# ПРИРОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**У.А.АБИДОВ, А.УРАЛОВ, С.Г.УСМОНОВА, А.Г.МАХСУМОВ**

*Мақолада айрим ацетилен карбон кислоталарнинг табиатда учраши, олиниши, тузилиши ҳақидаги маълумотлар умумлаштирилиб, уларнинг физиологик хоссалари ёритилган.*

***Калит сўзлар**: табиий ацетилен кислота, тарирон кислотаси, пропаргил эфир, Иоцич реактиви, фунгицид, моғор замбуруғи.*

*В статье в виде обзора приведены сведения о распространении в природе некоторых ацетиленовых карбоновых кислот, описано их строение, а также способы получения и физиологические свойства.*

***Ключевые слова**: природная ацетиленовая кислота, тариороновая кислота, пропаргиловый эфир, реактив Иоцича, фунгицид, плесневой гриб*

*As a general survey the article contains some useful information about the spread in the nature some of the types of acetilen-carbon acid, the author describes its structure and the ways of receiving them as well as their physiological peculiarities.*

***Key words:** natural acetilen-carbon acid, propargil ether, reactive, fungus.*

---

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 ароматический, гетероциклический (фурил, тиофенил), а также лактонный циклы.

Впервые природные ацетиленовые соединения были выделены из растений еще в конце прошлого столетия. Первым исследованным соединенем этой группы была тариороновая кислота. А.Арно, который в 1892 году, исследуя масло семян видов Pikraminia tariri, нашел, что тариринова кислота представляет собой 6,7-ацетиленовый аналог стеариновой кислоты [1].

$$CH_3(CH_2)_{10}-C\equiv C-(CH_2)_4-COOH$$

Синтетическим путем тариринова кислота была получена Ламбом и Смитом из касторового масла [2]. Вторая из кислот $C_{18}H_{38}$ с тройной связью, названная «изановал», была выделена из масла плодов Ongakca klaineane, ей было дано название эритрогеновой кислоты. Строение этой кислоты выяснено сравнительно недавно [3]. Её синтез подтвердил, что строение отвечает следующей формуле:

$$CH_2=CH-(CH_2)_4-C\equiv C-(CH_2)_7-COOH$$

Из числа природных соединений с тройными связями, содержащихся в жирах, можно назвать кислоту из растения Santalium album. Она получила тогда название «санталбеновая кислота». Лайтгелм и Шварц установили структуру этой кислоты, которая имеет строение транс-октадецен-II-ин-9-овой кислоты

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-C\equiv C-(CH_2)_7-COOH$$

Среди природных полиацетиленовых соеденений 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 имеют оптическую активность, обусловенную наличием алленовой группировки. Первым представителем этих веществ был микомицин, выделенный в 1957 году Джонсоном и Бордоном из культуральной жидкости плесневого гриба Nocardia acidophilus. Микомицин обладает высокой противотуберкулезной активностью, в структуре которого содержится непредельные связи, в том числе алленовая:

$$HC\equiv C-C\equiv C-CH=C=CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-COOH \quad (I)$$

Из других грибковых организмов Poria corticola, P.tenius были выделены два аналогических высоконенасыщенных антибиотика: неомотиновая кислота (II) и немотин (IIa). Впоследствии оба они были охарактеризованы Джонсоном в 1955 году и им приписаны следующие структуры [3]

$$HC\equiv C-C\equiv C-CH=C=CH-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-CH_2-COOH \quad (II)$$

$$HC\equiv C-C\equiv C-CH=C=CH-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-CH_2-CO \quad (IIa)$$

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

Энчель в 1952 году из культуры грибка Clytocybe diatreta выделила два антибиотика, которые назвала диатерин- I (III) и диатерин -2 (IV) [4]:

$$HOOC-CH=CH-C\equiv C-C\equiv C-CONH_2 \quad (III)$$

$$HOOC-CH=CH-C\equiv C-C\equiv C-CN \qquad (IV)$$

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

Продолжая изучение этих соединений, Флон и Энчель из культуры Clytocybe diatreta выделели ещё один антибиотик – диатерин-3 [4]:

$$HOOC-CH=CH-C\equiv C-C\equiv C-CH_2NH_2$$
$$HOOC-CH=CH-C\equiv C-C\equiv C-CH_2OH$$

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

$$R-(C\equiv C)_3-CH=CH-COOH$$
где $R= CH_2OH,\ CHO,\ COOH$
$$HOOC-(C\equiv C)_3-CH_2-CH_2-COOH$$
$$CH_3-(C\equiv C)_3-CH=CH-COOH$$

В масле растений Helichrysym bracteatum были обнаружены следующие оксикислоты [5-6]:

$$CH_3(CH_2)_4-C\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_7-COOH$$

9- окситадекаен-10-ин-12-овая кислота.

$$CH_3-(CH_2)_5-(C\equiv C)_2-(CH_2)_7-COOH$$

октадекадиин-9,11-овая кислота.

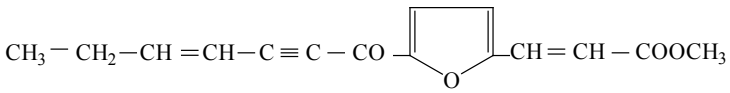
Интересным представителем природных ацетиленовых соединений, содержащих циклопропеновую группу, является стеркулиновая кислота (V), выделенная из масла семян Sterculia alata [6].

$$HC\equiv C-(CH_2)_7-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\diagdown\ \diagup}{C=C}}-(CH_2)_6-COOH \qquad (V)$$

Были так же найдены растения, содержащие новые, ранее неизвестные аминокислоты (VI), родственные гипоглицину:

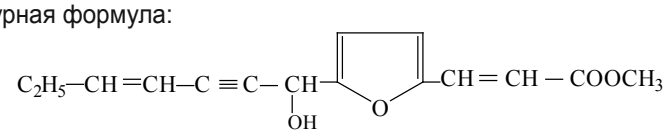
$$HC\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \qquad (VI)$$

Дизамещенное фурановое производное, названное вейероном, обнаружил Джонс с сотрудниками в экстракте Vicia faba. Для вейерона приписана следующая структурная формула [7]:



(VII)

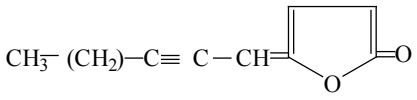
При его восстановлении боргидридом натрия получается соответствующий спирт (VIII). При окислении природного вейерона (VII) была выделена 2,5- фурандикарбоновая кислота. Впоследствии для вейерона приписана следующая структурная формула:



(VIII)

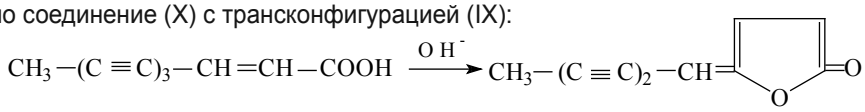
Вейерон оказался весьма эффективным антибиотиком [6].

Больман и Клейне, обследуя растение Matrikaria oriades, установили, что в его надземных частях имеется лактон (IX). Этот лактон получен также циклизацией цис-лахнофилловой кислоты [8]:



(IX)

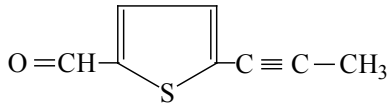
Ацетиленовые соединения с описанной выше бутенолидной структурой оказались достаточно распространенными среди природных полииновых соединений. Так, из экстракта корней Antimik brachycentros было выделено соединение (X) с трансконфигурацией (IX):



(X) тран

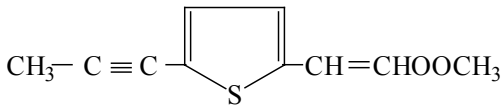
При циклизации цис-дигидроматрикаревой кислоты в щелочных условиях образуется трансизомерный лактон (X).

Первое природное полииновое соединение, содержащее тиофеновое кольцо, было выделено из культуральной жидкости базидиомицетана Daedala juniperna M. Это соединение, получившее название юпиналя, 5-(2-пропинил) -2-формилтиофена [10]:



(XI)

При изучении высших растений в 1959 году Гудэл и Серенсен из корней Tanactum Vulgare L. выделили кристаллическое соединение



(XII)

Продолжая синтез ацетиленовых соединений и изучая их физиологическую активность, нами синтезирован ряд ацетиленовых кислот взаимодействием реактива Иоцича, приготовленного на основе пропаргилового эфира замещенных фенолов с двуокисью углерода [12].

При изучении физиологических свойств синтезированных соединений некоторые из них проявляют стимулирующую активность на хлопчатник [13]. 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 обуславливается их физиологическая активность к конкретным микроорганизмам.

**Литература:**

1. Arnaud. A Polyacetylenverbindungen. Polyne der Gottyng Anthemic. L.Chem.Ber., 1909, 42, p, 1639-1642.

2. Кучеров В.Ф., Мавров М.В., Держинский А.Р. Природные полиацетиленовые соединения. – М.: Наука, I972.- С. I-390.

3. Jones E.R.H., Mansfeild G.H., Whiting M.C. Researcges 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. Polyacetylenverbindumger. 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. Synthezen mit Acetylendi carbonsaureestern.– Acta Chem.Scand., 1959, 13, p.1185-1190.

11. Махсумов.А.Г., Абидов У.,Уралов А. // Узбек.хим.журнал. – 1985. – № 2. – С.22-25

12. Уралов А., Махсумов А.Г., Абидов У., Якубжонов.О. // Тез. докл. обл. науч.конф. – Т.,1985. – С.28-29.

13. Усмонова С.Г., Абидов У., Музаффаров О.А. Респ. илмий-амалий анжумани. – Андижон, 2012.- Б.222

*Андижон қишлоқ хўжалик институти,*
*2013 йил 30 майда қабул қилинган*
*(Тақризчи: проф. И.Абдуғафуров)*