

الهيدروكربون ومشتقاتها في العقاقير

Hydrocarbons and Derivatives

الهيدروكربون ومشتقاتها في العقاقير

Hydrocarbons and Derivatives

- Hydrocarbons contain carbon and hydrogen only and, from these, by addition of functional groups and by interaction, all other natural compounds can be derived.

- الهيدروكربونيات تحتوي على الكربون والهيدروجين ومنها تشتق كافة المركبات الطبيعية الأخرى وذلك بإضافة مجموعات وظيفية أو بالتفاعلات.

Hydrocarbons

الهيدروكربون

- Hydrocarbons are important in nature as components of cuticular waxes.
الهيدروكربونات مهمة في الطبيعة وتوجد على شكل لبيدات، زيوت دسمة ومكونات الشموع القشرية
- The majority of these (Waxes) are odd-numbered long-chain alkanes within the rang C25-35
معظمها يتكون من عدد مضاعف (الشموع) من الألكانات طويلة السلسلة مكونة من 25-35 ذرة كربون

الأحماض وحييدة الأساس

Monobasic Acids

- Organic acids possess one or more carboxyl groups.
- حموض عضوية تحتوي على مجموعة كربوكسيلية واحدة أو أكثر.
- They participate in essential metabolism (from simple acids of the respiratory sequence to the complex deoxyribonucleic acids).
- هي تشارك في الاستقلاب الأساسي (من حموض التنفس الخلوي البسيطة الى الحمض النووي منقوص الأكسجين)

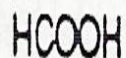
C1-C6 Monocarboxylic acids

الأحماض الكربوكسيلية البسيطة

- In the free state they are not found abundantly in nature, but occur scattered throughout the plant kingdom in the esterified forms as a feature of some volatile oils, resins, fats, coumarins derivatives and alkaloids.
- لا توجد الحموض الكربوكسيلية البسيطة بحالتها الحرة في الطبيعة الا نادرا، بل توجد على شكل مؤستر (في الزيوت الطيارة، الراتينات، الدسم، مشتقات الكومارينات والقلويدات)

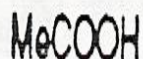
C1-C6 Monocarboxylic acids

Formic acid



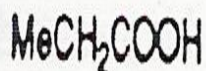
Name derives from its first isolation from the ant, *Formica rufa*. A decomposition product of many vegetable materials. Occurs free in the hairs of the stinging nettle; combined in the gitaloxigenin series of cardioactive glycosides. *N*-formyl-L-methionine is involved in the initiation of protein synthesis on ribosomes

Acetic acid



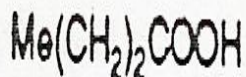
An essential primary metabolite, particularly as acetyl-CoA. Common in the esterified form.

Propionic acid



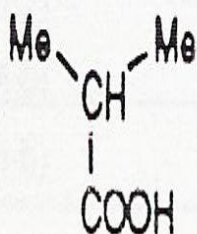
Produced in the fatty acid oxidative cycle when an acyl-CoA with an odd number of carbon atoms is involved. Esterified as a tropane alkaloid

n-Butyric acid



Occurs in traces in many fats

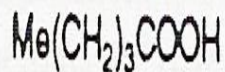
iso-Butyric acid



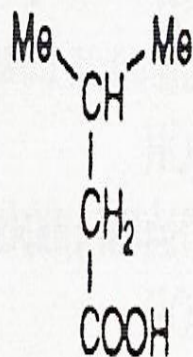
Occurs free in carob beans (*Ceratonia siliqua*) and as its ethyl ester in croton oil. Component of resins of the Convolvulaceae and minor tropane alkaloids. Intermediate in the metabolism of valine

C1-C6 Monocarboxylic acids

n-Valeric acid



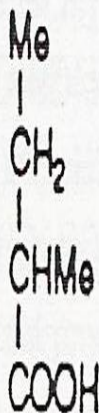
iso-Valeric acid



Not common; component of Convolvulaceous resins

Free and esterified in *Valeriana* spp. Combined in some tropane alkaloids (e.g. valeroidine) and in the pyranocoumarin, dihydrosamidin. Intermediate in the metabolism of leucine

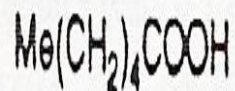
2-Methylbutyric acid



Component of some tropane and *Veratrum* alkaloids, Convolvulaceous glycosides and the pyranocoumarin visnadin

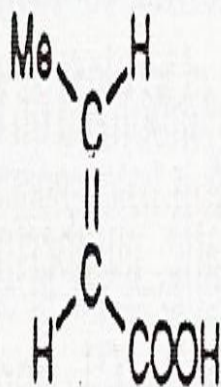
C1-C6 Monocarboxylic acids

Caproic acid



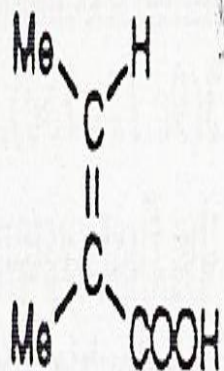
Occurs in traces in many fats

Crotonic acid (*trans*-butenoic acid)



Constituent of croton oil

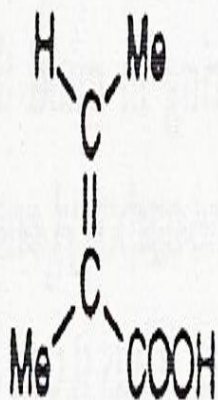
Tiglic acid



Occurs in croton oil (glycoside) from *Croton tiglium*. The acid of many minor tropane alkaloids, e.g. tigloidine. Component of Convolvulaceous resins. Biosynthetically derived from isoleucine

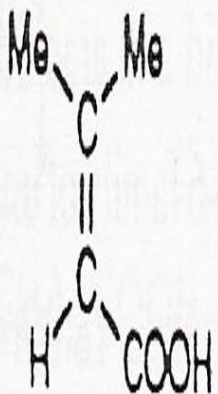
C1-C6 Monocarboxylic acids

Angelic acid



Occurs in the rhizome of *Angelica*. Esterifying acid of the *Schizanthus* alkaloid schizanthine X. Component of the Cevadilla seed alkaloid cevadine

Senecioic acid



First isolated from a species of *Senecio* (Compositae). Occurs as the esterifying acid of some alkaloids of *Dioscorea* and *Schizanthus*. Component of the pyranocoumarin samidin

الأحماض الدسمة

Fatty acids

- Component of plant oils (acyl lipids) in which they occur as esters with the trihydric alcohol glycerol.
- تشكل مكونات الزيوت النباتية (اسيل لبيد)، حيث توجد على شكل استرات للجليسرول
- They are also components of the resins of the Convolvulaceae and of waxes in which they are esterified with long chain alcohols.
- كما وتشكل مكونات راتينات الفصيلة الملتفة، والشموع حيث تتواجد على شكل استرات لأغوال طويلة السلسلة

Classification of Lipids

- بسيطة (الزيوت الدسمة والشموع)،
- Simple Lipids (Fixed Oils, waxes)
وهي توجد على شكل غليسيريديتات حموض دسمة (زيوت نباتية)، او استرات حموض دسمة مع أحوال طويلة السلسلة وحيدة الهيدروكسيل (الشموع)
- Found in the form of glycerides of fatty acids (Fixed oils), or fatty acid esters with long chain alcohols (waxes).
 - لبيدات معقدة (الليسيتينات والفوسفوليبيدات) وتشكل الشحوم الحيوانية والتي تكون استرات الحموض الدسمة مع الكولسترول)
- Complex Lipids (lecithin and phospholipids) found in animal fats that form from fatty acid esters with cholesterol

الأحماض الدسمة

Fatty acids

- They may be saturated (palmitic and stearic acids and arachidic acid) or unsaturated (Oleic acid, Linoleic, Linolinic, arachedonic).

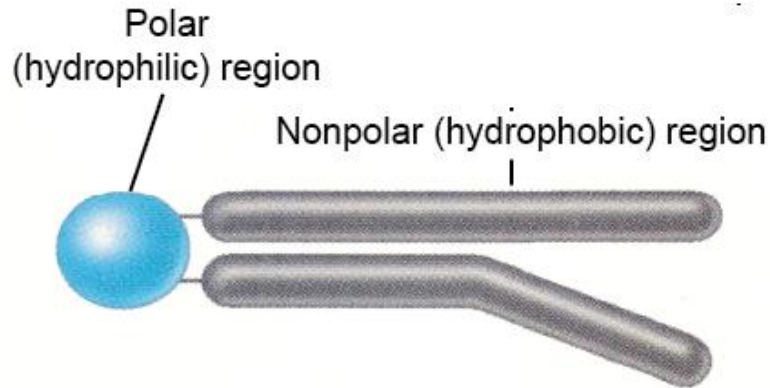
- يمكن أن تكون مشبعة (حمض البالميتيك، حمض الستياريك وحمض الاراشيديك) أو غير مشبعة (مثل حمض الأوليك، اللينولييك واللينولينيك)

الشحوم Lipids

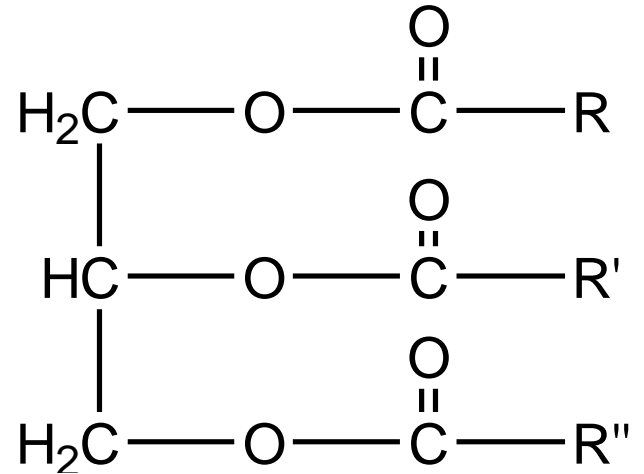
حمض دسم +

استرات حموض دسمة

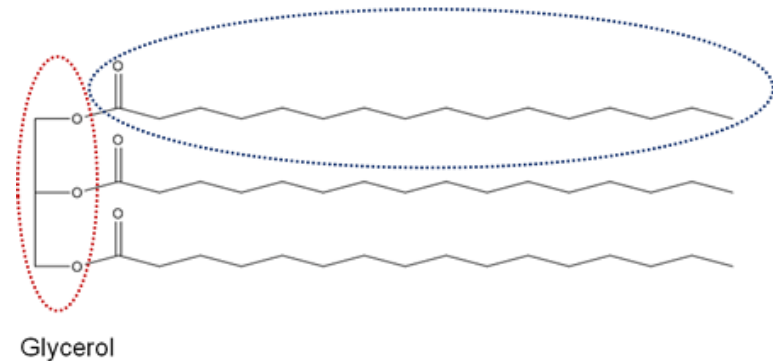
منطقة قطبية محبة للماء



منطقة غير قطبية كارهة للماء



Fatty acid



الأحماض الدسمة

Fatty acids

- Some of them are cyclic compound such as hydnocarpic acid and the prostaglandins.

• بعضها يكون على شكل مركبات حلقيه مثل حمض الهيدنوكاربيك والبروستاغلاندينات

الأحماض الدسمة المشبعة وغير المشبعة

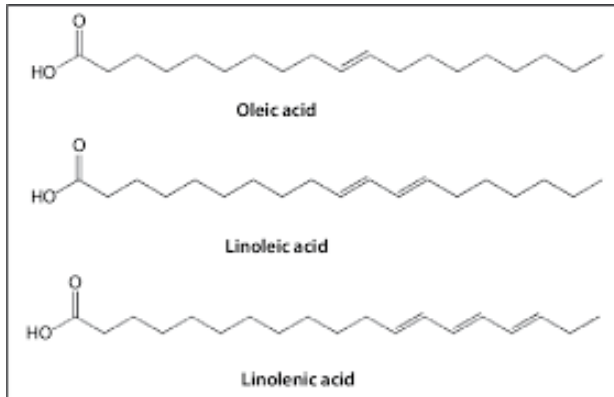
saturated and unsaturated fatty acids

- **Saturated:** lauric, myristic, palmitic, stearic and arachidic
- **Monounsaturated:** oleic (omega-9), palmitoleic
- **Polyunsaturated:** linolenic, eicosapentaenoic, and docosahexaenoic (omega-3), linoleic (omega-6)

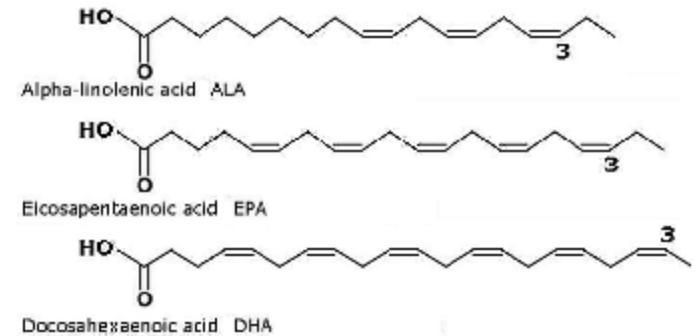
Unsaturated Fatty acids

<i>Common name</i>	<i>Number of unsaturated bonds</i>	<i>Structural formula</i>
Palmitoleic	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Oleic	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Petroselinic	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Ricinoleic	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Erucic	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Linolenic	2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
α -Linoic	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
γ -Linolenic	3	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Arachidonic	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

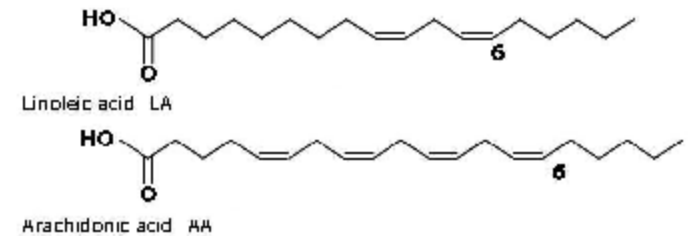
Unsaturated Fatty acids



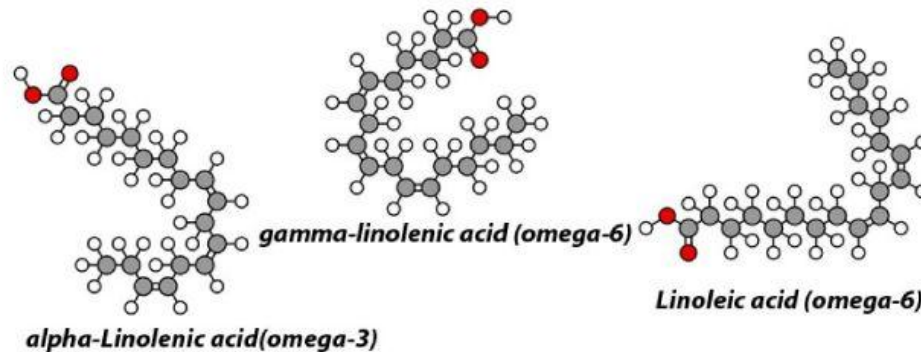
Omega-3 fatty acids



Omega-6 fatty acids



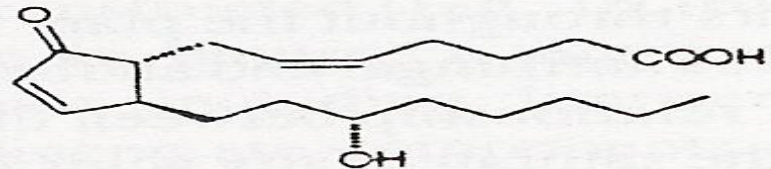
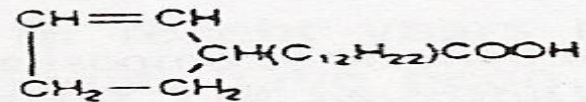
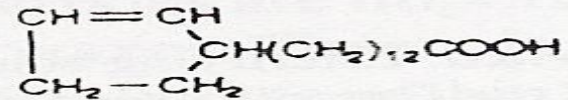
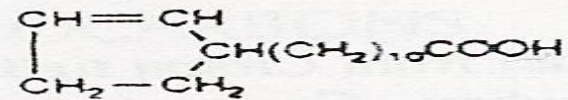
Gamma Linolenic Acid



Cyclic Unsaturated fatty acids

Table 18.4. Cyclic unsaturated acids.

<i>Common name</i>	<i>Structural formula</i>
Hydnocarpic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH} \end{array}$
Chaulmoogric	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH} \end{array}$
Gorlic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_{22})\text{COOH} \end{array}$
Prostanoic	
PGA2	



Formation of olefinic fatty acids

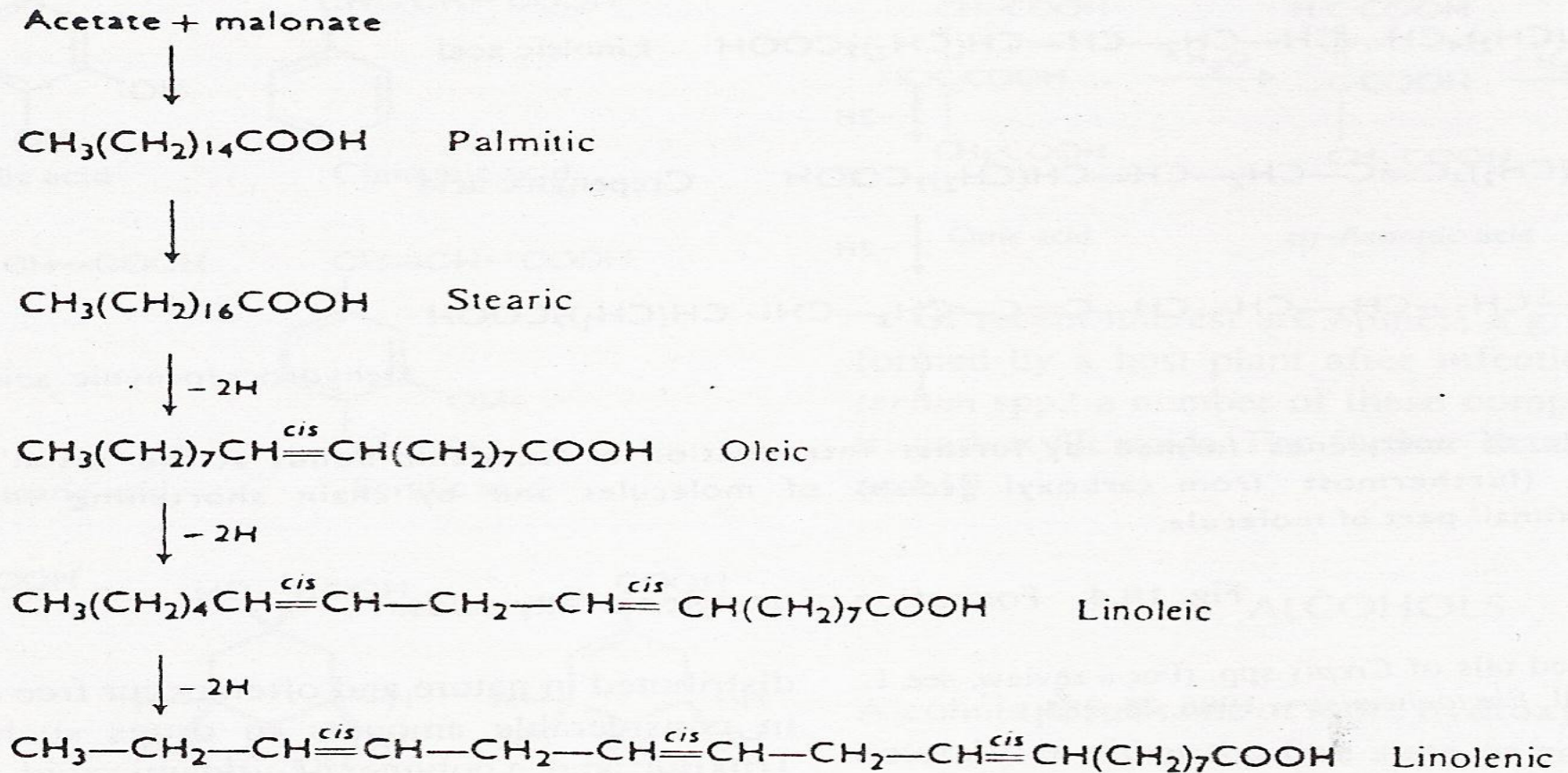
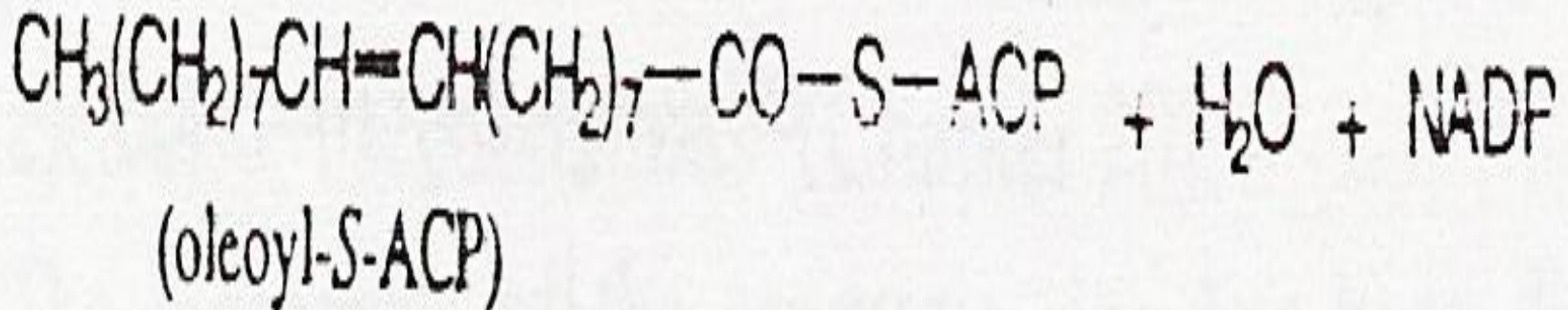
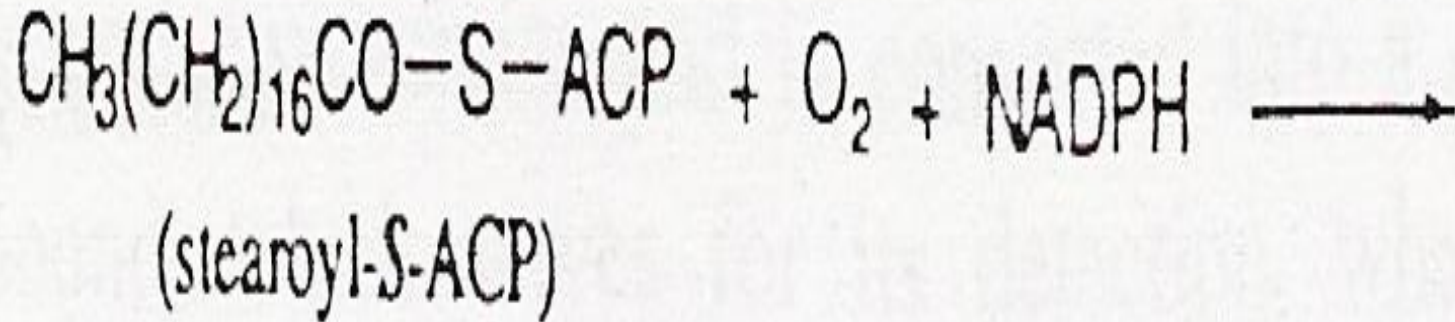


Fig. 18.1. Sequence of formation of olefinic fatty acids in plants.

Manufacturing of oleoils



PHARMACOPOEIAL AND RELATED DRUGS OF BIOLOGICAL ORIGIN

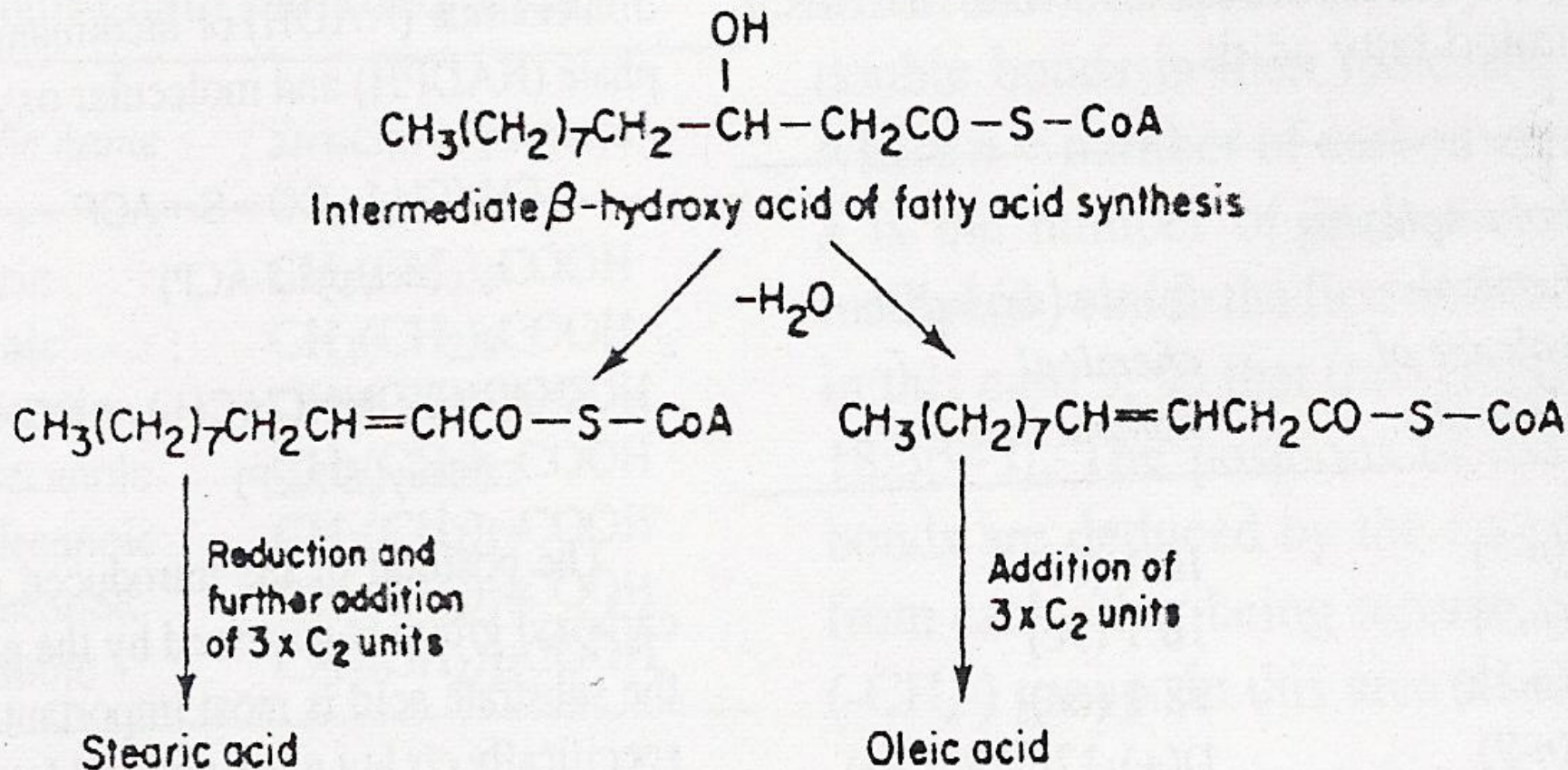


Fig. 18.2. Alternative pathways for synthesis of unsaturated fatty acids.

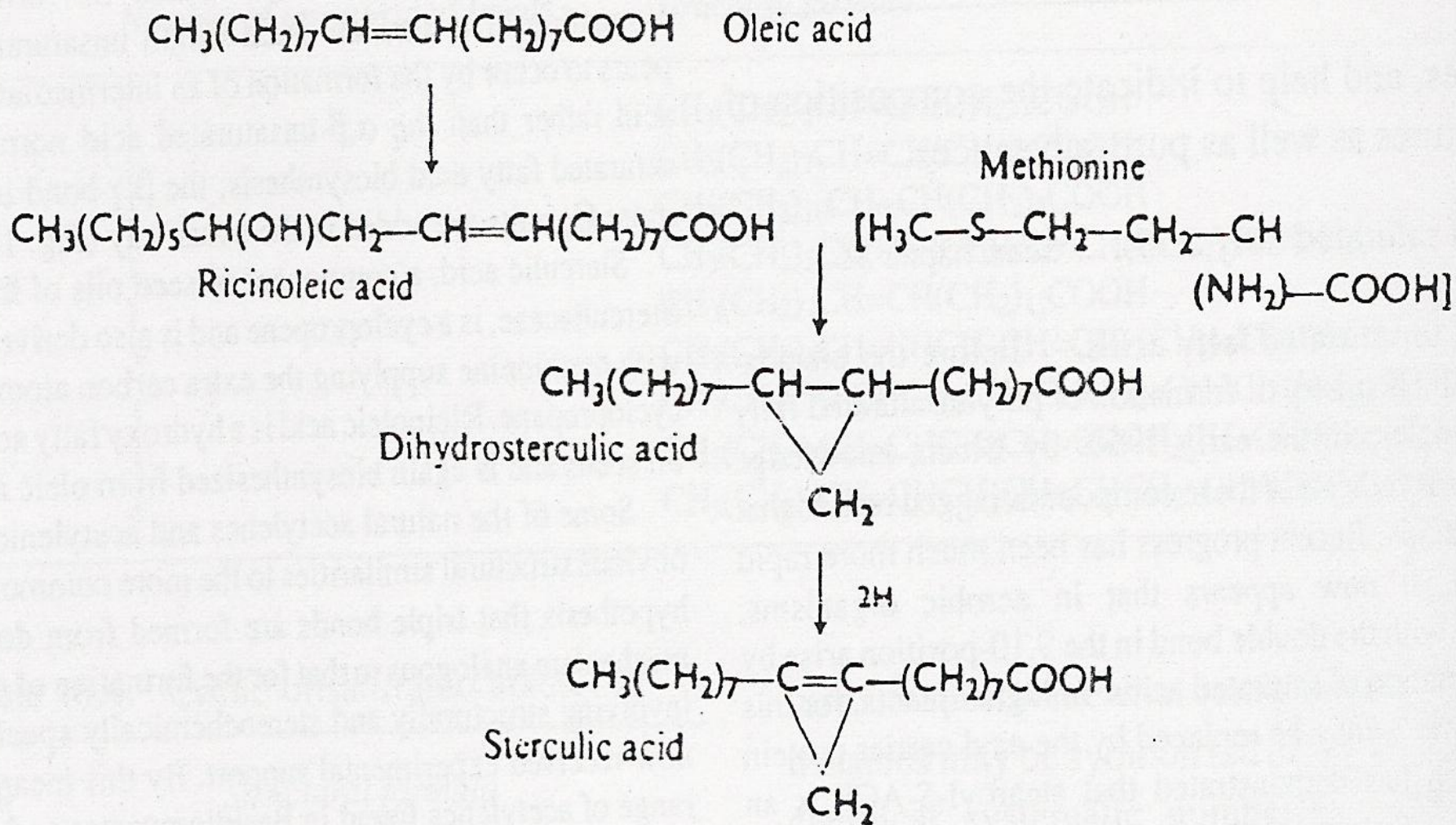
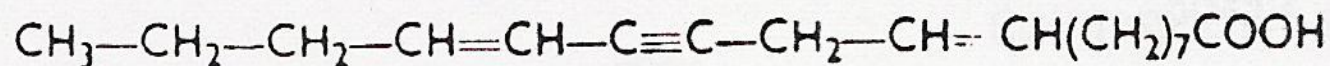
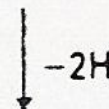
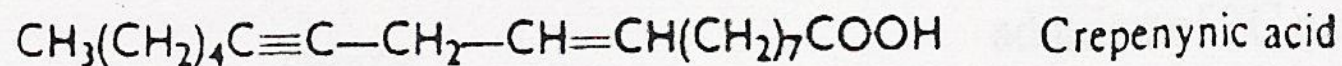
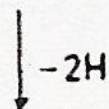
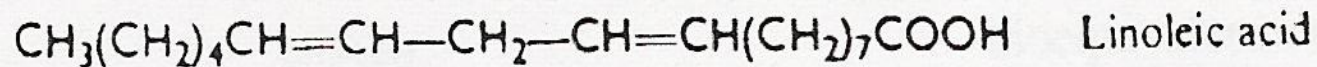


Fig. 18.3. Oleic acid as the precursor of ricinoleic and sterculic acids.

Formation of acetylenic fatty acids



Dehydrocrepenyic acid

Range of acetylenes formed by further introduction of acetylenic bonds at the 'distal' part (furthest from carboxyl group) of molecules and by chain shortening in 'proximal' part of molecule.

Fig. 18.4. Formation of acetylenic fatty acids.

استخلاص الدسم والزيوت الدسمة

Extraction of fats and fixed oils

- Most commercial oils are derived from either seeds or fruits
- تحضر معظم الزيوت التجارية من البذور أو من الثمار
- The initial treatment before extraction depends on the botanical structure (cotton seeds require delinting and castor seeds and ground nuts require decorticating).
- تعتمد المعالجة الأولية على الشكل المورفولوجي للبذرة أو للثمرة (بذر القطن يحتاج الى نزع الألياف، بذر الخروع و فستق العبيد يحتاج الى نزع الأغلفة)

Extraction of fats and fixed oils

استخلاص الدسم والزيوت الدسمة

- Removal of the oil may take the form of cold or hot expression, centrifuging or solvent extraction.
- غالبا ما يتم الاستخلاص بالعصر البارد أو الحار، ومن ثم يتم التنفيل أو يمكن الاستخلاص بمذيب.
- The crude oil requires refining.
- يحتاج الزيت الخام الى تنقية
- Cold –drawn oils usually require nothing further than filtration;.
- الزيوت المسالة بالبرودة لا تحتاج أكثر من الترشيح

Extraction of fats and fixed oils

استخلاص الدسم والزيوت الدسمة

- castor oil requires steaming to inactivate lipase; The addition of a determined amount of alkali may be required to remove free acid; and washing and decolonization may be performed
- يحتاج زيت الخروع الى التعريض الى بخار الماء لتثبيط الليباز، احيانا يضاف قليل من القلوي للتخلص من الحموض الحرة، ويمكن اللجوء الى الغسل أو نزع اللون.

Quantitative tests of fats and fixed oils

الاختبارات الكمية للدسم والشحوم oils

- Acid value (the number of mg of potassium hydroxide required to neutralize the free acids in 1 g of the oil; high acid values arise in rancidified oils).
 - قيمة الحمض ويعبر عنها بعدد ملغ بوتاسيوم هيدروكسيد اللازمة لتعديل الحموض الحرة في 1 غ من الزيت، وان ارتفاع هذه القيمة يدل على تزنج الزيت
- Saponification value (قيمة التصبن) : the number of mg of potassium hydroxide required in the saponification of 1 g of the substance).
 - عدد ملغ من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبين (لتحرير الحموض المرتبطة وتعديل الحموض الحرة) 1 غ من الزيت

Quantitative tests of fats and fixed oils

الاختبارات الكمية للدسم والشحوم oils

- Ester value قيمة الاستر (is the difference between the saponification and acid value).
- الفرق في عدد ملغ هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة للتصبن وتلك اللازمة لتعديل الحموض الحرة
- Iodine value قيمة اليود gives a measure of the unsaturated acids in the oil
- تقيس نسبة الحموض عدم الاشباع في الحموض الدسمة.

Quantitative tests of fats and fixed oils

الاختبارات الكمية للدهن والشحوم

- Oils which partially racinified on exposure to air are known as semidrying or drying oils. Such oils (linseed oil) have high iodine values.
- الزيوت الدسمة التي تتزنخ جزئياً عند التعرض للهواء تعرف بالزيوت نصف الجفوفة، وأما تلك التي تتزنخ كلياً فتسمى بالجفوفة ويستدل عليها بارتفاع قيمة اليود (زيت الكتان الذي له قيمة يود مرتفعة).

Quantitative tests of fats and fixed oils

الاختبارات الكمية للدسم والشحوم oils

- Acetyl value قيمة الأسيتيل (is the number of milligrams of potassium hydroxide required to neutralize the acetic acid of 1 g acetylated fat).
- عدد ملغ هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتعديل حمض الخل المرتبط
- Specific gravity كثافة نوعية, melting point درجة الانصهار, refractive index ومنسب الانكسار and sometimes optical rotation الدوران البصري (castor oil).

Quantitative tests of fats and fixed oils

الاختبارات الكمية للدسم والشحوم oils

- The gas chromatographic separation and quantification of the acids produced by the hydrolysis of specific fixed oils is an official method for their identification and quality control;

- فصل مكونات الحموض كيميا ومعايرتها باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية، بعد اجراء اماهة للمواد الدسمة كطريقة معتمدة للتشخيص والمراقبة النوعية والكمية

Dibasic and Tri basic acids

الأحماض الثنائية والثلاثية

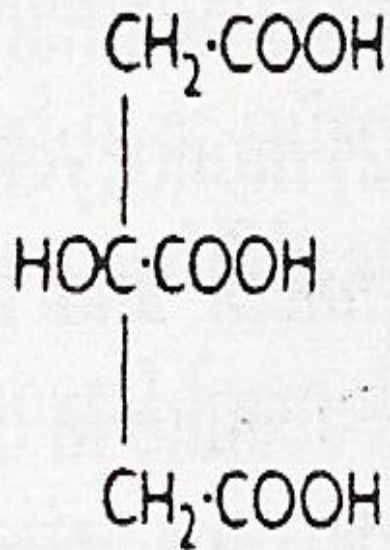
- Oxalic acid, $(\text{COOH})_2$, forms the first of a series of dicarboxylic acids which includes malonic acid, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, and succinic acid, $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$.

• حمض الاوكزاليك، ويشكل اول سلسلة الحموض ثنائية الكربوكسيل منها حمض المالونيك وحمض السكسونيك

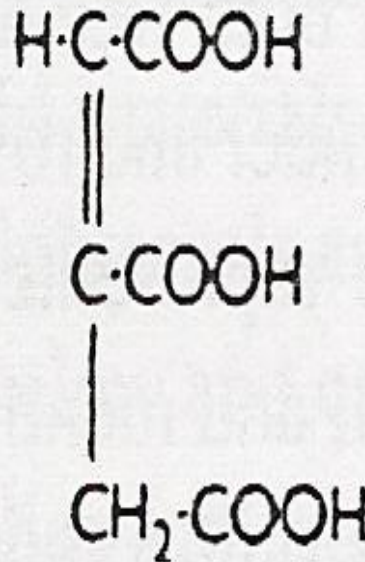
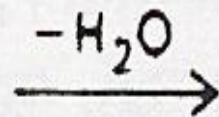
- Malic acid contains an alcohol group and has the formula $\text{HCOO-CH}_2\text{-CHOH-COOH}$. يتضمن حمض المالونيك مجموعة غولية

Dibasic and Tri basic acids

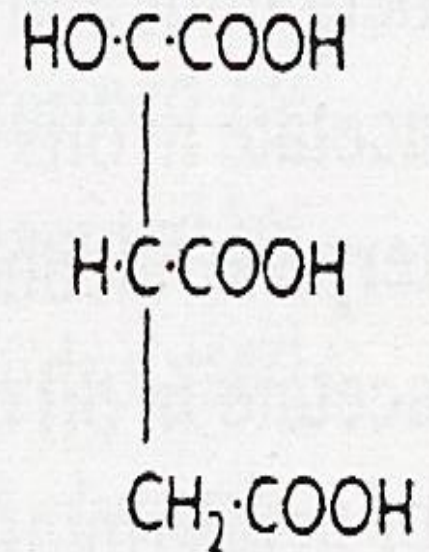
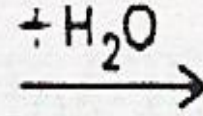
الأحماض الثنائية والثلاثية



Citric acid

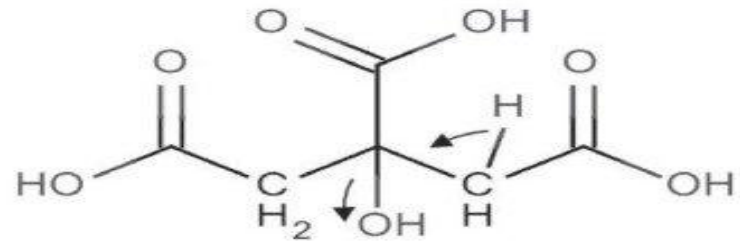


cis-Aconitic acid



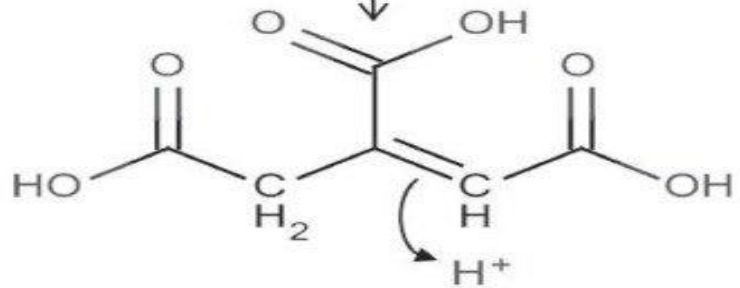
Isocitric acid

citric acid

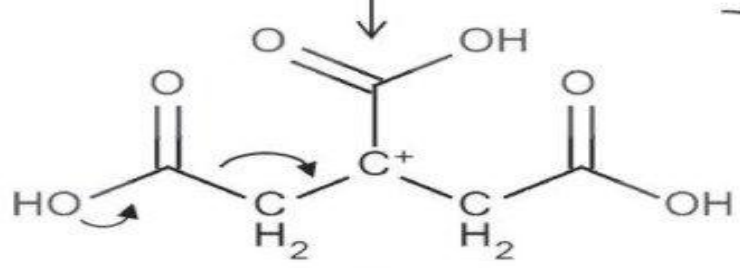


aconitase

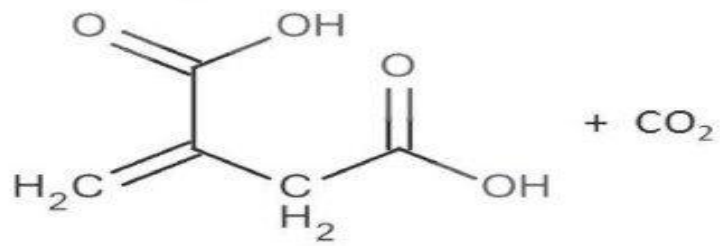
cis-aconitic acid



cis-aconitic acid
decarboxylase

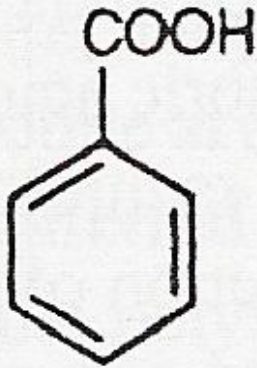


itaconic acid

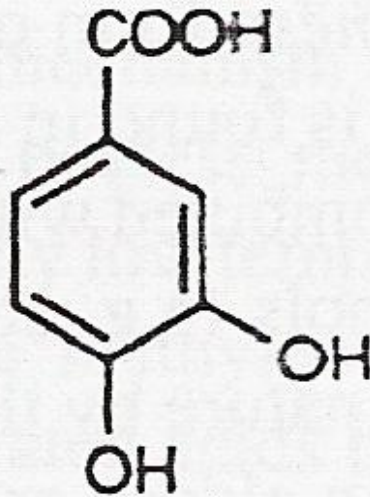


Aromatic cyclic acids

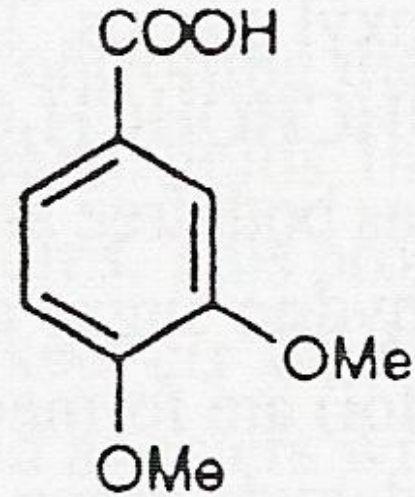
الأحماض العطرية الحلقية



Benzoic
acid



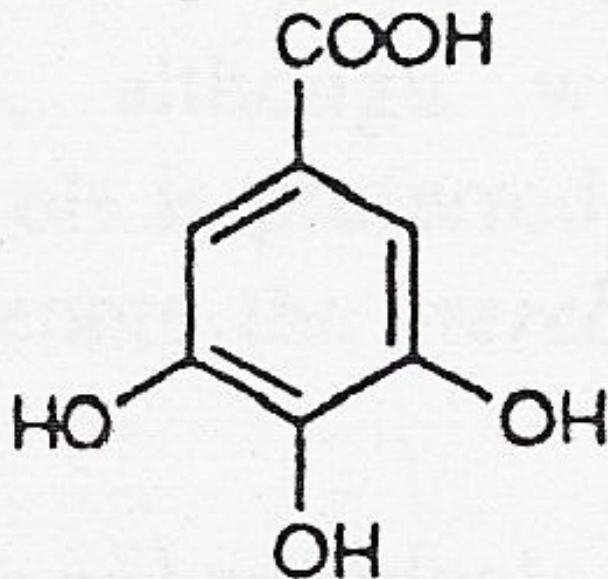
Protocatechuic
acid



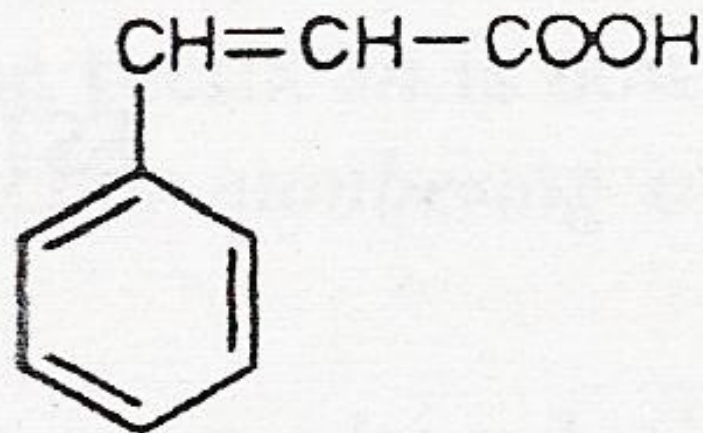
Veratric
acid

Aromatic cyclic acids

الأحماض العطرية الحلقية



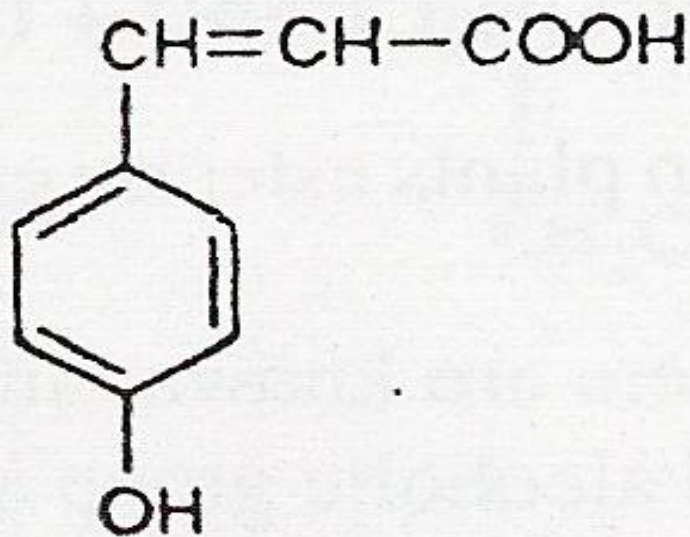
Gallic acid



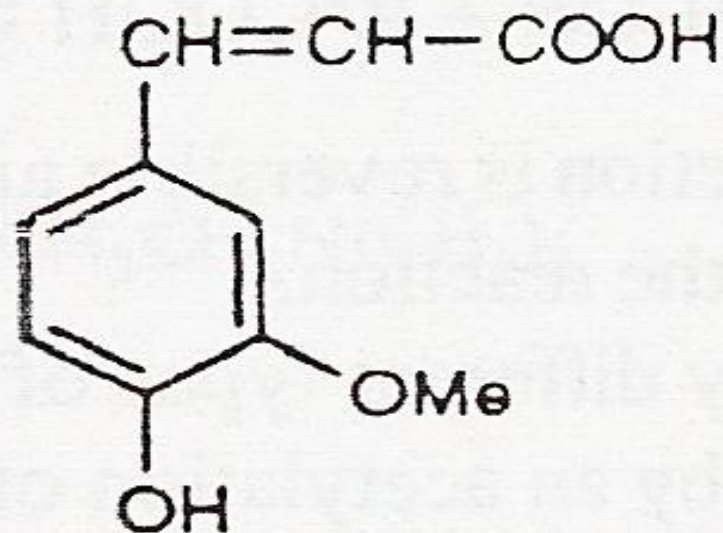
Cinnamic acid

Aromatic cyclic acids

الأحماض العطرية الحلقية



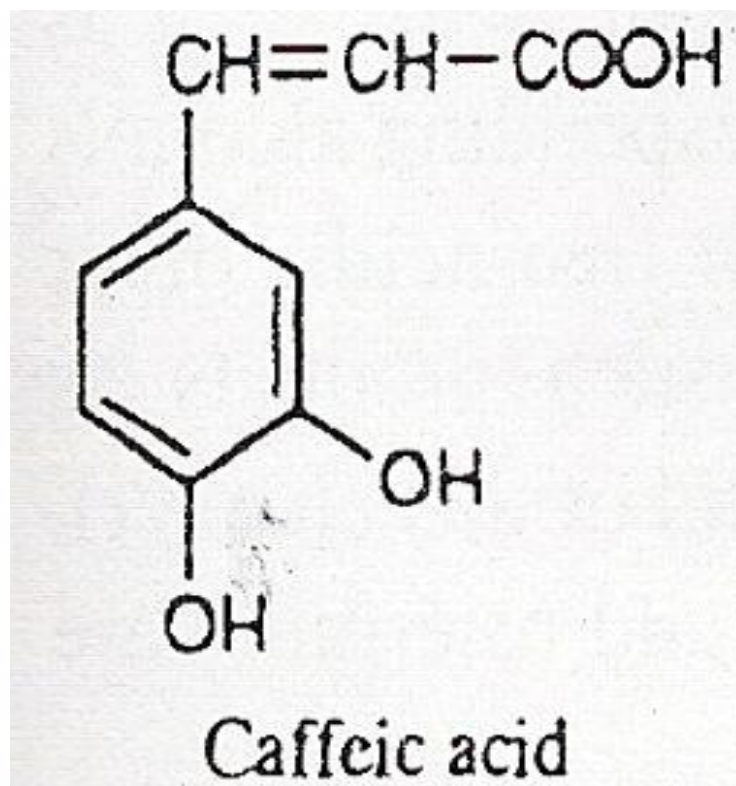
p-Coumaric acid



Ferulic acid

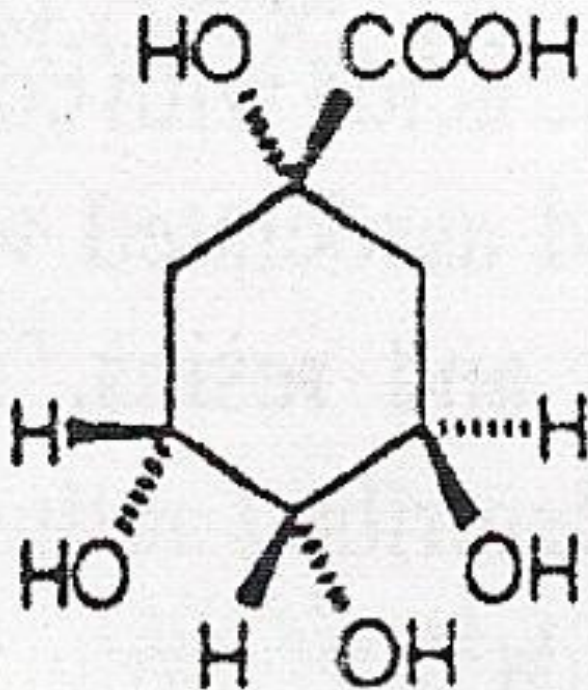
Aromatic cyclic acids

الأحماض العطرية الحلقية

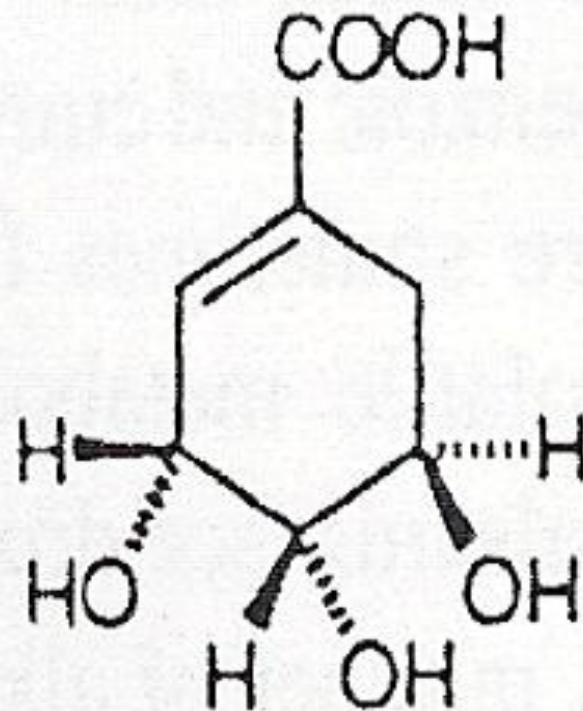


cyclic acids

الأحماض الحلقية



Quinic acid



Shikimic acid

Alcohols

الكحولات

- It can be classified in: تصنف الى
- 1. Monohydric aliphatic alcohols الكحولات الاليفاتية الوحيدة
- 2. Monohydric terpene alcohols الكحولات التربينية الوحيدة
- 3. Monohydric aromatic alcohols الكحولات العطرية الوحيدة
- 4. Dihydric alcohols الكحولات الثنائية
- 5. Trihydric alcohols الكحولات الثلاثية
- 6. Polyhydric aliphatic alcohols الكحولات الخطية المتعددة

Esters

الاسترات

- Formed by acetylation of an alcoholic group, and are found in many biosynthetic groups of metabolites including volatile oils (linalyl acetate in lavender).

• تتشكل الاسترات باسترة مجموعات الكحول وتوجد في العديد من مجموعات الاصطناع الحيوي متضمنة الزيوت الطيارة (مثال خلات الليناليل في الخزامى و خلات المنتيل في النعناع)

Esters

الاسترات

- Esters which involve aromatic acids such as benzoic and cinnamic acids with corresponding alcohols are sometimes found associated with free acids, other volatile metabolites and resins, in such products as balsams. الاسترات المتضمنة للأحماض الحلقية مثل البنزويك والسيناميك مع الكحولات الموافقة يمكن أن توجد مترافقة مع الأحماض الحرة وغيرها من المستقلبات الطيارة والراتينات، والمركبات الشبيهة مثل البلاسم
- A number of alkaloids (atropine and reserpine) are esters. بعض القلويدات مثل الأتروبين والريزيربين

Esters

الاسترات

- A particularly important group of esters from the pharmaceutical viewpoint is that comprising the lipids or fatty esters. These involve a long-chain fatty acid and alcohols such as glycerol and the higher monohydric alcohols. أهمها اللبيدات وهي تتضمن احماض طويلة السلسلة مع كحولات مثل الغليسيرول العالية وحيدة الهيروكسيل

الليبيدات Lipids

- The term “lipid” includes not only fixed oils, fats and waxes (simple lipids), but also phosphatides and lecithins (complex lipids), which may contain phosphorus and nitrogen in addition to carbon, hydrogen and oxygen. وتتضمن الزيوت الدسمة، الشحوم، الشموع (الليبيدات البسيطة)، إضافة إلى الفوسفوليبيدات والليسيثينات (الليبيدات المعقدة)، والتي تحتوي على الفوسفور والنتروجين في بنيتها

Waxes

الشموع

- An important practical difference between fats and waxes is that fats may be saponified by means of either aqueous or alcoholic alkali but waxes are only saponified by alcoholic alkali.

• الفرق العملي بين الشموع والدهن يكمن في أن:

- الدهن يتم تصبينها بالقلوي في وسط مائي أو كحولي، بينما يتم تصبين الشموع بالقلوي في وسط كحولي.

Waxes الشموع

- Saponification of the wax ester cetyl palmitate may be represented as:
- $C_{15}H_{31}.COOC_{16}H_{33} + \text{alcoholic KOH} = C_{16}H_{33}OH \text{ Cetyl alcohol} + C_{15}H_{25}.COOK$
Potassium palmitate.
- While fats consist almost entirely of esters, waxes, in addition to esters of the cetyl palmitate type, often contain appreciable quantities of free acids, hydrocarbons, free alcohols and sterols. تتكون الدسم من استراتات للجليسيرول او للكوليستيرول أما الشموع فتتكون من استراتات من نمط السيتيل بالميتات اضافة الى حموض حرة