



Terpene

Christina Werhahn, SS 08

Gliederung

1	Eigenschaften.....	1
2	Klassifizierung [1, 2, 3]	2
3	Biosynthese [2, 3, 4].....	5
4	Versuch: Darstellung eines Lösemittels.....	11

Einstieg: „Im 18. Jahrhundert lebte in Frankreich ein Mann, der zu den genialsten und zugleich berüchtigtsten Gestalten jener Epoche gehörte. Er hieß Jean-Baptiste Grenouille. Und wenn sein Name heute in Vergessenheit geraten ist, so nur aus dem einem Grund, wie sich sein Genie und sein einziger Ehrgeiz auf ein Gebiet beschränkte, welches in der Geschichte keine Spuren hinterlässt ... das flüchtige Reich der Gerüche [...] Grenouille roch alles wie zum ersten Mal. Und er roch nicht nur die Gesamtheit dieses Duftgemenges, sondern er spaltete es analytisch auf in seine kleinsten und entferntesten Teile und Teilchen“. Zitat aus „Das Parfüm“ von Patrick Süskind.

1 Eigenschaften

Terpene bilden eine große heterogene Gruppe mit mehr als 8.000 Strukturen. Sie gehören zu den Natur-Stoffen und werden hauptsächlich aus Pflanzen-(Bestandteilen), seltener aus tierischen Bestandteilen gewonnen. Es handelt sich hauptsächlich um flüchtige Stoffe, das heißt um relativ kleine Moleküle. Erst dadurch wird eine Wahrnehmung durch Geruch möglich. Sie sind ein Haupt-Bestandteil der von Pflanzen produzierten ätherischen Öle.

Besonders bekannte Terpene sind beispielsweise Vitamine A, E, K und Kautschuk. Einige Terpene werden als Lösemittel verwendet, beispielsweise das in vielen Zitrus-Früchten enthaltene Limonen ([siehe Versuch](#)). Terpene lassen sich biosynthetisch von Isopren-Einheiten ableiten, aufgrund dessen sich die Anzahl der Kohlenstoff-Atome stets durch fünf teilen lässt (C₅-Regel). [1, 3]

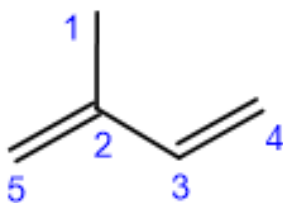


Abb. 1: Isopren-Einheit

2 Klassifizierung [1, 2, 3]

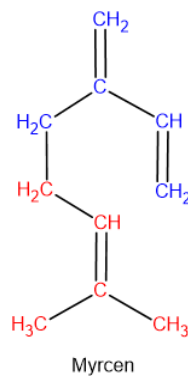
Die Benennung der Terpene erfolgt nach der Anzahl der enthaltenen Isopren-Einheiten:

Bezeichnung	Anzahl der Isopren-Einheiten	Anzahl der Kohlenstoff-Atome
Hemiterpene	1	C ₅
Monoterpene	2	C ₁₀
Sesquiterpene	3	C ₁₅
Diterpene	4	C ₂₀
Sesterpene	5	C ₂₅
Triterpene	6	C ₃₀
Tetraterpene	8	C ₄₀
Polyterpene	> 8	> C ₄₀

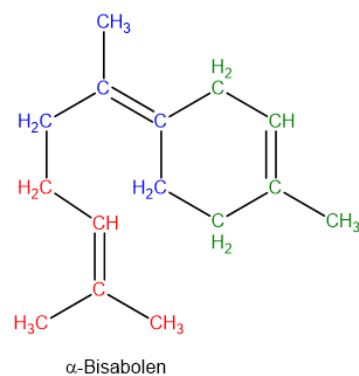
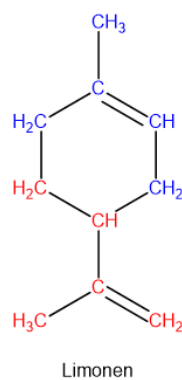
Tab. 1: Benennung der Terpene

Weiter werden Terpene nach ihrer Struktur unterteilt:

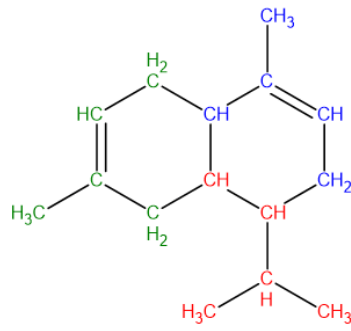
- **Acyclisch:**



- **Monocyclisch:**

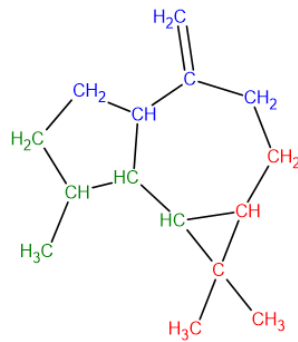


- **Bicyclisch:**



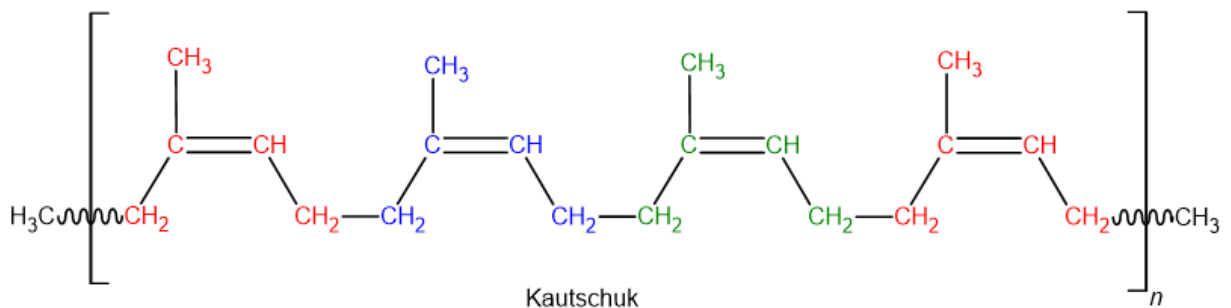
β-Cadinen

- **Tricyclisch:**



Aromadendren

- **Polyterpene:**



Kautschuk

Da die Isopren-Untereinheit ein asymmetrisches Molekül ist, werden drei verschiedene Verknüpfungsmuster unterschieden (**biogenetische Isopren-Regel**).

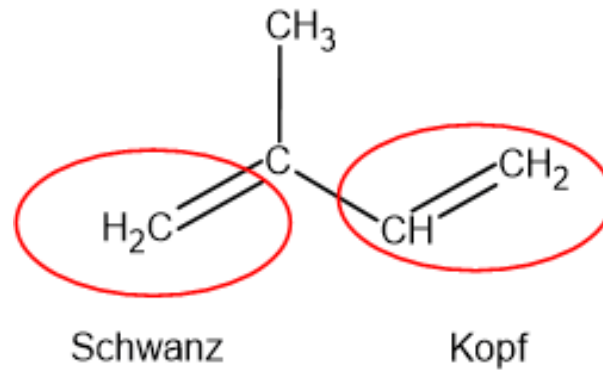


Abb. 2: Einteilung in einen Kopf- und Schwanz-Bereich

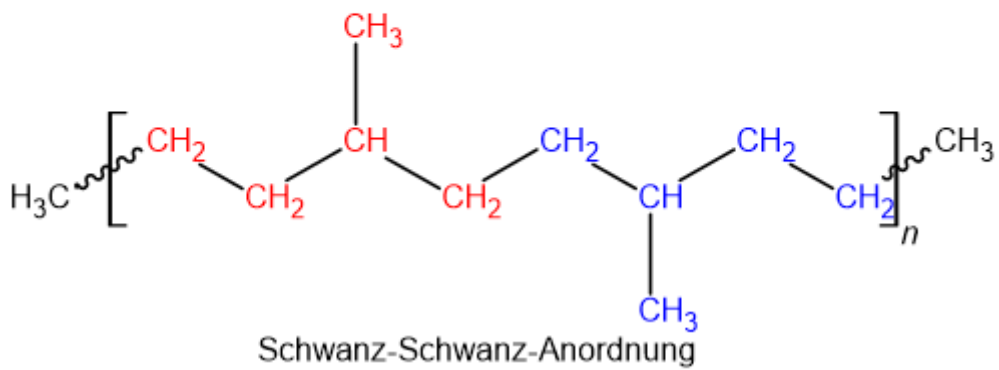
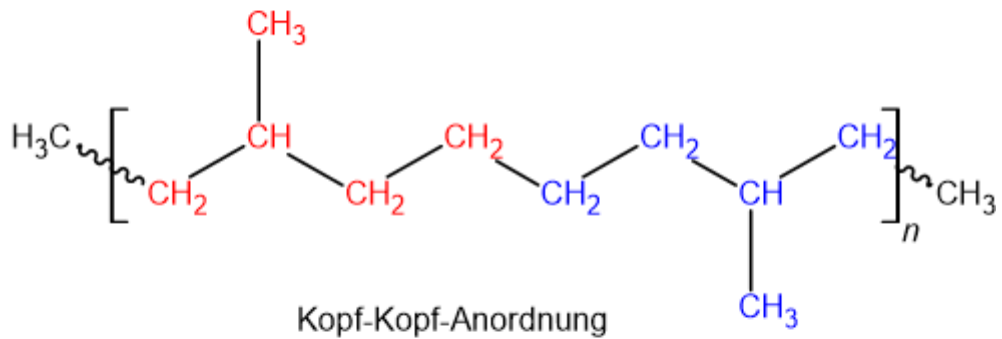
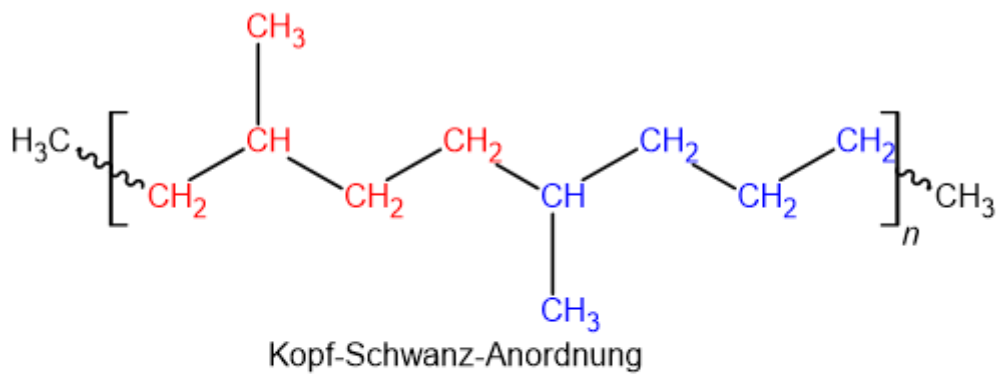


Abb. 3: Verknüpfungsmuster

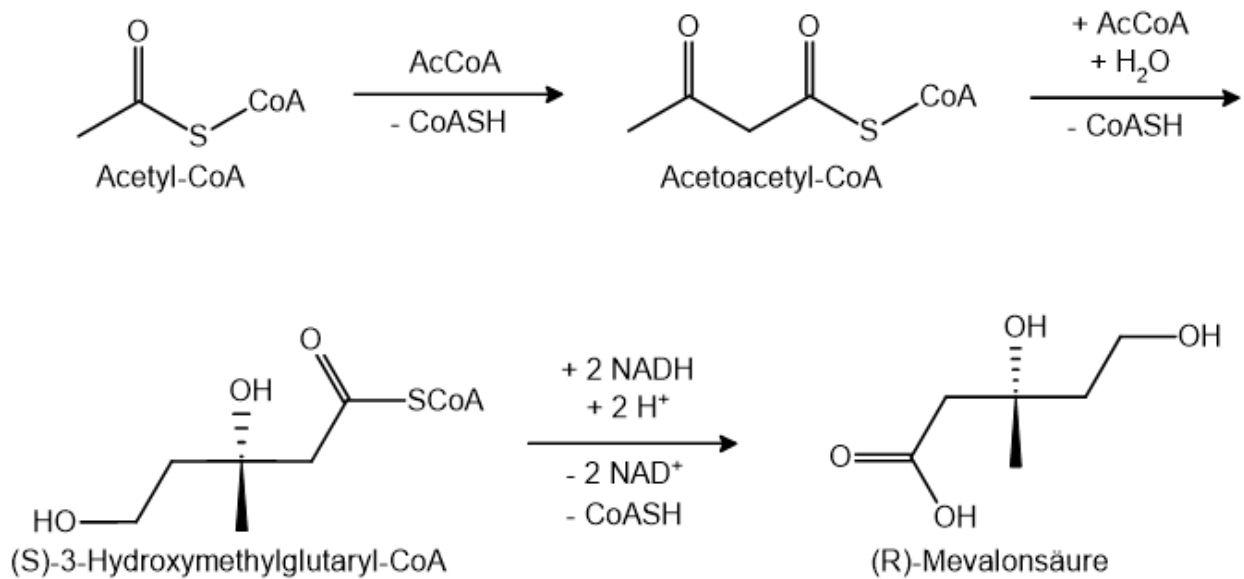
3 Biosynthese [2, 3, 4]

Schritt 1:

Die Biosynthese der Terpene im Cytosol beginnt mit aktivierter Essigsäure (Acetyl-CoA):



Durch eine biologische Claisen-Kondensation wird zunächst der aktivierte Acetessigester (Acetoacetyl-CoA) dargestellt. Dieser wird durch eine biologische Aldol-Reaktion weiter zu (S)-3-Hydroxymethylglutaryl-CoA umgewandelt, welches mit Hilfe von NADH zu Mevalonsäure reduziert wird.



Schritt 2:

Isopentenylpyrophosphat (IPP)



Mevalonsäure



Acetyl-CoA

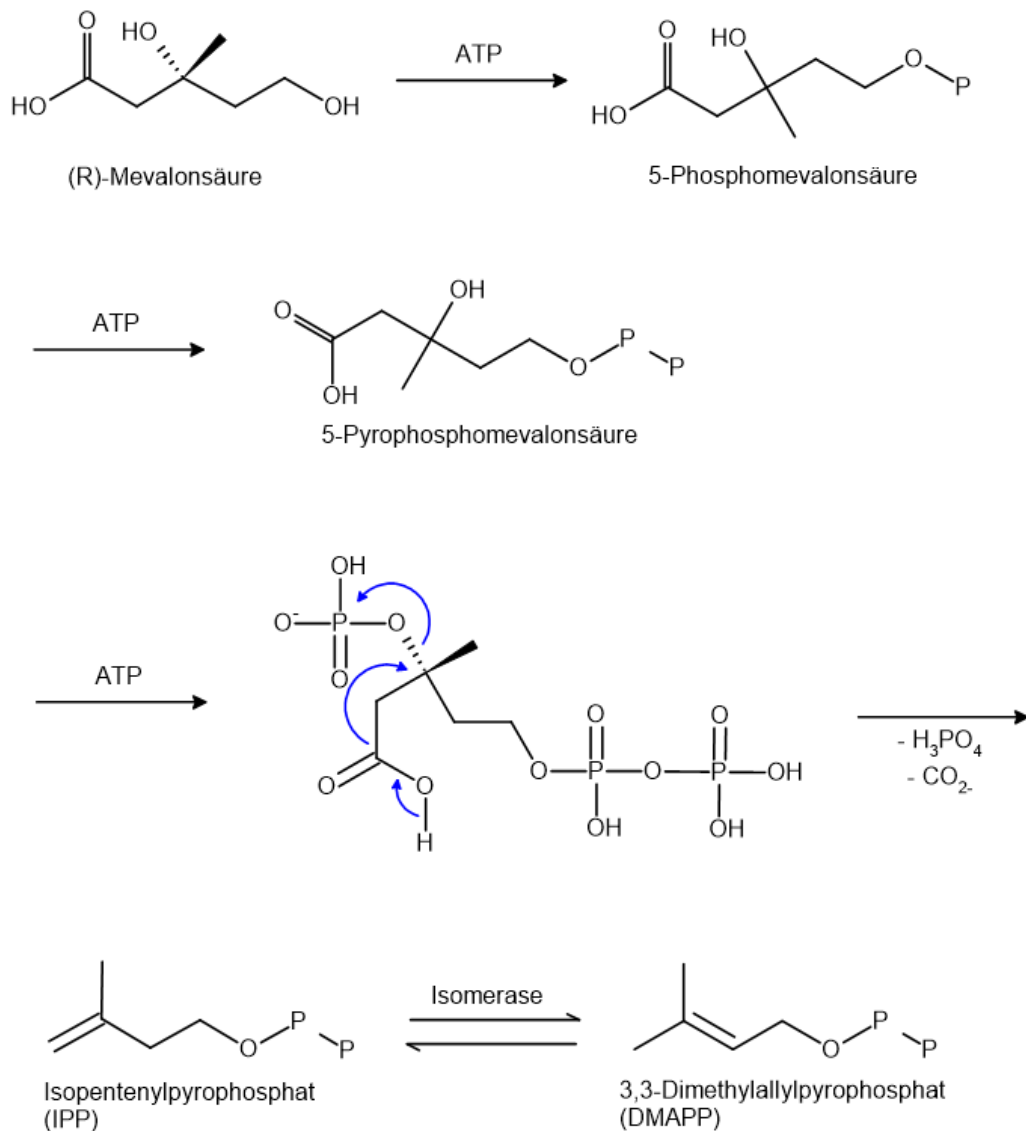


Dimethylallylpyrophosphat (DMAPP)

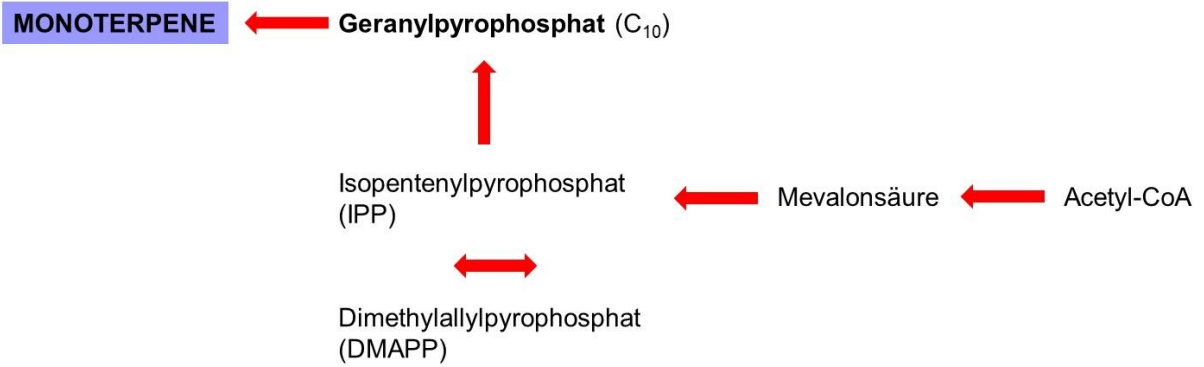
Mit Hilfe von ATP wird die Mevalonsäure phosphoryliert und damit aktiviert. Es entsteht Phosphomevalonsäure.

Durch weitere Phosphorylierungsschritte entsteht 3-Phospho-5-Pyrophosphomevalonsäure, welche zu Dimethylallylpyrophosphat (DMAPP) und Isopentenylpyrophosphat (IPP) führt.

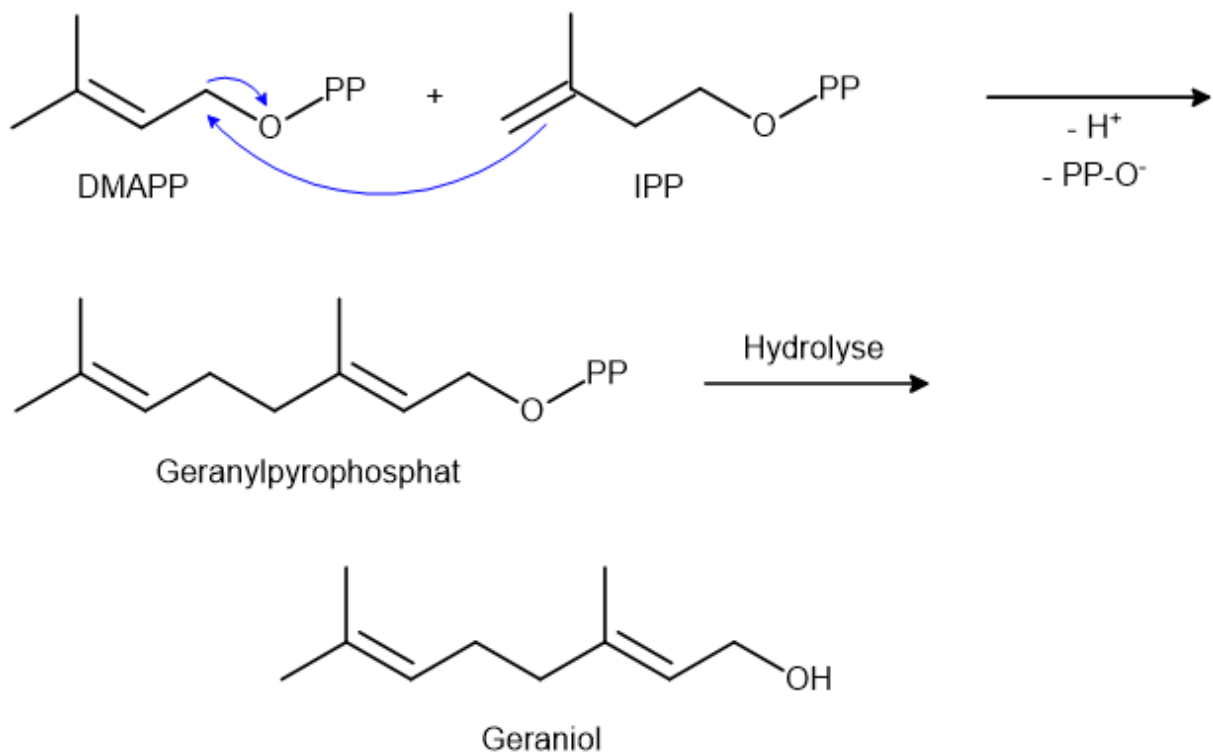
DMAPP und IPP (deprotonierte Form) sind die aktiven Formen der Isopren- bzw. Isopentenyl-Einheiten. Sie sind somit die Grund-Gerüste, über die der gesamte weitere Terpen-Biosyntheseweg erfolgt. Dabei wandeln Terpensynthasen diese Grund-Gerüste in die jeweiligen Terpene um.



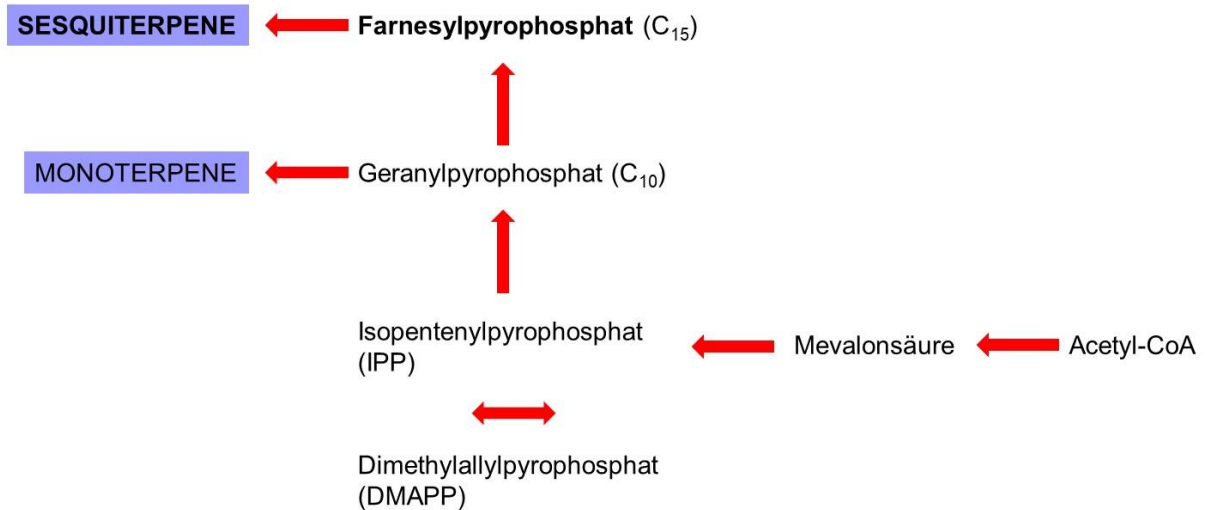
Schritt 3: Darstellung der Monoterpene



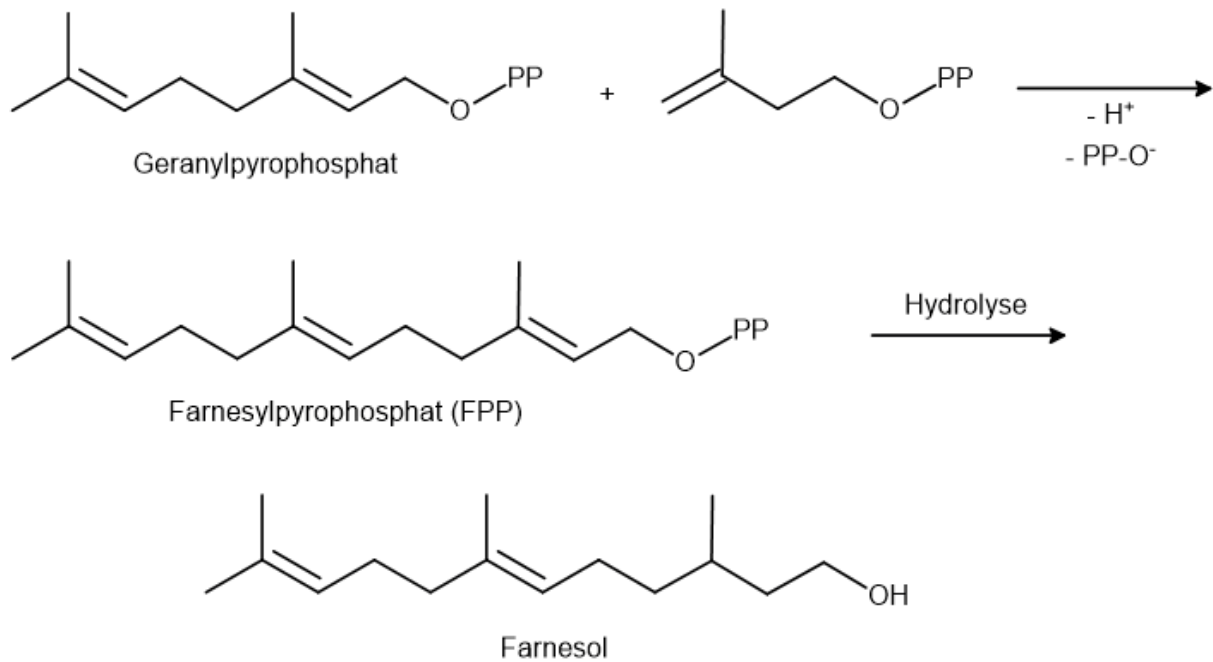
IPP und DMAPP werden von der Geranylpyrophosphatsynthase zum Geranylpyrophosphat (GPP) verknüpft, welches das Grund-Gerüst der Monoterpene ist. Durch Hydrolyse entsteht beispielsweise das Monoterpene Geraniol.



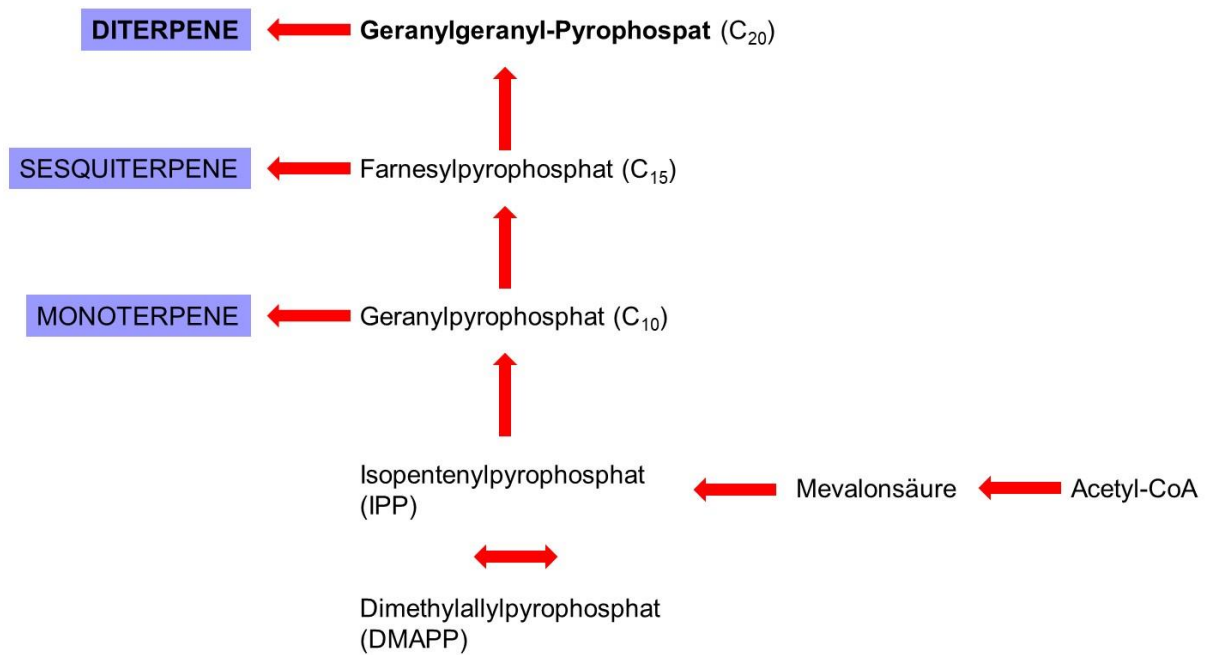
Schritt 4: Darstellung der Sesquiterpene



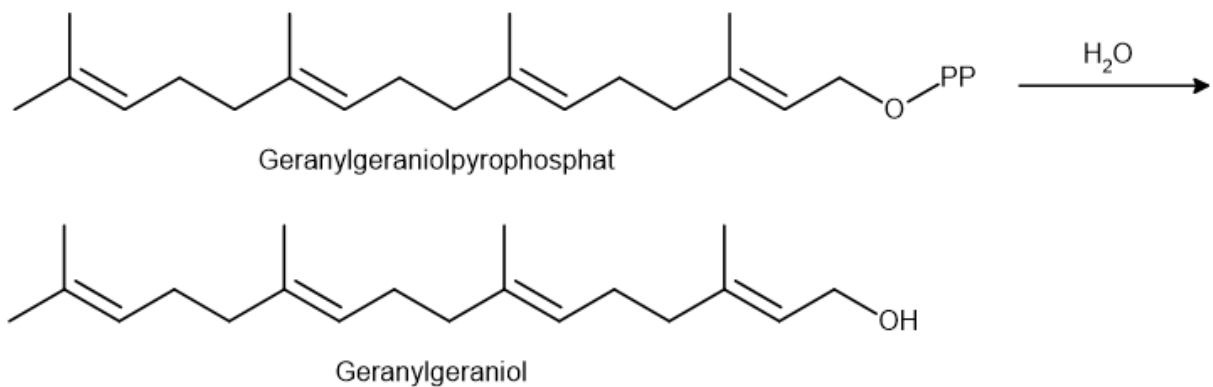
Die Farnesylpyrophosphatsynthase verknüpft ein DMAPP und zwei IPP zum Farnesylpyrophosphat (FPP). FPP ist das Grund-Gerüst der cytosolischen Sesquiterpene. Durch Hydrolyse entsteht beispielsweise das Sesquiterpen Farnesol.



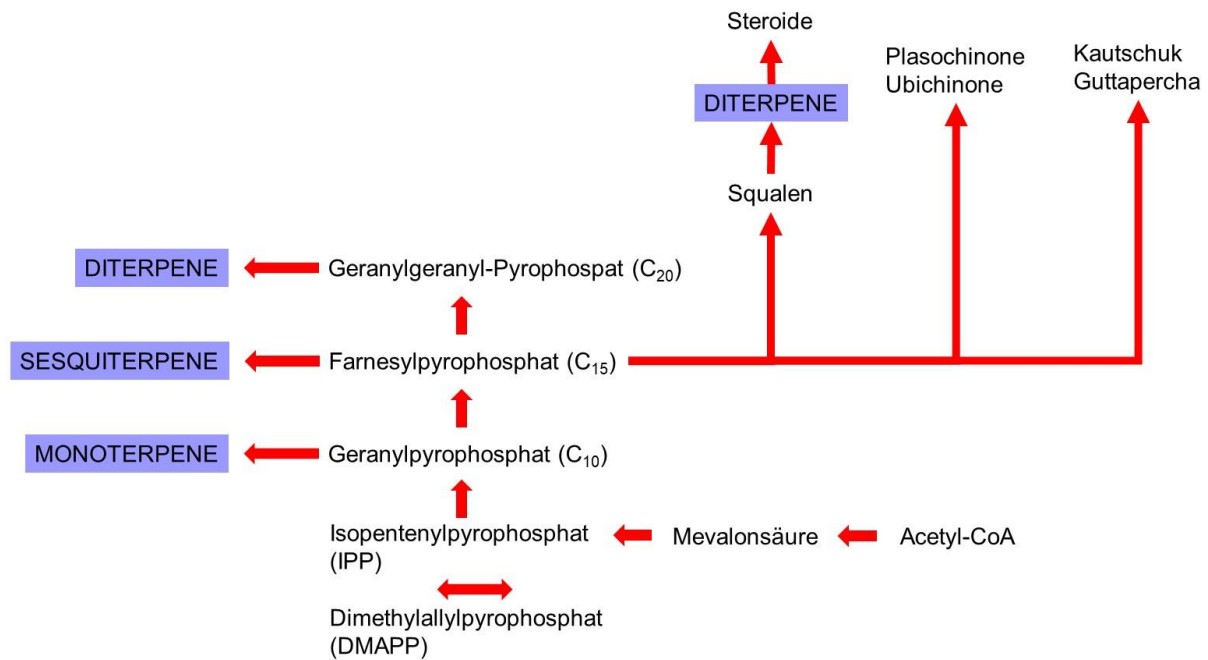
Schritt 5: Darstellung der Diterpene



Die Synthese der Diterpene verläuft nach gleichem Muster: Eine Terpensynthase (hier Geranylgeranylpyrophosphatase) verknüpft die entsprechenden Grund-Gerüste DMAPP und IPP zum Geranylgeranylpyrophosphat.

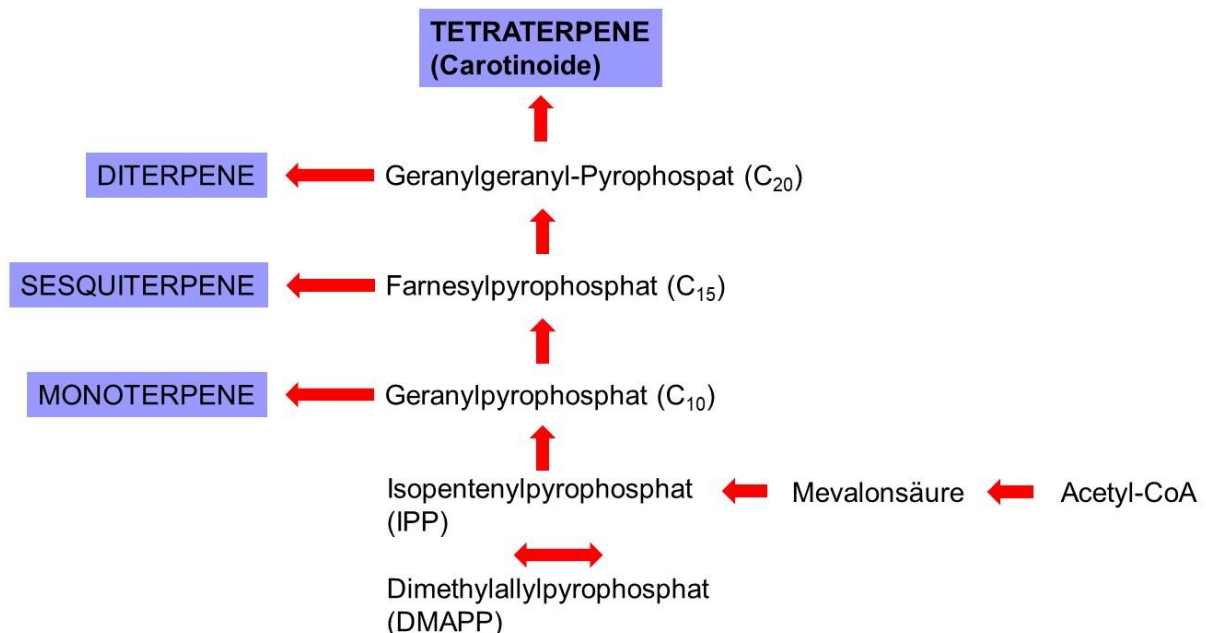


Schritt 6: Darstellung der Triterpene



Die Darstellung der Triterpene verläuft über Farnesylphosphat. Zunächst entsteht aus zwei Einheiten Farnesylphosphat mit Hilfe der Squalensynthase Squalen. Squalen ist das Grund-Gerüst der Triterpene. Aus den Triterpenen können durch weitere Reaktionsfolgen Steroide gebildet werden. Plastochinone, Ubichinone und Kautschuk werden direkt aus Farnesylphosphat mit Hilfe der entsprechenden Enzyme gebildet.

Schritt 7: Darstellung der Tetraterpene



Natürliche Tetraterpene sind die etwa 150 bekannten Carotinoide. Sie werden mit Hilfe entsprechender Enzyme aus Geranylgeranylpyrophosphat dargestellt.

4 Versuch: Darstellung eines Lösemittels

Zeitbedarf: 15 Minuten

Ziel: Terpene

Material:

- Reagenzglas, d= 30 mm
- Reagenzglas-Klammer
- Reagenzglas-Gestell
- Brenner, Feuerzeug
- Stopfen mit Bohrung (d= 7 mm)
- Glasrohr, gewinkelt, d= 7 mm
- Reagenzglas, d= 18 mm (als Vorlage)
- Gefäß für kaltes Wasser zum Kühlen der Vorlage
- Stativ, Muffe, Klammer

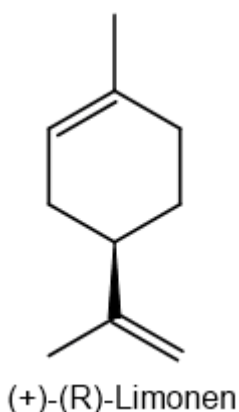
Chemikalien:

- Frische **Schalen** von **Orangen**, **Zitronen** oder **Mandarinen**
- **Sudan-III-Lösung**
w= 0,1% in Ethanol
CAS-Nr.: 85-86-9
Darf an Schulen nicht verwendet werden.

Durchführung 1: Das große Reagenzglas wird bis zur Hälfte mit frischen, fein zerkleinerten Schalen gefüllt. Anschließend füllt man es mit Wasser auf, bis die Schalen gerade bedeckt sind. Das Reagenzglas wird mit Stopfen und eingestecktem Glasrohr verschlossen. Das Glas wird schräg in das Stativ eingespannt. Das freie Ende des Glasrohres mündet in das als Vorlage benutzte zweite Reagenzglas, welches mit Eiswasser gekühlt wird. Die Mischung wird mit Hilfe des Brenners ca. 10 Minuten zum Kochen gebracht.

Beobachtung 1: Über der Wasser-Phase bildet sich ein schwach gelbliches Öl.

Deutung 1: Im ätherischen Öl der Orangen-Schalen befindet sich das Monoterpen (+)-(R)-Limonen.



Durchführung 2: Zum besseren Erkennen des Terpen-Öls gibt man einige mL Sudan-III-Lösung in das Reagenzglas.

Beobachtung 2: Die ölige Phase färbt sich rot.

Deutung 2: Aufgrund der Löslichkeit des Farbstoffs in der öligen Phase und seiner Unlöslichkeit in wässrigen Phase, ist das entstandene schwach gelbliche Öl besser zu erkennen.

Quelle: http://www.chemieunterricht.de/dc2/nachwroh/nrv_07.htm

Quellen:

1. Rücker, G.: Sesquiterpene, Angew. Chem. 85, 895 (1973)
2. <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/oc/terpene/terpene.html>; (20.04.2008)
3. <http://www.chemie.uni-erlangen.de/oc/vostrowsky/natstoff/05Terpene.pdf>; (20.04.2008)
4. www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d20/20b.htm; (20.04.2008)
5. http://www.chemieunterricht.de/dc2/nachwroh/nrv_07.htm; 24.05.2020