

Online-Ergänzungen

Versuche zu Terpenen

Versuch 1: Kaltextraktion von Ätherischen Ölen (z. B. aus Orangen, Minze, Kümmel)

Geräte: Reibschale mit Pistill, Trockenschrank, kleines Gefäß zur Aufbewahrung des Öls

Chemikalien: Pentan; Orangen, Minze, Kümmel, o. ä.

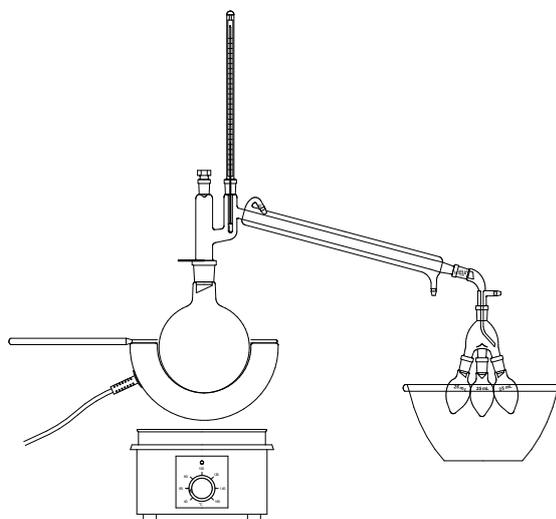
Durchführung: Man verreibt in einem Mörser mit dem Pistill das pflanzliche Material und etwas Sand. Dazu gibt man 2 bis 3 ml Lösemittel. Die Flüssigkeit gießt man ab. Das Lösemittel wird bei möglichst niedriger Temperatur verdampft.

Versuch 2: Gewinnung von ätherischen Ölen durch Wasserdampfdestillation

Geräte: Scharfes Messer, Claisenbrücke, Erlenmeyerkolben, Rundkolben, Schliffthermometer, Heizpilz, Magnetrührer, Rührfisch, Liebig-Kühler, Eisbad, Wasserschläuche.

Chemikalien: ca. 150 ml Wasser, Orangen, Minze, Nelken, Rosmarin, o. ä.

Versuchsordnung:



Durchführung: Pflanzen in kleine Stücke zerschneiden. Die Pflanzenteile in den Rundkolben füllen (Rührfisch nicht vergessen!) und mit Wasser bedecken. Magnetrührer anstellen, Heizpilz einstellen (Kühlung nicht vergessen) und etwa 30 Minuten destillieren.

Beobachtung: Bei 98°C gehen Wasser und ätherisches Öl gemeinsam über. Im Vorlagekolben trennen sich die beiden flüssigen Phasen. Das ätherische Öl bildet die obere, wesentlich dünnere, ebenfalls farblose Schicht. Das ätherische Öl ist leicht durch seinen starken Geruch zu identifizieren.

Versuch 3: Gewinnung von Ätherischen Ölen in der Mikrowelle

Geräte: Haushaltsmikrowelle, Reibe, Becherglas (1 L), 2 Bechergläser (100 ml), Plastikfilter mit Löchern, Uhrglas, 2 Reagenzgläser, Messkolben (25 ml), Pipette

Chemikalien: Orangen- oder Pampelmuschalen oder anderes pflanzliches Material (z. B. Kiefernadeln, Minzblätter, Kümmel), Eis, Wasser

Durchführung: Das pflanzliche Material wird gewaschen und klein gehäckselt. Der Versuch wird wie in der Abbildung in der Mikrowelle aufgebaut. Nun wird für 7 min bei 600 W erhitzt. Man wartet 5-10 min, bis der Dampf im Glas vollständig kondensiert ist, aber nicht zu lang, damit das Öl sich nicht verflüchtigt. Das Extrakt wird mit der Pipette in den Messkolben überführt, wo sich nach kurzer Zeit die ölige Phase absetzt.

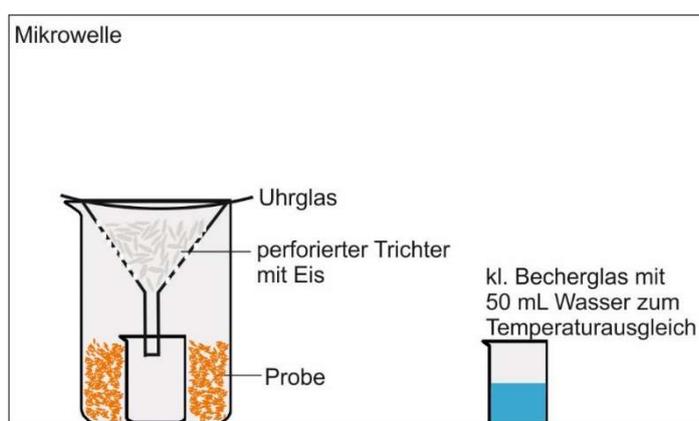


Abbildung: Versuchsaufbau zur Gewinnung ätherischer Öle

Versuch 4: Nachweis von Terpenen: Reaktion mit Bromwasser

Hinweise: Versuch unter dem Abzug durchführen/Schutzbrille tragen

Geräte: Großes Reagenzglas oder anderes Reaktionsgefäß

Chemikalien: Ätherisches Öl oder Terpene wie Limonen oder Carvon, Bromwasser

Durchführung: Einige Tropfen des Terpens werden in Wasser verrührt. Zu dieser Emulsion werden einige ml Bromwasser gegeben.

Beobachtung: Bei Anwesenheit eines Terpens bzw. eines Alkens entfärbt sich das Bromwasser (der Nachweis ist allerdings unspezifisch, da Bromwasser Doppelbindungen nachweist).

Entsorgung: Im Sammelbehälter für halogenhaltige organische Abfälle.

Versuch 5: Dünnschichtchromatografische Trennung von Ätherischen Ölen (z. B. Orangenöl) – falls vorhanden auch Gaschromatographie

Geräte: DC-Kieselgel-Folie mit Fluoreszenzindikator, Glas mit Schraubverschluss als Trennkammer, Kapillare zum Auftragen der Proben, UV-Lampe

Chemikalien: Toluol, Ethansäureethylester, Orangenöl, Vergleichssubstanz

Durchführung: Die Trennkammer wird mit Fließmittel beschickt (Toluol: Ethansäureethylester – 93 ml:7 ml), so dass der Boden etwa 0,5 cm bedeckt ist. Das Orangenöl wird mit Hilfe einer Kapillare auf die DC-Platte aufgetragen. Die Proben müssen vom unteren Rand der Platte etwa in 1 cm Abstand aufgetragen werden. Die entstehenden Flecken sollen möglichst klein sein. Nach dem Auftragen der Proben wird die Folie in die Trennkammer gestellt und diese gut verschlossen. Wenn das Fließmittel nur noch 1 cm vom oberen Rand der Platte entfernt ist, dann ist die Trennung abgeschlossen. Die Platte wird aus der Trennkammer genommen und im Abzug getrocknet. Ist das Fließmittel verdunstet, kann das Ergebnis der Trennung unter der UV-Lampe betrachtet werden. Die hier sichtbaren Flecken werden mit Bleistift markiert.

Versuch 6: Löslichkeit von Terpenen (z. B. Limonen)

Geräte: Reagenzgläser

Chemikalien: Terpene wie Limonen oder Pinen, Wasser, Sonnenblumenöl

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man jeweils ca. 3ml Wasser bzw. Sonnenblumenöl. Zu beiden Ansätzen gibt man dann einige Tropfen des Terpens.

Beobachtung: Im Ansatz mit dem Wasser setzt sich das Terpen als farbige, obere Phase ab. Im Ansatz mit dem Sonnenblumenöl löst sich das Terpen.

Versuch 7: Kationische Polymerisation eines Terpens

Geräte: Erlenmeyerkolben

Chemikalien: Pinen, Lewis-Katalysator (z. B. AlCl_3)

Durchführung: Eine kleine Menge des Terpens wird mit AlCl_3 versetzt und leicht erwärmt (40-45°C).

Beobachtung: Es bildet sich ein zähflüssiges Produkt, das vornehmlich „Cycloolefin-Pinene“ enthält.

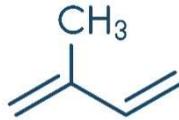
Versuch 8: Radikalische Polymerisation eines Terpen-Acrylats

- 5 g IBOMA (Isobornyl(meth)acrylat: bei Sigma-Aldrich erhältlich) in einem Kolben vorlegen und ca. 5 min mit Stickstoff spülen. Hierfür kann man z. B. ein Luftballon mit Stickstoff füllen und diesen über eine Kanüle und ein Septum in die Flüssigkeit einleiten.
- 10 wt.% Initiator DBPO zugeben und bei 350 rpm rühren
- Bei ca. 70 °C zersetzt sich der Initiator; das Gemisch also bei ca. 85 °C rühren lassen, bis die Lösung viskoser wird. (ca. 10-15 min) Dann den Rührer stoppen und das ganze ohne Rühren zu einem festen Polymerklumpen aushärten lassen.

Arbeitsblatt 1: Was sind Terpene?

Terpene sind kettenförmige oder cyclische Naturstoffe (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Amine), die sich aus sogenannten Isopren-Einheiten zusammensetzen und daher auch als Isoprenoide oder Terpenoide bezeichnet werden.

Isopren:



Um die etwa 40.000 bekannten Terpene zu klassifizieren, unterscheidet man je nach Anzahl n der Isopren-Einheiten $(C_5)_n$ zwischen Hemi- (C_5), Mono- (C_{10}), Sesqui- (C_{15}), Di- (C_{20}), Sester- (C_{25}), Tri- (C_{30}), Tetra- (C_{40}) und Polyterpenen $(C_5)_{n>8}$. Die Terpene sind Hauptbestandteil der in den Pflanzen erzeugten ätherischen Ölen. Terpene übernehmen in den Pflanzen vielfältige Aufgaben, z. B. als antimikrobielle Wirkstoffe, Therapeutika, Aromen oder Geruchsstoffe. Sie dienen zur Anlockung und Verteidigung. Da viele Terpenoide schon lange bekannt sind, haben sie neben ihrem IUPAC-Namen meist auch einen Trivialnamen, der sich häufig an der natürlichen Herkunft orientiert, wie z. B. *p-Menthan*, Grundskelett der Inhaltsstoffe des Pfefferminzöls (der botanische Name der Pfefferminze lautet MENTHA). Terpene haben oft charakteristische, angenehme Düfte (z. B. Zitrusfrüchte) oder einen besonderen Geschmack (z. B. Rosmarin), so dass sie häufig als Duftstoffe in kosmetischen Produkten oder als Aromastoffe in Lebensmitteln eingesetzt werden. Carotinoide als Tetraterpene kommen als gelbe, orange und rote Polyfarbstoffe in Blättern, Blüten, Früchten, Wurzeln vor und nützen als Lebensmittelfarbstoffe und Antioxidantien. Manche Terpene haben auch eine pharmakologische Wirkung und werden daher in Pharmaka verwendet. Zunehmende Bedeutung erlangen Terpene durch ihre insektizide und fungizide Wirkung auch im biologischen Pflanzenschutz. Als Polyterpene kommen sie z. B. in Naturkautschuk vor. Diese vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten machen Terpene zu idealen Substanzen auch für die *Green Chemistry*, da sie als nachwachsender Rohstoff genutzt werden können und zudem meist biologisch abbaubar sind. Viele Terpene werden daher inzwischen in der industriellen, nachhaltigen Synthesechemie als Plattformchemikalien verwendet.

Arbeitsaufträge:

1. Gib den IUPAC-Namen von Isopren an.
2. Entwickle eine Versuchsvorschrift, wie man ätherische Öle bzw. Terpene aus Pflanzen gewinnen könnte.
3. Recherchiere und gib jeweils ein Beispiel für ein Hemi-, Mono-, Sesqui-, Di-, Sester-, Tri-, Tetra- und Polyterpenen an.
4. Begründe, warum Terpene in der grünen Chemie genutzt werden.

Arbeitsblatt 2: Vorkommen und Bedeutung ätherischer Öle (Orangen- und Pinienöl)

Orangen enthalten ätherische Öle, die im Gegensatz zu fetten Ölen wie z. B. Sonnenblumenöl, keine Fettflecken hinterlassen. Ätherische Öle, die man aus Pflanzenteilen gewinnen kann, sind nur wenig wasserlöslich, jedoch z. T. löslich in fettem Öl, in Alkohol und Benzin.



Mit wenigen Ausnahmen sind alle ätherischen Öle leichter als Wasser - die Dichte von Orangenöl beträgt 0,849 g/ml. Die ätherischen Öle des Orangenbaums lagern sich in verschiedenen Pflanzenteilen ab: Das Neroliöl

findet sich in den Blüten, das Petitgrainöl in den Blättern und Zweigen, und nur das in den Früchten bzw. deren Schale vorhandene ätherische Öl wird als Orangenöl bezeichnet. Es lagert sich in den kleinen Hohlräumen der Schale ab. Ätherische Öle können der Pflanze dazu dienen, Insekten zur Bestäubung anzulocken, Schädlinge fern zu halten und sich gegen Krankheiten zu schützen, die z. B. durch Bakterien oder Pilze hervorgerufen werden. Der Ölgehalt der Schalen liegt bei 0,4-0,5 % des Gewichts. Somit können aus einer Tonne Orangenschalen zwischen 4 und 5 kg Orangenöl gewonnen werden. Das Orangenöl ist mit Abstand das am meisten produzierte ätherische Öl, die Weltjahresproduktion liegt bei ca. 20.000 Tonnen. Das Orangenöl selbst ist ein Stoffgemisch, das unter anderem den Duft- und Aromastoff Limonen enthält und mit 90% den Hauptbestandteil des Orangenöls bildet. Die Fruchtschalen sind ein Nebenprodukt der Orangensafterstellung und fallen in großer Menge an, im Jahr 2017 waren es fast 4 Millionen Tonnen.



Pinienöl wird u. a. durch Wasserdampfdestillation aus den Nadeln der Schwarzkiefer (PINUS NIGRA) gewonnen.

Arbeitsaufträge:

1. Nenne die biologische Funktion von ätherischen Ölen und stelle deren chemische Eigenschaften zusammen.
2. Begründe die Nutzung von Orangenschalen und Piniennadeln in der Grünen Chemie.

Arbeitsblatt 3: „Von der Orangenschale zur Mundpflege – angewandte Grüne Terpen-Chemie (Teil 1)“

Viele chemische Unternehmen setzen inzwischen auf nachhaltige Produktionsverfahren. Die Firma Symrise hat z. B. unter Berücksichtigung grüner Prinzipien ein Verfahren zur Gewinnung des Terpens Carvon aus Limonen, einem Nebenprodukt der Orangensaftindustrie, entwickelt und patentieren lassen (Abbildung 1). Dieses Verfahren ist viel preiswerter als die direkte Gewinnung von Carvon aus Minze und viel umweltfreundlicher als frühere Verfahren, mit dem man bisher Carvon aus Limonen gewonnen hat. Die Ausbeute beträgt fast 90 % im Vergleich zu 50% bei früheren Verfahren (s. Abbildung 2). Carvon ist ein Inhaltsstoff, der einer Reihe alltäglicher Mundpflegeprodukte und Süßigkeiten einen erfrischenden, kühlen und minzigen Geschmack verleiht.

Wir schöpfen nachhaltig Wert aus Nebenprodukten

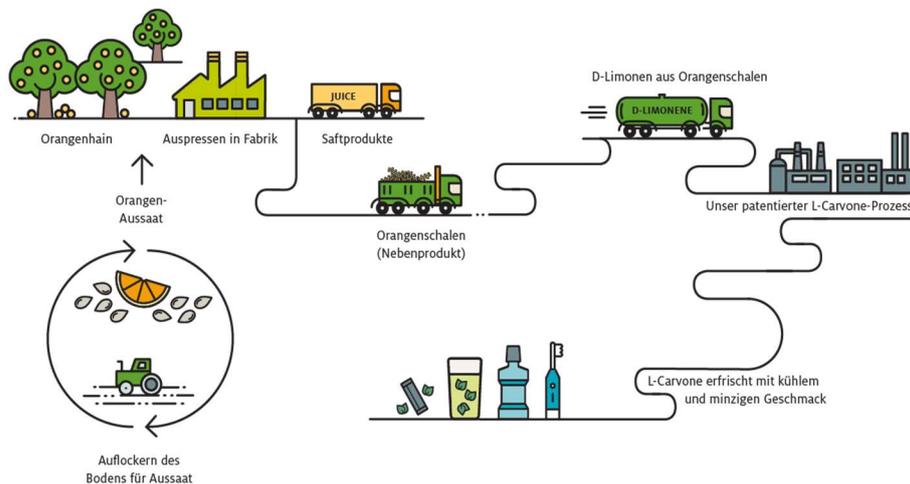
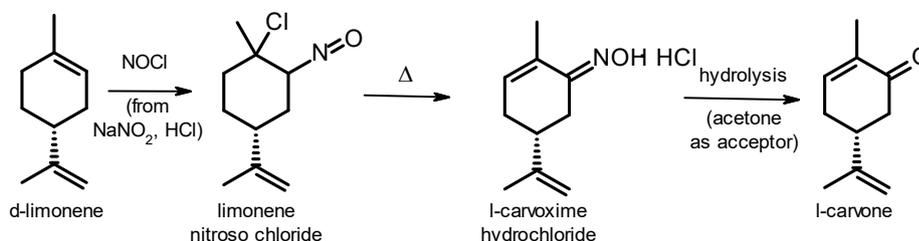


Abbildung 1: Gewinnung von Carvon aus Orangenschalen (www.symrise.com/de/unsere-geschichten/gruene-chemie-ihre-kraft-und-die-moeglichkeiten)

Traditioneller Prozess zur Gewinnung von Carvon:



Grüner Prozess (nach Symrise) zur Gewinnung von Carvon:

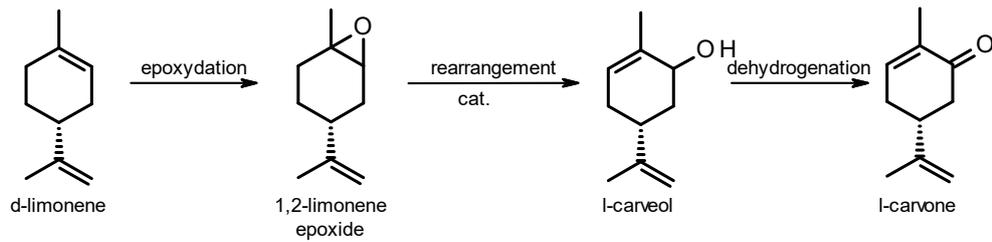


Abbildung 2: Vergleich des traditionellen Verfahrens zur Synthese von Carvon aus Limonen mit dem Symrise-Prozess (Quelle: persönliche Mitteilung Symrise).

Arbeitsaufträge:

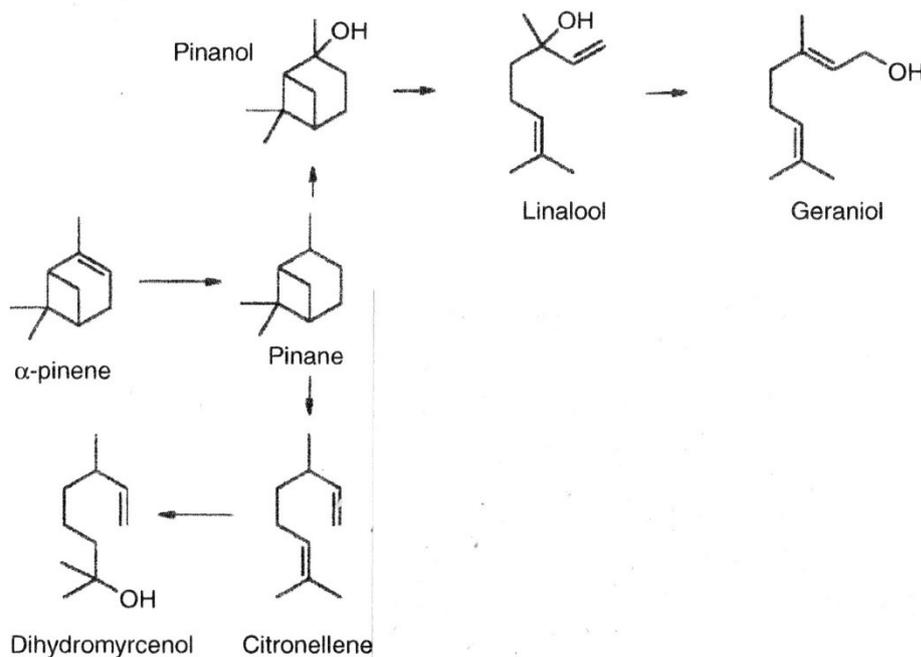
1. Beschreibe mithilfe der Abbildung 1 die Gewinnung von Carvon ausgehend vom Rohstoff bis zum Endprodukt.
2. Erläutere mithilfe der Abbildung 2 die Verfahren zur Synthese von Carvon aus Limonen, indem Du auch auf die Reaktionsmechanismen eingehst.
3. Begründe zusammenfassend, ob die Synthese von Carvon als grün bezeichnet werden kann. Gib ggf. Prinzipien der grünen Chemie an.

Arbeitsblatt 4: „Von Pinienwäldern zum Shampoo – angewandte Grüne

Terpen-Chemie (Teil 2)“

Viele chemische Unternehmen setzen inzwischen auf nachhaltige Produktionsverfahren. Die Firma Symrise hat z. B. unter Berücksichtigung der grünen Chemie ein Verfahren zur Gewinnung des Terpens Dihydromyrcenol entwickelt. Dihydromyrcenol wird auf dem Weltmarkt zu Tausenden Tonnen benötigt und ist einer der wichtigsten Duftstoffe, riecht zitrusartig und krautig. Es wird sowohl in Parfüms als auch in Shampoos oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

Ausgangspunkt sind Pinienwälder in Nordamerika, wo das Holz zu Zellstoff für die Papierproduktion verarbeitet wird. Als Nebenprodukt entsteht dabei Rohsulfat-Terpentinöl. Der Schwefel, der als Teil eines Lösungsmittels hinzugefügt worden war, wird entfernt und anschließend trennt das Unternehmen das Material u. a. in α - und β -Pinene. Diese Terpene werden schließlich über Myrcen (= Citronellen) durch Hydrierung und Pyrolyse in bioabbaubare Duft- und Aromen-Inhaltsstoffe umgewandelt: z. B. in Linalool, Geraniol – und in Dihydromyrcenol (s. Abbildung):



Arbeitsaufträge:

1. Erläutere mithilfe der Abbildung, wie sich aus Pinen die einzelnen Duft- und Aromen-Inhaltsstoffe gewinnen lassen, indem Du auch auf die Reaktionsmechanismen eingehst. Begründe, an welcher Stelle eine Hydrierung bzw. eine Pyrolyse stattfindet.
2. Begründe zusammenfassend, ob die Synthese von Dihydromyrcenol als grün bezeichnet werden kann. Gib ggf. Prinzipien der grünen Chemie an.