

Männyn (*Pinus sylvestris*) ja kuusen (*Picea abies*) kaupallisesti
hyödynnettävissä olevat pienimolekyyliset yhdisteet

Pro Gradu tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Orgaanisen kemian osasto

15.12.2005

Markus Hirsilä

Tiivistelmä

Männysä ja kuusessa on paljon erilaisia pienimolekyylisiä yhdisteitä, joilla on biologista aktiivisuutta ja joita siksi voi mahdollisesti hyödyntää kaupallisesti.

Työssä käsitellään kaupallisesti hyödynnettävissä olevia yhdisteitä seuraavasti: hiilihydraatteja 12 kpl, terpeenejä ja terpenoideja 48 kpl, stilbeenejä 16 kpl, tanniineja 8 kpl, lignaaneja 13 kpl, flavonoideja 18 kpl ja edellä mainittuihin ryhmiin sopimattomia yhdisteitä 37 kpl. Näin ollen yhdisteiden lukumäärä on yhteensä 152 kpl.

Esipuhe

Tämä Pro Gradu tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen orgaanisen kemian osastolla keväällä ja kesällä 2005. Työ tehtiin osana Uuden teknologian Ääneseutu – hanketta, joka toimi myös graduprojektin rahoittajana. Aihe rajattiin koskemaan vain hienomolekyylejä, koska muita puun yhdisteryhmiä (kuten pyrolyysituotteita, ligniiniä ja selluloosaa) selvitetään projektin puitteissa muuten. Julkaisut etsittiin käyttämällä pääasiassa Jyväskylän yliopiston kirjaston SciFinder-ohjelmaa, mutta myös internetin hakuohjelma Google oli ahkerassa käytössä varsinkin molekyylien kuvia etsittäessä.

Työnohjaajanani toimi yliassistentti Erkki Mannila, jonka uutterasta ja osaavasta ohjauksesta haluan lausua tässä kiitokseni. Ääneseudun kehityksen puolesta lähimpänä esimiehenäni oli teknologian kehittämisspäälikkö Mauno Harju, jota haluan kiittää hyvän työrauhan ja –ympäristön antamisesta. Työnvalvojan virkaa hoiti professori Kari Rissanen.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ	2
ESIPUHE	3
SISÄLLYSLUETTELO	4
1. JOHDANTO UUTEAINEISIIN	5
2. HIILIHYDRAATIT	5
3. TERPEENIT JA TERPENOIDIT	8
4. STILBEENIT	17
5. TANNIINIT	21
6. LIGNAANIT	26
7. FLAVONOIDIT	28
8. MUUT	34
9. PYROLYYSITUOTTEET	40
10. YHTEENVETO	40
LÄHTEET	41

1. Johdanto uuteaineisiin

Merkittävä osa männyn ja kuusen kaupallisesti hyödynnettävistä pienimolekyylisistä yhdisteistä on uuteaineita. Uuteaineet ovat yhdisteitä, jotka liukenevat puusta poolittomiin tai polaarisiin liuottimiin. Monet uuteaineet antavat puutyypille sille ominaisen värin ja hajun suojusten bakteereilta, sieniltä ja homeilta /22/. Pihkalla tarkoitetaan puun lipofiilisiä uuteaineita, ja se koostuu pääasiassa terpeeneistä ja terpenoideista sekä rasvahapoista ja niiden estereistä /44/. Muut orgaaniset uuteaineet ovat pääasiassa vesiliukoisia pienimolekyylisiä yhdisteitä, tanniineja ja sokereita. Näiden lisäksi puusta liukenee epäorgaanisia suoloja, joita ei aina lasketa kuuluvaksi uuteaineisiin.

Pihka voidaan jakaa patologiseen ja fysiologiseen pihkaan. Patologista pihkaa on pihkatiehyissä ja pihkarakkuloissa koostuen pääasiassa hartsihapoista ja monoterpeeneistä suojusten puuta biologisilta vaurioilta. Puun vararavintona toimivaa fysiologista pihkaa on pääasiassa ydinsäteiden tylppysoluissa eikä se juurikaan sisällä hartsihappoja tai monoterpeenejä /22/. Hartsihapoilla tarkoitetaan havupuiden pihkan haihtumattomia aineosia.

Tyypillisesti uuteaineiden pitoisuus puun kuiva-aineesta on 1-5%. Havupuiden uuteaineet sisältävät yleensä 30-50% hartsihappoja ja alle 10% saippuoitumattomia yhdisteitä (terpeenit, terpenoidit, sterolit ja rasva-alkoholit) loppuosan ollessa molemmilla ensisijaisesti rasvahappoestereitä. Usein ikääntyneiden puiden sydänpuussa on suuri määrä uuteaineita, kuten männyssä 23,5% asetoniliukoisia uuteaineita /44/.

2. Hiilihydraatit

Hiilihydraatit ovat luonnossa esiintyviä polyhydroksiyhdisteitä, joiden koko vaihtelee pienistä molekyyleistä makromolekyyliin. Pienimolekyyliset hiilihydraatit toimivat energianlähteenä (sokerit), suurimolekyyliset taas vararavintona (täkkelys) tai kasvien tukisolukkona (selluloosa).

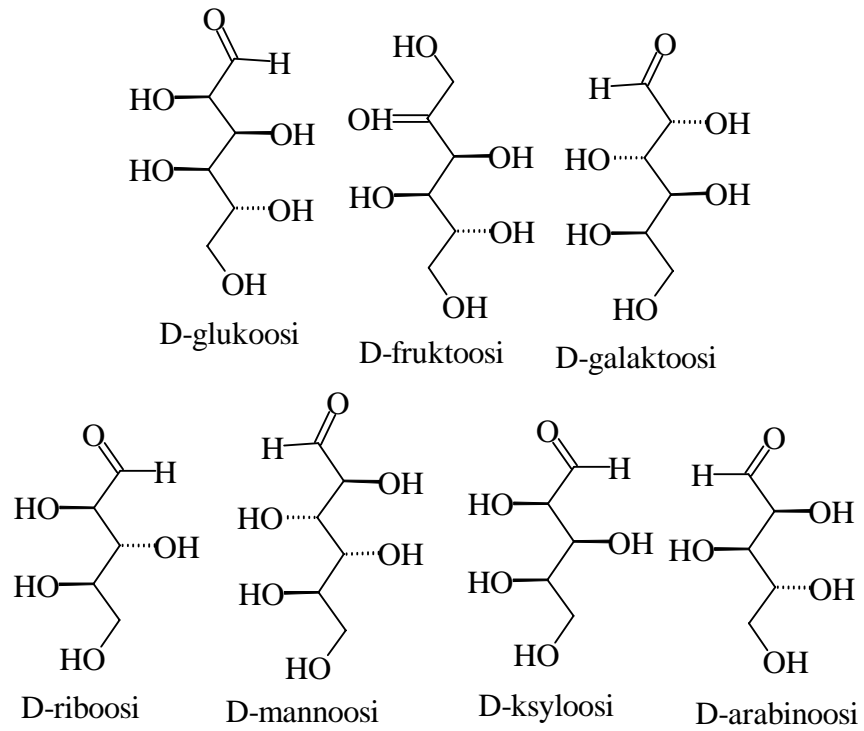
Hiilihydraatit voidaan jakaa seuraaviin ryhmiin:

1. **Monosakkaridit**, jotka ovat yksinkertaisia sokereita, esimerkiksi glukoosi, mannoosi, galaktoosi, ksyloosi ja arabinoosi
2. **Disakkaridit**, joissa on kaksi monosakkaridia liittyneenä toisiinsa glykosidisella sidoksella, esimerkiksi maltoosi, laktoosi ja sakkaroosi
3. **Trisakkaridit**, joissa on kolme monosakkaridiyksikköä, esimerkiksi raffinoosi
4. **Oligosakkaridit**, joilla monosakkaridiyksiköiden määrä on noin 2-10
5. **Polysakkaridit**, joiden monosakkaridiyksiköiden määrä on yli 10, esimerkiksi selluloosa ja tärkkelys
6. **Polyuronidit** ovat polysakkarideja, jotka sisältävät uronihappotähteitä

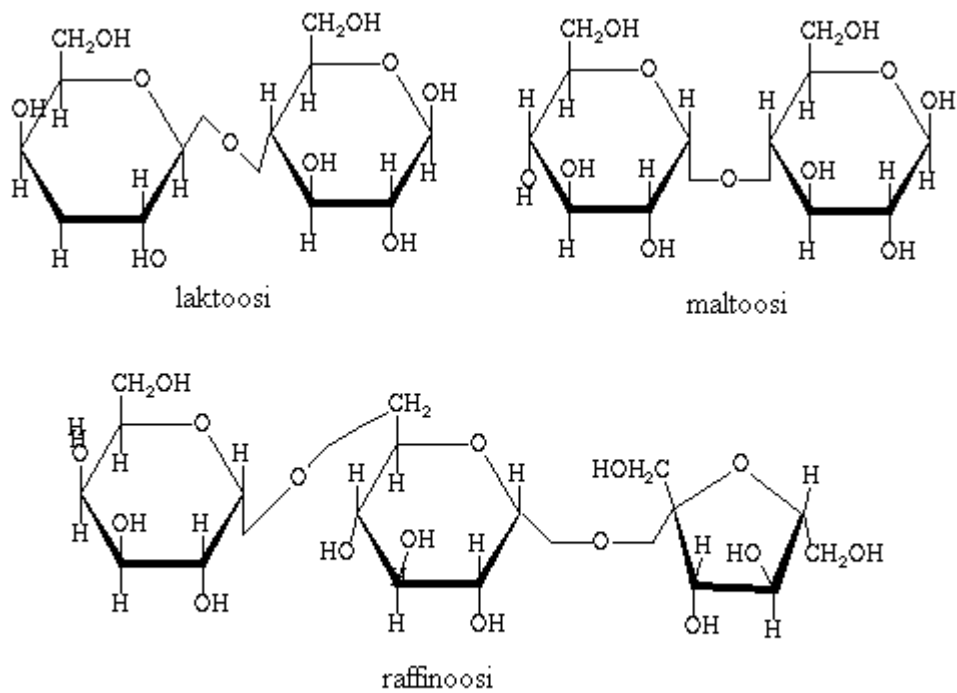
Monosakkaridit jakautuvat hiiliatomien lukumäärän perusteella esimerkiksi pentooseihin ja heksooseihin, jotka sisältävät joko aldehydi- tai ketoryhmän. Tästä saadaan nimityksiksi aldoosi ja ketoosi. Puussa esiintyy ainoastaan aldopentooseista tai aldoheksooseista rakentuvia hiilihydraatteja /55/. Sokereiden määrä on suurin nilajälsikerroksessa /58/.

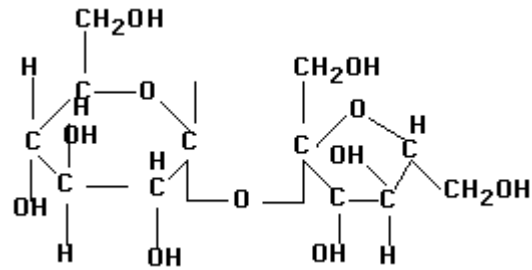
Hiilihydraatti	% kuoresta (kuusi)	% kuoresta (mänty)
selluloosa	18,5	14,3
O-asetyyli-galaktoglukomannaani	5	2,8
arabino-4-O-metyyloglukuroniksyylaani	6,1	5,6
pektiini	9	5,8
tärkkelys	1,7	0,1
sakkaroosi	0,5	0
glukoosi	0,3	0,1
fruktoosi	0,3	0
glykosideinä oleva glukoosi	9,9	0,7

Taulukko 1. Kuusen ja männyn kuorten hiilihydraattien koostumus /58/.

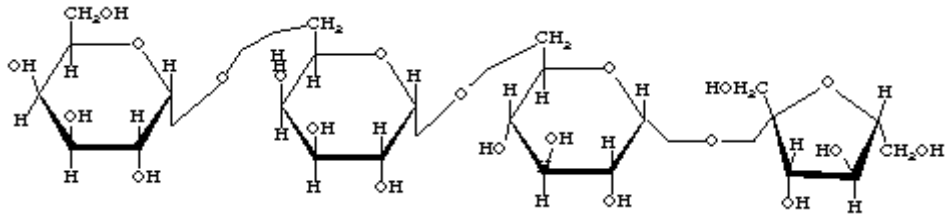


Kuva 1. Monosakkarideja.





sakkaroosi



starkyoosi

Kuva 2. Di-, tri- ja tetrasakkarideja: Laktoosi, maltoosi, raffinoosi, sakkaroosi ja starkyoosi /15/.

3. Terpeenit ja terpenoidit

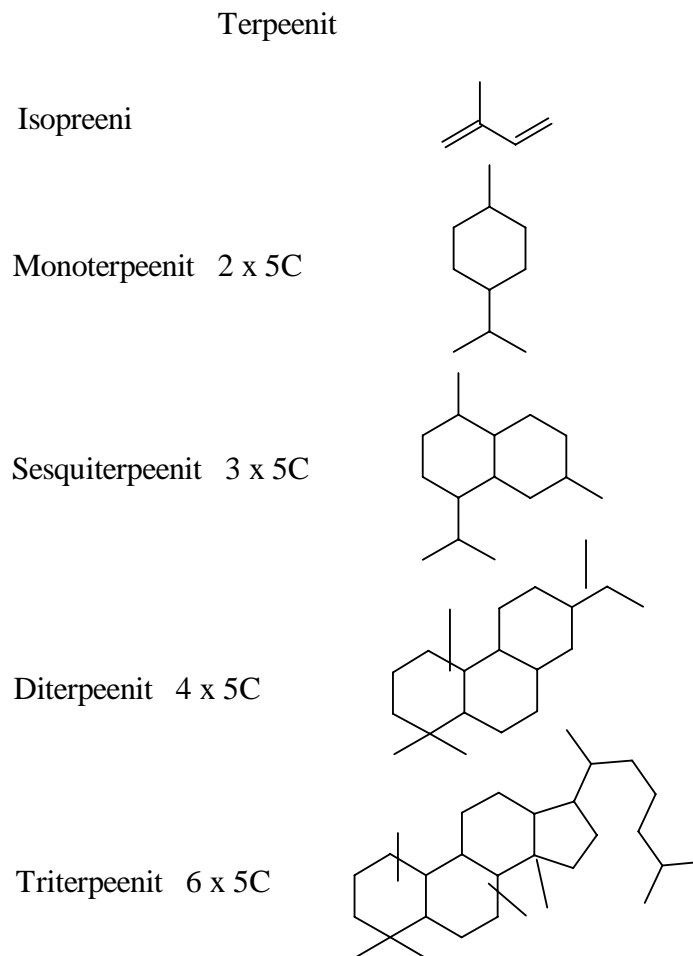
Terpeenit (tunnetaan myös nimellä isoprenoidit) ovat isopreenin eli 2-metyyli-1-butadieenin polymeroitumistuotteita, joiden bruttokaava on $(C_5H_8)_n$. Terpeenit luokitellaan isopreeniyksiköidensä lukumäärän mukaan /12/:

- a) monoterpeenit: 2 isopreeniyksikköä (10 hiiltä)
- b) sesquiterpeenit: 3 isopreeniyksikköä (15 hiiltä)
- c) diterpeenit: 4 isopreeniyksikköä (20 hiiltä)
- d) triterpeenit: 6 isopreeniyksikköä (30 hiiltä)
- e) tetraterpeenit: 8 isopreeniyksikköä (40 hiiltä)

Terpeenirakennetta, jossa on muutakin kuin C ja H, kutsutaan terpenoidiksi.

Yleensä terpeenestä tavataan erityisesti runsaasti havupuiden tiehytipihkasta /25/ samoin kuin hartsihappoja (trisyklisiä happoja, diterpenoideja /44/) ja steroleja (nelirenkainen steroidirunko, triterpenoideja /44/) /21/. Havupuut sisältävät lähinnä mono-, sesqui- ja

diterpeenejä. Mono- ja sesquiterpeenejä sekä näiden alkoholi johdoksia esiintyy pääosin neulasissa, mutta myös kuoressa ja juurissa. Niistä muodostetaan sulfaattiteollisuudessa tärpättiä ja mäntyöljyä /55/. Monoterpeenit ovat helposti haihtuvia, usein sykliisiä yhdisteitä, kuten mäntyä tärpätin pääkomponentti α -pineeni /44/. Terpeeneiksi voidaan luokitella myös sterolirakenteet, kasviöljyt (essential oils) ja karotenoidit.



Kuva 3. Isopreeniyksikön ja mono-, sesqui-, di- ja triterpeenien perusrakenteita /25/.

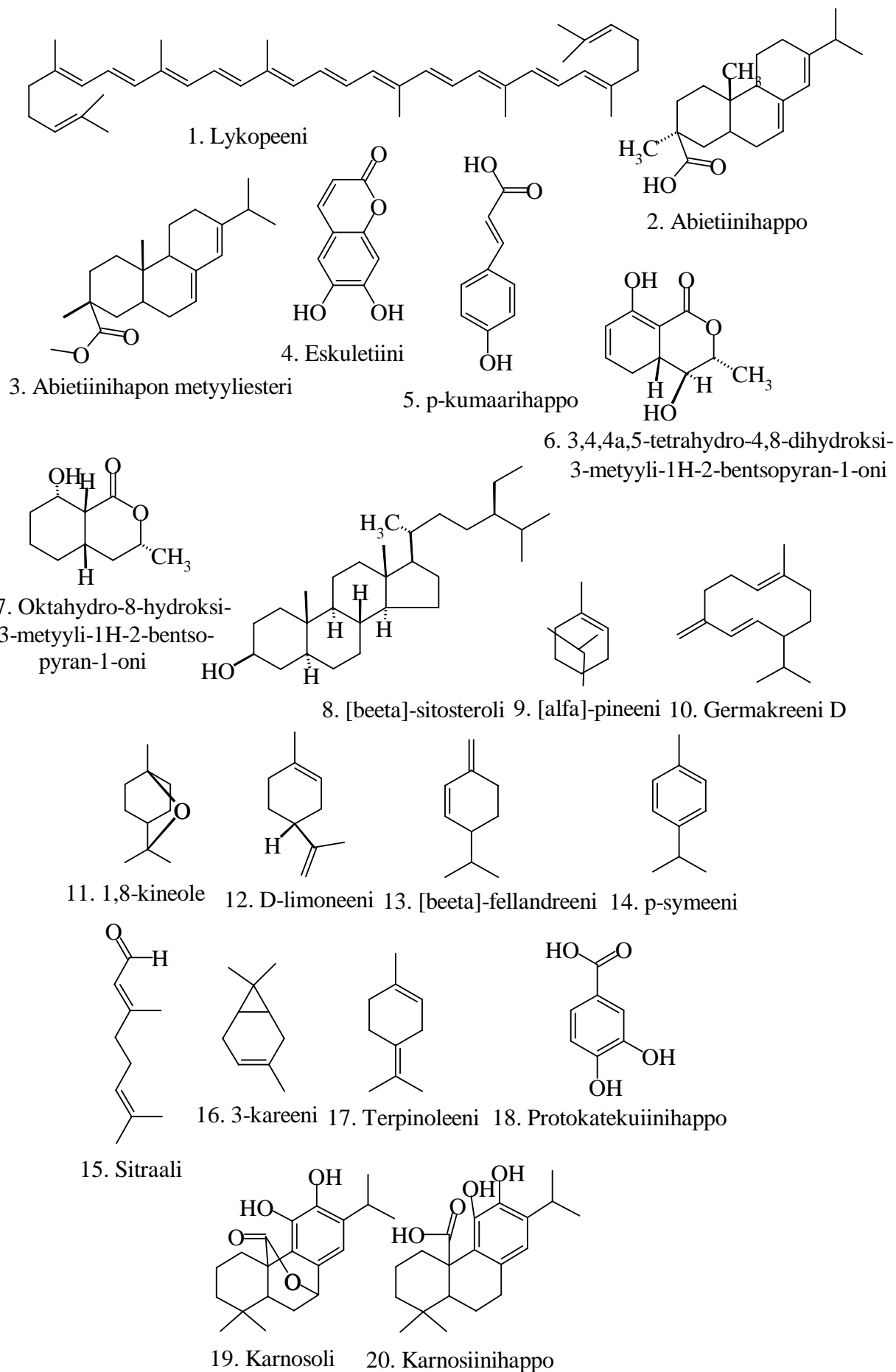
Terpeenit ja terpenoidit

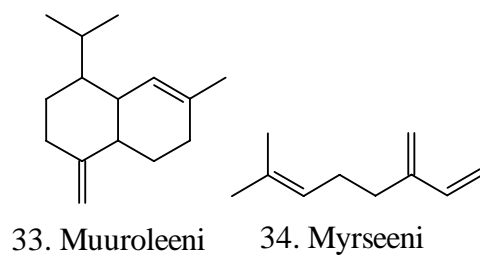
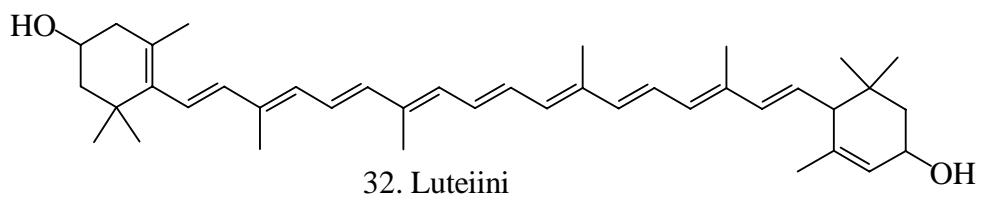
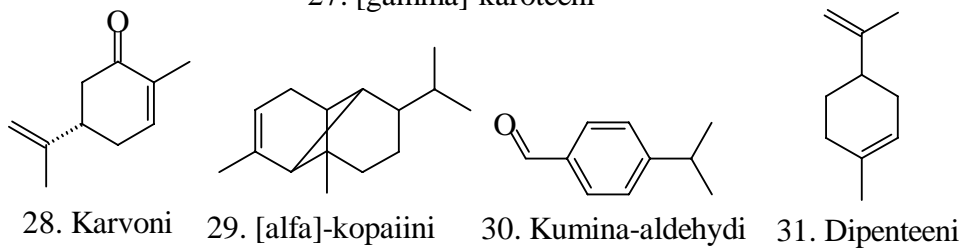
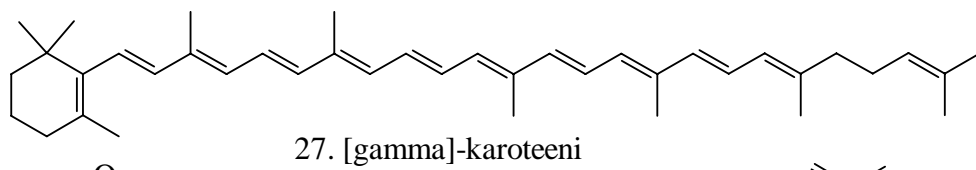
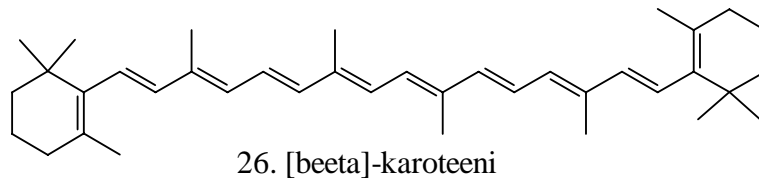
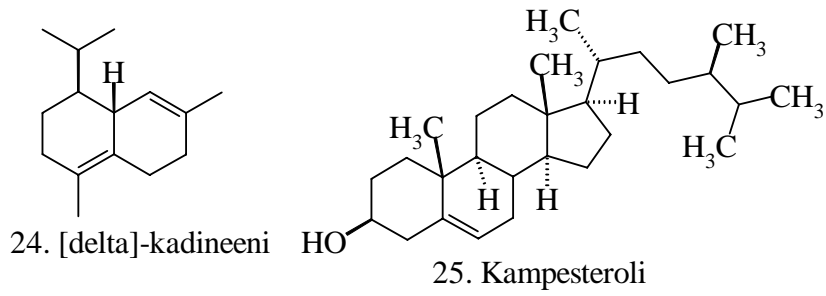
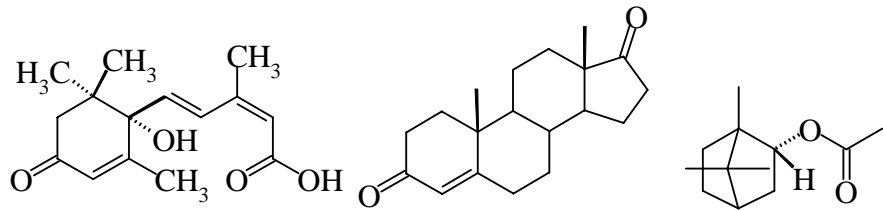
Nimi	Aktiivisuus	Puulaji	Kaupal. käytössä?	Lähde
1. Lykopeeni	Sydän- ja verisuonitautien ehkäisy			/48/
	antioksidantti			/18/
	miesten hedelmättömyys			/59/

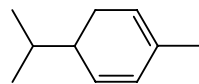
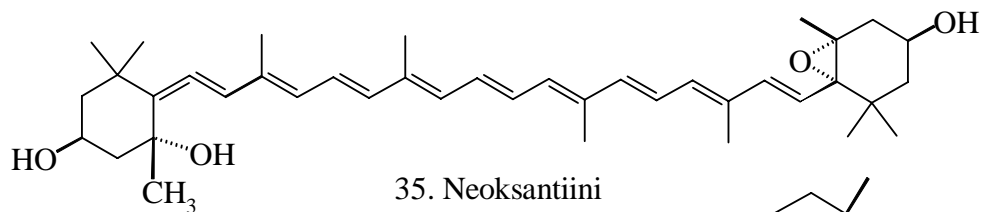
2. Abietiinihappo	alkueliöiden torjunta-aine (protistisidi)		On	/16,63/
3. Abietiinihapon metyyliesteri	fungisidi NO inhibiittori (eliössä) antimutageeninen viruksia tappava			/16/
4. Eskuletiini	antioksidantti			/7/
5. p-kumaarihappo	ehkäisee vatsasyöpää UV-absorboija			/7/ /49/
6. 3,4,4a,5-tetrahydro- 4,8-dihydroksi-3-metyyli- 1H-2-bentsopyran-1-oni (Isokumariinijohdos)	insektisidi	P. abies		/13/
7. Oktahydro-8-hydroksi- 3-metyyli- 1H-2-bentsopyran-1-oni	insektisidi	P. abies		/13/
8. [beeta]-sitosteroli	kolesterolia alentava androgeninen antibakteerinen tulehdusta estävä viruksia tappava torjunta-aine syöpää ehkäisevä antimutageeninen	P. sylvestris	On	/18,37/ /63/
9. [alfa]-pineeni	antibakteerinen	molemmat		/27/
10. Germakreeni D	fungisidi	P. abies		/27/
11. 1,8-kineole	fungisidi nukutusaine akarisidi antibakteerinen tulehdusta estävä antiseptinen karsinogeeninen makuaine hyönteiskarkote herbisidi pintakäsittelyaine	P. sylvestris	On	/30/ /63/
12. D-limoneeni	insektisidi syöpää ehkäisevä makuaine torjunta-aine hyönteiskarkote viruksia tappava	P. sylvestris	On	/50,63/
13. [beeta]-fellandreeni	insektisidi	P. sylvestris		/50/
14. p-symeeni	antibakteerinen	P. sylvestris		/3,63/
15. Sitraali	antibakteerinen antihistamiini antiseptinen makuaine fungisidi herbisidi	P. sylvestris		/3/ /63/
16. [delta]-3-Kareeni	insektisidi	molemmat	On	/5,63/
17. Terpinoleeni	insektisidi	molemmat		/5/
18. Protokatekuiinihappo	antioksidantti tulehdusta estävä	P. sylvestris		/38/
19. Karnosoli	antioksidantti		On	/40/

	chemoprotective			
20. Karnosiinihappo	antioksidantti chemoprotective anti-HIV			/40/ /42/
21. Abskisiinihappo	kasvihormoni	P. sylvestris		/63/
22. Androsteenidioni	mieshormoni (androgeeni)	P. sylvestris	On	/63/
23. Bornyyliasetaatti	antibakteerinen viruksia tappava makuaine torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
24. [delta]-kadineeni	akneen auttava antibakteerinen torjunta-aine testosteroni-indusoija	P. sylvestris	On	/63/
25. Kampesteroli	antioksidantti	P. sylvestris	On	/63/
26. [beeta]-karoteeni	1. allergiaan auttava 2. akneen auttava 3. astmaan auttava 4. syöpäaktiivinen 5. valtimoiden kovettumista estävä 6. antioksidantti 7. psoriasikseen auttava 8. stressiä vähentävä 9. väriaine 10. immunostimulantti	P. sylvestris	On	/63/
27. [gamma]-karoteeni	väriaine	P. sylvestris	On	/63/
28. Karvoni	1. antiseptinen 2. makuaine 3. käytetään viinoissa, parfyymeissä ja saippuoissa	P. sylvestris	On	/63/
29. Kopaiini	1. karpästen houkutin 2. valokuvauspaperin valmistuksessa	P. sylvestris	On	/63/
30. Kumina-aldehydi	antibakteerinen makuaine hajuaine fungisidi syntesiin lähtöaineena	P. sylvestris	On	/63/
31. Dipenteeni	allergeeni antibakteerinen viruksia tappava torjunta-aine makuaine	P. sylvestris	On (osana seosta ainakin)	/63/
32. Luteiini	1. rintasyöpään auttava 2. antioksidantti 3. väriaine 4. valtimoiden kovettumista ehkäisevä	P. sylvestris	On	/63/
33. Muuroleeni	antimutageeninen	P. sylvestris	On	/63/
34. (beeta-) Myrseeni	antimutageeninen hajuaine	P. sylvestris	On	/63/
35. Neoksantiini	väriaine	P. sylvestris	On	/63/

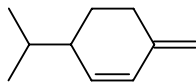
36. [alfa]-fellandreeni	makuaine fungisidi insektisidi laksatiivi hajuaine	P. sylvestris	On	/63/
37. [beeta]-fellandreeni	fungisidi hajuaine	P. sylvestris	On	/63/ /63/
38. Isopimaarihappo	torjunta-aine antibakteerinen	P. sylvestris	On	/63/
39. [alfa]-pineeni	allergeeni antibakteerinen flunssaan auttava tulehdusta estävä viruksia tappava syöpää ehkäisevä makuaine torjunta-aine hajuaine rauhoittava	P. sylvestris	On	/63/
40. [beeta]-pineeni	allergeeni antiseptinen makuaine torjunta-aine hyönteiskarkote hajuaine	P. sylvestris	On	/63/
41. Sabineeni	hajuaine	P. sylvestris	On	/63/
42. Dehydroabietaani	antibakteerinen sytostaatti torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
43. Dehydroabietiinihappo	allergeeni torjunta-aine protistisidi	P. sylvestris	On	/63/
44. Neoabietiinihappo	torjunta-aine protistisidi	P. sylvestris	On	/63/
45. [alfa]-terpineeni	akarisidi antiastmaattinen antibakteerinen makuaine hyönteiskarkote hajuaine torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
46. Terpinenoli	antiallergeeni antiastmaattinen antibakteerinen antiseptinen hyönteiskarkote hajuaine torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
47. Testosteroni	anabolinen mieshormoni antianeeminen kasvaimia ehkäisevä karsinogeeni antiosteoporoottinen	P. sylvestris	On	/63/
48. Violaksantiini	väriaine	P. sylvestris	On	/63/



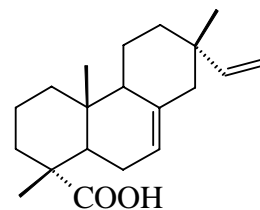




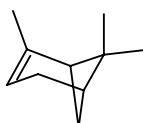
36. [alfa]-fellandreeni



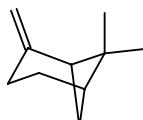
37. [beeta]-fellandreeni



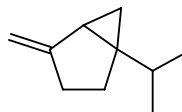
38. Isopimaarihappo



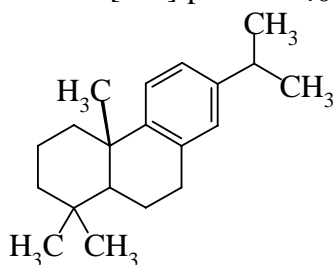
39. [alfa]-pineeni



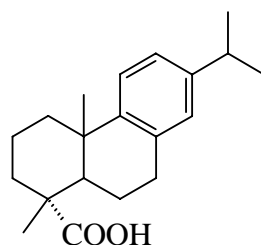
40. [beeta]-pineeni



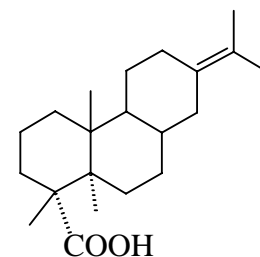
41. Sabineeni



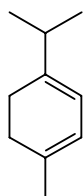
42. Dehydroabietaani



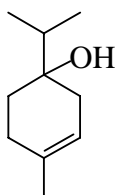
43. Dehydroabietiinihappo



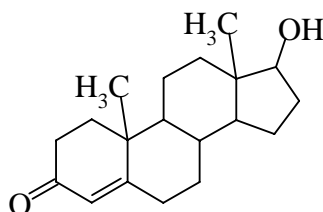
44. Neoabietiinihappo



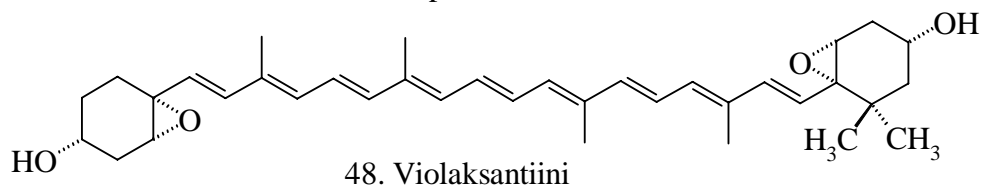
45. [alfa]-terpineeni



46. Terpinenoli



47. Testosteroni

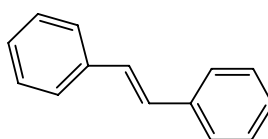


4. Stilbeenit

Stilbeeneillä eli 1,2-difenyylieetenin johdannaisilla on konjugoitunut kaksoissidosjärjestelmä /56/ ja tästä syystä stilbeenit ovat usein värillisiä yhdisteitä. Myös rakenteellisesti lähellä olevilla 1,2-difenyyliaaneilla ja 1,2-difenyylietanoleilla on todettu biologista aktiivisuutta /33/. Ne voivat esiintyä kasveissa vapaina, sokeriin kiinnittyneinä (usein glukoosiin) tai eetteröityneinä (usein metyyliettereinä) /34/.

Stilbeenejä tavataan runsaasti havupuissa ja niiden biologinen funktio on tavallisesti fungisidinen /14/ tai insektisidinen. Tästä syystä stilbeenejä löydetään varsinkin kuoresta ja neulasista. Kuusen kuoren kuiva-aineesta 1-6% on stilbeenejä ja varsinkin niiden glykosideja, mutta männyn kuoren kuiva-aineesta stilbeenejä on varsin vähän /58/. Kuoren pitoisuudet ovat korkeammat kuin siementen ja puuaineksen stilbeenipitoisuudet /6/. Pitoisuudet kuitenkin riippuvat useasta tekijästä, kuten kasvupaikasta, vuodenajasta, puun iästä, näytteenottokorkeudesta ja puun fyysisestä kunnosta /34/.

Stilbeenit

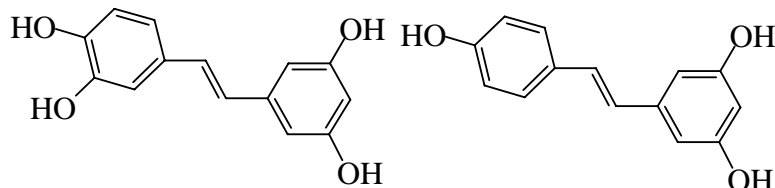


Kuva 4. Stilbeenin perusrakenne

Stilbeenit

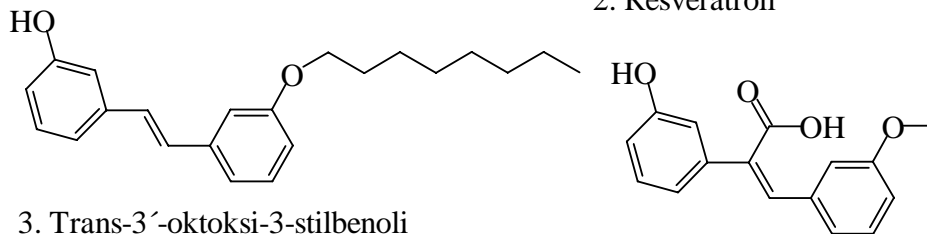
Nimi	Aktiivisuus	Puulaji	Kaupal. käytössä?	Lähde
1. Pikeatannoli	1. Paksusuolen syövän kasvun estäminen 2. Antileukemia 3. fungisidi	molemmat	On	/67/ /34/ /63/
2. Resveratrol	1. antioksidantti 2. tulehduksen estäjä 3. syövän syntymistä estävä 4. sydän- ja verisuonitaudit 5. antimutageeni 6. monoamiinioksidaasi-A:n inhibiittori (depressiolääke, Parkinsonin tauti, skitsofrenia) 7. fungisidi	molemmat	On	/52/ /20/ /34/ /63/
3. Trans-3'-oktoksi-3-stilbenoli	fungisidi			/14/
4. 3-hydroksi-[alfa]-(3-metoksisifyyli)-kanelihappo	fungisidi			/14/
5. 3-hydroksi-[alfa]-(3-metyylifenyli)-kanelihappo	fungisidi			/14/
6. 3-hydroksi-[alfa]-(3-kloorifenyli)-kanelihappo	fungisidi			/14/
7. Trans-3'-kloori-4-metoksi-3,4'-dihydroksistilbeeni	fungisidi			/14/

8. Pinosylviini	fungisidi antibakteerinen antioksidantti fytoaleksiini	molemmat	On	/6,29,61/ /29/ /64/ /63/
9. Pinosylviinin monometyylieetteri	fungisidi antibakteerinen antioksidantti	molemmat		/6,29,61/ /29,63/ /64/
10. Pinosylviinin dimetyylieetteri	fungisidi	P. sylvestris		/64/
11. Dihydropinosylviini	antioksidantti antibakteerinen fungisidi	P. sylvestris		/64/ /63/
12. Dihydropinosylviinin monometyylieetteri	antibakteerinen antioksidantti	P. sylvestris		/29/ /64/
13. Astringiini	fungisidi antibakteerinen	P. abies		/34/
14. Isorapontiini	fungisidi antibakteerinen antileukemia	P. abies		/34/
15. Isorapontigeniini	fungisidi	P. abies		/34/
16. Dihydroastringiini	antileukemia	P. abies		/33/



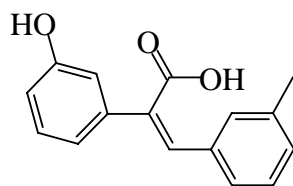
1. Pikeatannoli

2. Resveratrol

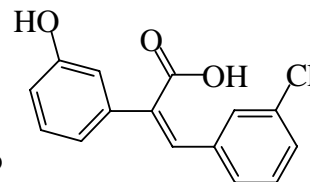


3. Trans-3'-oktoksi-3-stilbenoli

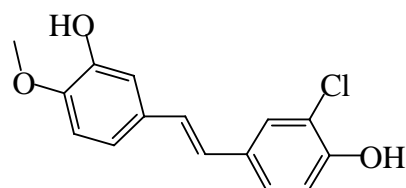
4. 3-hydroksi-[alfa]-(3-metoksifenyyli)-kanelihappo



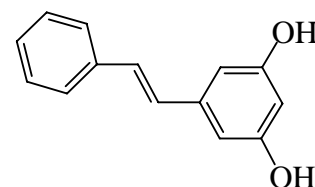
5. 3-hydroksi-[alfa]-(3-metyylifenyyli)-kanelihappo



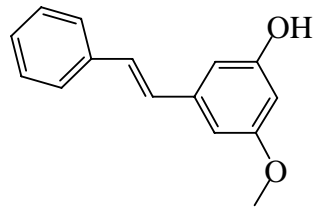
6. 3-hydroksi-[alfa]-(3-kloorifenyyli)-kanelihappo



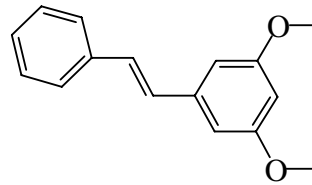
7. Trans-3'-kloori-4-metoksi-3,4'-dihydroksistilbeeni



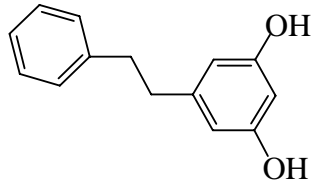
8. Pinosylviini



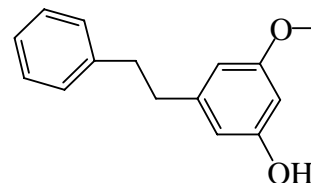
9. Pinosylviinin monometyylieetteri



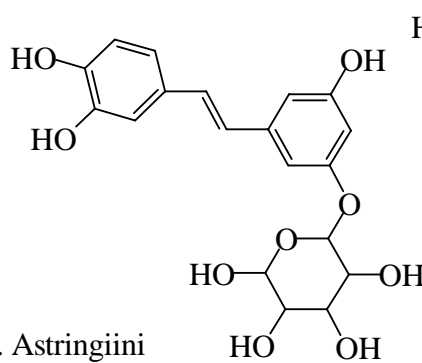
10. Pinosylviinin dimetyylieetteri



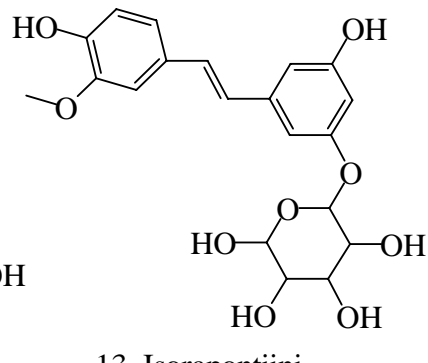
11. Dihydropinosylviini



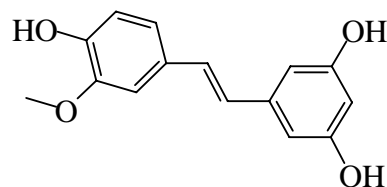
12. Dihydropinosylviinin monometyylieetteri



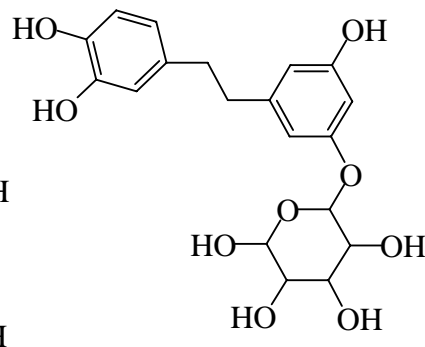
13. Astringiini



13. Isorapontiini



14. Isorapontigeniini



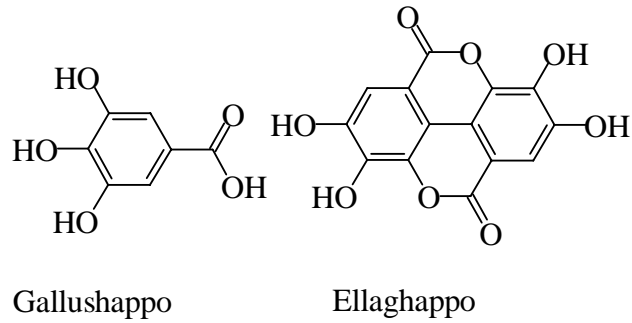
15. Dihydroastringiini

5. Tanniinit

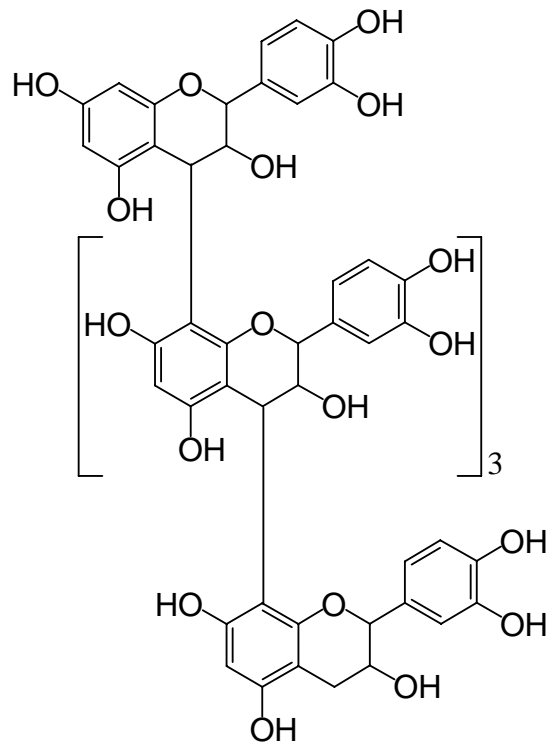
Tanniinien ryhmä menee osittain päällekkäin flavonoidien kanssa ja tanniinit voidaan jakaa kahteen ryhmään: hydrolysoituihin ja kondensoituneisiin. Hydrolysoituvat tanniinit tuottavat hydrolysoituessaan joko gallus- tai ellaghappoa ja sokereita (kuva 5). Tällaiset tanniinit eivät ole puumateriaalissa kovinkaan tavallisia. Kondensoituneet tanniinit taas ovat flavonoidien polymeerejä /56/ ja niitä kutsutaan myös proantosyanideiksi /26/. Kuusen kuoren tanniinit ovat pääasiassa juuri proantosyanideja (5-18%) /25/. Tanniineja on käytetty ja käytetään nahan säilömiseen, koska ne

kiinnittyvät bakteereille alttiin proteiineihin näin parantaen merkittävästi nahan säilyvyyttä /53, 60/. Tanniinien suuri määrä elottomassa sydänpuussa estää mikrobien hajottavaa vaikutusta /53/.

Tanniinit (hydrolyysituotteet)



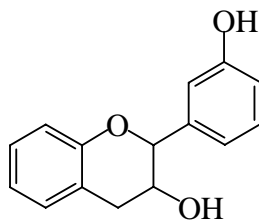
Kuva 5. Hydrolysoituvan tanniinin perusrakenteet



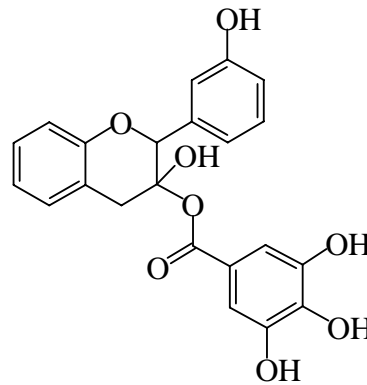
Kuva 6. Esimerkkiyhdiste kondensoituneesta tanniinista (Epikatekiini $(4\beta,8)_4$ -pentameeri, rintasyövän kasvua ehkäisevä yhdiste).

Tanniinit

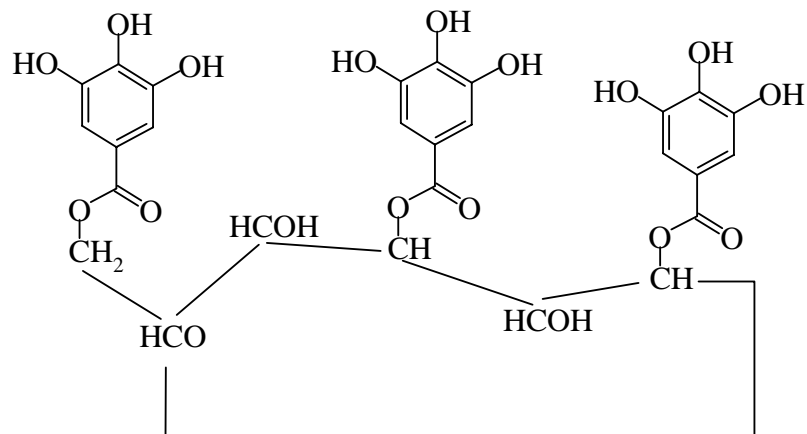
Nimi	Aktiivisuus	Puulaji	Kaupal. käytössä?	Lähde
1. Epigallokatekiini	leukemian sytostaatti apoptoosin indusoija	P. sylvestris		/60/
2. Epigallokatekiinin 3-gallaatti	leukemian sytostaatti apoptoosin indusoija	P. sylvestris		/60/
3. Tanniinihappo	palovammojen hoito			/2/
4. Korianiini A	kasvaimia ehkäisevä			/11/
5. Agrimoniini	kasvaimia ehkäisevä			/11/
6. Epikatekiini (4[beeta],8)4 pentameeri	rintasyövän kasvua ehkäisevä			/26/
7. Gallushappo	antibakteerinen	P. sylvestris		/45/
8. Gallushapon metyyliesteri	antibakteerinen	P. sylvestris		/45/



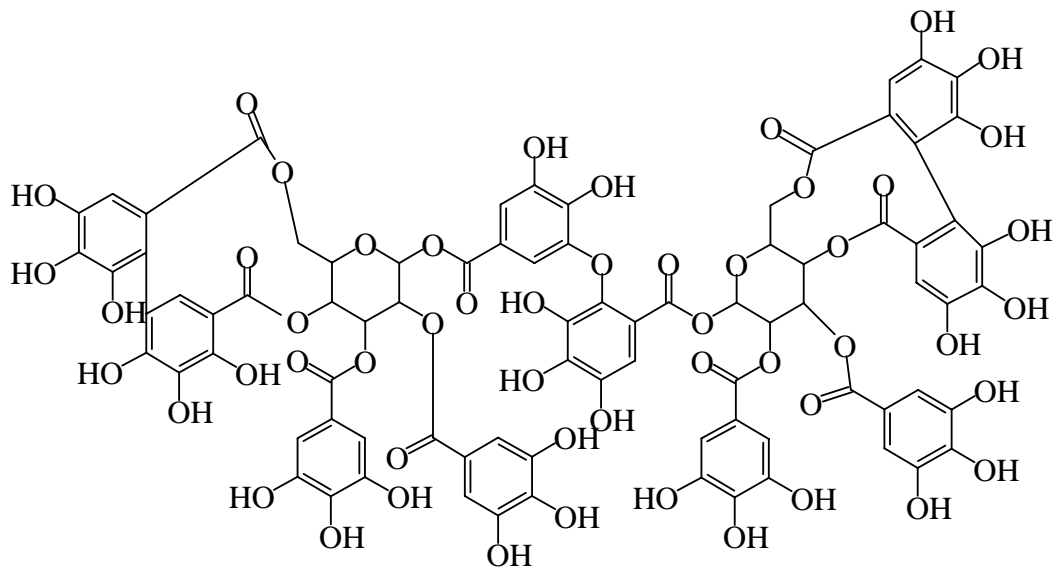
1. Epigallokatekiini



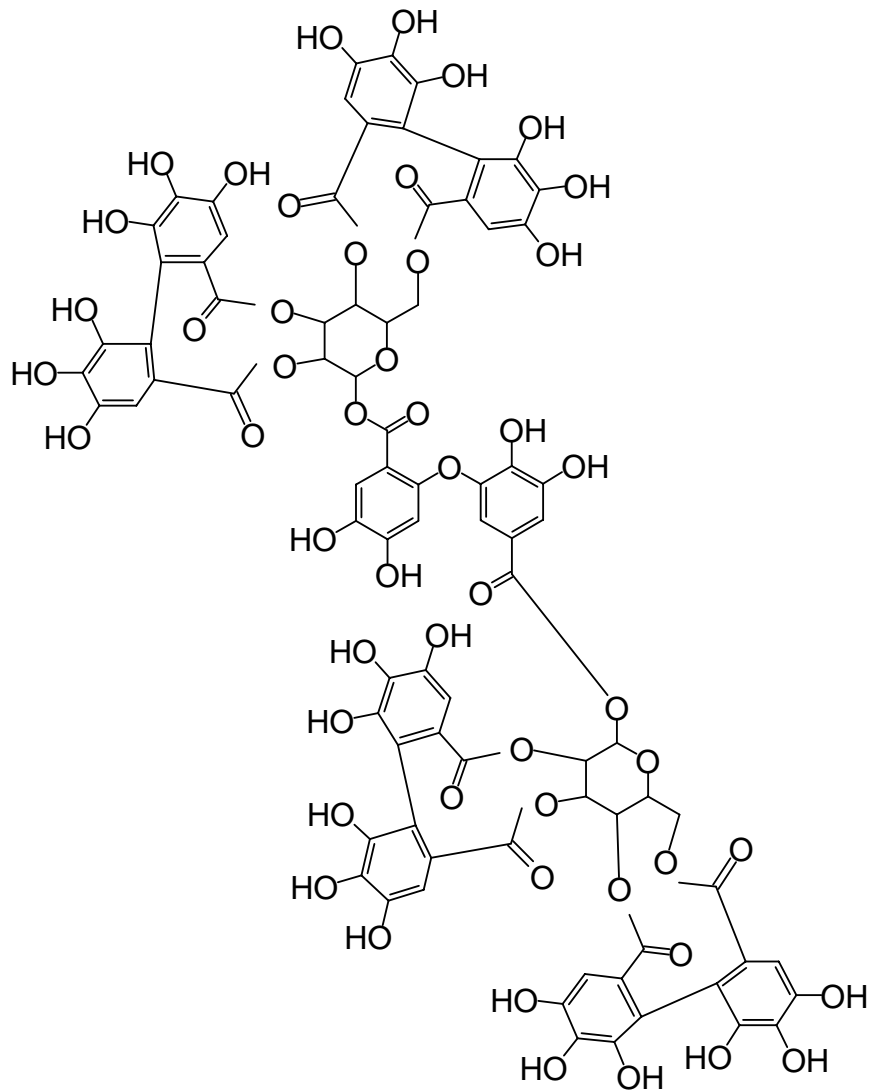
2. Epigallokatekiini-3-gallaatti



3. Tanniinihappo



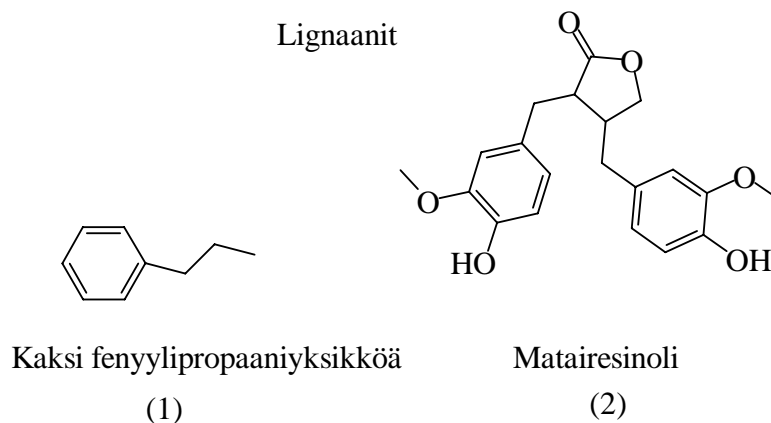
4. Korianiini A



5. Agrimoniini

6. Lignaanit

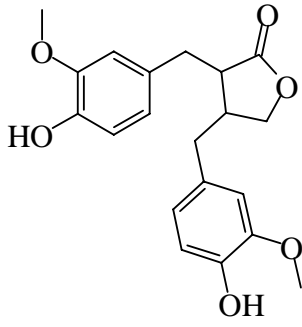
Lignaanit ovat vesiliukoisia ja niiden perusrakenteena on kaksi fenyylipropaaniyksikköä /44/, jotka sitoutuvat toisiinsa eri tavoin. Monissa lignaaneissa on tetrahydrofuraanirengas, mutta vastaavan kuusiatomisen renkaan ohella esiintyy yksiköiden välillä myös yksinkertainen $\beta-\beta$ -sidos /58/. Lignaaneita on eristetty kaikista kasvinosista /32/. Sekä kuusen että männyn kuoressa tavataan lignaaneja, mutta usein niiden koostumus poikkeaa rakenteellisesti puuaineksessa esiintyvistä lignaaneista /58/. Uudempien tutkimusten mukaan paras lähde lignaaneille ovat havupuilla oksat /19/, joissa yhdisteiden määrä voi olla monisatakertainen verrattuna runkopuun (stemwood) lignaanien määrään /66/.



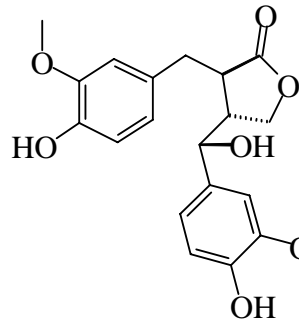
Kuva 7. Lignaenin perusrakenne (1) ja esimerkkiyhdiste (2)

Lignaanit

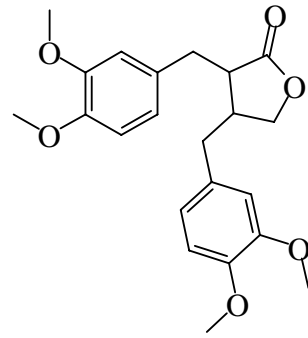
Nimi	Aktiivisuus	Puulaji	Kaupal. käytössä?	Lähde
1. Matairesinoli	insektisidisnergisti	molemmat		/32,64/
2. Hydroksimatairesinoli	antioksidantti	molemmat		/32,64/
3. Matairesinolin dimetyylieetteri	insektisidisnergisti	molemmat		/32,64/
4. Pinoresinoli	1. antioksidantti 2. syklisen adenosiiini-monofosfaattifosfodiesterin inhibiittori	molemmat	On	/64,65/ /63/
5. Dimetyylipinoresinoli	antioksidantti	molemmat		/64/
6. Nortrakelogeniini	antibakteerinen	P. sylvestris		/29,65/
7. Sekoisolarikiresinoli	antibakteerinen	P. sylvestris		/29,65/
8. [alfa]-konidendriini	antioksidantti	P. abies		/64/
9. Lioviili	antioksidantti	molemmat		/64,65/
10. Larikiresinoli	antioksidantti	molemmat		/64/
11. Isolarikiresinoli	antioksidantti	molemmat		/64,65/
12. Lignan A	antioksidantti	molemmat		/64/
13. Hinokiresinoli	antioksidantti	molemmat		/64/



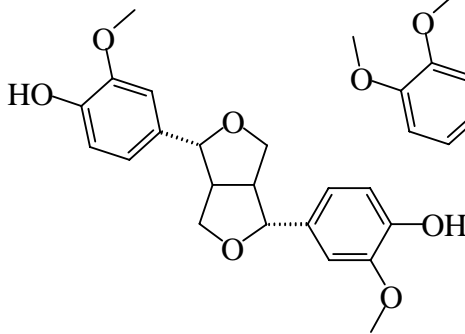
1. Matairesinoli



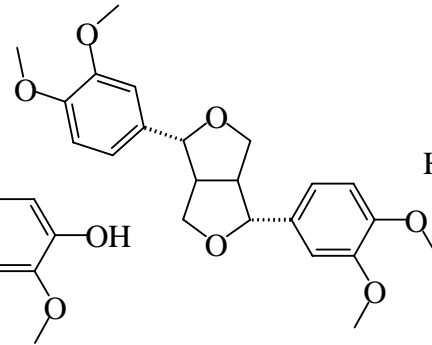
2. Hydroksimatairesinoli



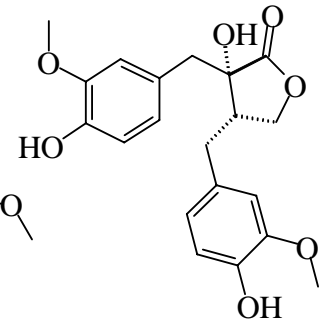
3. Matairesinolin dimetyylieetteri



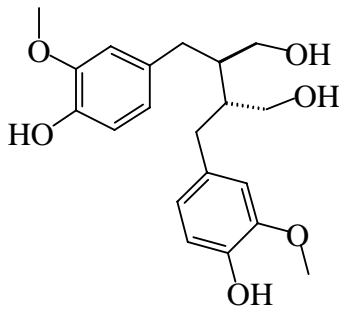
4. Pinoresinoli



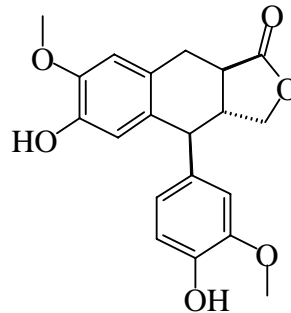
5. Dimetyylipinoresinoli



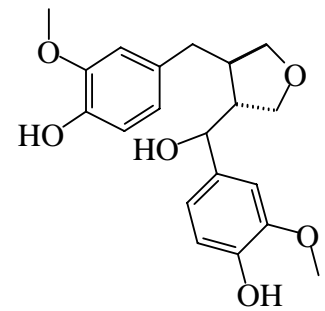
6. Nortrakelogeeni



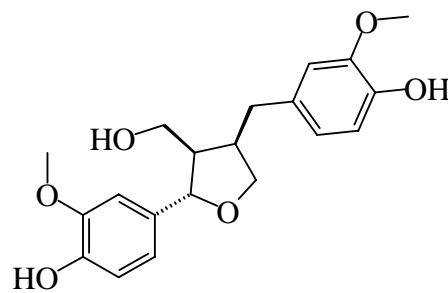
7. Sekoisolarikiresinoli



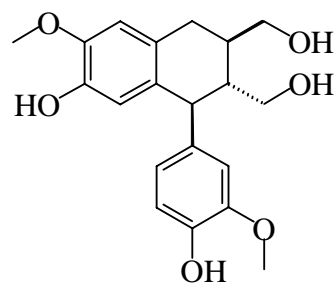
8. [alfa]-konidendrin



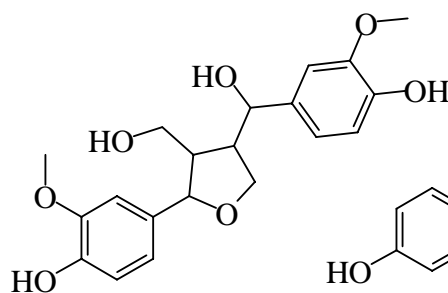
9. Lioviili



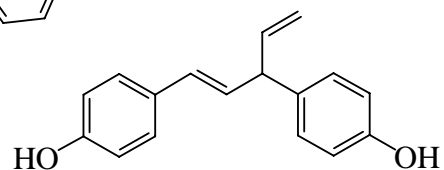
10. Larikiresinoli



11. Isolarikiresinoli



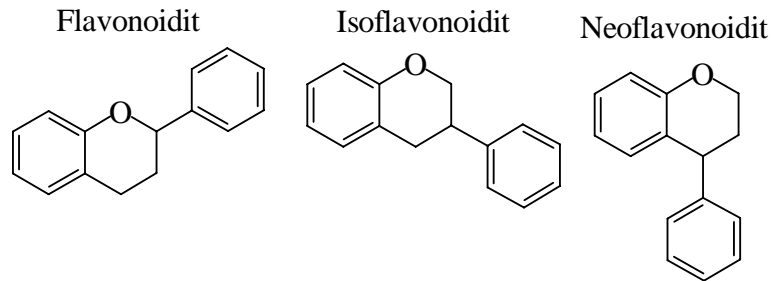
12. Lignan A



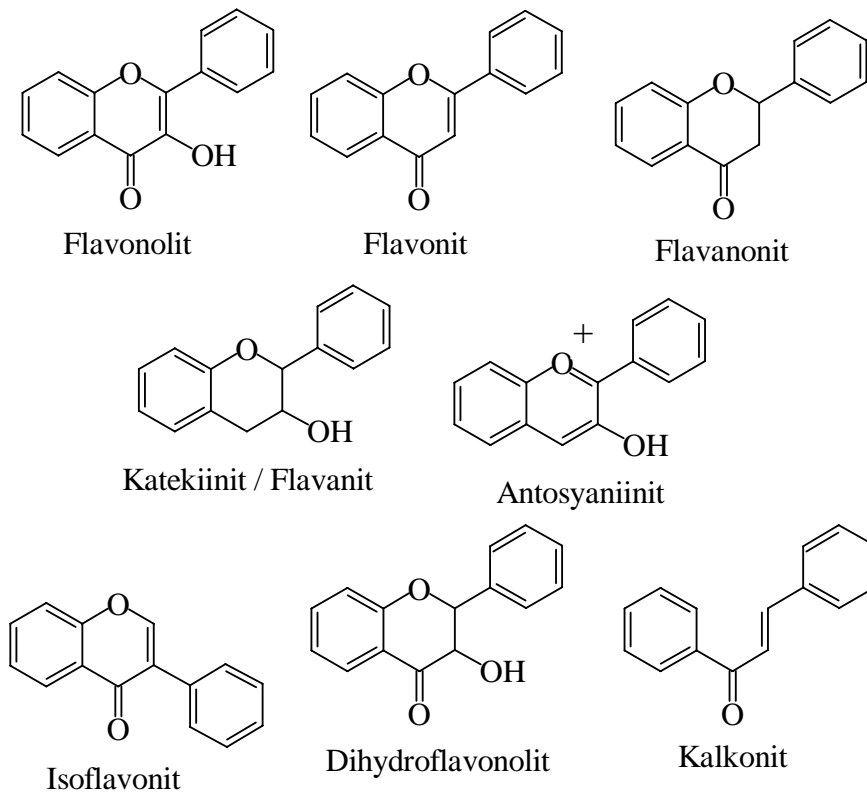
13. Hinokiresinoli

7. Flavonoidit

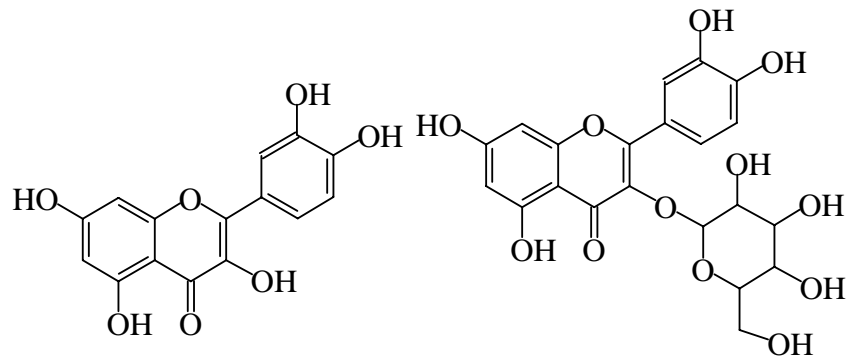
Flavonoidit ovat suuri ja monimuotoinen yhdisteryhmä, jolle on tyypillisenä rakenteena $C_6C_3C_6$ –hiilirunko /56/. Usein –C3 –ryhmällä on heterosyklinen rakenne /21/. Edelleen yhdisteet voidaan jakaa kolmeen luokkaan: 1) flavonoideihin, 2) isoflavonoideihin ja 3) neoflavonoideihin /55/. Kaikkien kasvien lehtien epidermikerroksessa on flavonoideja, jotka suojaavat UV-B-säteilyltä /53/. Flavonoidit esiintyvät sekä vapaina että glukosideina, joista jälkimmäinen muoto on yleisempi /8,21,45,46/. Havupuilla flavonoideja esiintyy ainakin neulasissa, kuoressa ja nilakerroksessa /21,24/. Kasvien tiedetään syntetisoivan flavonoideja mikrobien aiheuttamaa infektiota vastaan /45/.



Kuva 8. Flavonoidien perusrakenteet

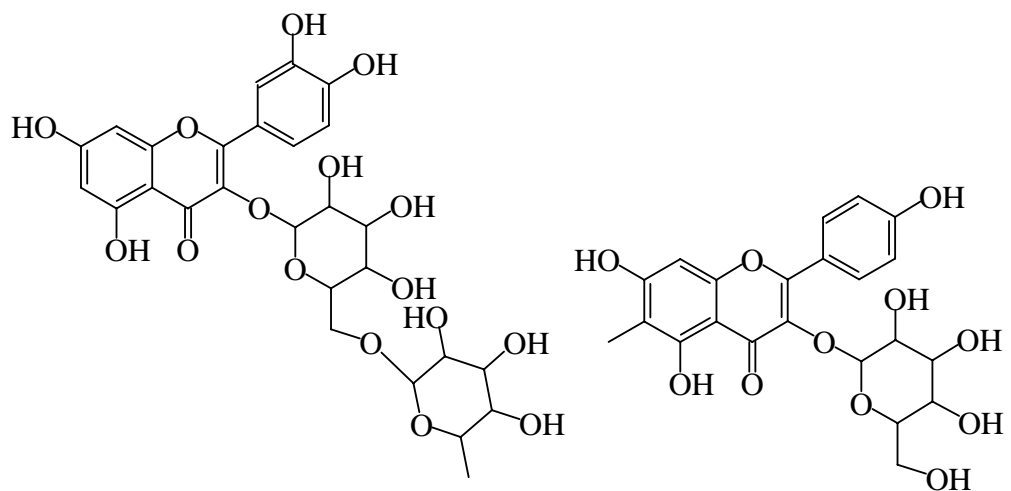


	viruksia tappava antioksidantti torjunta-aine immunostimulantti antibakteerinen		/63/ /63/
9. Naringeniini	antibakteerinen	molemmat	/46/
10. Pinokembriini	antibakteerinen anesteettinen antiseptinen torjunta-aine solumyrkky	P. sylvestris	/29/ /63/
11. Pinobanksiini	antibakteerinen	P. sylvestris	/29/
12. Dihydrokamferoli	antioksidantti	P. abies	/64/
13. Taksifoliini	antioksidantti tulehdusta estävä	P. sylvestris	/23/
14. Taksifoliini 3'-O-[beeta]-D-glukosidi	antioksidantti tulehdusta estävä	P. sylvestris	/23/
15. Moriini	antioksidantti		/45/
16. Krysiini	tulehdusta estävä antibakteerinen estrogeeni-indusioija hemoglobiini-indusioija	P. sylvestris On	/63/
17. Strobopiniini		P. sylvestris On	/63/
18. Pruniini	fungisidi	P. sylvestris On	/63/



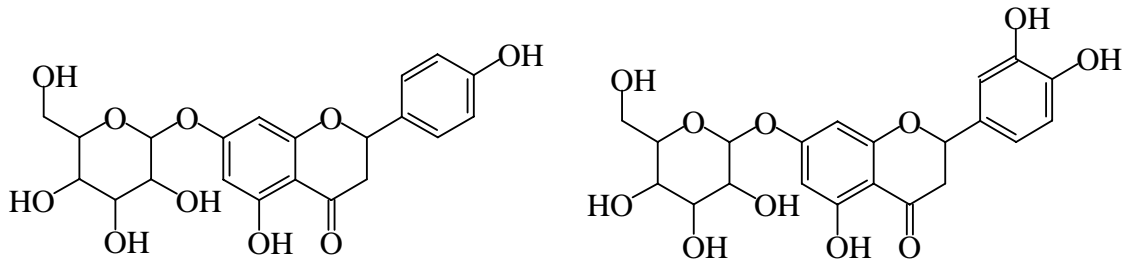
1. Kverketiini

2. Kverketiini 3-O-glukosidi



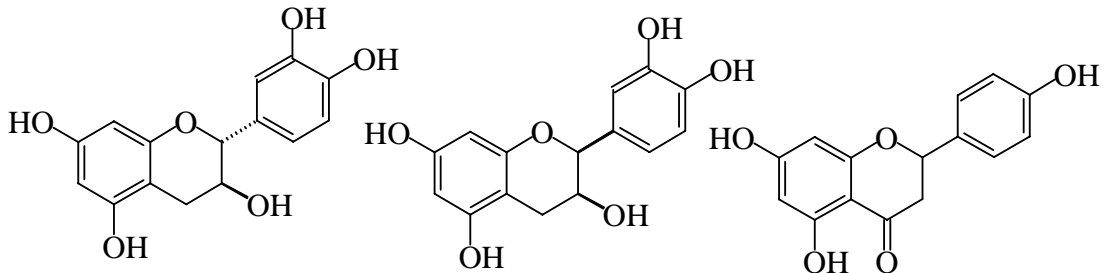
3. Kverketiini 3-O-rutinosidi

4. 6-metyylikamferoli-3-glukosidi



5. Naringeniini 7-O-[beeta]-glukopyranosidi

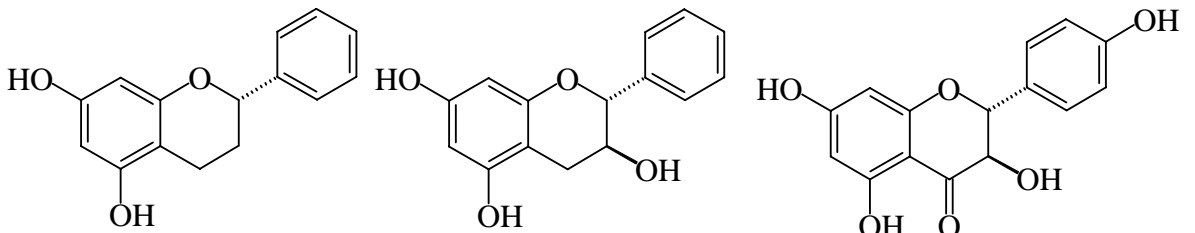
6. Eriodiktyoli 7-O-[beeta]-glukopyranosidi



7. Katekiini

8. Epikatekiini

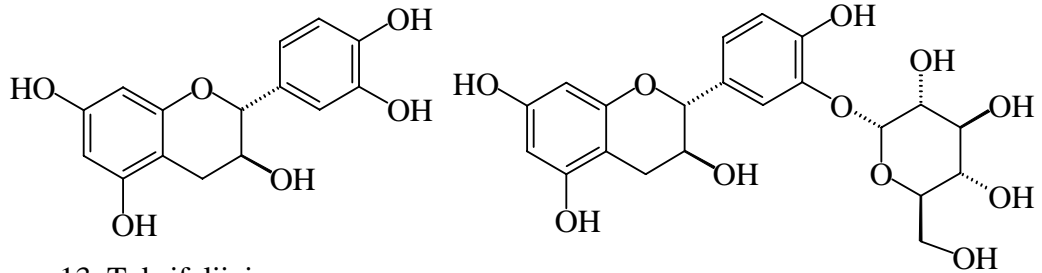
9. Naringeniini



10. Pinokembriini

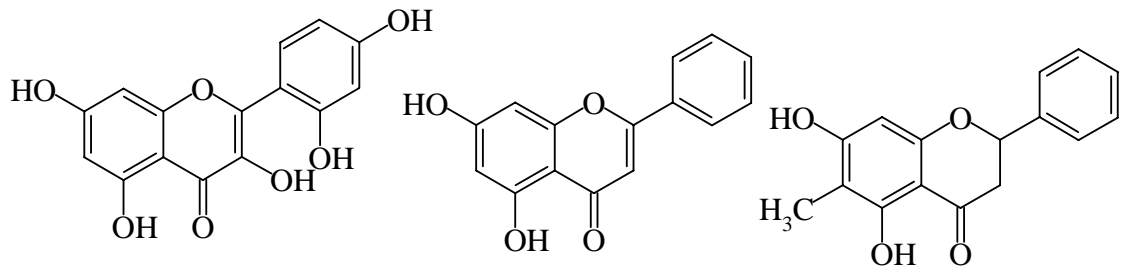
11. Pinobanksiini

12. Dihydrokamferoli



13. Taksifoliini

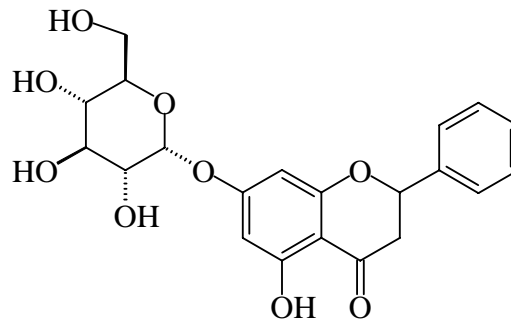
14. Taksifoliini 3'-O-[beeta]-D-glukosidi



15. Moriini

16. Krysiini

17. Strobopiniini



18. Pruniini

8. Muut

Tähän ryhmään olen sijoittanut sellaiset molekyylit, jotka eivät sovi muihin ryhmiin. Suurin osa niistä on aromaattisia yhdisteitä.

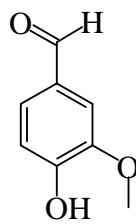
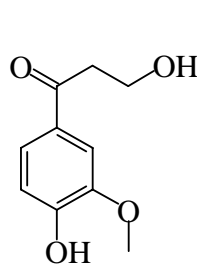
Muut

Nimi	Aktiivisuus	Puulaji	Kaupal. käytössä?	Lähde
1. Beeta-hydroksipropanivanilloni	antioksidantti	P. sylvestris		/23/
2. Vanilliini (vanillic acid)	antioksidantti antibakteerinen tulehdusta ehkäisevä kasvaimia tuhoava syöpää ehkäisevä laksatiivi torjunta-aine	P. sylvestris	On	/23/ /63/
3. Dihydrokoniferyylialkoholi	antioksidantti	P. sylvestris		/23/
4. Ferulihappo	1. antioksidantti 2. antibakteerinen 3. fungisidi 4. solujen jakautumista estävä 5. antiestrogeninen 6. säilöntäaine 7. paksusuolen syöpää ehkäisevä 8. tulehdusta ehkäisevä 9. antimutageeninen 10. viruksia tappava 11. herbisidi 12. immunostimulantti 13. torjunta-aine 14. aurinkovoide (sunscreens)	P. sylvestris		/23/ /10/ /63/
5. Sinappihappo	antioksidantti	molemmat		/39/
6. Syringiinihappo (syringic acid)	antioksidantti	molemmat		/39/
7. Adeniini (nukleinihappo)	1. viruksia tappava 2. virtsan eritystä lisäävä (diuretic)	P. sylvestris	On	/63/

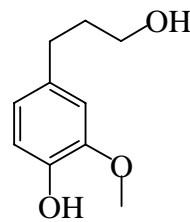
	3. torjunta-aine 4. verisuonia laajentava (vasodilator)			
8. p-anisaldehydi	1. antimutageeninen 2. fungisidi 3. insektisidi 4. tyrosinaasi-inhibiittori	P. sylvestris	On	/63/
9. Askorbiinihappo	1. antiaggregantti 2. antibakteerinen 3. flunssaa helpottava 4. vastamyrkky (Al,Cd,Pb, paraquat) 5. antihistamiini 6. hedelmättömyyteen auttava 7. tulehdusta ehkäisevä 8. antioksidantti 9. antiseptinen 10. viruksia tappava 11. syöpää estävä 12. torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
10. Bentsoehappo	säilöntäaine	P. sylvestris	On	/63/
11. Borneoli	antibakteerinen tulehdusta ehkäisevä hiivaa ehkäisevä fungisidi makuaine hyönteiskarkote torjunta-aine rauhottava aine	P. sylvestris		/63/
12. Butaanihappo	syöpää ehkäisevä apoptoottinen torjunta-aine sellun tuotannossa	P. sylvestris	On	/63/
13. Kamfeeni	antioksidantti torjunta-aine makuaine	P. sylvestris	On	/63/
14. Dekaanihappo (capric acid)	fungisidi torjunta-aine makuaine korroosion estoaine pintakäsittelyaine	P. sylvestris	On	/63/
15. Karyofylleeni	akneen auttava astmaan auttava antibakteerinen tulehdusta ehkäisevä kasvaimia tuhoava fungisidi hyönteiskarkote termiittikarkote	P. sylvestris	On	/63/
16. Kamatsuleeni	tulehdusta ehkäisevä antioksidantti antiseptinen torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
17. Koliini	1. alzheimerin tautia ehkäisevä 2. dementiaa ehkäisevä	P. sylvestris	On	/63/

	3. maanisuutta ehkäisevä 4. maksaa suojaava (hepatoprotective)			
18. Estragoli	antiaggregantti syöpää ehkäisevä karsinogeeninen makuaine hajuaaine insektisidi	P. sylvestris	On	/63/
19. Eugenoli	antioksidantti kouristuksia ehkäisevä	P. sylvestris	On	/63/
20. Eugenolin metyylietteri	syöpää ehkäisevä myorelaksantti	P. sylvestris	On	/63/
21. Fruktoosi	krapulaa ehkäisevä laksatiivi makeutusaine	P. sylvestris	On	/63/
22. Furfuraali	antiseptinen makuaine fungisidi pestisidi	P. sylvestris	On	/63/
23. Galaktoosi	makeutusaine	P. sylvestris	On	/63/
24. Glukoosi	suonikohjuja ehkäisevä muistia parantava	P. sylvestris	On	/63/
25. p-hydroksibentsoehappo	1. antimutageeninen 2. käytetään synteeseissä 3. intermediaattina väri- aineissa ja fungisideissa	P. sylvestris	On	/63/
26. Inositoli	1. makeutusaine 2. kasvutekijänä elämissä ja mikro-organismeissa	P. sylvestris	On	/63/
27. Longifoleeni	1. boraanijohdannaista käytetään kiraalisena hydroboratoivana aineena	P. sylvestris	On	/63/
28. Melibioosi	makeutusaine	P. sylvestris	On	/63/
29. Fenoli	anesteettinen antibakteerinen antiseptinen antioksidantti viruksia tappava rypistymistä estävä syöpää ehkäisevä karsinogeeninen torjunta-aine vasodilaattori	P. sylvestris	On	/63/
30. Pinitoli	antidiabeettinen hyönteiskarkote torjunta-aine ekspektorantti	P. sylvestris	On	/63/
31. Propaanialdehydi	makuaine hajuaaine	P. sylvestris	On	/63/
32. 3,4-dihydroksibentsoehappo (protocatechuic acid)	allergeeni astmaan auttava antibakteerinen herpeksen auttava tulehdusta ehkäisevä antimutageeninen	P. sylvestris	On	/63/

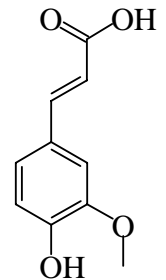
	antioksidantti kasvaimia tuhoava viruksia tappava apoptoottinen karsinogeeninen fungisidi chemopreventive immunostimulantti torjunta-aine			
33. Kiinihappo (quinic acid)	sapen tuottoa lisäävä	P. sylvestris	On	/63/
34. Ramnoosi	makeutusaine	P. sylvestris	On	/63/
35. Sikimihappo (shikimic acid)	syöpää ehkäisevä antioksidantti karsinogeeninen mutageeninen torjunta-aine	P. sylvestris	On	/63/
36. Valerihappo (pentaanihappo)	1. antihysterinen 2. unettomuuteen auttava 3. makuaine 4. alhaiseen verenpaineeseen auttava 5. hajuaaine 6. rauhoittava	P. sylvestris	On	/63/
37. Ksyloosi	antidiabeettinen diagnostiikkakäyttö	P. sylvestris	On	/63/



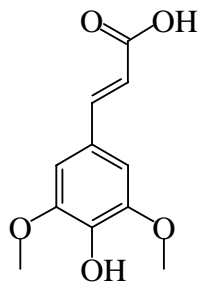
2. Vanilliini



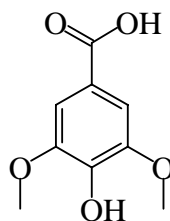
3. Dihydrokoniferyylialkoholi



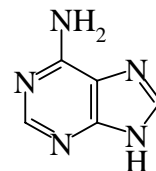
4. Ferulihappo



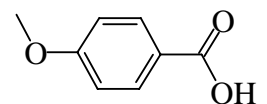
5. Sinappihappo



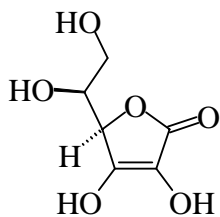
6. Syringiinihappo (syringic acid)



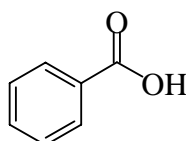
7. Adeniini



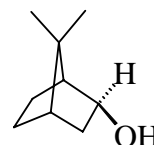
8. p-anisaldehydi



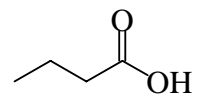
9. Askorbiinihappo



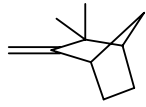
10. Bentsoehappo



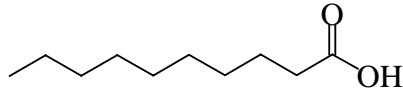
11. Borneoli



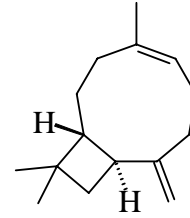
12. Butaanihappo



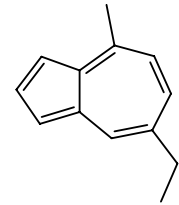
13. Kamfeeni



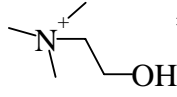
14. Dekaanihappo (capric acid)



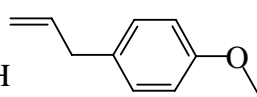
15. Karyofylleeni



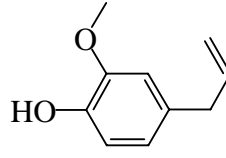
16. Kamatsuleeni



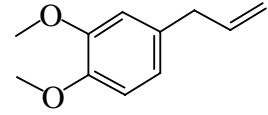
17. Koliini



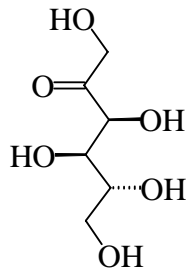
18. Estragoli



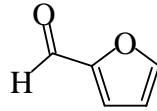
19. Eugenoli



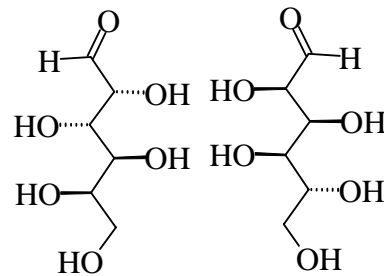
20. Eugenolin metyylieetteri



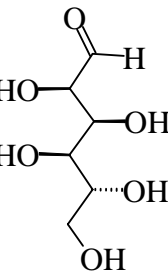
21. Fruktoosi



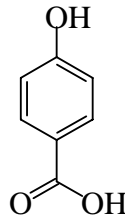
22. Furfuraali



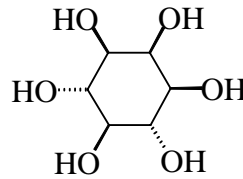
23. Galaktoosi



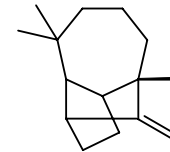
24. Glukoosi



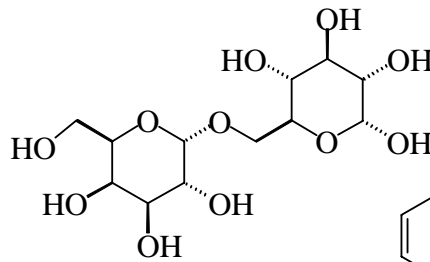
25. p-hydroksibentsoehappo



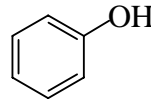
26. Inositoli



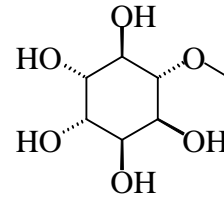
27. Longifoleeni



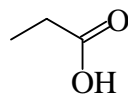
28. Melibioosi



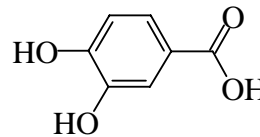
29. Fenoli



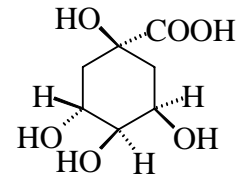
30. Pinitoli



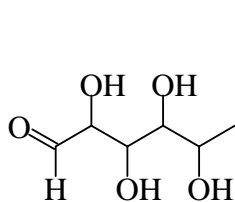
31. Propaanialdehydi



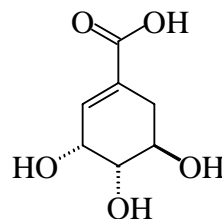
32. 3,4-dihydroksibentsoehappo



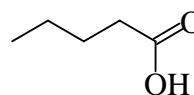
33. Kiinihappo



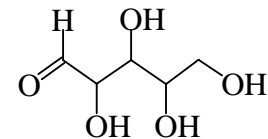
34. Ramnoosi



35. Sikimihappo



36. Pentaanihappo



37. Ksyloosi

9. Pyrolyysituotteet

Pyrolyysi on prosessi, jossa kuumennettaessa hapettomassa tilassa suuremmat molekyylit hajoavat pienemmiksi /12/. Puuperäisiä pyrolyysituotteita hyödynnetään kaupallisesti.

10. Yhteenveto

Työssä etsittiin kirjallisuuden avulla männyn ja kuusen kaupallisesti hyödynnettävissä olevia pienimolekyylisiä yhdisteitä. Molekyylejä on paljon erilaisia ja niiden biologiset aktiivisuudet ovat moninaiset.

Hiilihydraatit ovat luonnossa esiintyviä polyhydroksiyhdisteitä, joiden koko vaihtelee pienistä molekyyleistä makromolekyyleihin. Pienimolekyyliset hiilihydraatit toimivat energianlähteenä (sokerit), suurimolekyyliset taas vararavintona (täykkelys) tai kasvien tukisolukkona (selluloosa). Erilaisia puuperäisiä hiilihydraatteja esiteltiin yhteensä 12.

Terpeenit (tunnetaan myös nimellä isoprenoidit) ovat isopreenin eli 2-metyyli-1-butadieenin polymeroitumistuotteita, joiden bruttokaava on $(C_5H_8)_n$. Terpeenit luokitellaan isopreeniyksiköidensä lukumäärän mukaan /12/. Jos molekyylissä on muitakin atomeja kuin C ja H niin puhutaan terpenoidista. Erilaisia puuperäisiä terpeenejä ja terpenoideja esiteltiin yhteensä 48.

Stilbeeneillä eli 1,2-difenyylieetenin johdannaisilla on konjugoitunut kaksoissidosjärjestelmä /56/ ja tästä syystä stilbeenit ovat usein värillisiä yhdisteitä. Myös rakenteellisesti lähellä olevilla 1,2-difenyylitaaneilla ja 1,2-difenyylitanoleilla on todettu biologista aktiivisuutta /33/. Ne voivat esiintyä kasveissa vapaina, sokeriin kiinnittyneinä (usein glukoosiin) tai eetteröityneinä (usein metyyliettereinä) /34/. Erilaisia puuperäisiä stilbeenejä esiteltiin yhteensä 16.

Tanniinien ryhmä menee osittain päällekkäin flavonoidien kanssa ja tanniinit voidaan jakaa kahteen ryhmään: hydrolysoituihin ja kondensoituneisiin. Hydrolysoituvat tanniinit tuottavat hydrolysoituessaan joko gallus- tai ellaghappoa ja sokereita. Tällaiset

tanniinit eivät ole puumateriaalissa kovinkaan tavallisia. Kondensoituneet tanniinit taas ovat flavonoidien polymeerejä /56/ ja niitä kutsutaan myös proantosyanideiksi /26/. Erilaisia puuperäisiä tanniineja esiteltiin yhteensä 8.

Lignaanit ovat vesiliukoisia ja niiden perusrakenteena on kaksi fenyylipropaaniyksikköä /44/, jotka sitoutuvat toisiinsa eri tavoin. Monissa lignaaneissa on tetrahydrofuraanirengas, mutta vastaavan kuusiatomisen renkaan ohella esiintyy yksiköiden välillä myös yksinkertainen $\beta-\beta$ -sidos /58/. Lignaaneita on eristetty kaikista kasvinosista /32/. Erilaisia puuperäisiä lignaaneja esiteltiin yhteensä 13.

Flavonoidit ovat suuri ja monimuotoinen yhdisteryhmä, jolle on tyypillisenä rakenteena $C_6C_3C_6$ -hiilirunko /56/. Usein $-C_3$ -ryhmällä on heterosyklinen rakenne /21/. Edelleen yhdisteet voidaan jakaa kolmeen luokkaan: 1) flavonoideihin, 2) isoflavonoideihin ja 3) neoflavonoideihin /55/. Kaikkien kasvien lehtien epidermikerroksessa on flavonoideja, jotka suojaavat UV-B-säteilyltä /53/. Flavonoidit esiintyvät sekä vapaina että glukosideina, joista jälkimmäinen muoto on yleisempi /8,21,45,46/. Erilaisia puuperäisiä flavonoideja esiteltiin yhteensä 18.

Edellä mainittuihin ryhmiin sopimattomia yhdisteitä esiteltiin kappaleessa Muut yhteensä 37. Suurin osa niistä oli aromaattisia yhdisteitä.

Puuperäisiä pyrolyysituotteita hyödynnetään kaupallisesti, mutta yksittäisiä tuotteita ei tässä työssä esitelty.

Lähteet

1. Aggarwal, K. K., Khanuja, S. P. S., Ahmad, Ateeque, Kumar, T. R. Santha, Gupta, Vivek K. ja Kumar, Sushil, Antimicrobial activity profiles of the two enantiomers of limonene and carvone isolated from the oils of *Mentha spicata* and *Anethum sowa*, *Flavour and Fragrance*, 2001, 17(1), pp. 59-63.
2. Alnicolsa del Perú S.A.C., The Use of Tannic Acid in the Local Treatment of Burn Wounds: Intriguing Old and New Perspectives, *Wounds* 13(4): 144-158, 2001.

3. Belletti, Nicoletta, Ndagijimana, Maurice, Sisto, Claudio, Guerzoni, Maria E., Lanciotti, Rosalba ja Gardini, Fausto, Evaluation of the Antimicrobial Activity of Citrus Essences on *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 6932-6938.
4. Beninger, Clifford W. ja Abou-Zaid, Mamdouh M., Flavonol Glycosides from Four Pine Species that Inhibit Early Instar Gypsy Moth (Lepidoptera: Lymantriidae) Development, *Biochemical Systematics and Ecology*, Vol. 25, No. 6, pp. 505-512, 1997.
5. Byers, John A., Zhang, Qiong-He ja Birgersson, Göran, Strategies of a bark beetle, *Pityogenes bidentatus*, in an olfactory landscape, *Naturwissenschaften* (2000) 87: 503-507.
6. Celimene, Catherine C., Micales, Jessie A., Ferge, Leslie ja Young, Raymond A., Efficacy of Pinosylvins against White-Rot and Brown-Rot Fungi, *Holzforschung*, 53 (1999) 491-497.
7. Chang, W. S., Lin, C. C., Chuang, S. C. ja Chiang, H. C., Superoxide anion scavenging effect of coumarins, *Am. J. Chin. Med.*, 1996;24(1):11-7.
8. Cook, N. C. ja Samman, S., Review: Flavonoids – Chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources, *Nutritional Biochemistry*, 7: 66-76, 1996.
9. Erlund, Iris, *Chemical analysis and pharmacokinetics of the flavonoids quercetin, hesperetin and naringenin in humans*, Academic Dissertation, Department of Applied Chemistry and Microbiology, University of Helsinki, 2002.
10. Faulds, Craig B., Bartolomé, Begona ja Williamson, Gary, Novel biotransformations of agro-industrial cereal waste by ferulic acid esterases, *Industrial Crops and Products*, 6 (1997) 367-374.
11. Feldman, Ken S., Sahasrabudhe, Kiran, Smith, Randall S. ja Scheuchenzuber, William J., Immunostimulation by plant polyphenols: a relationship between tumor necrosis factor- α production and tannin structure, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 9 (1999) 985-990.
12. Fessenden, Ralph J. ja Fessenden, Joan S., *Organic Chemistry 6th Edition*, Brooks/Cole Publishing Company, 1998.
13. Findlay, John A., Buthelezi, Sentsetsa, Lavoie, Rico ja Pena-Rodriguez, Luis, Bioactive isocoumarins and related metabolites from conifer endophytes, *Journal of Natural Products*, Vol. 58, No. 11, pp. 1759-1766, November 1995.

14. Fisher, Thomas H., Jin, Youyuan ja Schultz, Tor P., Fungicidal Activity of 3'-Substituted-3-Stilbenols, *Holzforschung*, 55 (2001) 568-572.
15. FST 605 Food Chemistry Winter 2005 (luettu 8.6.2005)
<http://class.fst.ohio-state.edu/fst605/lectures/lect14.html>
16. Gigante, B., Santos, C., Silva, A. M., Curto, M. J. M., Nascimento, M. S. J., Pinto, E., Pedro, M., Cerqueira, F., Pinto, M. M., Duarte, M. P., Laires, A., Rueff, J., Goncalves, J., Pegado, M. I. ja Valdeira, M. L., *Bioorg. Med. Chem.* 11 (2003) 1631-1638.
17. Hafizoglu, Harzemsah, Usta, Mustafa ja Bilgin, Özlem, Wood and Bark Composition of *Picea orientalis* (L.) Link, *Holzforschung*, 51 (1997) 114-118.
18. Hallikainen, MA, Sarkkinen, ES ja Uusitupa, MIJ, Effects of low-fat stanol ester enriched margarines on concentrations of serum carotenoids in subjects with elevated serum cholesterol concentrations, *European Journal of Clinical Nutrition* (1999) 53, 966-969.
19. Holmbom, Bjarne, Eckerman, Christer, Eklund, Patrik, Hemming, Jarl, Nisula, Linda, Reunanen, Markku, Sjöholm, Rainer, Sundberg, Anna, Sundberg, Kenneth ja Willför, Stefan, Knots in trees - A new rich source of lignans, *Phytochemistry Reviews*, 2003, vol. 2, no. 3, pp. 331-340(10).
20. Jang, Meishiang, Cai, Lining, Udeani, George O., Slowing, Karla V., Thomas, Cathy F., Beecher, Christopher W. W., Fong, Harry H. S., Farnsworth, Norman R., Kinghorn, A. Douglas, Mehta, Rajendra G., Moon, Richard C. ja Pezzuto, John, M., Cancer Chemopreventive Activity of Resveratrol, a Natural Product Derived from Grapes, *Science*, Vol. 275, 10 January 1997.
21. Jensen, Waldemar, *Puukemia, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja*, toinen uudistettu painos, Polytypos, Turku 1977.
22. Kangas, Tiina, *Selluloosan, hemiselluloosien, ligniinin ja uuteaineiden biosynteesi*, Pro Gradu, Jyväskylän yliopisto, 2001.
23. Karonen, Maarit, Hämäläinen, Mari, Nieminen, Riina, Klika, Karel D., Loponen, Jyrki, Ovcharenko, Vladimir, Moilanen, Eero ja Pihlaja, Kalevi, Phenolic Extractives from the Bark of *Pinus sylvestris* L. and Their Effects on Inflammatory Mediators Nitric Oxide and Prostaglandin E₂, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 7532-7540.
24. Karonen, Maarit, Loponen, Jyrki, Ossipov, Vladimir ja Pihlaja, Kalevi, Analysis of procyanidins in pine bark with reverse-phase and normal-phase high-

- performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 522 (2004) 105-112.
25. Kinnari, Henna, *Kuusen (Picea abies) uuteaineet ja niiden pitoisuusvaihtelut vuosikasvun ja varastoinnin aikana. Kuorimon jätevesien myrkylliset yhdisteet ja kenttäkastelun vaikutus vesistöön*, Pro Gradu ja erikoistyö, Jyväskylän yliopisto, 2002.
 26. Kozikowski, Alan P., Tückmantel, Werner, Böttcher, Gesine ja Romanczyk, Leo J. jr., Studies in Plyphenol Chemistry and Bioactivity. 4. Synthesis of Trimeric, Tetrameric, Pentameric, and Higher Oligomeric Epicatechin-Derived Procyanidins Having All-4 β ,8-Interflavan Connectivity and Their Inhibition of Cancer Cell Growth through Cell Cycle Arrest, *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 1641-1658.
 27. Krauze-Baranowska, Mirosława, Mardarowicz, Marek, Wiwart, Marian, Poblocka, Loretta ja Dynowska, Maria, Antifungal Activity of the Essential Oils from Some Species of the Genus Pinus, *Z. Naturforsch. 57c*, 478-482 (2002).
 28. Kähkönen, Marja P., Hopia, Anu I., Vuorela, Heikki J., Rauha, Jussi-Pekka, Pihlaja, Kalevi, Kujala, Tytti S. ja Heinonen, Marina, Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, 3954-3962.
 29. Lindberg, L. E., Willför, S. M. ja Holmblom, B. R., Antibacterial effects of knotwood extractives on paper mill bacteria, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, (2004) 31: 137-147.
 30. Lis-Balchin, Maria, Deans, Stanley G., Eaglesham, Elizabeth, Relationship between bioactivity and chemical composition of commercial essential oils, *Flavour and Fragrance Journal*, Volume 13, Number 2 (March/April 1998).
 31. Lundgren, Lennart N., Popoff, Thomas ja Theander, Olof, Arylclycerol Glucosides from Pinus sylvestris, *Acta Chemica Scandinavica B* 36 (1982) 695-699.
 32. MacRae, W. Donald ja Towers, G. H., Biological activities of lignans, *Phytochemistry*, Vol 23(6) 1984, pp. 1207-1220.
 33. Mannila, Erkki, *Biologically active stilbene derivatives from Picea abies bark by isolation and modification*, Annales Academiae Scientiarum Fennicae Series A II. Chemica 245, Helsinki 1993.

34. Mannila, Erkki, *Kuusen (Picea abies) kuoren stilbeeniyhdisteiden pääkomponentit ja niiden sekä niistä valmistettujen johdannaisten biologisesta aktiivisuudesta*, Lisensiaattityö, Jyväskylän yliopisto, 1990.
35. Matthews, Sara, Mila, Isabelle, Scalbert, Augustin ja Donnelly, Dervilla M. X., Extractable and non-extractable proanthocyanidins in barks, *Phytochemistry*, Vol. 45, No. 2, pp. 405-410, 1997.
36. Middleton, Elliott jr., Kandaswami, Chithan ja Theoharides, Theoharis C., The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer, *Pharmacol Rev*, 52:673-751, 2000.
37. Miettinen, Tatu A., Vuoristo, Matti, Nissinen, Markku, Järvinen, Heikki J. ja Gylling, Helena, Serum, biliary, and fecal cholesterol and plant sterols in colectomized patients before and during consumption of stanol ester margarine, *Am. J. Clin. Nutr.* 2000; 71:1095-102.
38. Nakamura, Yoshimasa, Torikai, Koji ja Ohigashi, Hajime, A catechol antioxidant protocatechuic acid potentiates inflammatory leukocyte-derived oxidate stress in mouse skin via a tyrosinase bioactivation pathway, *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 30, No. 9, pp. 967-978, 2001.
39. Natella, Fausta, Nardini, Mirella, Di Felice, Maurizio ja Scaccini, Cristina, Benzoic and Cinnamic Acid Derivatives as Antioxidants: Structure-Activity Relation, *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 1453-1459.
40. Offord, Elizabeth A., Macé, Katherine, Avanti, Ornella ja Pfeifer, Andrea M.A., Mechanisms involved in the chemoprotective effects of rosemary extract studied in human liver and bronchial cells, *Cancer letters* 114 (1997) 275-281.
41. Pan, Hefeng ja Lundgren, Lennart N., Phenolics from inner bark of *Pinus sylvestris*, *Phytochemistry*, Vol. 42, No. 4, pp. 1185-1189, 1996.
42. Paris, A., Strukelj, B., Renko, M. Ja Turk, V., Inhibitory effect of carnosolic acid on HIV-1 protease in cell-free assays, *Journal of Natural Products*, Vol. 56, No. 8, pp. 1426-1430, August 1993.
43. *Pine Needle oil*, American Botanical Council, 2000 (luettu 19.4.2005)
<http://www.herbalgram.org/youngliving/expandedcommissione/he077.asp>
44. Rantakari, Sami, *Puun uuteaineiden liukoisuusominaisuudet sulfaattiprosessin mustalipeässä*, Lisensiaattityö, Jyväskylän yliopisto, 2000.
45. Rauha, Jussi-Pekka, *The search for biological activity in Finnish plant extracts containing phenolic compounds*, Academic dissertation, Helsinki 2001.

46. Rauha, Jussi-Pekka, Remes, Susanna, Heinonen, Marina, Hopia, Anu, Kähkönen, Marja, Kujala, Tytti, Pihlaja, Kalevi, Vuorela, Heikki ja Vuorela, Pia, Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds, *International Journal of Food Microbiology*, 56 (2000) 3-12.
47. Reicks, MM ja Crankshaw D, Effects of D-limonene on hepatic microsomal monooxygenase activity and paracetamol-induced glutathione depletion in mouse, *Xenobiotica*, 1993 Jul;23(7):809-19.
48. Rissanen, Tiina, *Association of lycopene and dietary intake of fruits, berries and vegetables with atherosclerosis and cardiovascular diseases*, Epidemiologic evidence, Doctoral dissertation, Kuopion yliopiston julkaisuja D. lääketiede 304, Kuopion yliopisto 2003.
49. Rozema, J., Broekman, R. A., Blokker, P., Meijkamp, B. B., de Bakker, N., van de Staaij, J., van Beem, A., Ariese, F. ja Kars, S. M., UV-B-absorbance and UV-B absorbing compounds (para-coumaric acid) in pollen and sporopollenin: the perspective to track historic UV-B levels, *J. Photochem. Photobiol. B.*, 2001, Sep 1;62(1-2):108-17.
50. Sadof, C. S. ja Grant, G. G., Monoterpene composition of *Pinus sylvestris* varieties resistant and susceptible to *Dioryctria zimmermani*, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 23, No. 8, 1997.
51. Saito, Makoto, Hosoyama, Hiroshi, Ariga, Toshiaki, Kataoka, Shigehiro ja Yamaji, Nobuyuki, Antiulcer Activity of Grape Seed Extract and Procyanidins, *J. Agric. Food. Chem.*, 1998, 46, 1460-1464.
52. Savouret, J. F. ja Quesne, M., Resveratrol and cancer: a review, *Biomed Pharmacother*, 2002; 56:84-7.
53. Schwekendiek, Axel, 2.1. Metabolic Engineering (luettu 20.4.2005)
http://www.uni-hohenheim.de/~schwekdk/text/metabolic_engineering.html
54. Sjöholm, Risto Toivo, *Acetone-water extractives from the stump and root softwood and the influence of the removal of these through pre-extraction on the pulping*, *Acta Academiae Aboensis, Ser. B, Vol. 37 nr 1*, 1977.
55. Sjöström, Eero, *Puukemia, teoreettiset perusteet ja sovellukset*, 2. painos, Otakustantamo 1977.
56. Sjöström, Eero, *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications Second Edition*, Academic Press Limited, 1993.

57. Slimestad, Rune, *Chemical studies of flavonoids from Norway spruce, Picea abies, Isolation, structure elucidation and seasonal change of flavonoids and other phenolics from needles and cones*, Department of Chemistry, University of Bergen, 1997.
58. Suoranta, Juha, *Puun kuoren kemiallinen rakenne*, Pro Gradu, Jyväskylän yliopisto, 1999.
59. Tolonen, Matti, Lykopeeni auttaa miehen hedelmättömyyteen, Oy Bio-Vita Ab (luettu 2.6.2005)
http://www.biovita.fi/suomi/uutiset_tiedotteet/070301_01.html
60. Tückmantel, Werner, Kozikowski, Alan P. ja Romanczyk, Leo J. jr., Studies in Polyphenol Chemistry and Bioactivity. 1. Preparation of Building Blocks from (+)-Catechin. Procyanidin Formation. Synthesis of the Cancer Cell Growth Inhibitor, 3-O-Galloyl-(2R, 3R)-epicatechin-4 β ,8-[3-O-galloyl-(2R, 3R)-epicatechin], *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 12073-12081.
61. Venäläinen, Martti, Harju, Anni M., Saranpää, Pekka, Kainulainen, Pirjo, Tiitta, Markku, Velling, Pirkko, The concentration of phenolics in brown-rot decay resistant and susceptible Scots pine heartwood, *Wood Sci Technol* (2004) 38: 109-118.
62. Vigo, E., Cepeda, A., Gualillo, O. ja Perez-Fernandez, R., In-vitro anti-inflammatory activity of Pinus sylvestris and Plantago lanceolata extracts: effect on inducible NOS, COX-1, COX-2 and their products in J774A.1 murine macrophages, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Volume 57, Number 3 (March 2005).
63. Watkins, R. W., Turley, D. B., *Review of the current knowledge on the economic potential of chemical products from the main commercial tree species in the UK, a report for the forestry commission & the government-industry forum for non-food crops*, Central Science Laboratory, Sand hutton, York, YO41 1LZ, July 2003.
64. Willför, Stefan M., Ahotupa, Markku O., Hemming, Jari E., Reunanen, Markku H. T., Eklund, Patrik C., Sjöholm, Rainer E., Eckerman, Christer S. E., Pohjamo, Suvi P. ja Holmblom, Bjarne R., Antioxidant Activity of Knotwood Extractives and Phenolic Compounds of Selected Tree Species, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, 7600-7606.
65. Willför, Stefan, Hemming, Jari, Reunanen, Markku ja Holmblom, Bjarne, Phenolic and Lipophilic Extractives in Scots Pine Knots and Stemwood, *Holzforschung*, 57 (2003) 359-372.

66. Willför, Stefan, Reunanen, Markku, Eklund, Patrik, Sjöholm, Rainer, Kronberg, Leif, Fardim, Pedro, Pietarinen, Suvi ja Holmblom, Bjarne, Oligolignans in Norway spruce and Scots pine knots and Norway spruce stemwood, *Holzforschung*, Vol. 58, pp. 345-354, 2004.
67. Wolter, Freya, Clausnitzer, Antje, Akoglu, Bora ja Stein, Jürgen, Piceatannol, a Natural Analog of Resveratrol, Inhibits Progression through the S Phase of the Cell Cycle in Colorectal Cancer Cell Lines, *Nutrition and Cancer*, 132: 298-302, 2002.

Puuperäisen dihydropinosylviinin syntetisoiminen

Erikoistyöselostus

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Orgaanisen kemian osasto

11.1.2006

Markus Hirsilä

Tiivistelmä

Erikoistyö on jatkoa Pro Gradu –tutkielmaani, jonka tein männyn ja kuusen kaupallisesti hyödynnettävissä olevista pienimolekyylisistä yhdisteistä. Erikoistyön tarkoituksena oli alun perin syntetisoida glukosidinen stilbeeni ja siitä edelleen glukosidinen bibentsyyli (1,2-difenylietaanin johdannainen), mutta lopulta sokeriryhmää ei varsinaiseen molekyyliin saatu liitettyä ainakaan riittävän hyvällä saannolla jatkokäsittelyä ajatellen. Lopullisena tuotteena oli 1-(3,5-dihydroksifenyyl)-2-fenylietaani eli dihydropinosylviini, jolla tiedetään olevan antioksidanttista /3/, antibakteerista ja fungisidista /2/ aktiivisuutta. Spektrejä mitattaessa kalibrointiarvoina käytettiin Gottlieb *et al.* -julkaisun arvoja /1/.

Esipuhe

Tämä erikoistyö tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen orgaanisen kemian osastolla kesällä ja syksyllä 2005. Työ tehtiin osana Uuden teknologian Ääneseutu – hanketta, joka toimi myös projektin rahoittajana. Julkaisut ja molekyylilien nimet etsittiin käyttämällä Jyväskylän yliopiston kirjaston SciFinder-ohjelmaa.

Työnohjaajanani toimi yliassistentti Erkki Mannila, jonka uutterasta ja osaavasta ohjauksesta haluan lausua tässä kiitokseni. Ääneseudun kehityksen puolesta lähimpänä esimiehenäni oli teknologian kehittämisspäällikkö Mauno Harju, jota haluan kiittää hyvän työrauhan ja –ympäristön antamisesta. Työnvalvojan virkaa hoiti professori Kari Rissanen.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ	2
ESIPUHE	3
SISÄLLYSLUETTELO	4
1. JOHDATUS SYNTEESEIHIN	5
2. SYNTEESIOHJEET	10
3. KÄYTETYT LAITTEET JA MENETELMÄT	19
4. KÄYTETYT REAGENSIT	20
5. YHTEENVETO	21
LÄHTEET	21
LIITTEET	22

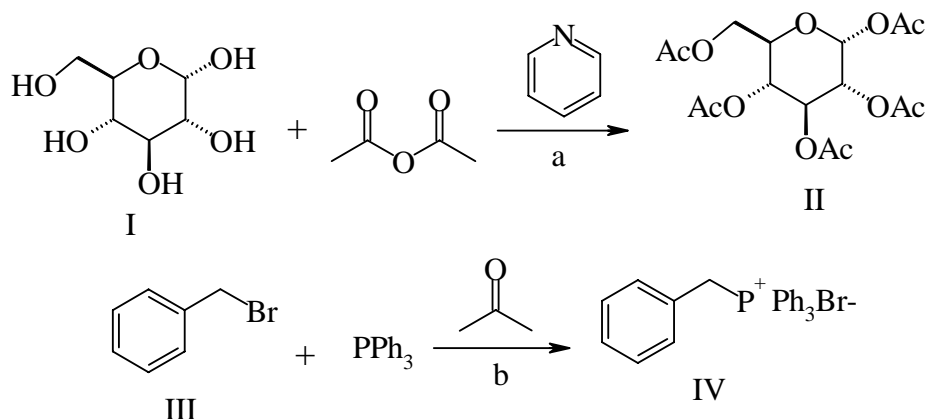
1. Johdatus synteeseihin

Työ aloitettiin glukoosin (**I**) hydroksyyliyhmiin suojauksella ja liottimena käytettiin pyridiiniä saaden tuotteeksi (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia (**II**). Seuraavaksi valmistettiin Wittigin reaktiota varten bentsyyli-trifenyyli-fosfoniumbromidia (**IV**) käyttäen lähtöaineena bentsyylibromidia (**III**) ja reaktioseosta refluksoitiin asetonissa yhteensä 4½ tuntia.

Glukosidaatiokokeiluja varten pelkistettiin 5-fenoksi-3-hydroksibentsoehapon metyyliesteri (**V**) 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholiksi (**VI**) LiAlH_4 :llä kuivassa eetterissä. (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia (**II**) bromattiin CH_3COOH / HBr – reagenssilla kloroformissa ja saatiin 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia (**VII**).

Seuraavaksi toteutettiin lukuisia glukosidaatiokokeiluja, jotka kaikki kuitenkin epäonnistuivat tai sitten tuotetta saatiin niin vähän, ettei jatkokäsittelystä ollut toivoa. Ilmeisesti toisen fenolisen OH-ryhmän suojauksena käytetty bentsyyli-ryhmä muodosti liian suuren steerisen esteen reaktiolle. Aluksi 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholi (**VI**) laitettiin 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosin (**VII**) kanssa viikoksi jääkaappiin asetonissa ja K_2CO_3 :ssa tavoitteena saada sokeri liittymään vapaaseen fenoliseen OH-ryhmään saaden tuotteeksi (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsyylialkoholia (**VIII**). Samaa glukosidaatiota kokeiltiin myös siten, että ensin hapetettiin 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholi (**VI**) 5-fenoksi-3-hydroksibentsaldehydiksi (**IX**) pyridiinikloorikromaatilla ($\text{C}_5\text{H}_6\text{NClCrO}_3$) tetrahydrofuraanissa (THF). Saatu 5-fenoksi-3-hydroksibentsaldehydi (**IX**) liuotettiin NaOH :iin ja 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (**VII**) CHCl_3 :iin. Katalyyttinä kaksifaasisysteemissä käytettiin bentsyyli-trietyyliammoniumbromidia (BTEAB) ja tavoitteena oli saada sokeri liittymään vapaaseen fenoliseen OH-ryhmään saaden tuotteeksi 2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsaldehydiä (**X**). Samaa kaksifaasisysteemiä kokeiltiin myös käyttäen 5-fenoksi-3-hydroksibentsaldehydin (**IX**) sijasta 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholia (**VI**) ja kloroformin sijasta CH_2Cl_2 :ia saaden tuotteeksi (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsyylialkoholia (**VIII**).

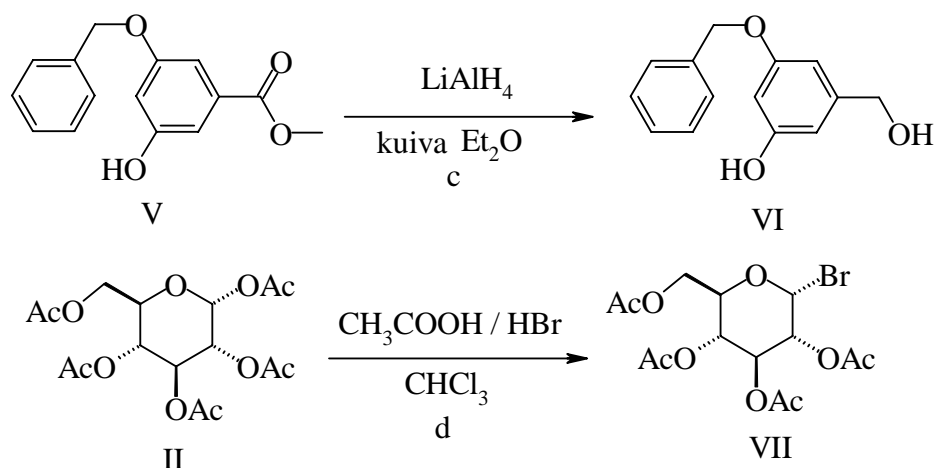
Glukosidaatiokokeilujen epäonnistuttua lähtöaineeksi otettiin 3,5-difenoksibentsyylialkoholi (**XI**), joka hapetettiin 3,5-difenoksibentsaldehydiksi (**XII**) pyridiinikloorikromaatilla ($C_5H_6NClCrO_3$) THF:ssä. Saatu 3,5-difenoksibentsaldehydi (**XII**) puhdistettiin huolella jatkokäsittelyä varten ja laitettiin N_2 -atmosfäärissä jääkaappiin odottamaan. Wittigin reaktiossa käytettiin liuottimena Na-kuivaa THF:ia BuLi:ssa ja reaktio tehtiin Ar-atmosfäärissä. Toisena lähtöaineena oli jo aiemmin valmistettu bentsyyltrifenyylifosfoniumbromidi (**IV**). Saatiin seoksena sekä cis-3,5-difenoksisstilbeeniä (**XIII**) että trans-3,5-difenoksisstilbeeniä (**XIV**), jotka erotettiin toisistaan ja karakterisoitiin. Lopuksi saadun 3,5-difenoksisstilbeenin (**XIII**, **XIV**) kaksoissidos pelkistettiin ja bentsyyliiset suojausryhmät poistettiin vetykaasulla (H_2) Pd/C-katalyytin läsnäollessa CH_3CH_2OH :ssa. Lopputuotteeksi saatiin dihydropinosylviiniä (**XV**).



Kuva 1. (2,3,4,6-Tetra-asetyyli)- α -D-glukoosin ja bentsyyltrifenyylifosfoniumbromidin valmistuskaaviot.

D-glukoosi (**I**), (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (**II**), bentsyylibromidi (**III**), bentsyyltrifenyylifosfoniumbromidi (**IV**)

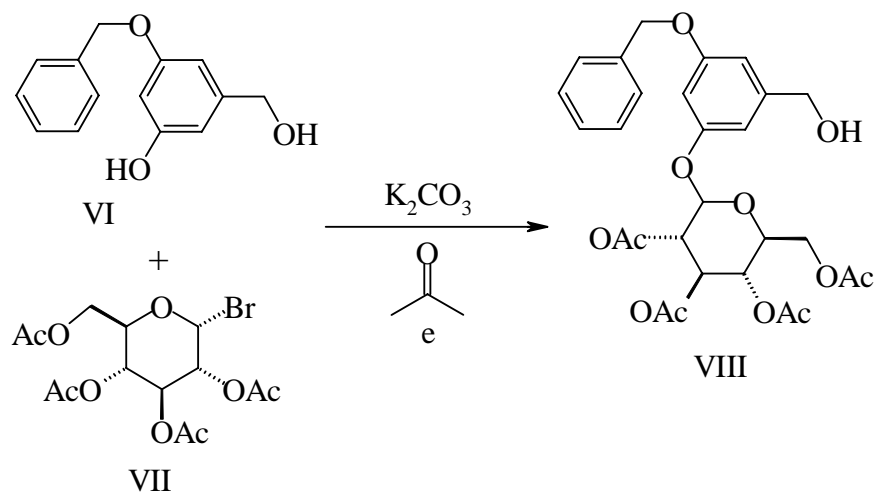
a) pyridiini / Ac_2O , b) trifenyylifosfiini, asetoni



Kuva 2. 5-Fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholin ja 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosin valmistuskaavio.

5-fenoksi-3-hydroksibentsoehapon metyyliesteri (**V**), 5-fenoksi-3-hydroksibentsyylialkoholi (**VI**), (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (**II**), 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (**VII**)

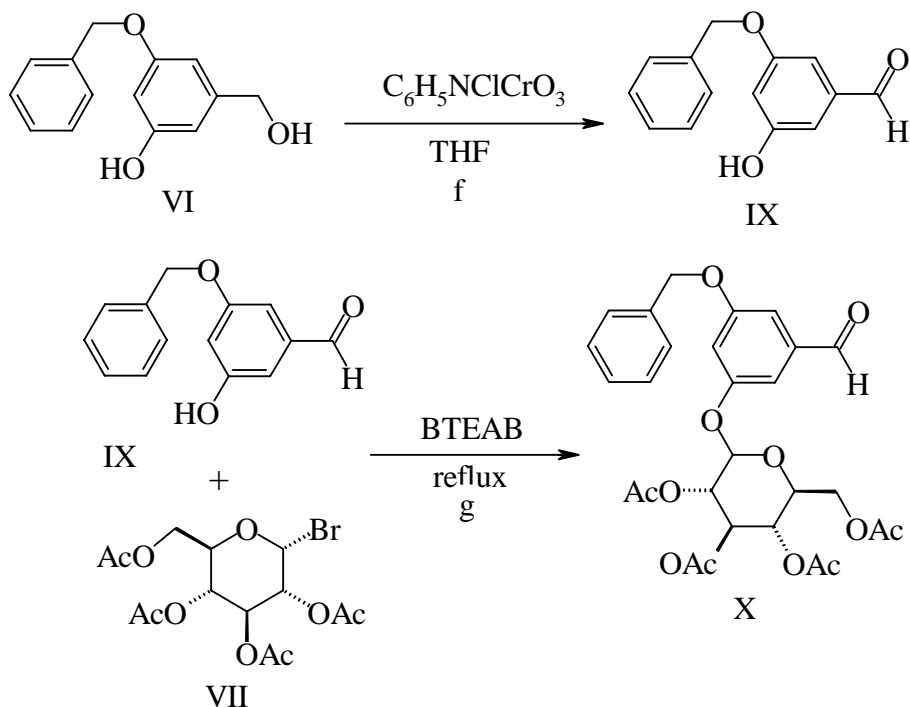
c) kuiva Et_2O , LiAlH_4 , d) kloroformi, $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{HBr}$



Kuva 3. (2,3,4,6-Tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsyylialkoholin valmistuskaavio.

5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholi (**VI**), 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (**VII**), (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsyylialkoholi (**VIII**)

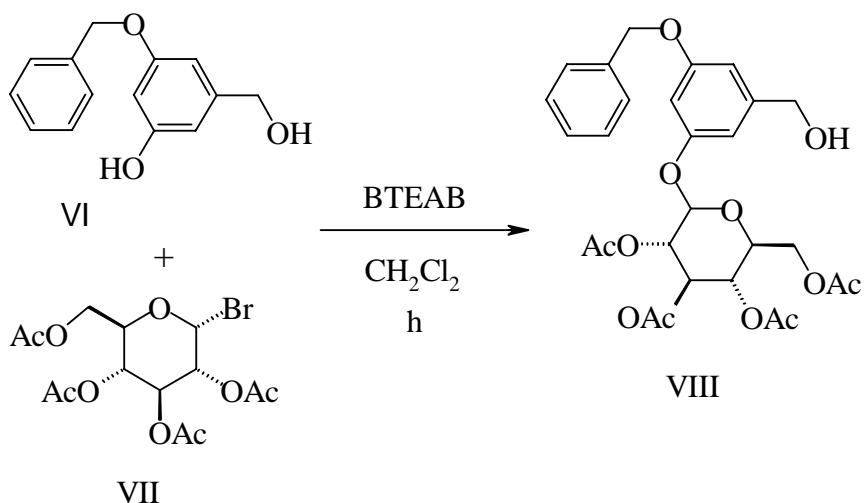
e) 1M K_2CO_3 , asetoni



Kuva 4. 5-Fenoksi-3-hydroksibentsaldehydin ja (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsaldehydin valmistuskaavio.

5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholi (VI), 5-fenoksi-3-hydroksibentsaldehydi (IX), 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (VII), 2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsaldehydi (X)

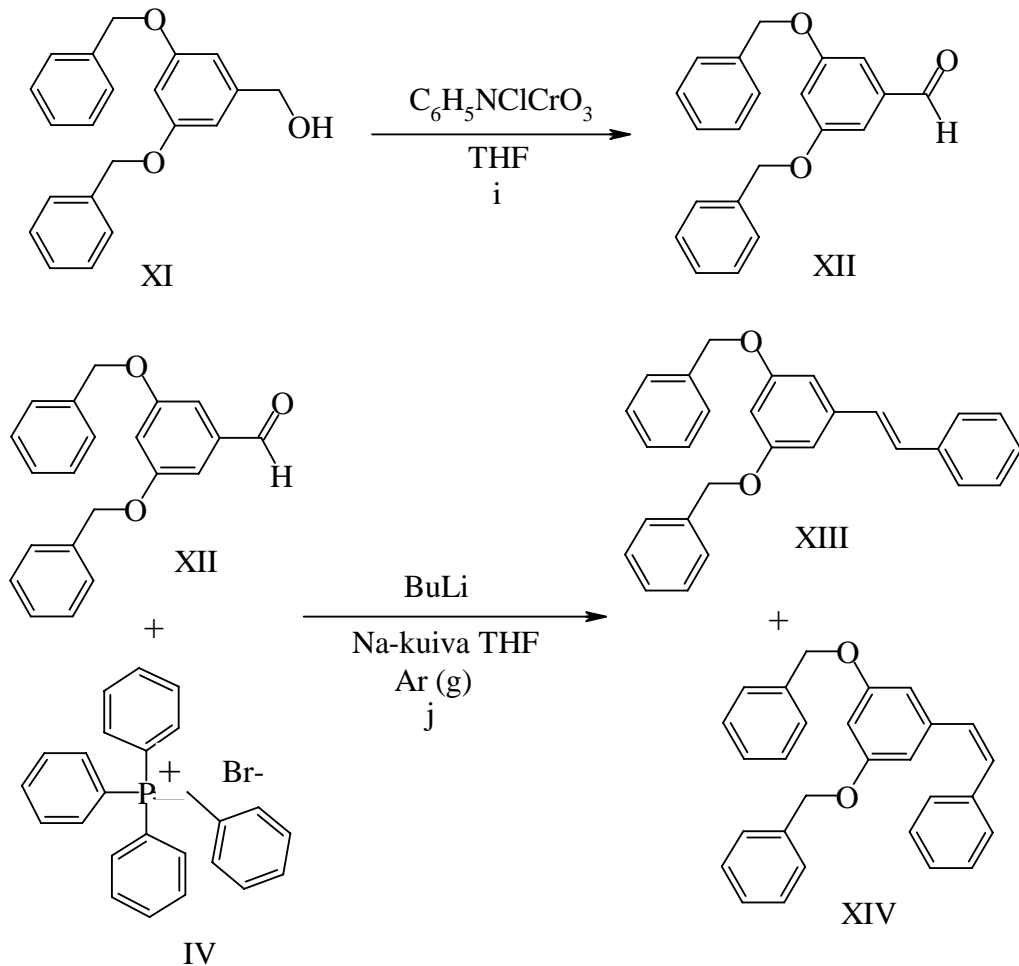
f) pyridiinikloorikromaatti ($\text{C}_5\text{H}_6\text{NClCrO}_3$), THF, g) bentsyylietrietyyliammoniumbromidi (BTEAB), CHCl_3



Kuva 5. (2,3,4,6-Tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsyylialkoholin valmistuskaavio.

5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholi (VI), 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (VII), (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsyylialkoholi (VIII)

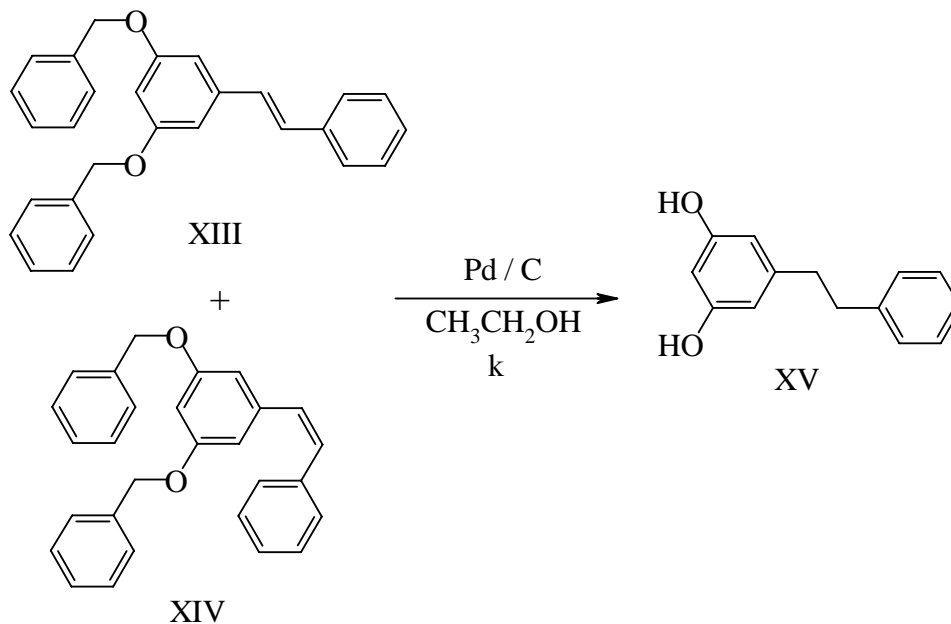
h) bentsyylietrietyyliammoniumbromidi (BTEAB), CH_2Cl_2



Kuva 6. 3,5-Difenoksibentsaldehydin ja seoksen cis-3,5-difenoksisstilbeenin ja trans-3,5-difenoksisstilbeenin valmistuskaaviot.

3,5-difenoksibentsyylialkoholi (XI), 3,5-difenoksibentsaldehydi (XII), bentsyyli-trifenyylifosfoniumbromidi (IV), cis-3,5-difenoksisstilbeeni (XIII), trans-3,5-difenoksisstilbeeni (XIV)

i) pyridiinikloorikromaatti ($\text{C}_5\text{H}_6\text{NClCrO}_3$), THF, j) Na-kuiva THF, BuLi, Ar-atmosfääri



Kuva 7. Dihydropinosylviinin valmistuskaavio.

cis-3,5-difenoksisstilbeeni (**XIII**), trans-3,5-difenoksisstilbeeni (**XIV**), dihydropinosylviini (**XV**)

k) vetykaasu (H_2), Pd/C-katalyytti, etanoli

2. Synteesiohjeet

2.1 (2,3,4,6-Tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (II)

Laitteisto: erlenmeyerpullo (250 ml), hioskorkki, dekantterilasi (400 ml), pystyjäähdytin, magneettisekoitin, kolvi (250 ml), mantteli (250 ml), Bühner-suppilo (ensin tiheys 3, sitten 4), imupullo, Wulffin pullo. 64 ml (0,79 mol) pyridiiniä ja 50 ml (0,53 mol) asetanhydridiä sekoitettiin samaan 250 ml erlenmeyeriin. Joukkoon lisättiin hiljalleen 10,02 g (0,06 mol) glukoosia, jolloin seoksesta tuli harmahtavan samea. Erlenmeyeriin laitettiin hioskorkki ja sijoitettiin jääkaappiin viikoksi. Glukoosisakka liukeni kahden vuorokauden jälkeen. Jääkaapista ottamisen jälkeen seos kaadettiin jäätä ja vettä sisältävään dekantterilasiin (400 ml). Suodatus Bühner-suppilolla (tiheys 3) ja uudelleenkiteytys etanolista. Pyridiini tuoksui edelleen, jolloin uusi uudelleenkiteytys ja suodatus Bühner-suppilolla (tiheys 4). Saantoa yli teoreettisen, joten ylimääräinen osuus on ilmeisesti tiukassa istuvaa etanolia.

<u>saanto</u>	13,95 g (115%)
<u>¹H NMR (CDCl₃, 7,26 ppm)</u>	6,28-6,27 ppm
(Liite 1)	5,68-5,65 ppm
	5,46-5,38 ppm
	5,21-5,01 ppm
	4,25-4,18 ppm
	4,10-4,01 ppm
	3,68-3,60 ppm
	2,25-2,12 ppm

2.2 Bentsyylitrifenyylifosfonium-bromidi (IV)

Laitteisto: kolvi (100 ml), pystyjähdyttävä, magneettisekoitin, mantteli (100 ml), dekanterilasi (100 ml), Bühner-suppilo (tiheys 4), imupullo, Wulffin pullo, levylämmitin. Sekoitettiin kolvissa 2,43 g (0,014 mol) bentsyylibromidia, 2,47 g (0,0094 mol) trifenyylifosfiinia ja 50 ml (0,68 mol) asetonia. Varustettiin kolvi pystyjähdyttäjällä ja magneettisekoittimella refluksoiden kaksi tuntia. Aloitettaessa refluksointia seos harmahtava ja se poksahdelti ajoittain. Tämän vuoksi sekoitusta lisättiin maksimiin. Kahden tunnin refluksoinnin jälkeen ei ollut tapahtunut mainittavaa muutosta, joten lämmitystä ja sekoitusta jatkettiin yhteensä neljä ja puoli tuntia. Seos kaadettiin dekanterilasiin, jolloin saostui valkea hienojakoinen sakka. Suodatus Bühner-suppilolla ja pesu eetterillä. Mitä useampi pesukerta niin sitä enemmän sakkaa tihkui läpi imupulloon. Kaiken talteen saamiseksi eetterisuodosta lämmitettiin varovasti levyllä, jonka jälkeen lopullinen suodatus, ilmassa kuivaus ja synteetipurkkiin laittaminen. Saanto hieman yli teoreettisen, joten ilmeisesti punnitushetkellä sakka ei ollut vielä täysin kuivunut.

<u>saanto</u>	6,27 g (102%)
<u>¹H NMR (CDCl₃, 7,26 ppm)</u>	7,69-7,54 ppm
(Liite 2)	7,03-7,00 ppm
	5,23-5,18 ppm
	2,14 ppm

2.3 5-Fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholi (VI)

Laitteisto: kolvi (50 ml), CaCl₂-putkia, 2-kaulakolvi (250 ml), tiputussuppilo (50 ml), pystyjähdyttävä, magneettisekoitin, mantteli (250 ml), erotussuppilo (250 ml). CaCl₂-putkella varustettuun kolviin (100 ml) laitettiin 0,56 g (0,0022 mol) 5-fenoksi-3-hydroksibentsoehapon metyyliesteriä ja liuotettiin 14 ml (0,14 mol) kuivaan eetteriin. Tuloksena kirkas kellertävä liuos. 0,21 g (0,0055 mol) LiAlH₄ laitettiin magneettisekoittimella ja pystyjähdyttäjällä varustettuun 2-kaulakolviin (250 ml) ja perään 13 ml (0,13 mol) kuivaa eetteriä. Joukkoon lisättiin tiputussuppilon kautta aiemmin valmistettu kellertävä esteri-eetteriliuos. Seos paakkuuntui sekoituksesta huolimatta, joten kolvia täytyi liikutella asennosta toiseen sekoituksen aikana. Koko ajan sekä tiputussuppilon että pystyjähdyttäjän päässä oli asennettuna CaCl₂-putki. Refluksointia yksi tunti, jonka jälkeen seinille kertynyttä sakkaa tökittiin spaattelilla muun liuoksen sekaan ja refluksointia jatkettiin yhteensä kuusi tuntia. Erotussuppiloon laitettiin sekaisin vettä ja 20 ml eetteriä, ja ravistelun jälkeen saatu märkä eetteri laskettiin dekanterilasiin ja kaadettiin reaktioastiaan erotussuppilon kautta. 15 minuutin refluksoinnin jälkeen erotussuppilon kautta kaadettiin seokseen 20 ml 1M H₂SO₄ ja vielä erikseen 20 ml vettä. Harmaata seosta sekoitettiin tehokkaasti yön yli. Syntyneet kerrokset erotettiin erotussuppilossa ja käytetyt astiat huuhdeltiin kerran eetterillä ja lisättiin varsinaiseen eetteriliuokseen. Kuivaus MgSO₄ ja eetterin haihdutus, jolloin tulokseksi jäi keltainen öljy. Ohutlevykromatografia eluentilla 25 ml CH₂Cl₂ / 1 ml CH₃OH (RF-arvo 0,21) osoitti reaktion olevan hyvä, joten sama prosessi toistettiin vielä kolme kertaa. Lopuksi saadut tuotteet yhdistettiin.

saanto 3,64 g (89%)

¹H NMR (CD₃COCD₃, 2,09 ppm) 7,42 ppm
 (Liite 3) 5,10 ppm
 4,55 ppm
 2,83-2,80 ppm
 2,11-2,07 ppm

massa (m/e) (Liite 3a): 230, 91, 65, 39

2.4 1-Bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosi (VII)

Laitteisto: erlenmeyer (100 ml), pala parafilmiä, dekantterilasi (250 ml), erotussuppilo (250 ml). 5,06 g (0,023 mol) (2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia liuotettiin 10 ml (0,12 mol) kloroformiin erlenmyerissa. Muodostui ylimääräinen toinen faasi, jonka ajateltiin olevan asetyloidun glukoosin seassa ollutta etanolia. Lisättiin keltaista ja öljymäistä CH_3COOH / HBr -reagenssia, josta HBr alkoi välittömästi höyrystymään. Tuloksena keltainen liuos, joka lämpeni ja erlenmeyer laitettiin parafilmin (siis ei hioskorkin) kanssa jääkaappiin yön yli. Seos kaadettiin dekantterilasiin ja perään 50 ml eetteriä sekä 100 ml jäävettä. Koko seos kaadettiin erotussuppiloon ja vesikerros laskettiin pois. Eetterikerroksen huuhtelu 2x25 ml NaHCO_3 hiilidioksidin eli etikkahapon pois saamiseksi. Ensimmäisellä huuhtelukerralla liuoksen kellertävä väri hävisi. Lopuksi eetterikerroksen kuivaus Na_2SO_4 ja liuottimen pois haihduttaminen.

saanto

4,1 g (74%)

2.5 (2,3,4,6-Tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksi-bentsyylialkoholi (VIII)

Laitteisto: erlenmeyer (100 ml), hioskorkki, alumiinifolio, erotussuppilo (250 ml). Erlenmeyeriin punnittiin 4,1 g (0,017 mol) 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia ja liuotettiin 30 ml (0,41 mol) asetoniin. Sekaan lisättiin 2,0 g (0,009 mol) 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholia sekä 20 ml 1M K_2CO_3 , jolloin seoksesta tuli ruskea ja samea. Erlenmeyeriin laitettiin hioskorkki, käärittiin pullo alumiinifolioon ja laitettiin jääkaappiin viikoksi. Tuloksena ruskea, kaksikerroksinen liemi. Asetoni poistettiin evaporoimalla ja jäännös uutettiin 4x30 ml kloroformilla erotussuppilossa. Tuloksena oranssi seos, jonka kerrokset erottuivat hitaasti. Lisättäessä 7 ml väkevää HCl tapahtui kuohumista. Uutettiin 3x30 ml etyyliasetaatilla, jonka kerros painui alemmaksi erotussuppilossa. Tämä aiheutti hieman lisätyötä erotussuppilon käytössä. Reaktio epäonnistui, jolloin kerättiin reagoimatonta lähtöainetta talteen seuraavasti:

Lähtöaine puhtaana saanto: 1,05 g

Lähtöaine seoksena saanto: 0,74 g

2.6 5-Fenoksi-3-hydroksibentsaldehydi (IX)

Laitteisto: 2x erlenmeyer (100 ml), CaCl₂-putkia, jäähaudekattila, magneettisekoitin, lämmityslevy, pala parafilmia, dekantterilasi (250 ml), erotussuppilo (250 ml). Liuotettiin erlenmeyeriin 1,0 g (0,0043 mol) 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholia ja lisättiin 10 ml (0,12 mol) Na-kuivattua THF. Liuos N₂-atmosfääriin ja CaCl₂-putkella varustettuna jäähauteeseen. Tuloksena vihertävä kirkas liuos. Toiseen erlenmeyeriin laitettiin 1,15 g (0,0053 mol) pyridiinikloorikromaattia (C₅H₆NClCrO₃) ja lisättiin 10 ml (0,12 mol) Na-kuivattua THF. Liuos N₂-atmosfääriin ja CaCl₂-putkella varustettuna jäähauteeseen. Tuloksena oranssinruskea liuos. Pullojen jäähtyttyä oranssinruskea pyridiinikloorikromaattiliuos kaadettiin vihertävän kirkkaaseen 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholiliuokseen. Tuloksena tummanruskea kuravesi. Astia varustettiin CaCl₂-putkella, jonka päähän laitettiin pala parafilmia. Erlenmeyer pidettiin jäähauteessa ja sekoitettiin voimakkaasti yön yli. Seuraavaa työvaihetta aloitettaessa seos oli muuttunut mustanruskeaksi. Joukkoon lisättiin 20 ml (0,19 mol) eetteriä ja dekanttoitiin seos dekantterilasiin. Lisättiin 20 ml 1M HCl, jolloin erottui vihreä vesikerros ja ruskea orgaaninen kerros. Evaporoitiin THF ja eetteri pois. Jäännös uutettiin 5x20 ml eetterillä ja sama uudistettiin käyttäen 5x20 ml 1M HCl. Ruskea eetteriliuos kuivattiin käyttäen Na₂SO₄ ja eetteri evaporoitiin pois. Lopputuotteena ruskea sakka, jonka joukossa hieman valkoista: ilmeisesti ruskea väri johtui epäpuhtauksista. Ohutlevykromatografia eluentilla 25 ml CH₂Cl₂ / 1 ml CH₃OH (RF-arvo 0,33) osoitti reaktion onnistuneen.

<u>saanto</u>	0,63 g (64%)
<u>¹H NMR (CD₃OD, 3,34 ppm)</u>	9,86 ppm (-CHO)
(Liite 4)	5,14 ppm
	4,83 ppm (-CH ₂ -)
	3,35-3,33 ppm

2.7 2,3,4,6-Tetra-asetyyli)-α-D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksibentsaldehydi (X)

Laitteisto: kolvi (250 ml), magneettisekoitin, mantteli (250 ml), dekantterilasi (250 ml), erotussuppilo (250 ml), pystyjäähdytin, imupullo, Bühner-suppilo. 2,5 g (0,063 mol)

NaOH-pastilleja liuotettiin 50 ml veteen kolvissa. Joukkoon lisättiin 0,53g (0,0023 mol) 5-fenoksi-3-hydroksibentsaldehydiä ja 0,55g (0,002 mol) bentsyylietrietyyliammoniumbromidia (BTEAB). Sekaan laitettiin ensin 20 ml kloroformiin liuotettua 0,55g (0,0023 mol) 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia. Tuloksena oli tummanruskea seos. Voimakas sekoitus ja pystyjäähdyttäjän avulla refluksointia noin 60⁰C kolmen tunnin ajan. Tämän jälkeen seos kaadettiin dekantterilasiin, jossa oli jo valmiina 50 ml vettä. Orgaaniseen kerrokseen kiteytyi hieman mustaa sakkaa. Kerrokset erotettiin erotussuppilossa. Hieman kloroformia laitettiin joukkoon ja suoritettiin uusi erottelu. Orgaaninen kerros pestiin 2x20 ml NaOH. Kuivaus käyttäen MgSO₄, suodatus imupullolla ja Bühnerin suppilolla sekä uudelleenkiteytys etanolista ja lopuksi tuotteen suodattaminen. Reaktio toimi, mutta aivan liian huonolla saannolla (hädin tuskin NMR-putkeen saatiin näyte).

<u>¹H NMR (CDCl₃, 7,26 ppm)</u>	noin 10,0 ppm (-CHO)
(Liite 5)	5,10-4,70 ppm (sokerin anomeerinen H)
	2,06-2,04 ppm
	1,34-1,18 ppm
	0,88-0,83 ppm

2.8 (2,3,4,6-Tetra-asetyyli)- α -D-glukopyranosyylioksi-5-fenoksi-bentsyylialkoholi (VIII)

Laitteisto: 2-kaulakolvi (250 ml), erlenmeyer (100 ml), pystyjäähdytin, mantteli (250 ml), dekantterilasi (600 ml), erotussuppilo (500 ml), imupullo, Bühner-suppilo. 10,21 g (0,26 mol) NaOH-pastilleja liuotettiin 200 ml vettä 2-kaulakolviin ja perään laitettiin 1,80g (0,0078 mol) 5-fenoksi-3-hydroksi-bentsyylialkoholia. Erlenmeyeriin liuotettiin 1,55g (0,0065 mol) 1-bromi-(2,3,4,6-tetra-asetyyli)- α -D-glukoosia 80 ml (1,25 mol) dikloorimetaaniin ja mukaan laitettiin katalyyttinä 2,34g (0,0086 mol) bentsyylietrietyyliammoniumbromidia (BTEAB). Erlenmeyerin orgaaninen faasi laitettiin 2-kaulakolviin. Tällöin tuloksena maidonvalkea seos (vrt. kohdan 2.7 tummanruskea väri). Voimakas sekoitus ja refluksointi noin 60⁰C N₂-atmosfäärissä yhteensä kolme ja puoli tuntia, jonka jälkeen seos kermanvärinen. Sekoitusta jatkettiin N₂-atmosfäärissä ilman refluksointia yön yli. Seos kaadettiin dekantterilasiin, jossa oli jo valmiina 200 ml vettä. Kerrokset erotettiin erotussuppilossa ja jäljelle jäänyt

keltainen orgaaninen kerros pestiin 2x80 ml NaOH, jolloin keltainen väri vaaleni hieman. Kuivaus käyttäen $MgSO_4$ ja liuotin evaporoitiin. Uudelleenkiteytys etanolista ja suodatus käyttäen imupulloa ja Bühner-suppiloa. Tuote jääkaappiin kiteytymään ja lopputulos talkkunan näköistä. Reaktio epäonnistui, koska saatu tuote oli jotain aivan muuta kuin piti.

saanto

0,074g (2,45%)

2.9 3,5-Difenoksibentsaldehydi (XII)

Laitteisto: erlenmeyereita (100 ml), kattila jäähauteelle, parafilmia, kolvi (250 ml), imupullo, Bühner-suppilo. 2,15g (0,0067 mol) 3,5-difenoksibentsyylialkoholia laitettiin 20 ml (0,25 mol) Na-kuivan THF kanssa erlenmeyeriin, johon tehtiin N_2 -atmosfääri, pullonsuu suljettiin parafilmillä ja astia laitettiin jäähauteeseen. Toiseen erlenmeyeriin laitettiin 2,46g (0,011 mol) pyridiinikloorikromaattia ($C_5H_6NClCrO_3$) ja 20 ml (0,25 mol) Na-kuivaa THF, mutta ei N_2 -atmosfääriä. Tuloksena oranssinruskea seos. Pullonsuu suljettiin parafilmillä ja astia laitettiin jäähauteeseen. Pullojen jäähtyttyä niiden sisällön yhdistäminen ja N_2 -atmosfääriin laittaminen. Tuloksena mustanruskea seos. Jäähauteessa voimakas sekoitus, jota jatkettiin 22 tuntia. Lopulta reaktioastian sisällys pikimusta. Sekaan kaadettiin 40 ml eetteriä ja siirrettiin kolviin (250 ml). Lisättiin 40 ml 1M HCl. Selkeitä kerroksia ei erottunut. Evaporoitiin ja suodatettiin, jolloin tuloksena tummanvihreä seos. Uuttaminen 5x30 ml eetterillä ja erotussuppilossa kerrosten erottaminen. Eetterikerrokselle pesu 5x30 ml 1M HCl ja kuivaus Na_2SO_4 . Kirkas keltainen liuos ja evaporoinnin jälkeen ruskea reunus ilman tuotetta. Reaktioastiaan jäi suuri määrä sakkaa, joka osoittautui reagoimattomaksi lähtöaineeksi, ja tälle sakalle suoritettiin koko synteesikäsittely uudestaan. Tuotteelle tehtiin pylväspuhdistus geelillä Merck O_2Si 1.07734.2500 eluentilla heksaani: asetoni (2:1). Ohutlevykromatografia eluentilla heksaani: asetoni (2:1) RF-arvolla 0,45 osoitti reaktion onnistuneen. Lopputuote N_2 -atmosfäärissä jääkaappiin odottamaan jatkokäsittelyä.

saanto

1,01g (47,3%)

<u>^1H NMR (CD_3COCD_3, 2,09 ppm)</u>	noin 9,90 ppm (-CHO)
(Liite 6)	7,44-6,98 ppm (aromaattinen alue)
	5,20-5,18 ppm (bentsyylinen - CH_2 -)

massa (m/e) (Liite 6a): 318, 91, 65

2.10 Cis- ja trans-3,5-difenoksisstilbeeni (XIII, XIV)

Laitteisto: pieni 2-kaulapäärinäkölvi, pieni magneettisekoitin, septumkumi, pystyjäähdytin, ilmapallo, injektioruisku, erotussuppilo (100 ml). Kolviin laitettiin pieni magneettisekoitin ja toinen kaula suljettiin septumkumilla. 1,63g (0,0038 mol) bentsyyli-trifenyyli-fosfoniumbromidia liuotettiin 15 ml (0,18 mol) Na-kuivaan THF. Toiseen kaulaan laitettiin pystyjäähdytin ilmapallon kera ja septumkumin kautta injektioruiskun avulla ilmapallo täytettiin Ar-kaasulla luoden reaktioastiaan näin Ar-atmosfääri. Ruiskulla lisättiin tehokkaan sekoituksen kera 15 minuutin kuluessa 2,6 ml (0,0041 mol) 1,6 M BuLi, jolloin valkea seos (siis ei liuos) muuttui väriltään oranssiksi. Puolen tunnin tehokkaan sekoituksen jälkeen lisättiin ruiskulla 5 ml (0,06 mol) Na-kuivaan THF liuotettuna 1,2 g (0,0038 mol) 3,5-difenoksibentsaldehydiä, jolloin seos muuttui likaisen maidon näköiseksi. Sitten sekoitettiin tehokkaasti neljä tuntia, jonka jälkeen sekoitusta jatkettiin yli viikonlopun eli yhteensä noin 50 tuntia. Injektioruiskulla lisättiin hitaasti pisara kerrallaan vettä astiaan reagoimatta jääneen BuLi hävittämiseksi. Alkukuohunnan jälkeen vettä sai laittaa vähemmän varovaisesti. THF-kerros erotettiin erotussuppilossa ja vesikerros pestiin THF:lla saannon maksimoimiseksi. Kuivaus käyttäen CaCl_2 , jota aloitettaessa THF-kerros konjakin ja lopetettaessa virtsan värinen liuos. Pylväsajo käyttäen tiheämpää geeliä (Merck O_2Si 1.09385.2500) ja eluenttia heksaani:asetoni (5:1) ja näin saatiin cis- ja transisomeerit talteen erikseen ja karakterisoitua.

saanto 0,83 g (67%)

<u>^{13}C NMR (CD_3COCD_3, 205,87 ppm)</u> trans	206,47-205,84 ppm
(Liite 7)	161,36 ppm
	140,61-138,40 ppm
	130,15-127,53 ppm

106,79 ppm
 102,59 ppm
 70,73 ppm
 30,85-29,00 ppm

^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 205,87 ppm) cis 206,47-205,83 ppm

(Liite 7a) 160,93 ppm
 140,10-138,39 ppm
 131,55-128,22 ppm
 108,94 ppm
 102,42 ppm
 70,58 ppm
 30,85-29,00 ppm

^1H NMR (CD_3COCD_3 , 2,09 ppm) trans 1812,63-1796,26 Hz (trans)

(Liite 7b)

^1H NMR (CD_3COCD_3 , 2,09 ppm) cis 1679,53-1667,36 Hz (cis)

(Liite 7c)

massa (m/e) (Liite 7d): 392, 181, 91, 65

2.11 Dihydropinosylviini (XV)

Laitteisto: erlenmeyer (100 ml), hydrauspylväs, ravistelija, Bühner-suppilo, imupullo. Erlenmeyeriin liuotettiin etanoliin (ETAX A 96,1 tilavuus-%) 0,25 g (0,64 mmol) cis- ja trans-3,5-difenoksisilbeeniä, joka liukeni levyllä varovasti kuumentamalla. Yön aikana osa sakasta kiteytyi höytyväiseksi ja valkeaksi sakaksi (0,15 g). Se otettiin talteen ja NMR-spektri osoitti sakan olevan transisomeeriä. Varsinaista lähtöainetta hydrausreaktioon jäi siis 0,24 g. Etanoliliuos laitettiin hydrauspylvääseen ja perään mustaa Pd/C-katalyyttiä noin 0,15 g. Pylvääseen johdettiin pienellä paineella vetykaasua ja ravistelija heilutti astiaa tasaisesti kuusi tuntia. Bühner-suppilon (tiheys 4) laitettiin noin sentin kerroksen verran hydro-super (suodatinapu) ja etanolilla tehtiin liete. Etanoli imettiin pois, jolloin saatiin tasainen pinta suodatinapulaiselle. Hydrattu

tuoteseos laitettiin Bühner-suppiloon ja suodatettiin ilman imua. Läpi tullut liuos oli väriltään vaaleanpunaista. Liuotinetanoli evaporoitiin ja tuote punnittiin.

<u>saanto</u>	0,11 g (78%)
<u>¹³C NMR (CD₃COCD₃, 205,87 ppm)</u>	206,50-205,88 ppm
(Liite 8)	159,43 ppm
	145,09 ppm
	143,00 ppm
	129,34-129,18 ppm
	126,70 ppm
	107,85 ppm
	101,25 ppm
	38,74-38,40 ppm
	30,84-28,99 ppm
<u>¹H NMR (CD₃COCD₃, 2,09 ppm)</u>	noin 8,00 ppm
(Liite 8a)	7,27-7,14 ppm
	6,28-6,23 ppm
	4,06 ppm
	3,63-3,57 ppm
	2,96-2,88 ppm
	2,82-2,73 ppm
	2,31 ppm
	2,13-2,08 ppm

massa (m/e) (Liite 8b): 215, 214, 124, 123, 91, 69, 65, 55, 41, 39

3. Käytetyt laitteet ja menetelmät

Synteesituotteiden puhdistamisessa käytettiin sekä ohutlevy- että pylväskromatografiaa ja ohutlevyjen avulla seurattiin myös reaktioiden edistymistä. Tuotteiden puhtauden ja rakenteen määrittämiseen käytettiin seuraavia laitteita:

NMR-spektrometri Bruker DPX 250

Massaspektrometri VG AutoSpec (Solid probe) 70 eV, 250 °C

IR-spektrometri Perkin-Elmer 283

4. Käytetyt reagenssit

Synteeseissä käytetyt orgaaniset reagenssit

Yhdiste	Valmistaja	Puhtausaste
asetanhydridi	Merck	97%
asetoni	Lab-Scan	99,5%
bentsyylibromidi	Fluka	>98%
bentsyylitrietyyliammoniumbromidi	Fluka	97%
butyyllitium	Aldrich	1,6 M heksaaniliuos
dietyylieetteri	Riedel de-Haën	99,8%
dikloorimetaani	Fluka	99,9%
etanoli Aa	Primalco	96,1%
glukoosi	Riedel de-Haën	extra pure
etikahappo/vetybromidiseos	Fluka Chemica	>33%
kloroformi	BDH	99,5%
pyridiini	BDH	99,5%
pyridiinikloorikromaatti	Sigma	
tetrahydrofuraani	Lab-Scan	99,8%
trifenyylifosfiini	Aldrich	99%

Synteeseissä käytetyt epäorgaaniset reagenssit

Yhdiste	Valmistaja	Puhtausaste
hiili/palladiumkatalyytti	Fluka ag	10% Pd
kaliumkarbonaatti	J.T. Baker	99,8-100,5%
litiumalumiinihydridi	Aldrich	95%
natriumhydroksidi	Merck	99%

5. Yhteenveto

Erikoistyön tarkoituksena oli alun perin syntetisoida glukosidinen stilbeeni ja siitä edelleen glukosidinen bibentsyyli (1,2-difenyylietaanin johdannainen), mutta lopulta sokeriryhmää ei varsinaiseen molekyyliin saatu liitettyä ainakaan riittävän hyvällä saannolla jatkokäsittelyä ajatellen.

Aluksi tehtiin paljon glukosidaatiokokeiluja käyttäen lähtöaineena 5-fenoksi-3-hydroksibentsoehapon metyyliesteriä (**V**), mutta niiden epäonnistuttua tai onnistuttua liian huonolla saannolla lähtöaine vaihdettiin 3,5-difenoksibentsyylialkoholiksi (**XI**).

Lopputuotteena oli 1-(3,5-dihydroksifenyyli)-2-fenyylietaani eli dihydropinosylviini (**XV**), jolla tiedetään olevan antioksidanttista /3/, antibakteerista ja fungisidista /2/ aktiivisuutta. Spektrejä mitattaessa kalibrointi-arvoina käytettiin Gottlieb *et al.* -julkaisun arvoja /1/.

Lähteet

1. Gottlieb, Hugo E., Kotlyar, Vadim ja Nudelman, Abraham, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 7512-7515.
2. KostECKI, Katharina, Engelmeier, Doris, Pacher, Thomas, Hofer, Otmar, Vajrodaya ja Greger, Harald, Dihydrophenantrenes and other antifungal stilbenoids from *Stemona cf. pierreii*, *Phytochemistry*, 65 (2004), 99-106.
3. Willför, Stefan M., Ahotupa, Markku O., Hemming, Jari E., Reunanen, Markku H. T., Eklund, Patrik C., Sjöholm, Rainer E., Eckerman, Christer S. E., Pohjamo, Suvi P. ja Holmblom, Bjarne R., Antioxidant Activity of Knotwood Extractives and Phenolic Compounds of Selected Tree Species, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, 7600-7606.