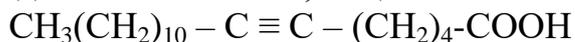


ПРИРОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ.

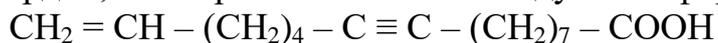
В настоящее время известно более 600 природных ацетиленовых соединений, из них свыше 350 обнаружено в различных высших растениях. Полиацетиленовые соединения часто содержат в своей структуре ароматическую, гетероциклические (фурил, тиофенил), а также лактонный цикл.

Впервые природные ацетиленовые соединения были выделены из растений еще в конце прошлого столетия. первым исследованным соединением этой группы была таририновая кислота А. Арно который в 1892 году, исследуя масло семян видов *Pikraminia tariri* нашел что таририновая кислота представляет собой 6,7-ацетиленовых аналог стеариновой кислоты. (17)

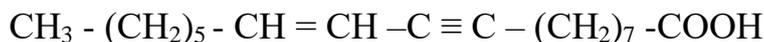


Синтетическим путем таририновая кислота была получена Ламбом и Смитом из касторового масла. (16)

Вторая из кислот $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ с тройной связью, названия изановал, была выделена из масла плодов *Ongaksa klaineane* в красный цвет при освещении, ей было дано название эритрогеновой кислоты. Строение этой кислоты выяснение сравнительно недавно (18). Синтез этой кислоты подтвердил, что строение отвечает следующая формула:



Из числа природных соединений с тройными связями, содержащийся в жирах, можно назвать кислоту из растения *Santalium album*. Она получила тогда название санталбеновой кислоты Лайтгелм и Шварц (19) установили у структуры этой кислоты, она имеет строение транс-октадецен-II-ин-9-овой кислоты.



Среди природных полиацетиленовых соединений обнаружен довольно обширный класс производных карбоновых кислот, спиртов и гликолей, имеющих в качестве структурного элемента – аллен-ацетиленовую группировку. Эти соединения обладают широким спектром антимикробного и фунгицидного действия, причем все они обладают оптической активностью, обусловленной наличием алленовой группировки. Первым представителем этих веществ был микомилит, выделенный в 1957 году Джонсоном и Бордоном из культуральной жидкости плесневого гриба *Nocardia acidophilus*. Микомилит обладает высокой противотуберкулезной активностью, структуре которого содержатся непредельные связи, в том числе алленовая:



Из других грибковых организмов *Poria corticola*, *P. tenuis* были выделены два аналогичных высоконасыщенных антибиотика: Неомотиновая кислота (II) и немотин (II^a). Впоследствии оба они были охарактеризованы Джонсоном в 1955 году и им приписаны следующие структуры (18).





Неомотиновая кислота имеет две сопряженные ацетиленовые связи и ассиметричную дизамещенную алленовую систему. Она оптически активна. Неомотин является γ -лактоном неомотиновой кислоты.

Энчель в 1952 году из культуры грибка *Clytocybe diatrete* выделила два антибиотика, которые назвала диатерин- I (III) и диатерин -2 (IV) (20):

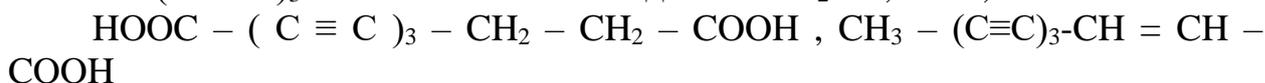


Структура обоих этих антибиотиков была подтверждена впоследствии синтезом (20). Интересно отметить, что только диатерин-2 обладает сильной антибиотической активностью.

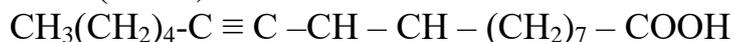
Продолжая изучение этих соединений, Флон и Энчель из культуры *Clytocybe diatrete* выделили ещё один антибиотик- диатерин-3 (20):



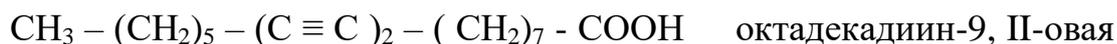
Большинство полиацетиленовых соединений грибкового происхождения относятся к соединениям C_9 - C_{10} , лишь некоторые из них цепочки C_8 или C_{12} .



В масле растений *Helichrysum bracteatum* были обнаружены следующие оксикислоты. (21-22):

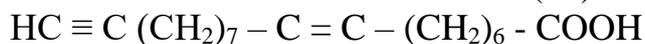


кислота.

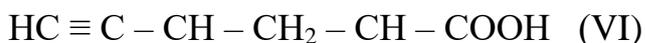


кислота.

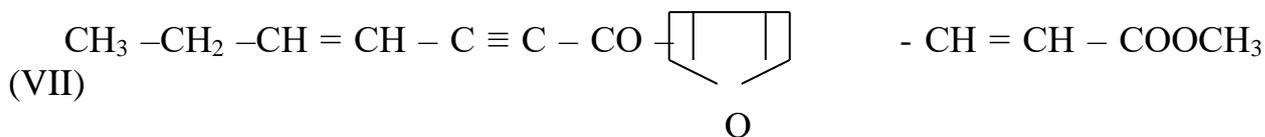
Интересным представителем природных ацетиленовых соединений, содержащих циклопропенную группу, является стеркулиновая кислота.(У), выделенная из масла семян *Sterculia alata* (23).



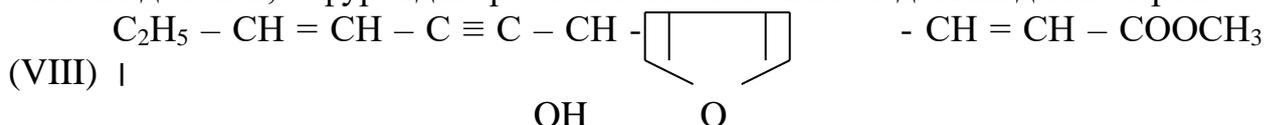
Были также найдены растения, содержащие новые, ранее неизвестные аминокислоты (VI), родственные гипоглицерину:



Дизамещенное фурановое производное, названное, вейереном, обнаружил Джонс с сотрудниками в экстракте *Vicia faba*, для вейерена приписана следующая структурная формула (26):

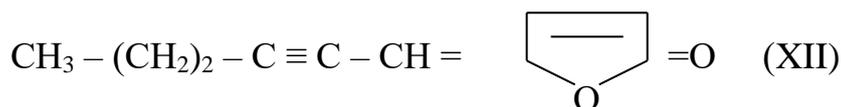


При его восстановлении боргидридом натрия получается соответствующий спирт (VIII). При окислении природного вейрона (VII) была выделена 2,5-фурандикарбоновая кислота. Впоследствии для вейерона

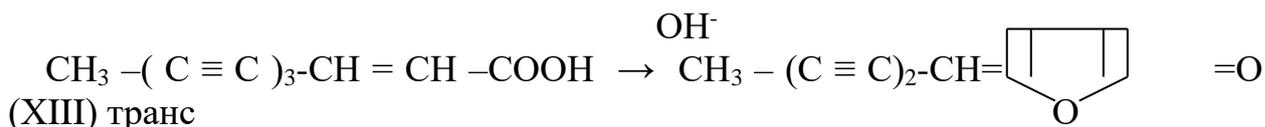


Вейрон оказался весьма эффективным антибиотиком.

Большан и Клейне, обследуя растение *Matrikaria origades* установили, что в его надземных частях лактон (XII). Этот лактон получен также циклизацией цис-лактонофилловой кислоты (28):

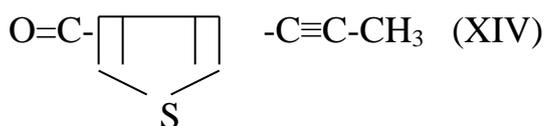


Ацетиленовые соединения с описанной выше бутенолизной структурой оказались достаточно распространенными среди природных фенольных соединений. Так, из экстракта корней *Antimik brachycentros* было выделено соединение структура бутенолиза (XIII) с транс конфигурацией (25):



При циклизации цис-дигидроматрикариевой кислоты в щелочных условиях образуется транс-изомерный лактоин (XIII).

Первое природное полиновое соединение, содержащее тиофеновое кольцо, было выделено из культуральной жидкости базидиомицетана *Daedala juniperina* M. Это соединение, получившее название юпиналя, 5-(2-пропинил)-2-формилтиофена (29):



При изучении высших растений в 1959 году Гудел и Серенсен из корней *Tanacetum Vulgare* L. выделили кристаллическое соединение (XVI) с т. 101 С.



Таким образом, из обзора видно, что ацетиленовые кислоты, оксикислоты из природных объектов изучены широко. Среди них найдены ацетиленовые кислоты алициклического, ароматического гетероциклического рядов и содержащие в молекуле моно-, ди-, и полиацетиленовые группировки. Многие выделенные из биологических объектов ацетиленовые соединения обладают биологической активностью. Однако, надо иметь в виду, что все природные полиениновые соединения имеют цис-конфигурацию. Этим обуславливаются их физиологическая активность к конкретным микроорганизмам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arnaud. A Polyacetylenverbindungen. Polyne der Götting Anthemic. L.Chem.Ber., 1909, 42, p, 1639-1642.
2. Кучеров В.Ф., Мавров М.В., Держинский А.Р. Природные полиацетиленовые соединения. М.: Наука, 1972, с. I-390.
3. Jones E.R.H., Mansfield G.H., Whiting M.C. Researches on Acetylenic Compounds. Part L II. – J.Chem.Soc., 1956, N 11, p.4073-4074.
4. Abchel M. Researches on Acetylenic Compounds. – J.Chem.Soc., 1953, 75, p.4621-4624
5. Henbest H.B., Jones E.R.H., Walls J.M.S. Researches on Acetylenic Compounds. Part XXVI.-J.Chem.Soc., 1950, p.3646-3650
6. Jones E.R.H., Witham M.C. Prototropic Rearrangements of Acetylenic Acids. Part XLVI.- J.Chem.Soc., 1954, p.3201-3207
7. Ferdinand B., Dieter B., Chritel R. Polyacetylenverbindungen. LXXXVII.-Chem.Ber., 1965, 98, N 9, p.3087-3091
8. Black D. K., Fomum Z.T., Lander P.D. Allenes. Part XXVIII.- J.Chem.Soc. P.Trans.I, 1973, N3, p.1349-1352.
9. Ferdinand B., Christian A. Neue Inhaltsstoffe aus Bidens-Arten.- Chem.Ber., 1965, 98, N 4, p.1228-1232.
10. Guddal E., Sorensen R. Synthesen mit Acetylendi carbonsaureestern.- Acta Chem.Scand., 1959, 13, p.1185-1190.