

## Глава XI

# ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ\*

В растительном и в меньшей мере в животном мире очень широко распространены вещества, являющиеся по строению скелета *n*-мерами изопрена  $(C_5H_8)_n$ , где  $n = 2, 3, 4, 5$  и т. д., и называемые *изопреноидами*.

### 1. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЗОПРЕНОИДОВ

При отгонке с водяным паром из измельченных листьев, лепестков или семян некоторых растений могут быть выделены так называемые *эфирные масла*. Это сильно и зачастую приятно пахнущие жидкости, поэтому многие из них широко применяются в парфюмерии (розовое, лимонное, лавандовое масла, масло жасмина и др.). Большинство из них представляет собой сложную смесь терпенов и их кислородсодержащих производных — *терпеноидов*. Именно эти вещества придают аромат плодам, винам и другим продуктам растительного происхождения.

Смесь терпенов различного строения представляет собой и скипидар. Значительные хвойные массивы во всем мире используются для получения живицы. Для этого на стволе наносят специальные надрезы (карры), часто их обрабатывают различными химическими веществами, чтобы раны не зарастали слишком быстро. Выделяющуюся из ран смолу — живицу — собирают и подвергают перегонке с водяным паром. Отгоняющийся с паром дистиллят представляет собой скипидар, а не перегоняющаяся с паром часть называется канифолью. Канифоль широко применяется при изготовлении бумаги, сиккативов (см. стр. 281, гл. XVIII), в мыловаренном производстве. Она представляет собой смесь сложных органических кислот.

### 2. КЛАССИФИКАЦИЯ

Собственно терпенами называют углеводороды состава  $C_{10}H_{16}$  или  $(C_5H_8)_2$ . В молекулах терпенов содержится на шесть атомов водорода меньше, чем в молекуле соответствующего предельного углеводорода  $C_{10}H_{22}$ .

Исходя из того, что каждая двойная связь, а равно и замыкание кольца уменьшают количество атомов водорода на два, терпены можно разделить на четыре группы:

1) терпены, в молекулах которых имеется открытая цепь из десяти атомов углерода и три двойные связи;

\* См.: П. Каррер. Курс органической химии. Госхимиздат, 1960.

2) моноциклические терпены, в молекулах которых имеется одно кольцо из атомов углерода и две двойные связи;

3) бициклические терпены, в молекулах которых содержится два кольца из атомов углерода и одна двойная связь;

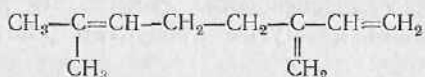
4) трициклические терпены, в молекулах которых нет двойных связей, а атомы углерода образуют три кольца.

Наибольшее распространение имеют моноциклические и бициклические терпены.

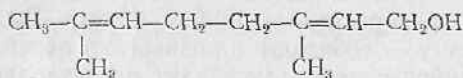
В эфирных маслах кроме терпенов ( $C_{10}H_{16}$ ) часто встречаются и более сложные углеводороды того же состава, но более высокого молекулярного веса. Состав их можно выразить общей формулой  $(C_5H_8)_n$ . Для терпенов  $n = 2$ , для политерпенов  $n > 2$ . Политерпены подразделяются на сесквитерпены —  $C_{15}H_{24}$  ( $n = 3$ ), дитерпены —  $C_{20}H_{32}$  ( $n = 4$ ), тритерпены —  $C_{30}H_{48}$  ( $n = 6$ ) и т. д.

### 3. ПРОСТЕЙШИЕ ТЕРПЕНОИДЫ И ИХ ХИМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР

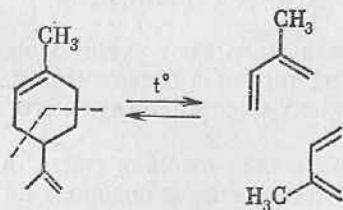
**Алифатические терпены.** В эфирном масле хмеля содержится *мирцен* — представитель алифатических терпенов:



В эфирном масле герани содержится спирт, родственный мирцену — *гераниол* (см. стр. 197):

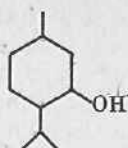


**Моноциклические терпены.** В лимонном масле и в скипидаре содержится один из простейших моноциклических терпенов — *лимонен*. При его пиролизе могут быть легко получены две молекулы изопрена, который, в свою очередь, по схеме Дильса—Альдера при нагревании дает дипентен:

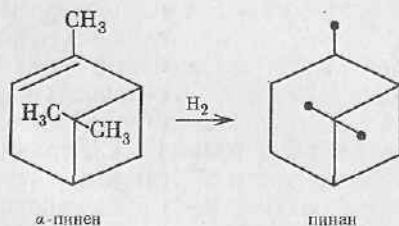


лимонен

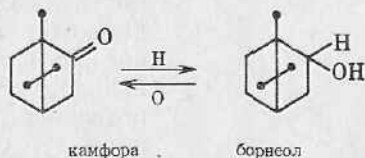
Из кислородных производных со скелетом лимонена большое значение имеет ментол, обладающий слабыми антисептическими свойствами и являющийся основой мятного эфирного масла:



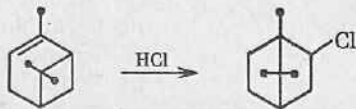
**Бициклические терпеноиды.** Основу скипидара обычной сосны составляет  $\alpha$ -пинен. При его гидрировании легко образуется пинан:



К бициклическим терпеноидам относится и камфора, с древних времен употребляемая для стимулирования работы сердца. Восстановление камфоры приводит к природному спирту — борнеолу, который при окислении снова дает камфору:



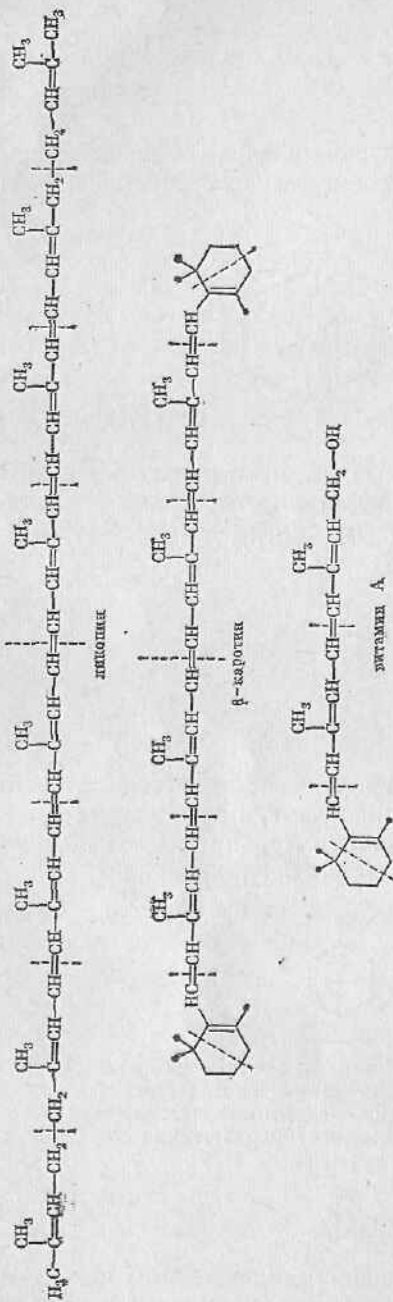
Химические реакции даже простейших терпенов весьма сложны и проходят, как правило, с перегруппировками, приводящими к изменению углеродного скелета. Так, например, при присоединении хлористого водорода к  $\alpha$ -пинену образуется борнилхлорид:



Не останавливаясь на этом слишком сложном для объяснения процессе, надо все же отметить великолепную химическую интуицию Е. Е. Вагнера, который еще в конце прошлого столетия при отсутствии современных методов исследования смог разобраться в сложнейших химических превращениях терпенов и правильно установить для них структурные формулы.

#### 4. КАРОТИНОИДЫ

Каротиноидами называются природные окрашенные вещества, сходные по строению с каротином — желто-красным веществом (именно присутствием каротина обусловлен цвет моркови). Каротиноиды



являются полиеновыми растительными пигментами, в их молекулах содержится большое число сопряженных двойных связей. Каротиноиды растворимы в растительных и животных жирах, большинство их легко окисляется кислородом воздуха.

**Ликопин.** Окраска томатов и плодов шиповника зависит главным образом от присутствия в них ликопина — углеводорода состава  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ . Это кристаллическое вещество (т. пл.  $169^\circ\text{C}$ ), призматические кристаллы которого окрашены в карминово-красный цвет.

В молекуле ликопина содержится тринадцать двойных связей. При действии водорода в присутствии катализаторов ликопин присоединяет на одну молекулу 26 атомов водорода и переходит в предельный углеводород  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ . Изучение реакций расщепления ликопина позволяет принять для него формулу, согласно которой в молекуле ликопина восемь раз повторяется чередование фрагмента, характерного для углеродного скелета изопрена. Молекула ликопина состоит как бы из двух равных, симметрично расположенных частей.

**Каротин.** Каротин  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$  изомерен ликопину. Он содержится в моркови, во многих цветах, плодах, кровяной сыворотке, в листьях. Для каротина известны три изомера:  $\alpha$ -каротин (т. пл.  $187^\circ\text{C}$ ),  $\beta$ -каротин (т. пл.  $183^\circ\text{C}$ ) и  $\gamma$ -каротин (т. пл.  $178^\circ\text{C}$ ).

Формулу  $\beta$ -каротина можно вывести из формулы ликопина, замыкая в последней оба конца цепи атомов углерода в шестичленные циклы.

Строение  $\alpha$ -каротина отличается от строения  $\beta$ -каротина лишь иным расположением двойной связи в одном из колец.

$\gamma$ -Каротин по своему строению занимает промежуточное положение между  $\beta$ -каротином и ликопином: одна половина его молекулы аналогична половине молекулы  $\beta$ -каротина, другая — половине молекулы ликопина (т. е. в молекуле  $\gamma$ -каротина содержится только одно кольцо).

**Витамин А.** Витамин А очень близок по строению к  $\beta$ -каротину. Он представляет собой светло-желтую маслянистую жидкость состава  $C_{20}H_{30}OH$ . Витамин А хорошо растворим в жирах и может быть перегнан в высоком вакууме.

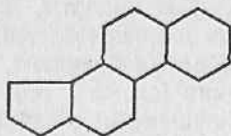
Молекула витамина А соответствует точно половине молекулы  $\beta$ -каротина, причем к месту разрыва по двойной связи присоединены гидроксильная группа и атом водорода.

Витамин А содержится в коровьем молоке (особенно летом, когда коровы питаются свежей травой), в масле, яичном желтке, в рыбьем жире, в большинстве овощей и фруктов. Он является фактором роста. Недостаток витамина А вызывает резкое исхудание, высыхание роговицы глаз и понижение сопротивляемости организма инфекциям.

В пищевом рационе витамин А можно заменить каротином, который является *провитамин*ом А. В животном организме каротин переходит в витамин А.

## 5. СТЕРОИДЫ

Известно очень много природных веществ, в молекулах которых содержится скелет гидрированного циклопентанофенантрена (пергидроциклопентанофенантрена):



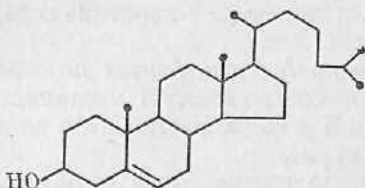
Таковы стерины, желчные кислоты, половые гормоны, сердечные яды из наперстячки и различных видов строфанта и ряд других соединений. Вся группа этих веществ получила название *стероидов*.

**Стерины.** Стеринами называется группа одноатомных полициклических спиртов, молекулы которых состоят из четырех углеродных колец, причем три из них являются шестичленными, но не имеют ароматического характера. Стерины широко распространены как в животном, так и в растительном мире.

Наиболее давно известным стеринном является холестерин (от греч. «холе» — желчь, «стереос» — твердый)  $C_{27}H_{45}OH$ . Он содержится, частично в виде эфиров, почти во всех органах человека, но особенно в больших количествах в мозгу и в веществе нервов. Впервые

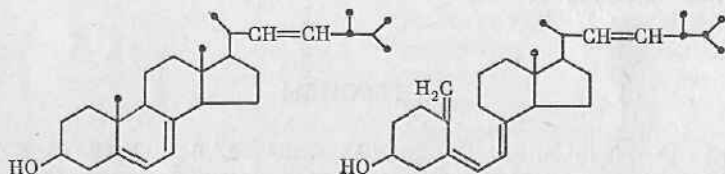
холестерин был выделен из желчных камней, главной составной частью которых он является.

Холестерин — вторичный спирт; в его молекулу входит система гидрированного фенантрена, сконденсированная с кольцом циклопентана:



холестерин

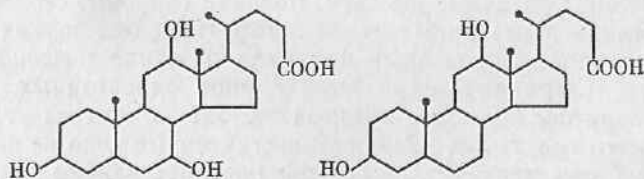
К стеринам относится и *эргостерин*  $C_{28}H_{48}OH$ . Эргостерин можно выделить из дрожжей; при его облучении ультрафиолетовыми лучами в молекуле происходит размыкание одного из шестичленных колец; при этом образуется вещество, аналогичное по действию антирахи- тическому витамину D, содержащемуся в рыбьем жире. Это вещество получило название *витамина D<sub>2</sub>* или *кальциферола*:



эргостерин

витамин D<sub>2</sub>

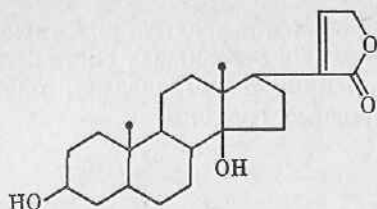
**Желчные кислоты.** Желчные кислоты, вырабатываемые печенью, играют очень важную роль в пищеварении, способствуя эмульгиро- ванию жиров. В последнее время доказано, что они образуют устой- чивые клатратные соединения (см. стр. 99) со многими природными жирными кислотами. Важнейшими из желчных кислот являются *холе- вая* и *дезоксихолевая кислоты*:



холевая кислота

дезоксихолевая кислота

**Сердечные яды.** В различных видах строфанта и наперстянки содержатся вещества, являющиеся сильнейшими возбудителями ра- боты сердца, например *дигитоксигенин*:



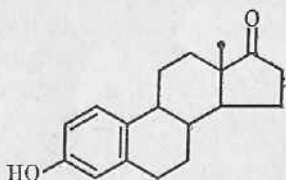
В то же время это очень сильные яды.

**Стероидные гормоны.** Стероидные гормоны выделяются половыми железами и корой надпочечников. В организме они играют исключительно важную роль, регулируя процессы обмена веществ, роста, размножения и старения.

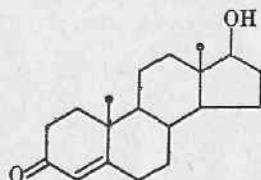
В зависимости от биологического действия стероидные гормоны разделяются на половые и кортикоидные гормоны.

Половые гормоны выделяются половыми железами, от них зависит развитие специфических мужских и женских половых признаков.

В 1929 г. Бутенанд выделил первый женский половой гормон *эстрон*, а в 1935 г. Лякер — наиболее сильно действующий мужской половой гормон *тестостерон*:



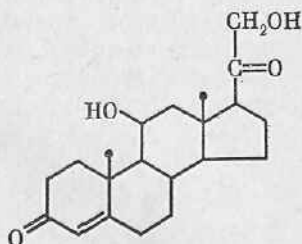
эстрон



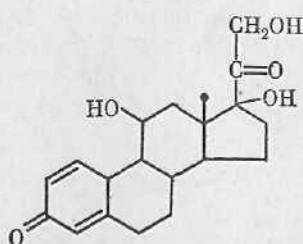
тестостерон

В последние годы Вудвордом осуществлены полные синтезы всех главных половых гормонов.

Кора надпочечников вырабатывает до 40 кортикоидных гормонов. Недостаток каждого из них приводит к серьезным нарушениям обмена веществ. Наиболее важный из них — *кортикостерон*:



кортикостерон



преднизолон

Развитие химии стероидов позволило вплотную подойти к промышленному синтезу важнейших стероидных систем. Некоторые из синтетических стероидов, например *преднизолон*, оказались даже более активными, чем природные гормоны.