin	Primäre Amin	Sek. Amin	„Quats“	Citronensäure	Sulfit	Bakteriostatik
002	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,075
003	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0,325
007	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
008	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1,000
009	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,075
010	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0,325
011	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,250
012	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,000
013	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,325
014	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,175
015	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,175
016	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,325
017	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,250
018	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,425
019	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,175
020	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,075
021	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,000
023	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,500
031	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,175
033	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,075
038	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0,000
039	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,500
044	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,325

7. Anhang

LUM	Fettsäure	Fettalkohol	Ester	Amid/lmid	Diol	Epoxid	Aminoalkohol	Org. Azid	endständig	Alkohol	Keton	Carbonylderivat	Lang (<C12)	Kurz (>C12)	Doppelbindung	Amin	Primäre Amin	Sek. Amin	„Quats“	Citronensäure	Sulfit	Bakteriostatik
045	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0,325
047	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,750
048	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
052	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0,075
053	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,425
055	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0,075
060	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1,000
061	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0,800
062	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0,325
065	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0,325
067	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0,750
068	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0,750
070	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	2	0	0	0	0	1,000
073	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,500
075	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	1,000
077	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	0,425
080	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0,675
081	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0,575
082	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0,925
083	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0,500
086	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	2	1	1	0	0	0	1,000
087	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	2	1	1	0	0	0	1,000
088	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0,925
089	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0,575
090	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0,675
091	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0,925

7. Anhang

LUM	Fettsäure	Fettalkohol	Ester	Amid/Imid	Diol	Epoxid	Aminoalkohol	Org. Azid	endständig	Alkohol	Keton	Carbonylderivat	Lang (<C12)	Kurz (>C12)	Doppelbindung	Amin	Primäre Amin	Sek. Amin	„Quats“	Citronensäure	Sulfit	Bakteriostatik
092	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0,675
093	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0,575
100	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0,575

7.2.2 Korrosionsinhibition

LUM	Fettsäure	Fettalkohol	Ester	Amid/Imid	Diol	Epoxid	Aminoalkohol	Org. Azid	endständig	Alkohol	Keton	Carbonylderivat	Lang (<C12)	Kurz (>C12)	Doppelbindung	Amin	Primäre Amin	Sek. Amin	„Quats“	Citronensäure	Sulfit	Korrosionsinhibition
002	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25
003	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0,75
007	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
008	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
009	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
010	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0
011	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,75
012	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,75
013	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
014	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
015	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25
016	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,75
017	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,75
018	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,25
019	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
020	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
021	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0

7. Anhang

LUM	Fettsäure	Fettalkohol	Ester	Amid/Imid	Diol	Epoxid	Aminoalkohol	Org. Azid	endständig	Alkohol	Keton	Carbonylderivat	Lang (<C12)	Kurz (>C12)	Doppelbindung	Amin	Primäre Amin	Sek. Amin	„Quats“	Citronensäure	Sulfit	Korrosionsinhibition
022	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
023	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,25
031	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
033	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
038	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0,75
039	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
044	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,75
045	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
047	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
048	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25
052	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0,75
053	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
055	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0,5
060	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0,75
061	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1
062	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1
065	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
067	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0,25
068	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1
070	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	2	0	0	0	0	0,75
073	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,5
075	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0,25
077	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	0,75
080	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0,5
081	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
082	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0,25
083	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0,25
086	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	2	1	1	0	0	0	0,75

LUM	Fettsäure	Fettalkohol	Ester	Amid/Imid	Diol	Epoxid	Aminoalkohol	Org. Azid	endständig	Alkohol	Keton	Carbonylderivat	Lang (<C12)	Kurz (>C12)	Doppelbindung	Amin	Primäre Amin	Sek. Amin	„Quats“	Citronensäure	Sulfit	Korrosionsinhibition
087	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	2	1	1	0	0	0	0	0,75
088	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0
089	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0,25
090	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0,5
091	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0
092	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0
093	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0
100	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0,25

### 7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweiter Strommix und weltweiter Gesamtenergiemix inkl. Heizen und Transport im Jahr 2019. <sup>[3]</sup>	1
Abbildung 2: Entwicklung der Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe in Deutschland (2019). <sup>[15,16]</sup>	4
Abbildung 3: Chemische Struktur einiger Fettsäuren sowie eines Triglycerids.	5
Abbildung 4: Weiterverarbeitung von natürlich vorkommenden Ölen und Fetten. <sup>[24]</sup>	6
Abbildung 5: Natriumsalz der Laurinsäure als beispielhafte Darstellung des Stäbchenmodells.	7
Abbildung 6: Beispiele unterschiedlicher polarer Kopfgruppen. Von links nach rechts: PEG, Betain, org. Sulfat, quat. Ammoniumverbindung. <sup>[26]</sup>	7
Abbildung 7: Einfluss der KMK auf einige physikalische Größen. <sup>[28,29]</sup>	8
Abbildung 8: Veränderung der Mizellstruktur bei steigender Tensidkonzentration. <sup>[32]</sup>	8
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung. <sup>[34]</sup>	9
Abbildung 10: Mechanismen zur Aufspaltung einer Emulsion. <sup>[44]</sup>	11
Abbildung 11: Klassifizierung von oberflächenaktiven Verbindungen anhand ihres HLB-Wertes. <sup>[56]</sup>	14
Abbildung 12: Anteil verschiedener Tensidgruppen in Wasch- und Körperpflegemitteln (2011). <sup>[58]</sup>	15
Abbildung 13: Chemische Strukturen einiger hydrophiler Kopfgruppen	16
Abbildung 14: Beispiel eines kurzkettigen Chlorparaffins	17
Abbildung 15: Chemische Struktur einiger antimikrobieller Substanzen	20
Abbildung 16: Beispiele für bakteriostatische Verbindungen	21
Abbildung 17: Bakteriostatische Additive für eine industrielle Anwendung	21
Abbildung 18: Anlagerung eines Korrosionsinhibitors an einer Metalloberfläche. <sup>[98]</sup>	22
Abbildung 19: Auswirkung der Zugabe eines Korrosionsinhibitors auf den mikrobiellen Befalls eines KSS. <sup>[82]</sup>	23
Abbildung 20: Struktur von Ölsäure <b>5</b> und Oleylalkohol <b>26</b>	26
Abbildung 21: Chemische Struktur von Ricinolsäure <b>27</b>	26
Abbildung 22: Struktur von 10-Undecylensäure <b>28</b> , 10-Undecenol <b>29</b> und 12-Hydroxystearinsäure <b>30</b>	26
Abbildung 23: Chemische Struktur einiger Peroxycarbonsäuren	28
Abbildung 24: Dargestellte Epoxide von verschiedenen Fettsäuren und Fettalkoholen	32
Abbildung 25: Weitere dargestellte Azidohydrine und Aminoalkohole	35
Abbildung 26: Weitere hergestellte Dirole von verschiedenen Fettsäuren bzw. Fettalkoholen	38
Abbildung 27: Markierung der beiden Wasserstoff-Atome sowie der eingeschränkten C-N Bindung	42
Abbildung 28: 1H-NMR des mit Ethanolamin geöffneten Epoxides bei verschiedenen Temperaturen in d <sup>6</sup> -DMSO. unten (blau) 27 °C; mitte (grün) 100 °C; oben (rot) 150 °C	43

Abbildung 29: Möglicher Übergangszustand der Epoxidöffnung mit Ethanolamin. ....	44
Abbildung 30: Oberflächenspannung in Abhängigkeit zur Blasenlebensdauer. ....	58
Abbildung 31: Oberflächenspannung der verschiedenen Citronensäureimide. ....	62
Abbildung 32: Oberflächenspannung in Abhängigkeit zur Position der polaren Gruppe im Molekül. ....	64
Abbildung 33: Hervorgehobene Polarität des N-Methylaminoethanolderivates <b>116</b> . rot = unpolar, blau = polar. .....	66
Abbildung 34: Struktur der Referenzverbindung <b>119</b> . ....	67
Abbildung 35: Beispielhafter Hemmhoftest.....	68
Abbildung 36: Schematische Darstellung einer PCA. <sup>[144]</sup> .....	70
Abbildung 37: Schematische Darstellung einer PLS. <sup>[144]</sup> .....	70
Abbildung 38: Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponenten für bakteriostatische Eigenschaften (PCA). ....	71
Abbildung 39: Darstellung der PC-1 und PC-3 Komponenten für bakteriostatische Eigenschaften (PCA). ....	72
Abbildung 40: Darstellung der PC-2 und PC-3 Komponenten für bakteriostatische Eigenschaften (PCA). ....	73
Abbildung 41: Darstellung der PLS-Analyse, Faktor 1 und 2 für bakteriostatische Eigenschaften (PLS). ....	73
Abbildung 42: Darstellung der PLS-Analyse, Faktor 1 und 3 für bakteriostatische Eigenschaften (PLS). ....	74
Abbildung 43: Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponenten für Korrosionsinhibition (PCA). ....	77
Abbildung 44: Vergrößerte Darstellung der PC-1 und PC-2 Komponenten.....	78
Abbildung 45: Darstellung der PC-1 und PC-3 Komponente für Korrosionsinhibition (PCA). ....	79
Abbildung 46: Darstellung der PC-2 und PC-3 Komponente für Korrosionsinhibition (PCA). ....	79
Abbildung 47: Darstellung der Faktoren 1 und 2 für Korrosionsinhibition (PLS). ....	80
Abbildung 48: Darstellung der Faktoren 1 und 3 für Korrosionsinhibition (PLS). ....	81
Abbildung 49: Korrosionsinhibition der Amide/Imide eingeteilt nach ihrer Wirkung.....	82
Abbildung 50: Korrosionsinhibition der Doppelbindungen eingeteilt nach ihrer Wirkung. ....	83
Abbildung 51: Korrosionsinhibition der Citronensäure eingeteilt nach ihrer Wirkung. ....	84
Abbildung 52: Möglicher 6-Ring von Ricinolsäure-Derivaten an eine Metalloberfläche. ....	85
Abbildung 53: Potentielles multifunktionelles Tensid.....	86
Abbildung 54: Mögliche Hydrolyse eines Epoxides zum Diol. ....	86
Abbildung 55: <sup>1</sup> H Stabilitätsuntersuchung des Epoxides bei pH 9 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) in D <sub>2</sub> O. Unten (blau) Beginn der Messung, oben (rot) nach 24 Tagen.....	87
Abbildung 56: Amid-Imid Gleichgewicht der Citronensäure. ....	87
Abbildung 57: Hergestellte Sulfid-Derivate. ....	88
Abbildung 58: Multifunktionalitäten des gewünschten Produktes. ....	89
Abbildung 59: Oberflächenspannung der Ethylendiamin-Citronensäureimide <b>126</b> . ....	95
Abbildung 60: Oberflächenspannung des Rohproduktes und des Reinstoffes (C16). ....	97
Abbildung 61: Ethylendiamin-Derivat <b>86</b> .....	100
Abbildung 62: Oberflächenspannung der Ethylendiamin-Derivate <b>86</b> . ....	100
Abbildung 63: Oberflächenspannung des N-Methylaminoethanols <b>130</b> . ....	104
Abbildung 64: Oberflächenspannung der N-Methylaminoethanol Oxide <b>131</b> . ....	107
Abbildung 65: Oberflächenspannung der Diethanolamin-Derivate <b>132</b> . ....	110
Abbildung 66: Oberflächenspannung der Diethanolamin-N-Oxid-Derivate <b>133</b> . ....	112
Abbildung 67: Oberflächenspannungen einiger ausgewählter Verbindungen. ....	114
Abbildung 68: Übersicht der zuvor hergestellten antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen. ....	115
Abbildung 69: Verwendetes Rührwerk.....	125

## 7.4 Schemataverzeichnis

Schema 1: Mögliche chemische Modifikation einer Doppelbindung.....	27
Schema 2: Oxidation der 12-Hydroxystearinsäure zur Ketofettsäure. ....	27
Schema 3: Struktur von Dimethyldioxiran <b>35</b> . ....	28
Schema 4: Epoxidierung der Ölsäure <b>5</b> .....	29
Schema 5: Epoxidierung des Oleylalkohol. a) mCPBA, DCM, rt, ün b) Oxone, Aceton, DCM, NaHCO <sub>3</sub> -Lsg. rt, ün.33	
Schema 6: Syntheseroute zur Darstellung des Aminoalkohols <b>41</b> . a) konz. NH <sub>3</sub> , 90 °, ün b) konz. HBr, rt, ün c) konz. NH <sub>3</sub> , rt, ün d) NaN <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, EtOH/H <sub>2</sub> O, 80 °C, ün e) Pd/C, H <sub>2</sub> , MeOH, rt, 3 h. ....	33
Schema 7: Syntheserouten ausgehend vom Azidohydrin <b>43</b> . a) PPH <sub>3</sub> , EtOH, 70 °C b) NaN <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, EtOH/Wasser 80 °C c) Pd/C, H <sub>2</sub> , MeOH, rt d) Alkin, CuSO <sub>4</sub> , Ascorbinsäure, ges. NaHCO <sub>3</sub> -Lsg, THF/Wasser. ....	36

Schema 8: Diolsynthese, sowie Synthese von Ringsystemen ausgehend von einem Epoxid. a) $H_2SO_4$ in ACN/ $H_2O$ , rt b) Dimethylcarbonat, $K_2CO_3$ , 80 °C c) Aceton mit $FeCl_3$ , rt d) $SOCl_2$ in THF, rt. ....	37
Schema 9: Umsetzung von epoxidierten Ölsäuremethylester <b>63</b> mit Methanol. a) $H_2SO_4$ , MeOH, rt. ....	39
Schema 10: Umsetzung des epoxidierten Oleylalkohols mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen. a) <i>i</i> -PrOH, $H_2SO_4$ , rt b) <i>t</i> -BuOH, $H_2SO_4$ , rt, c) Phenol, KOtBu, THF, 60 °C. ....	39
Schema 11: Mechanismus zur Darstellung des Thiirans. a) KSCN, MeOH, 70 °C, 72 h. ....	40
Schema 12: Umsetzung des Epoxides <b>40</b> mit verschiedenen organischen Aminen. a) Methylamin, Methanol, rt b) Hexylamin, 130 °C, c) Ethylendiamin, Propylencarbonat 130 °C d) Ethanolamin, 90 °C e) 3-Aminopropanol, 130 °C. ....	41
Schema 13: Reaktionen des Epoxids mit verschiedenen Cyaniden. a) NaCN b) $Me_3SiCN$ , DCM, rt. ....	45
Schema 14: Reaktion eines terminalen Epoxides mit Ammoniak. a) $NH_3/MeOH$ rt. ....	46
Schema 15: Epoxid-Öffnung mit HMDS <b>85</b> zur Vermeidung einer Zweifachsubstitution. a) HMDS, rt/130 °C. ....	47
Schema 16: Reaktionen des terminalen Epoxides. a) Ethanolamin, 60 °C b) Ethylendiamin, Ethanol, 50 °C. ....	48
Schema 17: Oxidation der 12-Hydroxystearinsäure <b>30</b> . a) $K_2Cr_2O_7$ , $H_2SO_4$ , THF/ $H_2O$ , rt. ....	49
Schema 18: Durchgeführte Synthesen ausgehend der Ketofettsäure <b>31</b> . a) Hexylamin, kat. Essigsäure, Toluol, 130 °C b) Semicarbazid, Natriumacetat, Essigsäure, MeOH, 80 °C, c) Thiosemicarbazid, Natriumacetat, Essigsäure, MeOH, 80 °C d) Hydroxylamin, Natriumacetat, EtOH/ $H_2O$ , 70 °C. ....	49
Schema 19: Synthese eines Cyanhydrins <b>92</b> bzw. eines Aminonitrils <b>94</b> . a) NaCN, $H_2SO_4$ , THF/Wasser, rt b) NaCN, $NH_4Cl/konz. NH_3$ , MeOH, rt c) MeOH, kat. $H_2SO_4$ , 65 °C d) NaCN, $NH_4Cl/konz. NH_3$ , MeOH, rt. ....	50
Schema 20: Synthese des Furans <b>98</b> aus Ricinolsäure <b>27</b> . a) $K_2Cr_2O_7$ , $H_2SO_4$ , THF/Wasser, rt b) Oxone, Aceton, DCM, ges. $NaHCO_3$ -Lsg., rt, c) TFA, DCM, 40 °C, d) $NaN_3$ , $NH_4Cl$ , EtOH/Wasser, 70 °C. ....	52
Schema 21: Mechanismus des säurekatalysierten Ringschlusses zum Furan <b>98</b> . ....	53
Schema 22: Darstellung von quaternären Ammoniumverbindungen ausgehend von Ölsäure. a) DMAPA, 120 °C b) MeI, EE, rt c) $H_2O_2$ , EtOH, 50 °C. ....	54
Schema 23: Synthese des Citronensäureesters <b>104</b> sowie die entstehenden Nebenprodukte. a) Citronensäure, Propylencarbonat, 140 °C, 1h. ....	55
Schema 24: Synthese verschiedener Hydroxycarbonsäureester. a) Äpfelsäure, kat Borsäure, THF, 60 °C, üN b) Weinsäure, kat Borsäure, THF, 60 °C, üN c) Bernsteinsäureanhydrid THF, 60 °C, üN. ....	56
Schema 25: Darstellung des Citronensäureoleylimides <b>112</b> sowie des Epoxides <b>113</b> . a) Citronensäure, 130 °C, 90 min b) Oxone, Aceton, ges. $NaHCO_3$ -Lsg, DCM, rt, üN. ....	60
Schema 26: Darstellung eines Citronensäureimides <b>114</b> aus Ölsäure <b>5</b> und einem Ethylendiamin-Linker. a) Ethylendiamin, 140 °C, 5 d, b) Citronensäure, 130 °C, 3 h. ....	61
Schema 27: Gleichgewicht der Amidbildung bei einem hohen Überschuss an Ethylendiamin. ....	62
Schema 28: Darstellung der langkettigen <i>N</i> -Methylaminoethanol-Derivate <b>116</b> und <b>118</b> . a) <i>N</i> -Methylaminoethanol, 100 °C 18 h. ....	64
Schema 29: Synthese eines multifunktionellen Emulgators beruhend auf Citronensäure und Ethanolamin. a) Oxone/Aceton, DCM, ges. $NaHCO_3$ , rt b) Ethanolamin, 100 °C c) Citronensäure, $H_2O$ , 100 °C. ....	91
Schema 30: Darstellung eines multifunktionellen Emulgators. a) Citronensäure, 80 °C, 1 h. ....	92
Schema 31: Untersuchung des Einflusses der Amin-Funktion auf die Polymerisation. a) <i>N</i> -Methylaminoethanol, 60 °C, 16 h, b) Citronensäure, 80 °C, 1 h. ....	93
Schema 32: Darstellung eines Citronensäureimides aus einem Ethylendiamin-Derivat. a) Citronensäureanhydrid, THF, 80 °C, 16 h. ....	93
Schema 33: Syntheseversuche verschiedener aminhaltiger Emulgatoren. a) Amihaltige-Ketten, Ethanol, 80 °C, 16 h. ....	102
Schema 34: Epoxid-Öffnung mit <i>N</i> -Methylaminoethanol. a) <i>N</i> -Methylaminoethanol, 80 °C, 16 h. ....	104
Schema 35: Darstellung der <i>N</i> -Oxide. a) $H_2O_2$ , Ethanol, 60 °C 16 h. ....	106
Schema 36: Epoxidöffnung mit Diethanolamin. a) Diethanolamin, 60 °C, 16 h. ....	109
Schema 37: Oxidation des Diethanolamin-Derivates. a) $H_2O_2$ , Ethanol, 60 °C, 16 h. ....	112
Schema 38: Darstellung terminaler Epoxide auf Basis nachwachsender Rohstoffe. <sup>[25]</sup> a) $RuSn/SiO_2$ , 5 bar $H_2$ , Hexan, 300 °C, 6h b) $Al_2O_3 + ThO_2$ , Hexan, 300 °C, 6 h c) PAA, 20 °C, 3h. ....	116
Schema 39: Nachhaltige Gewinnung von Ethylenoxid aus Biomasse. ....	117
Schema 40: Darstellung von Ethanolamin <b>137</b> und Diethanolamin <b>139</b> . ....	117
Schema 41: Herstellung von Ethylendiamin aus Ethanolamin und Ammoniak. a) $NH_3$ 68 bar, 350 °C. ....	118
Schema 42: Darstellung von <i>N</i> -Methylaminoethanol aus Methanol. a) $NH_3$ 20 bar, 400 °C, b) Ethylenoxid. ....	118
Schema 43: Mögliche Reaktionen der Plattformsubstanzen zur Erstellung einer Substanzbibliothek. ....	119
Schema 44: Syntheseroute zu einem multifunktionellen Tensid. ....	120

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] S. J. Ryan, C. J. Carlson, B. Tesla, M. H. Bonds, C. N. Ngonghala, E. A. Mordecai, L. R. Johnson, C. C. Murdock, *Glob. Chang. Biol.* **2021**, *27*, 84–93.
- [2] L. J. Wilson, C. J. Fulton, A. M. Hogg, K. E. Joyce, B. T. M. Radford, C. I. Fraser, *Glob. Ecol. Biogeogr.* **2016**, *25*, 923–939.
- [3] <https://ourworldindata.org/electricity-mix>, Zugriff am **28.12.2020**.
- [4] <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/news/2019/oeffentliche-nettostromerzeugung-in-deutschland-2019.html>, Zugriff am **19.12.2020**.
- [5] T. H. Roland Ulber, Dieter Sell, *Renewable Raw Materials - New Feedstocks for the Chemical Industry*, © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [6] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1717/umfrage/prognose-zur-entwicklung-der-weltbevoelkerung/>, Zugriff am **28.12.2020**.
- [7] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/170739/umfrage/taeglicher-oelverbrauch-weltweit-seit-1980/>, Zugriff am **28.12.2020**.
- [8] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1513–1524.
- [9] P. G. Levi, J. M. Cullen, *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 1725–1734.
- [10] *2017., IEA. Energy Technology Perspectives*, IEA/OECD: Paris, 2017, **2017**.
- [11] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Oxford Univ. Press New York* **1998**.
- [12] K. Hasel, E. Schwartz, *Forstgeschichte*, Verlag Dr. Kessel, Remagen, **n.d.**
- [13] Ludwig Leible, Stefan Kälber, Eberhard Nieke, *Nachwachsende Rohstoffe – Eine Zwischenbilanz*, **2001**.
- [14] K.M. Müller-Sämam, G. Reinhard, R. Vetter, S. Gärtner, nachwachsende Rohstoffe in Baden-Württemberg: Identifizierung vorteilhafter Produktlinien zur stofflichen Nutzung unter besonderer Berücksichtigung umweltgerechter Anbauverfahren, Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, **2003**.
- [15] <https://news.fnr.de/fnr-pressemittteilung/nachwachsende-rohstoffe-weiter-auf-wachstumskurs>, Zugriff am **29.12.2020**.
- [16] <https://pflanzen.fnr.de/anbauzahlen>, Zugriff am **29.12.2020**.
- [17] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 3938–3956.
- [18] P. T. Gee, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 373–379.
- [19] J. B. Rossell, B. King, M. J. Downes, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 221–230.
- [20] R. Przybylski, T. Mag, N. A. M. Eskin, B. E. McDonald, in *Bailey's Ind. Oil Fat Prod.*, Wiley, **2005**.
- [21] E. J. Campbell, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1983**, *60*, 387–392.
- [22] 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.
- [23] M. P. Schneider, *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *86*, 1769–1780.
- [24] P. Foley, A. Kermanshahi Pour, E. S. Beach, J. B. Zimmerman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1499–1518.
- [25] S. Chen, T. Wu, C. Zhao, *Green Chem.* **2020**, *22*, 7348–7354.
- [26] Y. Nakama, in (Eds.: K. Sakamoto, R.Y. Lochhead, H.I. Maibach, Y.B.T.-C.S. and T. Yamashita), Elsevier,



- Amsterdam, **2017**, pp. 231–244.
- [27] E. Ruckenstein, R. Nagarajan, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2622–2626.
- [28] V. Ender, in (Ed.: V. Ender), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 63–99.
- [29] S. dos Santos, B. Medronho, T. dos Santos, F. E. Antunes, Springer, Dordrecht, **2013**, pp. 35–85.
- [30] M. Corazza, M. Lauriola, M. Zappaterra, A. Bianchi, A. Virgili, *J. Eur. Acad. Dermatology Venereol.* **2010**, *24*, 1–6.
- [31] E. W. Anacker, in (Ed.: K.L. Mittal), Springer New York, Boston, MA, **1979**, pp. 247–265.
- [32] R. Y. Lochhead, in (Eds.: K. Sakamoto, R.Y. Lochhead, H.I. Maibach, Y.B.T.-C.S. and T. Yamashita), Elsevier, Amsterdam, **2017**, pp. 39–76.
- [33] M. R. Behera, S. R. Varade, P. Ghosh, P. Paul, A. S. Negi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18497–18507.
- [34] <https://www.sita-process.com/wissen-service/prozessmessgroesse-oberflaechenspannung/uebersicht/>, Zugriff am **09.01.2021**.
- [35] W. A. Zisman, UTC, **1964**, pp. 1–51.
- [36] P. Lecomte Du Noüy, *J. Gen. Physiol.* **1919**, *1*, 521–524.
- [37] V. B. Fainerman, V. N. Kazakov, S. V. Lylyk, A. V. Makievski, R. Miller, in *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Elsevier B.V., **2004**, pp. 97–102.
- [38] V. B. Fainerman, R. Miller, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108–109*, 287–301.
- [39] G. Vazquez, E. Alvarez, J. M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 611–614.
- [40] T. Sasaki, M. Hattori, J. Sasaki, K. Nukina, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1397–1403.
- [41] E. Dickinson, in (Eds.: K. Nishinari, E. Doi), Springer US, Boston, MA, **1993**, pp. 387–398.
- [42] D. J. McClements, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2007**, *47*, 611–649.
- [43] D. Moinard-Checot, Y. Chevalier, S. Briançon, H. Fessi, S. Guinebretière, in *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2006**, pp. 2664–2681.
- [44] D. J. McClements, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, RCR Press, Boca Raton, **2015**.
- [45] G. Chen, D. Tao, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 499–508.
- [46] D. J. McClements, S. M. Jafari, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2018**, *251*, 55–79.
- [47] B. Latereille, P. Paquin, *J. Food Sci.* **1990**, *55*, 1666–1668.
- [48] M. G. Song, S. H. Jho, J. Y. Kim, J. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 213–215.
- [49] L. O. Orafidiya, F. A. Oladimeji, *Int. J. Pharm.* **2002**, *237*, 241–249.
- [50] R. C. Pasquali, M. P. Taurozzi, C. Bregni, *Int. J. Pharm.* **2008**, *356*, 44–51.
- [51] W. C. Griffin, *J. Cosmet. Sci.* **1949**, *1*, 311–326.
- [52] M. Nollet, H. Boulghobra, E. Calligaro, J. -D. Rodier, *Int. J. Cosmet. Sci.* **2019**, *41*, 99–108.
- [53] R. Heusch, *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.* **1970**, *236*, 31–38.
- [54] J. T. Davies, J. T. Davies, *PROC. 2ND INT. CONGR. Surf. Act. 1 426. -103- Ref.* **1957**.
- [55] H. Ohshima, Y. Yamashita, K. Sakamoto, in *Encycl. Biocolloid Bionterface Sci. 2V Set*, John Wiley & Sons, Inc., **2016**, pp. 570–574.
- [56] M. E. Aulton, K. M. G. Taylor, *Aulton's Pharmaceuticals: The Design and Danufacture of Medicines*, Elsevier

- Ltd, London, **2018**.
- [57] P. J. Sinko, Y. Singh, *Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Science*, Lippincott Williams & Wilkens, Philadelphia, **2011**.
- [58] N. Schmitz, L. Pforte, M. Carbon Solutions, *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*, **n.d.**
- [59] M. Chappat, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *91*, 57–77.
- [60] A. Bhadani, A. Kafle, T. Ogura, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *45*, 124–135.
- [61] R. Marchant, I. M. Banat, *Biotechnol. Lett.* **2012**, *34*, 1597–1605.
- [62] M. Biermann, K. Schmid, P. Schulz, *Starch - Stärke* **1993**, *45*, 281–288.
- [63] W. von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chemie* **1998**, *110*, 1394–1412.
- [64] L. Zhang, X. Zhang, P. Zhang, Z. Zhang, S. Liu, B. Han, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *553*, 225–229.
- [65] A. Lavergne, Y. Zhu, V. Molinier, J. M. Aubry, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *404*, 56–62.
- [66] S. G. Silva, M. L. C. do Vale, E. F. Marques, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 4092–4101.
- [67] B. S. Aha, Biologisch abbaubare Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen: N-Acylaminosäuren; Synthesen und Tensideigenschaften, Bergische Universität Wuppertal, **1999**.
- [68] L. Fiquet, H. Schelges, *Milde Kosmetische Reinigungszusammensetzung Mit Guten Schaumeigenschaften*, **2015**, DE102015209172A1.
- [69] S. Hanebaum, neuartige (Di-)Amidbasierte Tenside auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen, Universität Wuppertal, **2020**.
- [70] W. A. Lotfy, K. M. Ghanem, E. R. El-Helow, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 3470–3477.
- [71] J. M. Campos, T. L. Montenegro Stamford, L. A. Sarubbo, J. M. de Luna, R. D. Rufino, I. M. Banat, *Biotechnol. Prog.* **2013**, *29*, 1097–1108.
- [72] In *MAK-Collection Occup. Heal. Saf.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, pp. 1–20.
- [73] M. Włodzimierz Sułek, A. Bak-Sowińska, J. Przepiórka, *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 1–20.
- [74] In *Schmierstoffe - Bearbeitungsmedien Für Die Umformung Und Zerspanung von Werkstoffen - Begr.*, Beuth Verlag, **2013**.
- [75] E. Brinksmeier, D. Meyer, A. G. Huesmann-Cordes, C. Herrmann, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **2015**, *64*, 605–628.
- [76] H. A. Spikes, *Lubr. Sci.* **1989**, *2*, 3–23.
- [77] J. Schulz, E. Brinksmeier, D. Meyer, *Lubricants* **2013**, *1*, 75–94.
- [78] R. Evans, in *Metalwork. Fluids Cut. Grind. Fundam. Recent Adv.*, Elsevier Ltd, **2012**, pp. 23–78.
- [79] A. Rabenstein, T. Koch, M. Remesch, E. Brinksmeier, J. Kuever, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2009**, *63*, 1023–1029.
- [80] K. Hausmann, B. P. Kremer, *Extremophile*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1994**.
- [81] E. A. Trafny, *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* **2013**, *26*, 4–15.
- [82] T. Koch, in *Mikrobiol. Der Kühlschmierstoffe*, Expert Verlag, Renningen, **2015**, pp. 15–31.

- [83] P. E. Cook, C. C. Gaylarde, *Int. Biodeterior.* **1988**, *24*, 265–270.
- [84] G. Marchand, J. Lavoie, L. Racine, N. Lacombe, Y. Cloutier, E. Bélanger, C. Lemelin, J. Desroches, *J. Occup. Environ. Hyg.* **2010**, *7*, 358–366.
- [85] [https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/kuehlschmierstoffe/lexikon/konservierungsmittel-\(biozide\)/index.jsp](https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/kuehlschmierstoffe/lexikon/konservierungsmittel-(biozide)/index.jsp), Zugriff am **01.02.2021**.
- [86] T. Koch, in *Mikrobiol. Der Kühlschmierstoffe*, Expert Verlag, Renningen, **2015**, pp. 5–14.
- [87] J. Pretty, R. Glaser, J. Jones, R. A. Lunsford, *Analyst* **2004**, *129*, 1150–1155.
- [88] W. Paulus, *Mater. Corros.* **1994**, *45*, 189–196.
- [89] W. B. Neely, *J. Bacteriol.* **1963**, *85*, 1420–1422.
- [90] T. Williams, *Power Plant Chem* **2006**, *9*.
- [91] *Verordnung (EU) 2017/1224 Der Kommission Vom 6. Juli 2017 Zur Änderung von Anhang V Der Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Über Kosmetische Mittel*, **2017**.
- [92] In *MAK-Collection Occup. Heal. Saf.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, pp. 1–16.
- [93] P. A. Masters, T. A. O’Bryan, J. Zurlo, D. Q. Miller, N. Joshi, *Arch. Intern. Med.* **2003**, *163*, 402–410.
- [94] J. Loree, S. L. Lappin, *Bacteriostatic Antibiotics*, StatPearls Publishing, **2020**.
- [95] A. Yonekura, T. Hatanaka, T. Kawamura, H.-J. Caupi, *Bacteriostatic Compositions and Use in Metal Working Fluids*, **1996**, WO9635767A1.
- [96] M. Frey, S. G. Harris, J. M. Holmes, D. A. Nation, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 1407–1415.
- [97] A. Edwards, C. Osborne, S. Webster, D. Klenerman, M. Joseph, P. Ostovar, M. Doyle, *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 315–325.
- [98] B. E. Brycki, in (Ed.: I.H. Kowalczyk), IntechOpen, Rijeka, **2018**, p. Ch. 1.
- [99] T. G. Harvey, S. G. Hardin, A. E. Hughes, T. H. Muster, P. A. White, T. A. Markley, P. A. Corrigan, J. Mardel, S. J. Garcia, J. M. C. Mol, et al., *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 2184–2190.
- [100] *Zum Gefahrenpotential von Ethylenoxid; Dokumentation Wissenschaftliche Dienste - Deutscher Bundestag*, **2020**.
- [101] N. Giordano, J. C. J. Bart, R. Maggiore, *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **1981**, *127*, 109–124.
- [102] H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, T. Richter, in *Microreact. Technol. Ind. Prospect.*, Springer Berlin Heidelberg, **2000**, pp. 207–212.
- [103] A. Köckritz, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812–824.
- [104] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galiá, V. Cádiz, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2825–2835.
- [105] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206–2224.
- [106] P. Ortiz, R. Vendamme, W. Eevers, *Molecules* **2020**, *25*, 1158.
- [107] <https://www2.basf.de/basf2/html/e/dispersions-resins/resin-additive-search/?query=flooring,bio-based>, Zugriff am **20.05.2021**.
- [108] M. Van der Steen, C. V. Stevens, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 692–713.
- [109] E. B. Mubofu, *Sustain. Chem. Process.* **2016**, *4*, 11.

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [110] H. J. Hueck, D. M. Adema, J. R. Wiegmann, *Appl. Microbiol.* **1966**, *14*, 308–319.
- [111] M. Akedo, A. J. Sinskey, R. Gomez, *J. Food Sci.* **1977**, *42*, 699–701.
- [112] A. Campanella, C. Fontanini, M. A. Baltanás, *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 466–475.
- [113] T. W. Findley, D. Swern, J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 412–414.
- [114] R. D. Bach, C. Canepa, J. E. Winter, P. E. Blanchette, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5191–5197.
- [115] H. Mikula, D. Svatunek, D. Lumpi, F. Glöckhofer, C. Hametner, J. Fröhlich, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 313–316.
- [116] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [117] G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.* **2003**, *5*, 1–7.
- [118] L. Ji, Y. N. Wang, C. Qian, X. Z. Chen, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2256–2264.
- [119] J. T. Li, X. F. Liu, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 330–333.
- [120] R. J. Capon, R. A. Barrow, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 75–83.
- [121] G. Nam, E. Jang, S. Bobev, T.-S. You, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 1904–1904.
- [122] P. Cheshev, A. Marra, A. Dondoni, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 2714–2716.
- [123] S. Fürmeier, J. O. Metzger, *European J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 649–659.
- [124] M. Strzelecka, P. Świątek, *Pharmaceuticals* **2021**, *14*, 224.
- [125] Y. Sajja, S. Vanguru, L. Jilla, H. R. Vulupala, R. Bantu, P. Yogeswari, D. Sriram, L. Nagarapu, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 4292–4295.
- [126] M. Sander, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 297–339.
- [127] L. E. ORGEL, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 100–102.
- [128] M. Caron, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1557–1560.
- [129] K. Imi, N. Yanagihara, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1013–1016.
- [130] X. Zeng, J. Zhou, *Functionalized Cyanosilane and Synthesis Method and Use Thereof*, **2015**, WO2017012478A1.
- [131] B. M. Cole, K. D. Shimizu, C. A. Krueger, J. P. A. Harrity, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chemie (International Ed. English)* **1996**, *35*, 1668–1671.
- [132] K. Sugita, A. Ohta, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 481–484.
- [133] M. Yang, B. Su, Y. Wang, K. Chen, X. Jiang, Y. F. Zhang, X. S. Zhang, G. Chen, Y. Cheng, Z. Cao, et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–6.
- [134] J. J. Li, in (Ed.: J.J. Li), Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 591–592.
- [135] M. S. F. Lie Ken Jie, Y. F. Zheng, *Synth.* **1988**, *1988*, 467–468.
- [136] M. S. F. L. K. Jie, M. S. K. Syed-Rahmatullah, K. P. Wong, *Nat. Prod. Lett.* **1992**, *1*, 93–98.
- [137] C. Zhang, F. Cui, G. ming Zeng, M. Jiang, Z. zhu Yang, Z. gang Yu, M. ying Zhu, L. qing Shen, *Sci. Total Environ.* **2015**, *518–519*, 352–362.
- [138] Y. J. Kim, M. T. Lek, M. P. Schramm, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9636–9638.
- [139] K. Lange, H. W. Kling, J. Bernd, *Verfahren Zur Synthese von Citronenmonosäureestern*, **2016**, DE102016122527A1.

- [140] R. K. Prud'homme, S. K. Khan, in *Foam. Theory, Meas. Appl.*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **1995**, p. 382.
- [141] <https://www.fishersci.de/shop/products/oleylamine-approximate-c18-content-80-90-acros-organics-4/p-4258830>, Zugriff am **25.02.2021**.
- [142] <https://www.carlroth.com/de/de/fettsaeuren-derivate/oelsaeure/p/3562.2>, Zugriff am **25.02.2021**.
- [143] S. A. M. Stein, A. E. Loccisano, S. M. Firestine, J. D. Evanseck, *Annu. Rep. Comput. Chem.* **2006**, *2*, 233–261.
- [144] <http://www.kesslerprodata.de/beratungsleistungen/multivariate-datenanalyse/hauptkomponentenanalyse-pca-principal-component-regression-pcr-und-partial-least-square-regression-pls/>, Zugriff am **22.05.2021**.
- [145] I. Leyer, K. Wesche, Eds., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 105–123.
- [146] J. Trygg, *J. Chemom.* **2002**, *16*, 283–293.
- [147] P. Geladi, B. R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta* **1986**, *185*, 1–17.
- [148] H. Yao, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3220–3221.
- [149] P. M. Karg, Untersuchungen zu Imid-Amid Gleichgewichten bei Hydroxycarbonsäure-Amiden, Bergische Universität Wuppertal, **2019**.
- [150] J. Braun, Synthese und Charakterisierung von Tensiden auf Basis von Citronensäurebasierten Amiden und Estern, Bergische Universität Wuppertal, **2020**.
- [151] M. Moriya, K. Hosoda, M. Yoshida, A. Ohi, M. Y. KK, *Metal Scavengers and Processes for the Production Thereof*, **1992**, US5395896A.
- [152] O. SHO, S. HIROKI, *Thickener Composition*, **2014**, JP2014062226A.
- [153] T. Inoue, Shigeo; Takaku, Masaaki; Masuda, Fumiya; Mikata, *Preservatives of Cosmetics*, **1973**, JP 50100244.
- [154] F. P. Ballistreri, L. Brinchi, R. Germani, G. Savelli, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10239–10243.
- [155] A. Cahn, T. J. Kaniecki, O. W. Neiditch, J. Rudy, *Fabric Conditioner*, **1965**, US3501335A.
- [156] J. Kim, C.-H. Huang, *ACS ES&T Water* **2020**, DOI 10.1021/acsestwater.0c00029.
- [157] I. Garcia-Bosch, A. Company, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2095–2098.
- [158] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, O. Borota, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2012**, *62*, 106–113.
- [159] S. P. A. P. T. Sodervall, *Process for the Production of Peractic Acid*, **2004**, US-6677477-B2.
- [160] P. Haro, P. Ollero, F. Trippe, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *114*, 35–48.
- [161] A. Morschbacker, *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 79–84.
- [162] Lefort Theodore Emile, *Process for the Prduction of Ethylene Oxide*, **1932**, US1998878A.
- [163] W. Weschel, A. Hildebrandt, Bessling Bernd, *Kontinuierliches Verfahren Zur Herstellung von Monoethanolamin, Diethanolamin Und Triethanolamin*, **2003**, EP1291339 B1.
- [164] G. Letellier, L. Dumon-Seignovert, R. Figge, *Ethylenediamine Fermentative Production by a Recombinant Microorganism*, **2012**, WO2014049382A2.
- [165] M. Deeba, M. F. Ford, T. A. Johnson, *Production of Ethylenediamine from Monoethanolamine and Ammonia*, **1986**, EP0252424A2.
- [166] V. D. Phillips, C. M. Kinoshita, D. R. Neill, P. K. Takahashi, *Appl. Energy* **1990**, *35*, 167–175.

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [167] N. Meunier, R. Chauvy, S. Mouhoubi, D. Thomas, G. De Weireld, *Renew. Energy* **2020**, *146*, 1192–1203.
- [168] D. R. Corbin, S. Schwarz, G. C. Sonnichsen, *Catal. Today* **1997**, *37*, 71–102.
- [169] M. Mühlbach, Nutzung des Zentrifugalkraftfeldes für die Vorhersage der Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen, Technische Universität Hamburg-Harburg, **2006**.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis „Management chemischer Prozesse in der Industrie und analytische Chemie“ unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling durchgeführt und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Fassung noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift