

УДК 632.79+547.268.1

## ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ПОЛОВОЙ ФЕРОМОН СОСНОВЫХ ПИЛИЛЬЩИКОВ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© М.П. Яковлева\*, В.А. Выдрина, Н.М. Ишмуратова, Г.Ю. Ишмуратов

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054,  
Россия, insect@anrb.ru

Наиболее опасным вредителем для хвойных деревьев по праву можно назвать сосновых пилильщиков родов *Diprion*, *Neodiprion* и *Gilpinia* (*Diprionidae*) – насекомых, которые могут нанести колоссальный вред растениям или даже погубить их. Больше всего от вредителя страдают сосны обыкновенные, особенно в 20–40-летнем возрасте, однако и декоративные виды растения нередко подвержены массовому нападению насекомых. В обзорной статье приведены механические, биологические и химические методы борьбы с сосновыми пилильщиками, основная часть обзора посвящена использованию полового феромона самцов этих вредителей, а именно рассмотрены методы идентификации (выделение, физико-химические методы анализа, электрофизиологические эксперименты и полевые испытания) феромона сосновых пилильщиков – стереоизомерных ацетата и пропионата 3,7-диметилпентадекан-1-ола (дипринола), представлен список публикаций по известным синтезам их рацемических форм, описаны способы борьбы с насекомыми-вредителями и представлены все известные химические синтезы возможных стереомеров дипринола и его эфиров в отдельности или в смеси с различной степенью оптической чистоты. Обзор включает следующие главы: Введение; Строение феромона сосновых пилильщиков и его биологическая активность; Синтез стереоизомеров феромона сосновых пилильщиков; Заключение. Обзор включает 93 ссылки литературы.

*Ключевые слова:* 3,7-диметилпентадекан-1-ол, оптически активный половой феромон сосновых пилильщиков, синтез, биологическая активность.

---

**Для цитирования:** Яковлева М.П., Выдрина В.А., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю. Оптически активный половой феромон сосновых пилильщиков: синтез и биологическая активность // Химия растительного сырья. 2024. №2. С. 26–54. DOI: 10.14258/jcprtm.20240212696.

---

### Введение

Наиболее опасным вредителем для хвойных деревьев по праву можно назвать сосновых пилильщиков родов *Diprion*, *Neodiprion* и *Gilpinia* (*Diprionidae*) – насекомых, которые могут нанести колоссальный вред растениям или даже погубить их. Больше всего от вредителя страдают сосны обыкновенные, особенно в 20–40-летнем возрасте, однако и декоративные виды растения нередко подвержены массовому нападению насекомых. В начале весны личинки вредителя питаются старой сосновой хвоей. Далее насекомые переходят на более молодые побеги, нанося ущерб не только хвое, но и тонким веточкам. Личинки «действуют» группами, объедая хвоинки и оставляя при этом лишь пенечки. Одна лежгусеница способна уничтожить до 40 хвоинок. Вред хвойным насаждениям наносят не только личинки, но и взрослые вредители, которые также поедают хвоинки. После того как первые объедают хвою, она иссыхает, желтеет и далее опадает. В случае когда питания не хватает, насекомое объедает молодые побеги и кору, что приводит к гибели ветвей в кроне. Со временем растение теряет силу, заболевает и, как следствие, гибнет. Если нападение пилильщика соснового произошло на молодую сосну – она неизбежно погибнет в течение 3–4 лет. Из-за ослабления растения оно становится легкой добычей других вредителей и подвержено множеству заболеваний [1].

Для борьбы с сосновыми пилильщиками применяются биологические, химические или механические методы.

*Механические методы.* При незначительном заражении дерева можно собрать личинки вручную или же сбить с дерева сильным напором воды. Но на больших участках более эффективным будет применение специальных клейких ловушек.

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

*Биологические методы* борьбы с сосновым пилильщиком включают в себя обработку деревьев растительными отварами или настоями. Эффективным средством считаются биологические препараты, воздействие которых основано на микроорганизмах, опасных для пилильщиков. Действенные биологические препараты для борьбы с сосновыми пилильщиками: «Лепидобактоцид», «Фитоверм», «Битоксибациллин», «Лепидоцид» и «Альбит». Хороший результат дает обработка сосен, пораженными вредителями, такими биологическими средствами как «Акарин», «Гаупсин», «БИ-58» и «Гиокладин». При своих неопределимых достоинствах (малотоксичны для теплокровных) имеют ряд недостатков (требуется несколько обработок, некоторые препараты токсичны для пчел и других полезных насекомых, а также для почвенных бактерий).

*Химические методы.* Наиболее эффективные меры борьбы с сосновым пилильщиком – обработка хвойных насаждений специальными химическими препаратами. Эффективные средства от соснового пилильщика являются инсектоакарицид биологического происхождения «Вермитек», фосфорорганические инсектициды «Актеллик», «Фуфанон» и «Новактион», пиретроидные инсектициды «Инта-Вир», «Арриво» и «Креоцид-Про», а также инсектицид группы неоникотиноидов «Актара». Гибель вредителей наступает при попадании препаратов на тело, а также при поедании обработанной хвои. Общими недостатками этих химикатов являются их невысокая видовая специфичность и способность насекомых к быстрой выработке механизма обезвреживания этих ксенобиотиков. Вредные насекомые, не получившие летальную дозу химикатов, дают потомство с повышенной резистентностью. При обработке зараженной площади погибают многие, в том числе полезные для человека и необходимые для биоценоза насекомые, повышается риск загрязнения окружающей среды (отравление грунтовых вод и гибель почвенных бактерий).

Этих недостатков лишена группа инсектицидов, называемая феромонами. В нее входят вещества, вырабатываемые и выделяемые в окружающую среду самими насекомыми и вызывающие специфическую ответную реакцию у воспринимающих их особей того же биологического вида. Как правило, феромоны насекомых представляют собой достаточно летучие вещества, действующие на большом расстоянии. Наиболее распространенным способом является заманивание насекомых в заряженные феромоном ловушки. Для этой цели чаще всего применяются половые и агрегационные феромоны. Зная приблизительно время появления («лета») имаго брачного возраста у насекомых данного вида, можно с помощью своевременно расставленных ловушек определить степень заражения того или иного объекта. Это позволяет точнее определить площади, подлежащие обработке «убивающими» пестицидами или ювеноидами, сократить число обработок и расход пестицидов, уменьшить риск загрязнения окружающей среды.

Цель работы – описать химический и стереомерный состав полового феромона сосновых пилильщиков, биологическую активность отдельных стереоизомеров и их химический синтез.

### **Строение феромона сосновых пилильщиков и его биологическая активность**

Наиболее эффективным и экологически безопасным методом контроля и мониторинга этих насекомых является использование синтетических феромонных смесей. Первые сообщения о компонентах половых феромонов даны Corpell и его сотрудниками, которые в 1960 г. выделили их из девственных женских особей трех видов сосновых пилильщиков – черно-желтого *Diprion similis* (Htg.), красноголового *Neodiprion lecontei* и рыжего *N. sertifer* – и идентифицировали как 3,7-диметил-2-пентадеканол (дипринол) (**1**) [2–4].

Для подтверждения структуры полового феромона хвойных пилильщиков было предложено целый ряд различных синтезов, описывающих получение рацемических форм дипринола (**1**) [5–24].

Полевые тесты и электрофизиологические эксперименты показали, что самцы белого соснового пилильщика *Neodiprion pinetum*, пилильщика красной сосны *N. annulus*, а также *N. lecontei* и *N. sertifer* привлекаются на ацетат (**1Ac**), в то время как пилильщик сосны Банкаса *Neodiprion swainei* и пилильщик *Diprion similis* предпочитают пропионат (**1Pr**) [4, 5, 25–27], а для пилильщика вида *Neodiprion dailingensis* привлекательными являются оба сложных эфира [28].

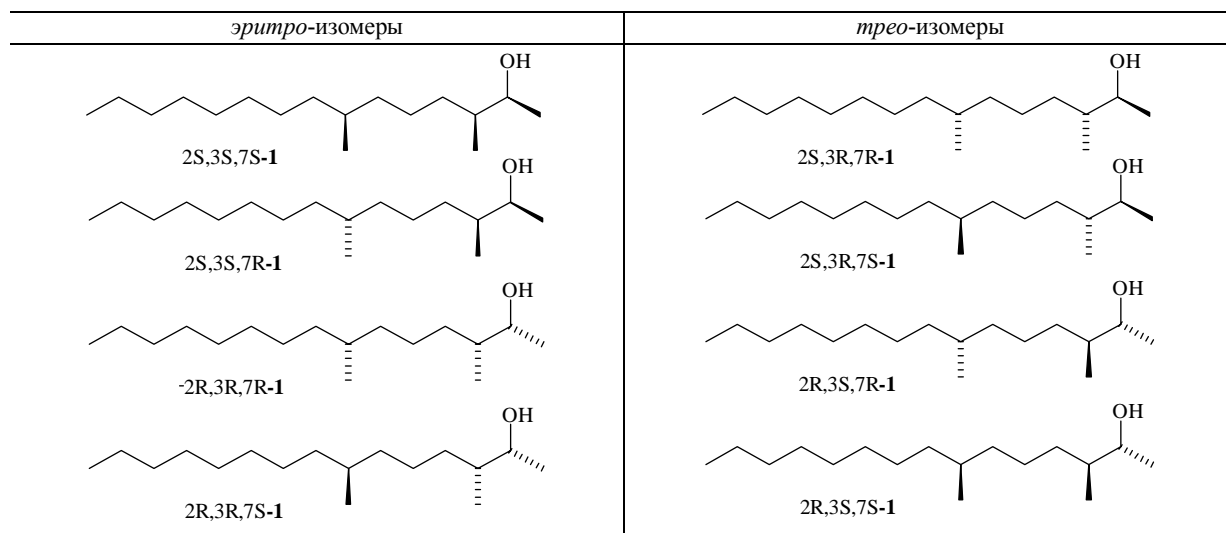
Спирт (**1**) обладает тремя асимметричными атомами углерода и, следовательно, может существовать в восьми стереоизомерных формах: четырех *трео*- и четырех *эритро*- (табл.).

По данным биологических испытаний (в полевых условиях и с помощью метода электроантеннограмм), феромону *Neodiprion lecontei* приписана структура (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадецилацетата (2*S*,3*S*,7*S*-**1Ac**) [6] и отмечено, что в полевых условиях аттрактивность уменьшается с добавлением 2*S*,3*R*,7(*R/S*)-ацетата (2*S*,3*R*-**1Ac**) [29]. (2*S*,3*S*,7*S*)-Стереоизомер (2*S*,3*S*,7*S*-**1Ac**) является к тому же привлекательным для пилильщика сосны виргинской *Neodiprion pratti* и пилильщика сосны ладанной *N. Taedae* [30].

В составе двухкомпонентного феромона самки *N. sertifer* идентифицировали (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадец-2-илацетат (2*S*,3*S*,7*S*-1Ac) и соответствующий пропионат (2*S*,3*S*,7*S*-1Pr) [26, 30–33]. В полевых испытаниях в разных странах выяснилось, что наряду с основными стереоизомерами в качестве синергистов выступали (2*S*,3*R*,7*S*)-3,7-диметилпентадец-2-илацетат (2*S*,3*R*,7*S*-1Ac) и (2*S*,3*R*,7*R*)-3,7-диметилпентадец-2-илпропионат ((2*S*,3*R*,7*R*)-1Pr) [34], при этом ни (2*S*,3*R*,7*S*)-, ни (2*S*,3*R*,7*R*)-стереоизомеры ацетата или пропионата поодиночке непривлекательны [35].

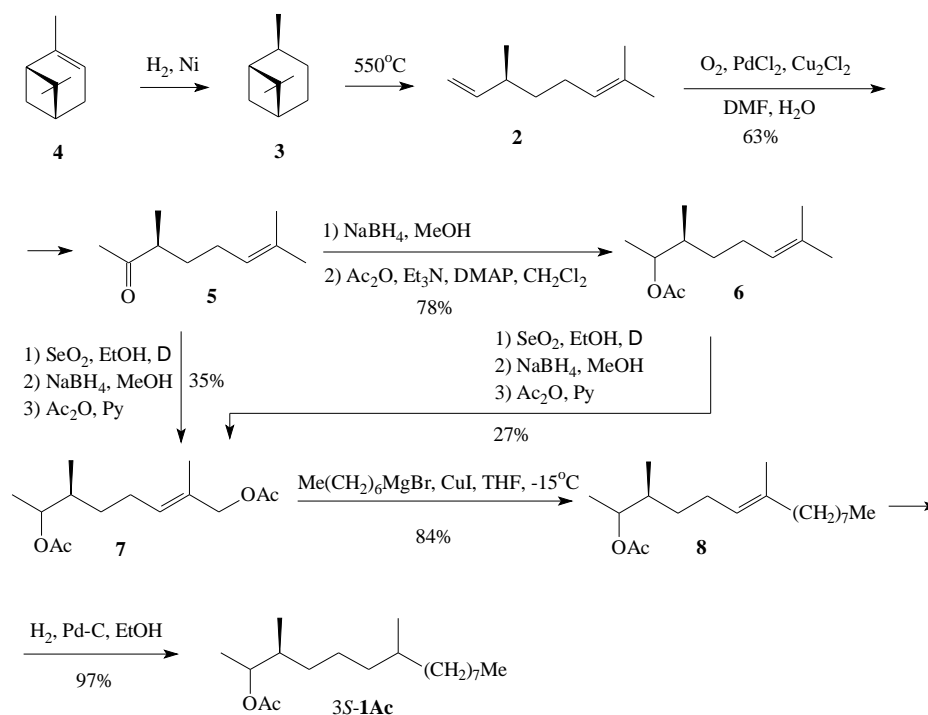
При записи электроантеннограмм было установлено, что наиболее активным стереоизомером в отношении *D. similis* [36–39], пилильщика соснового желтоватого *Gilpinia pallida* [40], *N. swaini* [41] и пилильщика соснового зеленоватого *Gilpinia frutetorum* [36] является пропионат (2*S*,3*R*,7*R*)-диприонла ((2*S*,3*R*,7*R*)-1Pr). Вышеуказанные энантиомеры диприонла в виде ацетатов и пропионатов привлекательны и для других видов сосновых пилильщиков [42–44]. Отмечалось, что ни один из стереоизомеров ацетата или пропионата с (2*R*)-конфигурацией не вызывал ответов, более сильных, чем контроль с растворителем. Таким образом, для стереохимии феромона сосновых пилильщиков решающее значение имеет 2*S*-конфигурация оптического центра.

Из приведенных выше фактов видно, что диприониловые эфиры с высокой степенью энантиомерной чистоты и хорошо известным составом необходимы для проведения надежных биологических испытаний и, в конечном счете, для внедрения в практику защиты хвойных деревьев. В данной обзорной статье рассмотрены синтезы различных стереоизомеров диприонла и его эфиров в отдельности или в смеси и с различной степенью оптической чистоты.

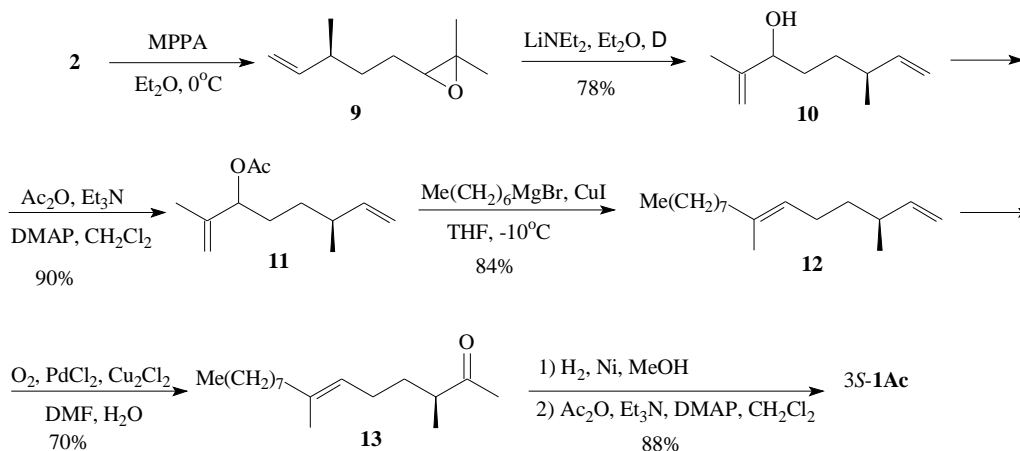


### Синтез стереоизомеров феромона сосновых пилильщиков

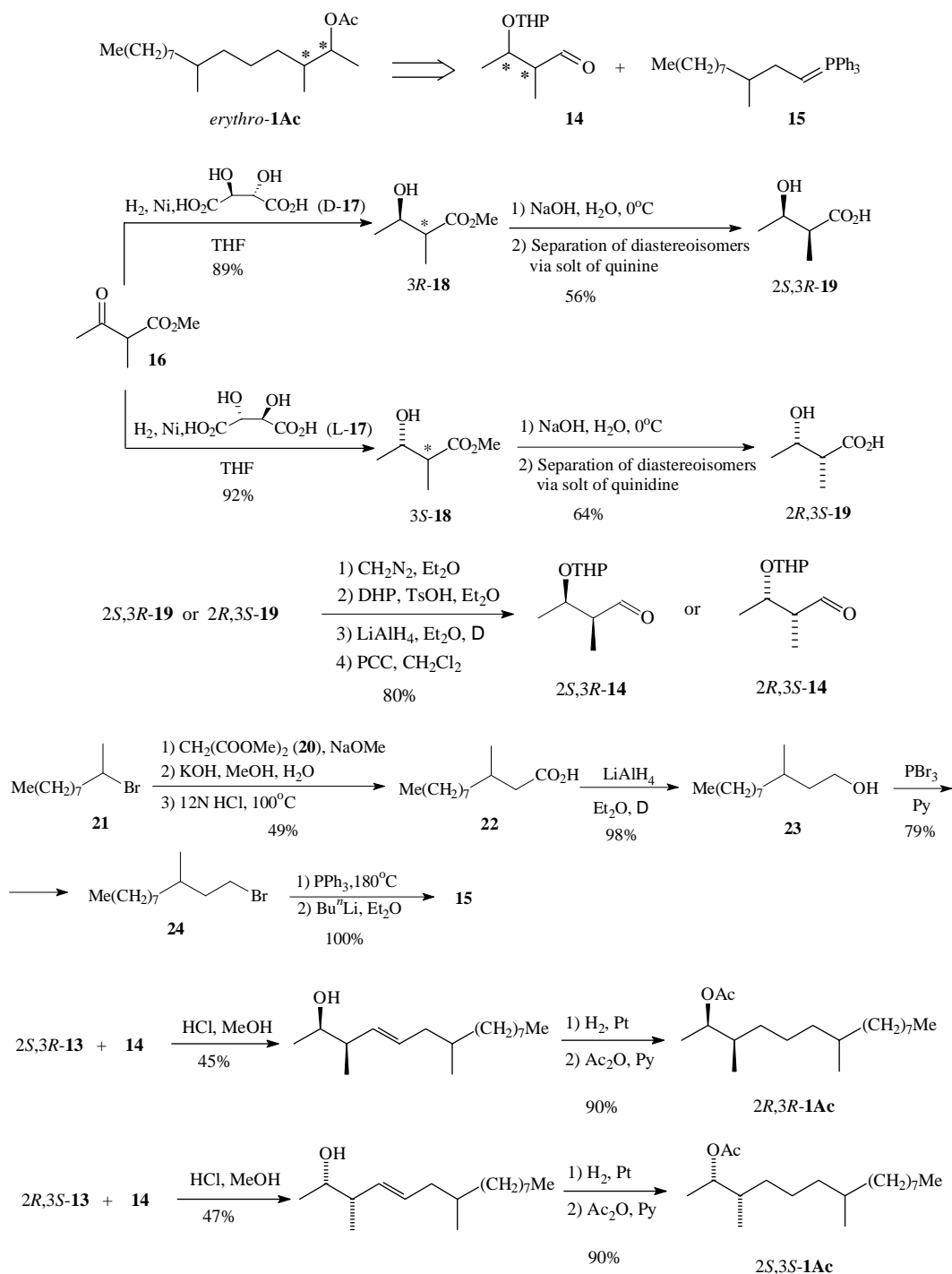
Синтез эквимольной смеси *эритро*- и *трео*-диприонилацетатов (3*S*-1Ac), конфигурационно однородных по (3*S*)-асимметрическому центру, проведен исходя из (*S*)-(+)-3,7-диметил-1,6-октадиена (**2**) (*ee* 50%) [45] – основного компонента «технического дигидромирцена». Последний образуется при термоллизе *цис*-(+)-пинана (**3**) [46] – продукта каталитического гидрирования (+)-*a*-пинена (**4**). Окисление терминальной двойной связи диена (**2**) по Уоккеру-Цудзи протекает с образованием соответствующего  $\alpha$ -метилкетона (**5**) [47] гидридное восстановление и ацилирование которого давало смесь (~1 : 1) *эритро*-(2*S*,3*S*)- и *трео*-(2*R*,3*S*)-ацетатов (**6**), превращенных в смесь диастереомерных диацетоксиалкенов (**7**) через стадии аллильного окисления SeO<sub>2</sub>, гидридного восстановления и заключительного ацетилирования. С более высоким выходом последние были получены на основе продуктов аллильного окисления кетона (**5**). Аллильную ацетоксигруппу соединения (**7**) удалось гладко заменить на алкильную при действии органокупратного реагента. Гидрирование двойной связи в полученном таким образом алкенилацетате (**8**), в результате чего образуется третий асимметрический центр при С-7 атоме, протекает полностью нестереоселективно.



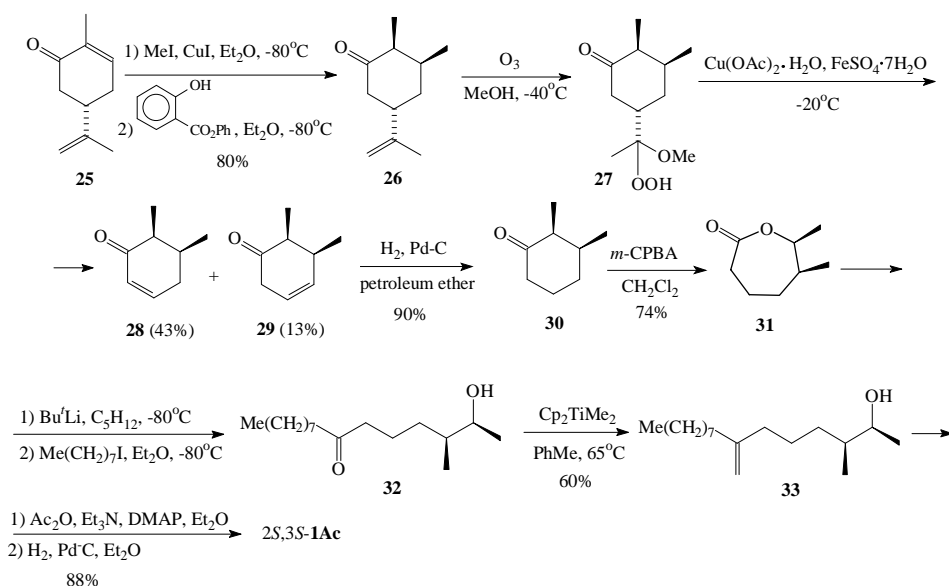
Окисление диена (**2**) надкислотами протекает селективно с образованием моноэпоксида (**9**), который гладко изомеризуется в аллиловый спирт (**10**), также использованный в синтезе (3*S*)-стереоизомера (3*S*-**1Ac**) [48]. Катализируемое CuI сочетание ацетата (**11**) с *n*-гептилмагнийбромидом, трансформация продукта реакции (**12**) в енон (**13**) окислением по Уоккеру-Цудзи и дальнейшие несложные превращения привели к (3*S*-**1Ac**).



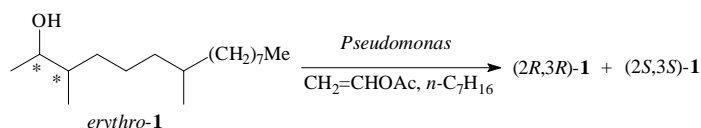
Для выяснения конфигурации C-2 и C-3 в молекуле феромона (**1Ac**) предложен синтез [6, 49] его *эритро*-изомеров ((2*R*,3*R*)-**1Ac**) и ((2*S*,3*S*)-**1Ac**), основанный на реакции олефинирования по Виттигу оптически активного альдегида (**14**) фосфораном (**15**). Блок C<sub>5</sub> (**14**), необходимый для введения двух асимметрических центров в молекулу феромона (**1Ac**), готовили асимметрическим восстановлением 2-метил-3-оксобутирата (**16**) на никелевом катализаторе, модифицированном изомерами винной кислоты (**17**). При обработке *D*-(-)-винной кислотой (*D*-**17**) получали (+)-(2*S*,3*R*)-метил-3-гидрокси-2-метилбутират [(3*R*)-**18**] с диастереомерной чистотой (*эритро/трео*=78/22), *L*-(+)-винной кислотой (*L*-**17**) – (-)-(3*S*)-изомер [(2*R*,3*S*)-**18**] с диастереомерной чистотой (*эритро/трео*=75/25). Индивидуальные *эритро*-изомеры гидроксикислоты (**19**), выделенные, через соли с хинином и хинидином, соответственно, были переведены в ТГП-защищенные гидроксильные альдегиды (**14**). Ключевой стадией синтеза C<sub>12</sub>-блока (**15**) была реакция алкилирования диметилмалоната (**20**) 2-бромдеканом (**21**). Полученная кислота (**22**) несложными операциями через промежуточные спирт (**23**) и бромид (**24**) была превращена в ирид (**15**). Олефинирование по Виттигу стереоизомеров альдегида (**14**) фосфораном (**15**) приводит к образованию обоих *эритро*-изомеров феромона (**1Ac**). Полевые испытания показали, что только *эритро*-(2*S*,3*S*)-изомер является биоактивным по отношению к самцам *Neodiprion lecontei*.



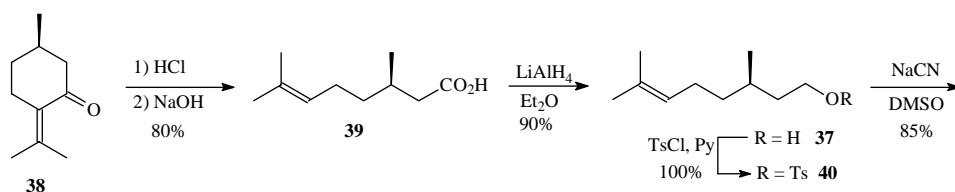
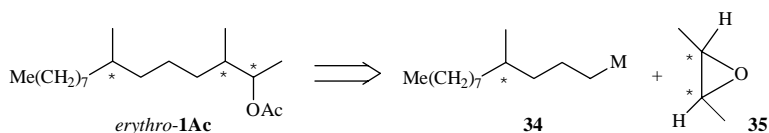
Ключевой стадией синтеза (2*S*,3*S*)-диприонилацетата ((2*S*,3*S*)-1Ac) [50, 51] из (*S*)-карвона (25) служила реакция 1,4-присоединения диметиллитийкупрата по Михаэлю, приводящая к *cis*-диметилзамещенному карвону (26) с высокой оптической чистотой (*ee* 99%). Удаление изопропильной группы выполнено (после озонолитического расщепления двойной связи) с использованием перегруппировки промежуточного пероксидэфира (27), согласно [52], приводящей к смеси енонов (28) и (29), в дальнейшем прогидрированной. Окисление полученного кетона (2*S*,3*S*-30) по Байеру-Виллигеру и сочетание образовавшегося лактона (6*S*,7*S*-31) с литиевым реагентом ведут к гидроксикетону (2*S*,3*S*-32), метиленирование которого проведено диметилтитаноцеком по методике [53]. Гидрирование соединения (33) и ацилирование завершило синтез (2*S*,3*S*-1Ac).

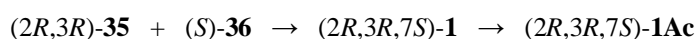
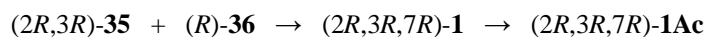
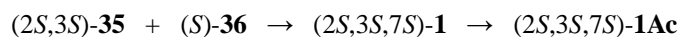
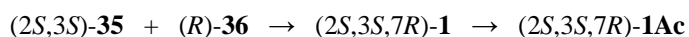
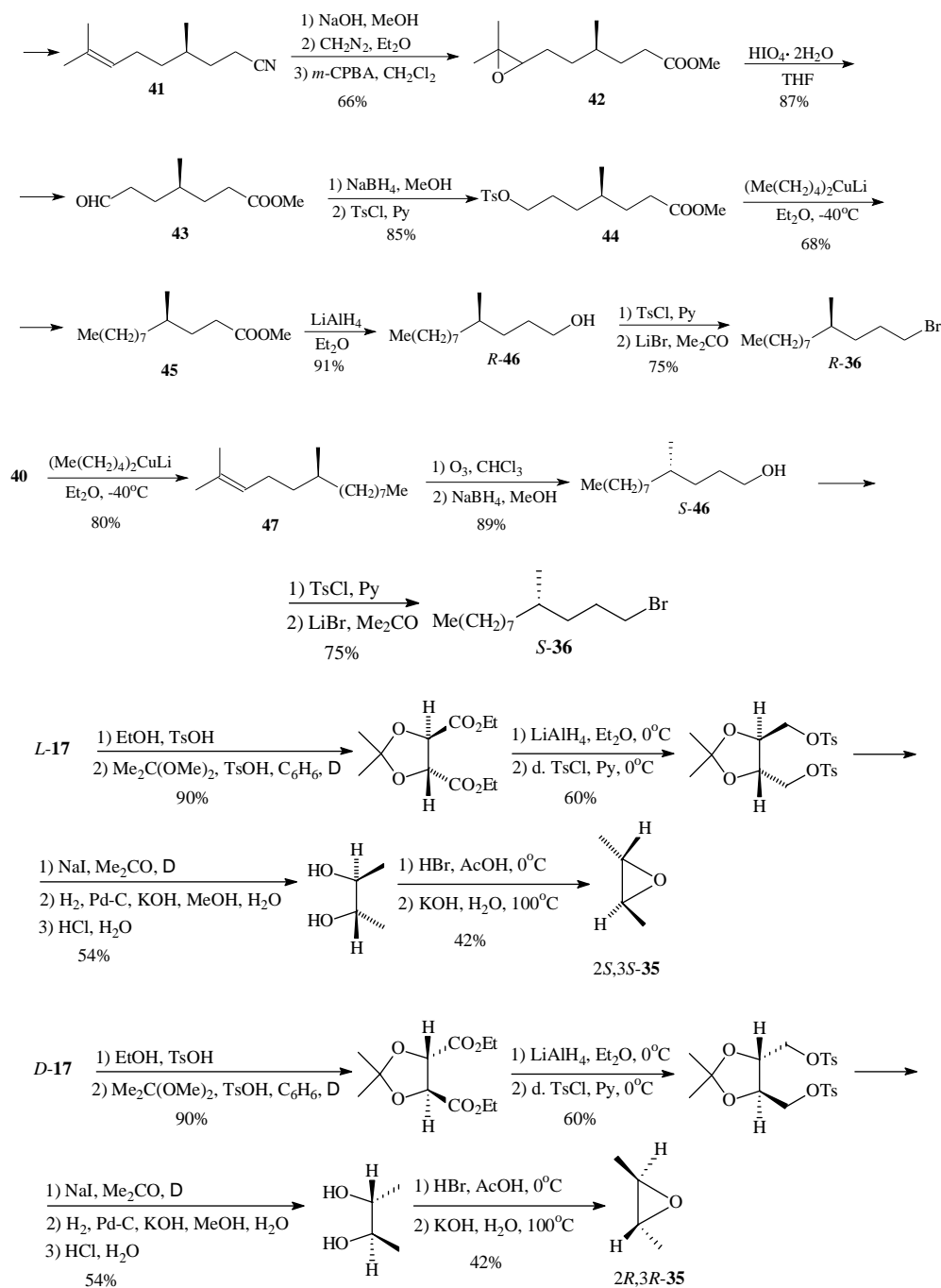


В работе [54] для разделения смеси (1 : 1 : 1 : 1) четырех *эритро*-3,7-диметилпентадекан-2-олов (**1**) предложено использовать дифференциальное этерифицирование с помощью ферментов как энантиоселективных катализаторов. Лучшие результаты для выделения (2*S*,3*S*)-изомера были получены с ферментом *Pseudomonas* sp. и винилацетатом в гептане.



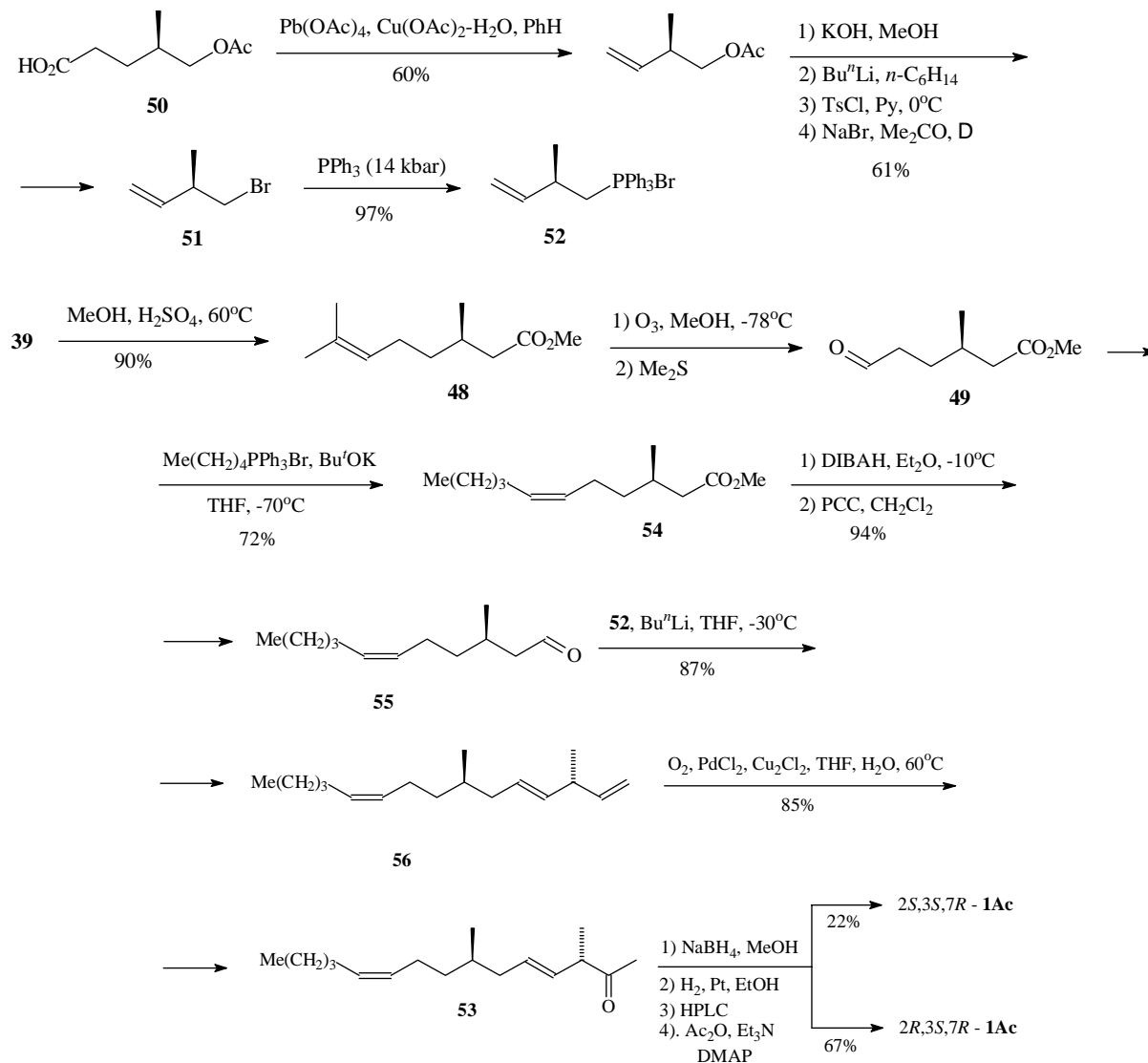
Доказанная *эритро*-структура C-2/C-3 атомов в молекуле дипринола (**1**) уменьшила количество возможных стереоизомеров до четырех, которые и были синтезированы [55–57]. Ключевой стадией в их синтезе является S<sub>N</sub>2-атака хирального органокупратного реагента (**34**) на хиральный эпоксид (**35**). Хиральный строительный блок, соответствующий синтону (**34**) – оптически чистые бромиды (*R*-**36**) и (*S*-**36**) – были синтезированы из (*R*)-цитронеллола (**37**), полученного, в свою очередь, из *R*-(+)-пулегона (**38**) через промежуточную *R*-(+)-цитронелловую кислоту (**39**). Спирт (**37**) последовательными реакциями наращивания цепи через промежуточные тозилат (**40**) и цианид (**41**) превращали в эпоксиэфир (**42**), расщепление которого надйодной кислотой приводило к альдегиду (**43**). Его переводили в тозилат (**44**) и вводили в реакцию сочетания с диамиллитийкупратом. Полученный эфир (**45**) восстанавливали в спирт (**46**), тозилитовали и превращали в (*R*-**36**). Бромид (*S*-**36**) синтезирован проще: тозилат (**40**) обработкой дигексиллитийкупратным реагентом, последующим озонированием промежуточного олефина (**47**) и введением галогена. Комплементарные эпоксиды (**35**) синтезированы из *D*-(-)- и *L*-(+)-стереоизомеров винной кислоты (**17**) в девять стадий. Сочетанием эпоксидов (**35**) и *R*- и *S*-галогенидов **36** реакцией, указанной выше, получены все энантиомеры *эритро*-1 98% оптической чистоты.



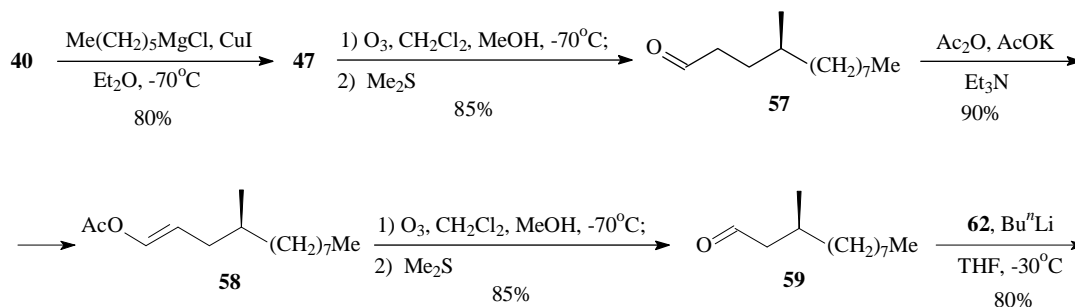


Исходя из продукта озонлиза-восстановления метилцитронеллата (**48**) – оксоэфира (**49**) – и (*R*)-4-метил-5-ацетоксипентановой кислоты (**50**) предложены пути синтеза [58, 59] (*2S,3S,7R*)- и (*2R,3S,7R*)-диастереомеров диприонилацетата (**1Ac**). Хиральный С-7 центр целевой молекулы (*R*)-конфигурации введен при помощи строительного блока (**49**), другой хиральный строительный блок (**51**) после его трансформации в фосфониевую соль (**52**) применен при построении асимметрического центра С-3. Хиральный С-2 центр формируется при восстановлении кетона (**53**), соответствующего целевой структуре. Таким образом, синтез соединения (**1Ac**) осуществлен в два этапа. На первом – олефинированием (**49**) получен *Z*-алкен (**54**),

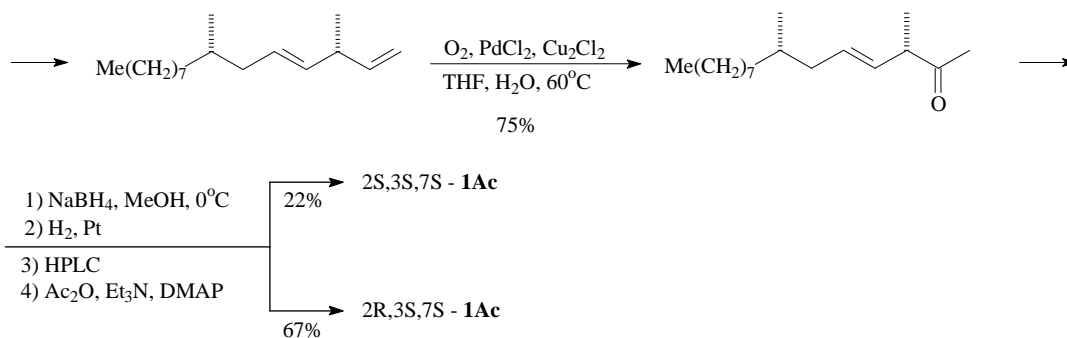
превращенный в две стадии в альдегид (**55**). Второй этап синтеза включает взаимодействие последнего с фосфораном, приготовленным из соли (**52**), и последующие селективные трансформации триена (**56**): окисление концевой двойной связи по Уоккеру-Цудзи и гидридное восстановление образующегося метилкетона (**53**) в смесь диастереомеров с преимущественным содержанием *трео*-изомера, разделенные высокоэффективной жидкостной хроматографией (HPLC).



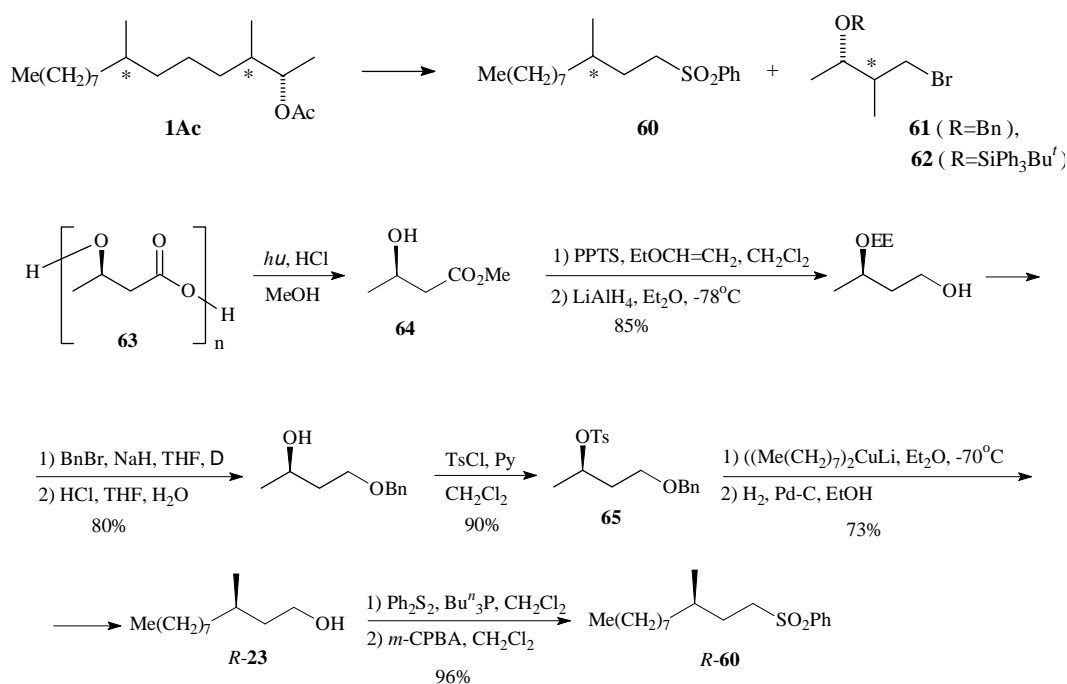
На основе тозилата (**40**) реализован синтез диприонилацетата (**1Ac**) *эрипто*-(*2S,3S,7S*)-конфигурации и его *трео*-(*2R,3S,7S*)-изомера, также состоящий из двух этапов [60]. Задачей первого из них явилось построение хирального альдегида (**59**), которое было выполнено озонлизом сначала алкена (**47**) в альдегид (**57**), а затем полученного из него енолацетата (**58**). Реакции, использованные на втором этапе синтеза целевых ацетатов (**2S,3S,7S-1Ac**) и (**2R,3S,7S-1Ac**), не отличаются от приведенных для стереоизомеров с (*R*)-конфигурацией C-7 атома [58, 59].

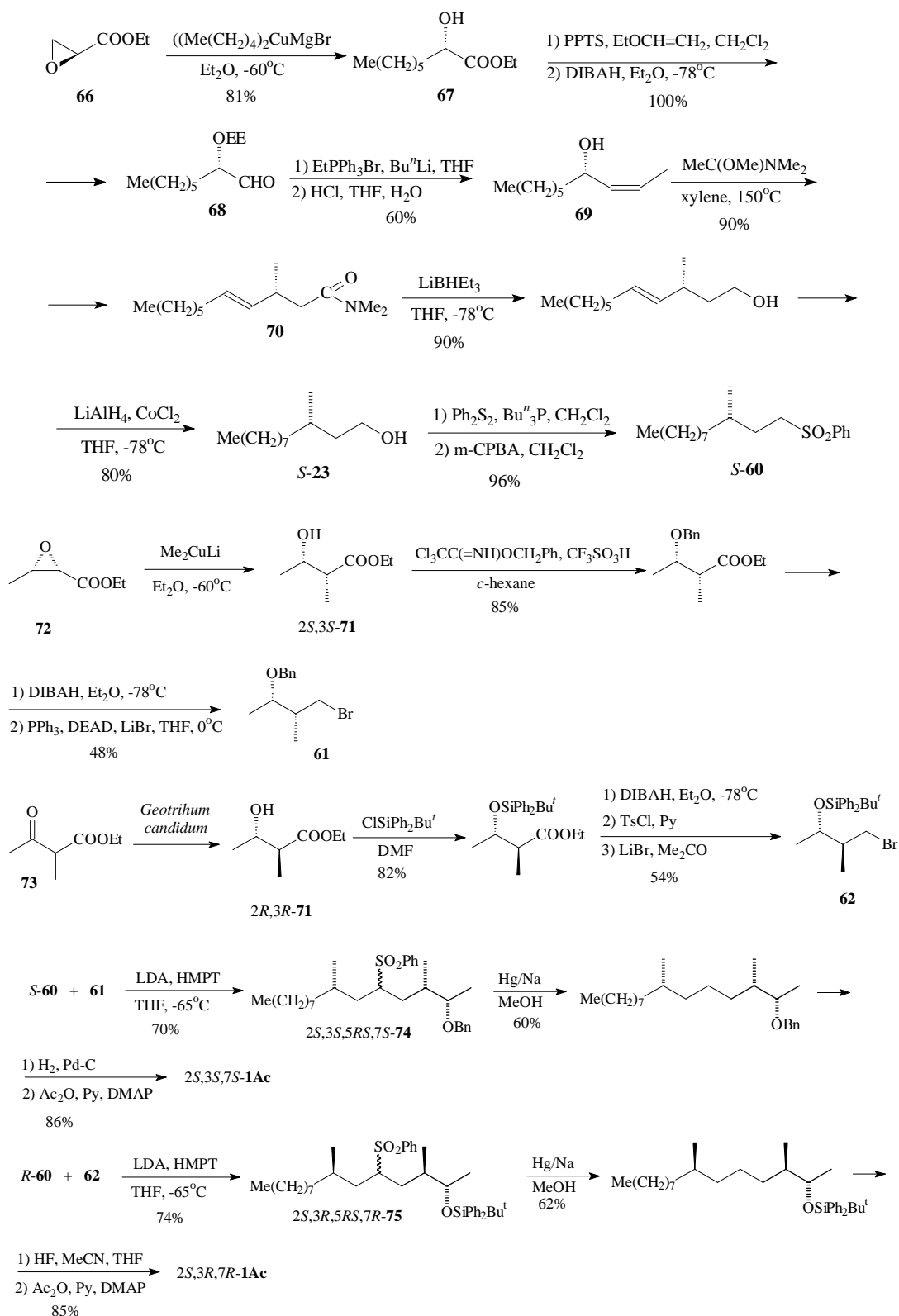






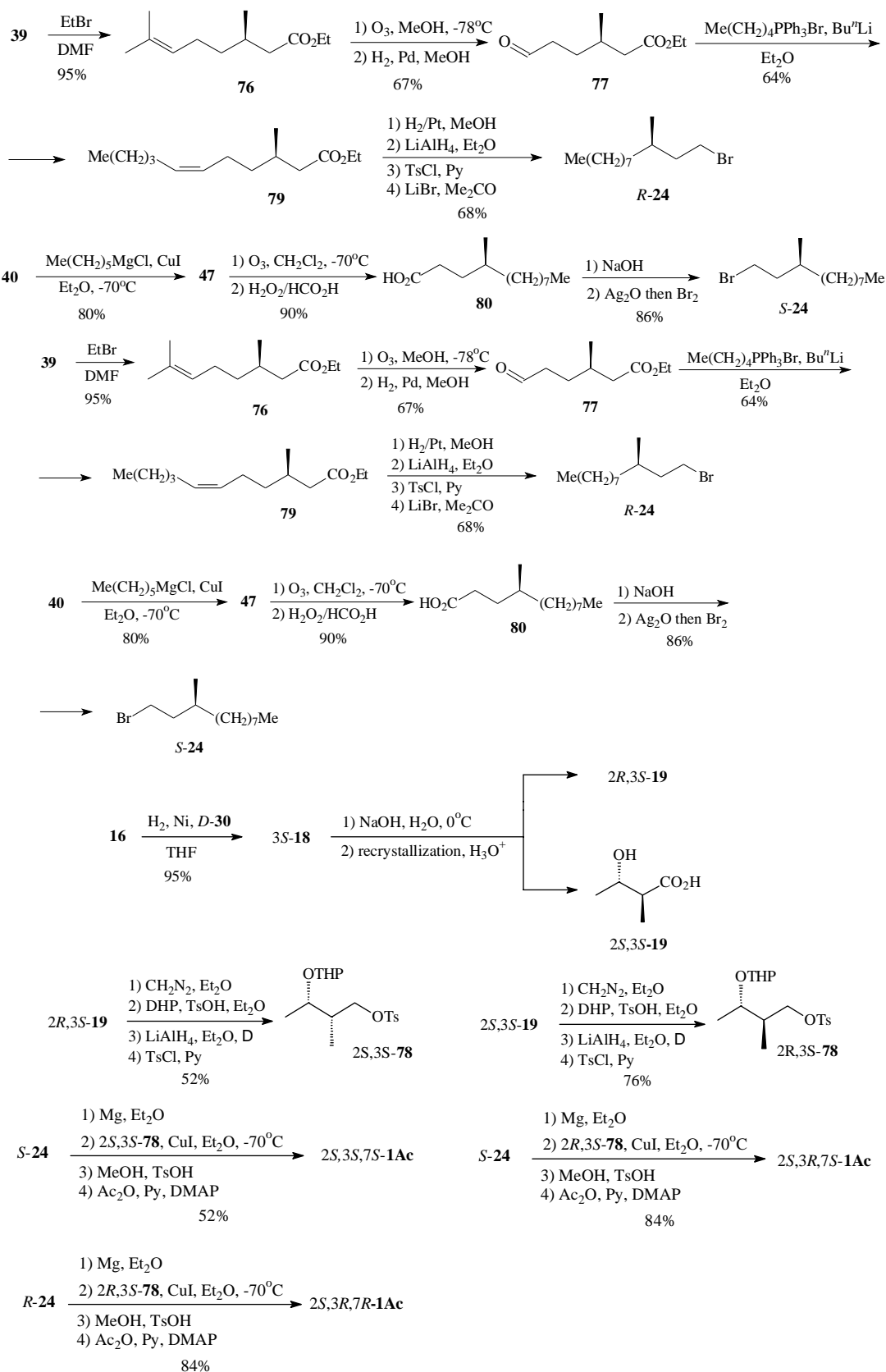
В статье [61] описан метод получения четырех энантимерно чистых синтонов: (*R*)- и (*S*)-энантимеров сульфона (**60**) и бромидов (**61**) и (**62**), сочетание которых позволило получить изомеры феромона (**1Ac**) с (*2S,3S,7S*)- и (*2S,3R,7R*)-конfigurацией оптических центров. Подход основывается на образовании и конденсации карбаниона в  $\alpha$ -положении сульфанильной группы. Сульфон (*R*-**60**) синтезирован из (*R*)-поли-*b*-гидроксибутирата (**63**), гидролизованного до (*R*)-*b*-гидроксибутирата (**64**). Переведение последнего в селективно защищенный диол (**65**) и реакция его кросс-сочетания с диоктиллитийкупратом создали необходимый углеродный скелет метилразветвленного спирта (*R*-**23**), переведенного в сульфон (*R*-**60**) с оптический чистотой 71%. Низкотемпературная обработка этилового эфира глицидовой кислоты (**66**) магнилкупратным реагентом из амилбромида [62] привела к образованию оптически чистого гидроксиэфира (**67**), который был переведен в альдегид (**68**) и далее олефинирован по Виттигу с получением олефина (**69**) (*Z/E*=96/4). Хроматографически выделенный чистый *Z*-изомер (**69**) был вовлечен в перегруппировку Кляйзена в варианте Эшенмозера с амидным ацеталем. Полученный неопределенный амид (**70**) реакциями гидридного восстановления и гидрирования переведен в спирт (*S*-**23**) с энантимерной чистотой 86%. Синтез бромидов (**61**) и (**62**) был осуществлен в 4 стадии из *син*- и *анти*-изомеров этилового эфира 3-гидрокси-2-метилбутановой кислоты (**71**), *син*-изомер которой получен региоспецифичным раскрытием эфира глицидовой кислоты (**72**) диметиллитийкупратом, а *анти*-изомер – диастереоселективным асимметрическим восстановлением этилового эфира 2-метил-3-оксомаляной кислоты (**73**) с помощью микроскопического гриба – молочной плесени *Geotrichum candidum* (*ee* >98%). Конденсация бромидов **61** и **62** с енолятами, генерированными из сульфонов *R*-**60** и *S*-**60**, при  $-65^\circ\text{C}$  приводит к образованию смеси диастереомеров (*2S,3S,5RS,7S*)-**74** или (*2S,3R,5RS,7R*)-**75** в соотношении 96/4. Восстановительное десульфирование, снятие защиты и ацилирование завершили процесс синтеза соединений (*2S,3S,7S*)-**1Ac** и (*2S,3R,7R*)-**1Ac** с содержанием основного диастереомера более 99%.



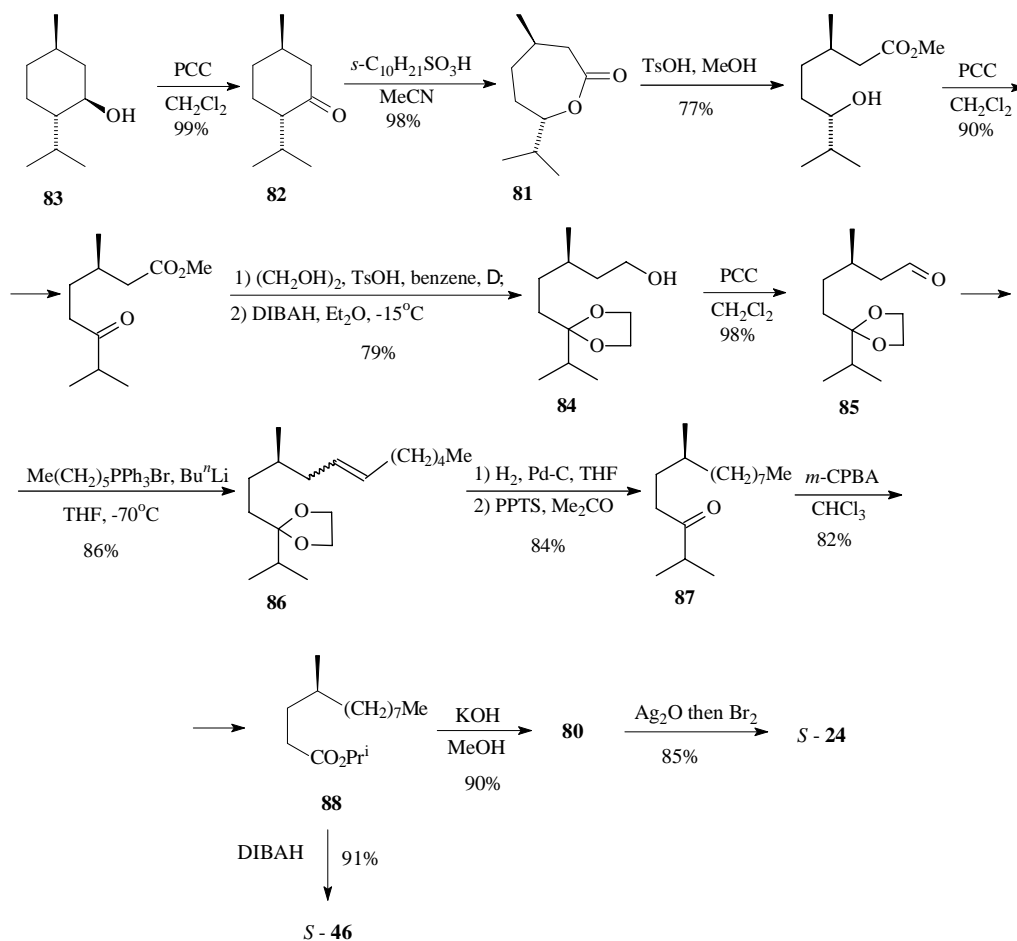


Синтез трех диастереомеров диприонилацетата (**1Ac**) с использованием продукта озонолитического расщепления этилцитронеллоата (**76**) – альдегидоэфира (**77**) – базируется на сочетании  $C_{12}$ - и  $C_5$ -синтетических блоков (**24**) и (**78**) соответствующей конфигурации [63–66]. Ключевая стадия в схеме получения  $C_{12}$ -блока (**R**)-**24** – конденсация альдегида **77** с *n*-пентилиденфосфораном, приводящая к эфиру (**79**). Бромид (**S**)-**24** синтезирован через стадии алкилирования (**R**)-цитронеллилтозилата (**40**), озонлиза полученного алкена (**47**) до кислоты (**80**) и превращения в бромид по реакции Хундиккера. Синтез  $C_5$ -блоков (**78**) с двумя хиральными центрами проведен с помощью диастереоселективного асимметрического восстановления метилового эфира 2-метил-3-оксомасляной кислоты (**16**) и последующей дробной кристаллизацией сначала

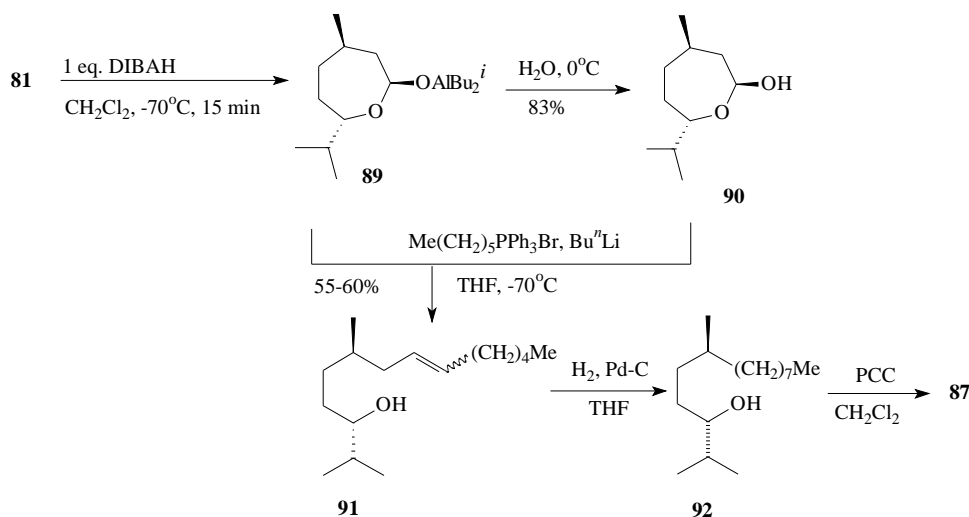
натриевых, затем аммонийных солей. В результате такой достаточно трудоемкой операции получены гидроксикислоты (*2R,3S-19*) и (*2S,3S-19*), которые затем были в четыре стадии превращены в защищенные диолы (*2S,3S-78*) и (*2R,3S-78*), необходимые для синтеза целевых продуктов. Три оптически чистых диастереомера диприонилацетата **1Ac** получены реакцией катализированного кросс-сочетания стереоизомеров *C*<sub>5</sub>-**78** и *C*<sub>12</sub>-**24** блоков.



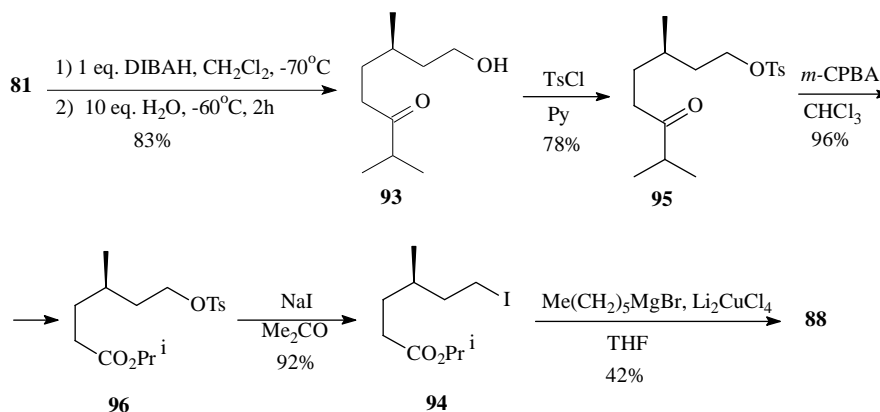
Для формирования энантиомерно чистого 7*S*-асимметрического центра в молекуле феромона сосновых пилильщиков (**1Ac**) перспективным представляется также (3*R*,7)-диметилоктан-(6*S*)-олид (**81**) – продукт регио- и стереоспецифичного окисления по Байеру-Виллигеру (-)-ментона (**82**), легкодоступного из *l*-ментола (**83**) [67–70]. Лактон (**81**) в результате несложных однозначно протекающих трансформаций переведен в кетоспирт (**84**), на основе которого разработан [71] синтез хиральных строительных блоков – 3*S*-метилундец- (*S*-**24**) и 4*S*-метилдодец- (*S*-**36**) -1-илбромидов. Олефинирование по Виттигу полученного из спирта (**84**) альдегида (**85**), гидрирование образующегося непредельного кетала (**86**) и последующая кислотная обработка позволяют получить насыщенный кетон (**87**), региоспецифично окисленный по Байеру-Виллигеру в изопропиловый эфир (**88**). Гидролизом последнего и вовлечением полученной кислоты (**80**) в реакцию Хундиккера синтезирован бромид (*S*-**24**), гидридным восстановлением эфира (**88**) до спирта (*S*-**46**) – его гомолог (*S*-**36**).



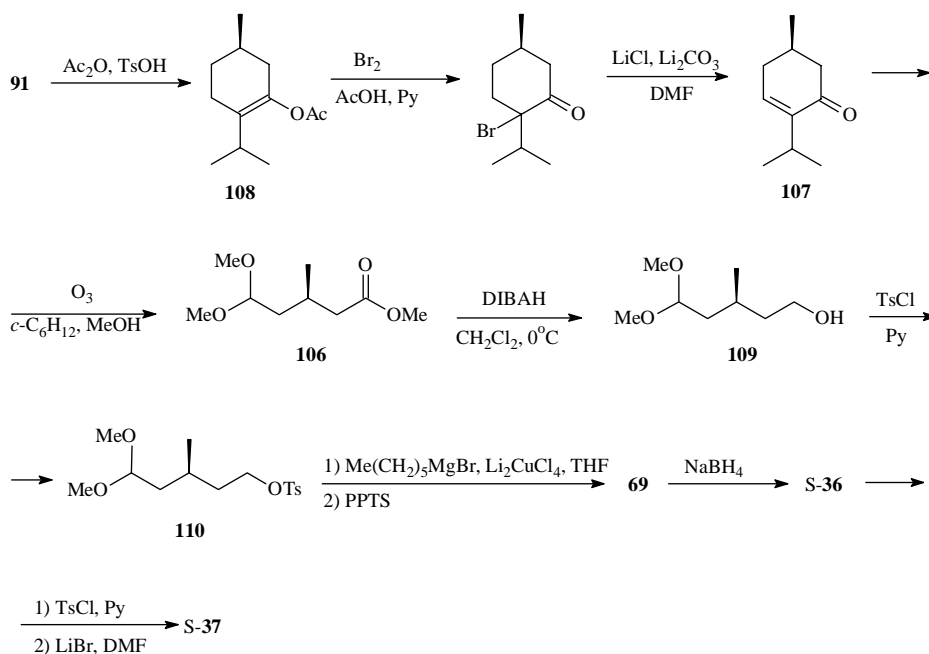
Низкотемпературное (-70 °C) восстановление ментолактона (**81**) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> эквимольным количеством ДИБАГ в режиме титрования и разложение образующего алюмината (**89**) большим избытком воды при 0 °C приводило к образованию лактола (**90**) [71]. Олефинирование по Виттигу ментолактола (**90**) и его алюмината (**89**) *n*-гексилдентрифенилфосфораном протекало с образованием соответствующего непредельного спирта (**91**), использованного в еще одном подходе к синтезу бромидов (*S*-**24**) и (*S*-**36**), заключающемся в переводе алкенола (**91**) в насыщенный спирт (**92**) с последующим окислением в ключевой диметилразветвленный кетон (**87**).



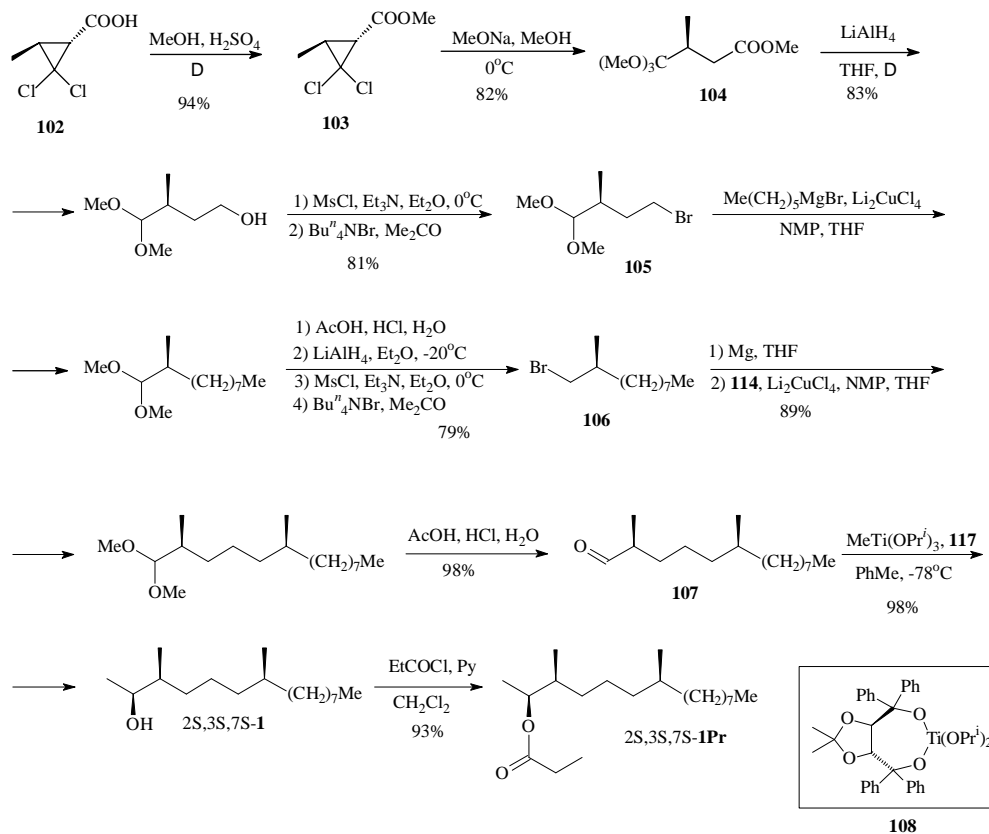
Низкотемпературное ( $-70^\circ C$ ) разложение алюмината ментолактола (**89**) небольшим количеством воды и выдерживание этой смеси в течение 1 ч при  $-60^\circ C$  давали продукт перегруппировки по Меервейну-Пондорфу-Верлею – гидроксикетон (**93**) [73, 74], хемоселективное превращение которого в оптически чистый строительный блок – йодэфир (**94**) – включало защиту гидроксильной группы, окисление по Байеру-Виллигеру промежуточного тозилоскетона (**95**) и замену *para*-толуолсульфонатной группы в диэфире (**96**) на йодидную. Купратно-катализированным кросс-сочетанием полученного йодэфира (**94**) с реагентом Гриньяра, генерированным из *n*-гексилбромида, реализован еще один рациональный подход к синтезу бромидов (**S-24**) и (**S-36**).



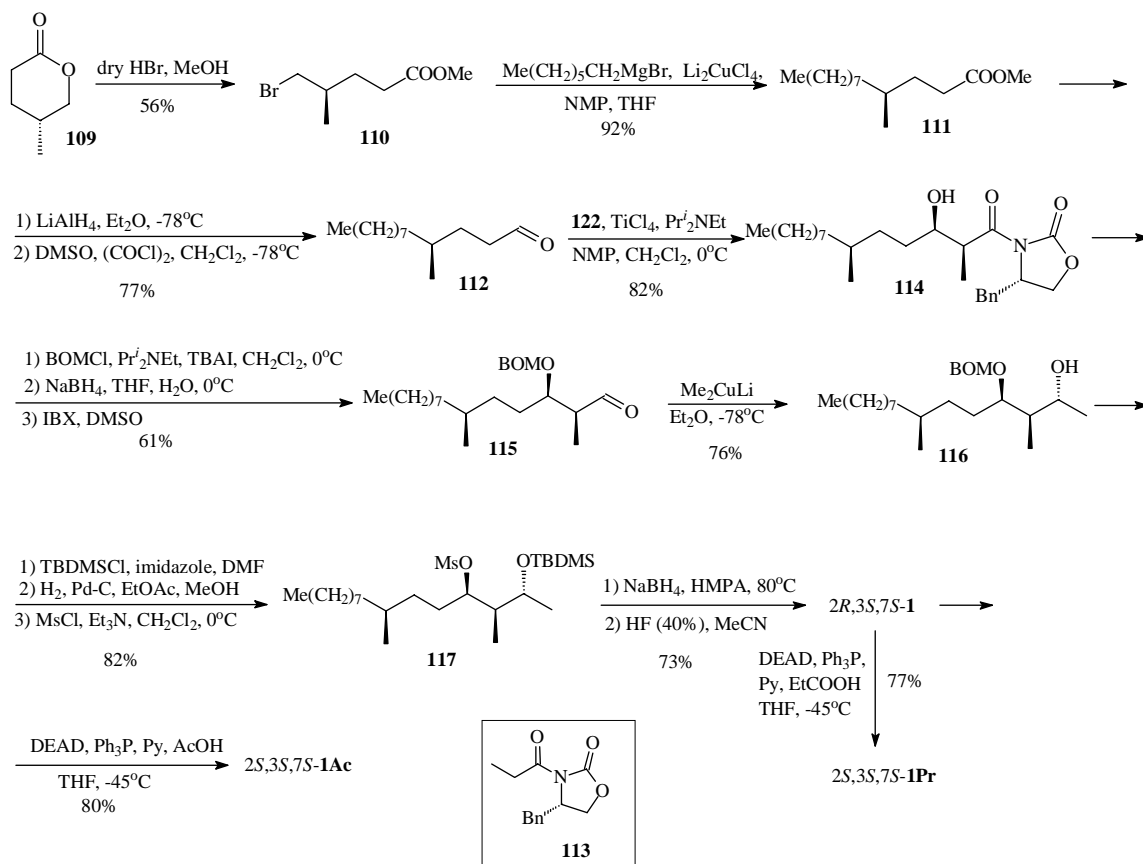
Предложен еще один [75, 76] метод синтеза бромидов (**S-24**) на основе метилового эфира (*R*)-5,5-диметокси-3-метилпентановой кислоты (**97**) – продукта озонолитической дециклизации (*R*)-4-ментенона (**98**), полученного из ментона (**82**), обладающего способностью к селективному бромированию в  $\alpha$ -положение по наиболее замещенному атому углерода. Бромирование-дегидробромирование соответствующего енолацетата (**99**) привело к ментенону (**98**). Озонолитическая дециклизация его и последующая обработка образовавшихся перекисных продуктов подкисленным MeOH привели с высоким выходом к метилому эфиру (**97**), переведенному в гидроксиацеталь (**100**). Ацеталетозилат последнего (**101**) далее вовлекали в катализированное кросс-сочетание с *n*-гексилмагнийбромидом. Последующая кислотная обработка продукта реакции привела к (*S*)-3-метилундеканалу (**59**), который восстановили до соответствующего спирта (**S-23**) и про-бромировали.



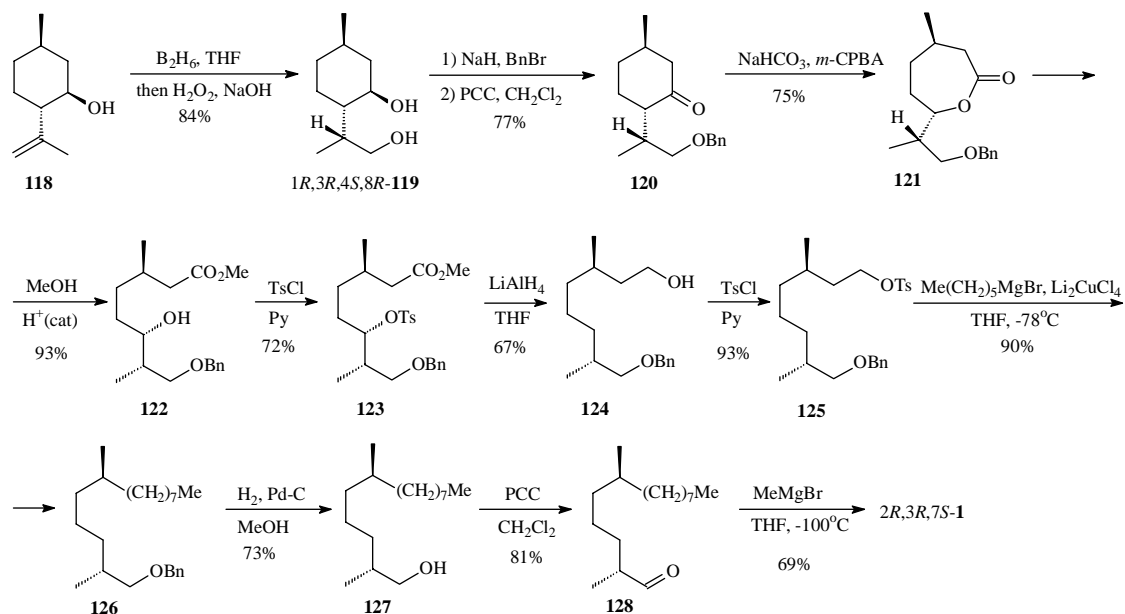
Стереоселективный синтез (2*S*,3*S*,7*S*)-дипринола (**1**) и его пропионата (**1Pr**), обладающих высокой энантиомерной чистотой, осуществлен из (1*R*,3*S*)-2,2-дихлор-3-метилциклопропанкарбоновой кислоты (*ee* 95%) (**102**) [77]. Взаимодействие ее сложного эфира (**103**) с метилатом натрия в метаноле и последующие несложные трансформации ортоэфира (**104**) привели к образованию бромида (**105**). Построение углеродной цепи молекулы дипринола (**1**) проведено двумя последовательными катализируемыми реакциями кросс-сочетания бромида (**105**) сначала с реагентом Гриньяра из *n*-гексилбромида, а затем с промежуточным 2-метилдецилбромидом (**106**). В результате был образован хиральный  $\alpha$ -метилразветвленный альдегид (**107**), реакция диастереоселективного метилирования которого с помощью  $\text{MeTi}(\text{O}i\text{-Pr})_3$  в присутствии [(*R,R*)-TADDOL]Ti(*Oi*-Pr) (**108**) приводила к *син*-аддукту (**1**) с высокой стереоселективностью.



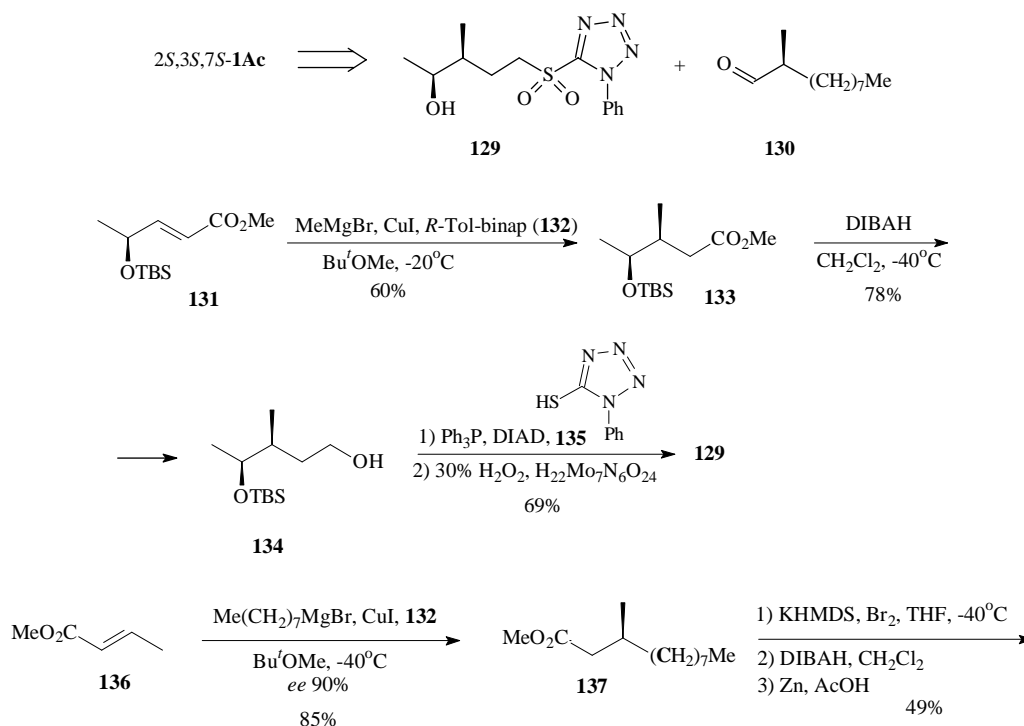
Предложен синтез эфиров (2*S*,3*S*,7*S*)-спирта (**1**) [78–80] исходя из (R)-4-метил- $\delta$ -валеролактона (**109**), легкодоступного из стероида тигогенина [81]. Раскрытие цикла лактона (**109**) под действием HBr в MeOH привело к бромэфиру (**110**), катализированное кросс-сочетание которого с реагентом Гриньяра из *n*-нонилбромида в присутствии NMP (N-метилпирролидона) протекало с высокой хемоселективностью и выходом. После гидридного восстановления полученного эфира (**111**) и окисления по Сверну был получен альдегид (**112**). Посредством TiCl<sub>4</sub>-опосредованной альдольной конденсации известного N-пропионил-оксазолидинона (**113**) с альдегидом (**112**) было получено соединение (**114**), трансформированное в альдегид (**115**). Обработка последнего реагентом Гильмана давала аддукт (**116**) в виде единственного изомера. Удаление группы в его 4-положении через восстановление мезилата (**117**) и ацилирование спирта (**1**) реакцией Мицунобу (с обращением конфигурации асимметрического центра) давало половые феромоны (**1Ac**) и (**1Pr**).



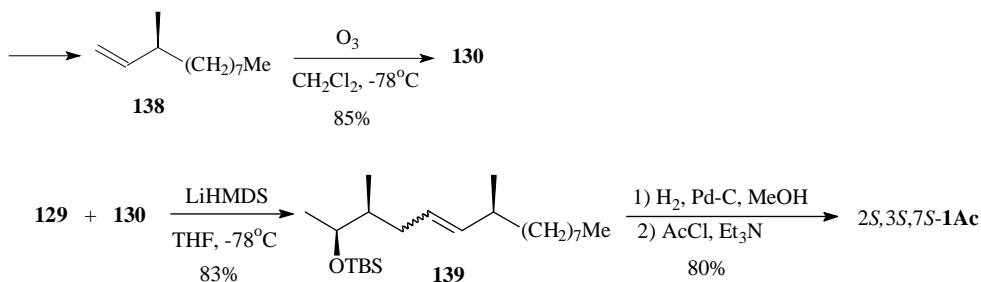
Представлен [82] энантиоселективный синтез (2*R*,3*R*,7*S*)-дипринола (**1**) из коммерчески доступного (-)-изопулегола (**118**). Стереогенный С-3 центр был создан реакцией стереоселективного гидроборирования (-)-изопулегола (**118**) с диастереоизмерным соотношением 7 : 1. Два стереоизомера полученного диола (**119**) были легко разделены колоночной флэш-хроматографией с последующей перекристаллизацией, что дало чистый (1*R*,3*R*,4*S*,8*R*)-диастереоизомер. Хемоселективная защита его первичной гидроксильной группы и окисление полученного спирта (**120**) сначала реагентом Кори, а затем по Байеру-Виллигеру дали лактон (**121**), подвергнутый метанолизу. Для удаления кислородной функции при С-3 в полученном гидроксифире (**122**) был получен тозилат (**123**), восстановленный LiAlH<sub>4</sub> по всем трем сложноэфирным группам. Полученный спирт (**124**) превращали в тозилат (**125**) и вовлекали в реакцию катализированного Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> кросс-сочетания с реагентом Гриньяра из *n*-гексилбромида. Снятие бензильной защиты в продукте реакции (**126**), окисление спирта (**127**) реагентом Кори и реакция Гриньяра полученного альдегида (**128**) с метилмагнийбромидом сформировали стереогенный центр у С-2 атома дипринола (**1**). В соответствии с правилом Крама метильная группа должна была присоединяться к альдегиду (**128**) с образованием изомера (2*R*,3*R*,7*S*)-**1**. Действительно, если реакцию проводили при -78 °С диастереоизмерное соотношение составляло 66 : 34, в то же время при -100 °С получено соотношение 4 : 1 и основной продукт (2*R*,3*R*,7*S*)-конфигурации.



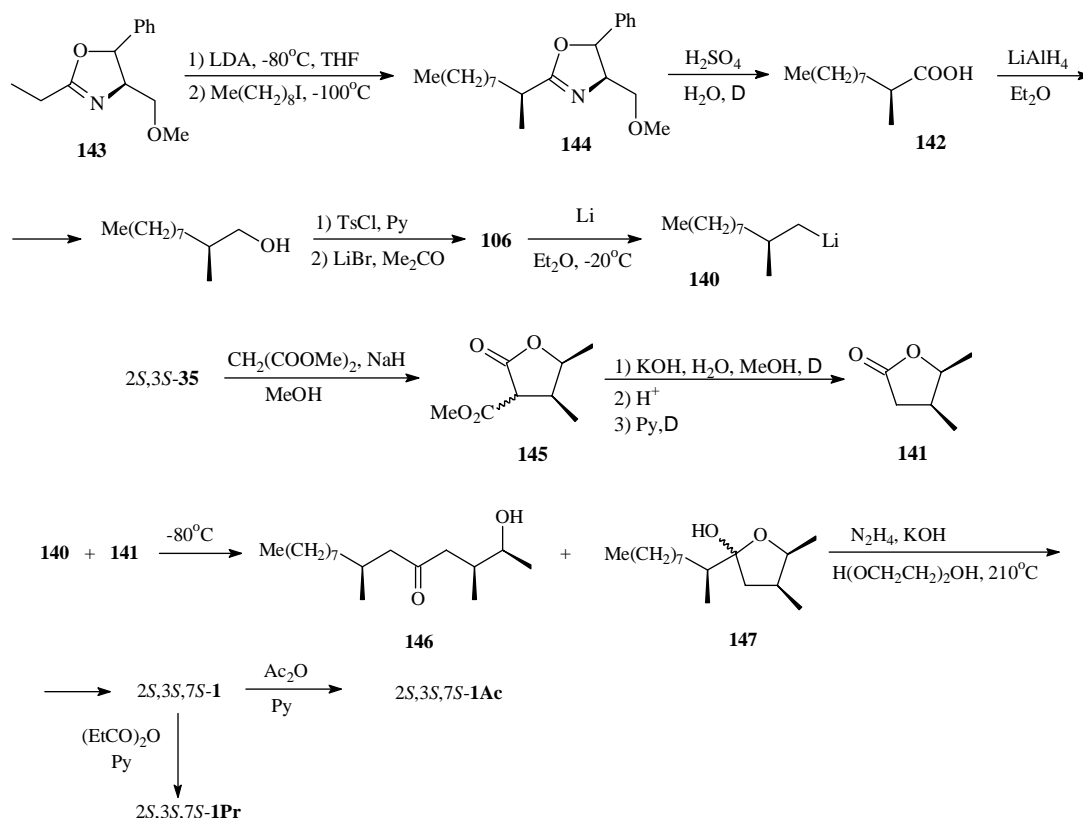
Ключевыми стадиями синтеза [83] (2*S*,3*S*,7*S*)-диастереомера (**1Ac**) являются сочетание двух фрагментов (**129**) и (**130**) по реакции Жулия-Кочински (Julia-Kocienski reaction), а также катализируемое CuI асимметричное сопряженное добавление реактивов Гриньяра к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным эфирам. Для получения сульфона (**129**) выполнена реакция 1,4-присоединения MeMgBr к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенному сложному эфиру (**131**), катализируемая комплексом CuI – (*R*)-Tol-binap (**132**). Это приводило к желаемому *син*-диастереомеру (**133**) с *de* 94%, гидридное восстановление которого и вовлечение полученного спирта (**134**) в реакцию Мицунобу дало после окисления сульфен (**135**). Синтез альдегида (**130**) начался с реакции 1,4-присоединения *n*-октилмагнийбромида к коммерчески доступному *транс*-метилкротонату (**136**), катализируемой комплексом CuI – (*R*)-Tol-binap (**132**), с получением  $\beta$ -метилового эфира (**137**) с *ee* 90%. Последующие  $\alpha$ -бromирование, восстановление и элиминирование давали алкен (**138**), озонлиз которого привел к альдегиду (**130**). Реакцией Жулия-Кочински двух промежуточных соединений (**129**) и (**130**) был получен олефин (**139**), последующее гидрирование которого и ацилирование завершили синтез полового феромона (**1Ac**).



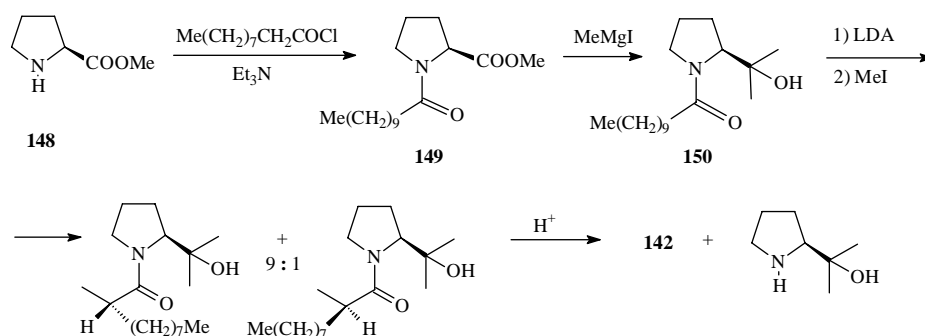




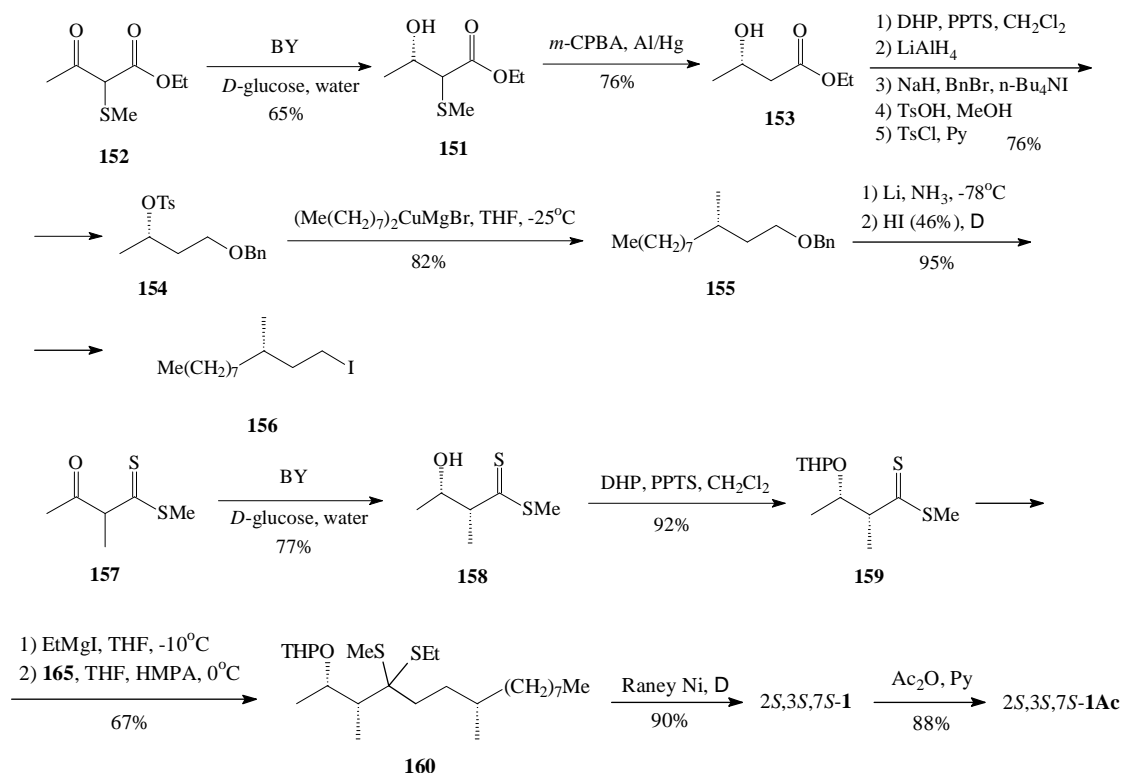
Описан синтез [84–86] (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-илацетата (**1Ac**) и пропионата (**1Pr**), основанный на взаимодействии (2*S*)-2-метилдекан-1-иллития (**140**) с (3*S*,4*S*)-3,4-диметил- $\gamma$ -бутиролактоном (**141**). Синтез хирального алкиллития (**140**) из бромида (**106**) включал последовательные реакции асимметричного синтеза 2-метилдекановой кислоты (**142**) с высокой (*ee* 72%) оптической чистотой через алкилирование хирального оксазолинового аниона из соединения (**143**) с последующим кислотным гидролизом промежуточного соединения (**144**), гидридное восстановление кислоты (**142**) и бромирование. Второй строительный блок – (3*S*,4*S*)-3,4-диметил- $\gamma$ -бутиролактон (**141**) – синтезирован из хирального эпоксида (2*S*,3*S*-**35**), способ получения которого описан ранее [55, 56]. Открытие его кольца анионом малонатного эфира протекало с инверсией *транс*-2,3-эпоксидбутана (2*S*,3*S*-**35**), и после гидролиза и декарбоксилирования получен  $\gamma$ -бутиролактон (**141**) с оптической чистотой 99%. Сочетание (2*S*)-2-метилдекан-1-иллития (**140**) с (3*S*,4*S*)-3,4-диметил- $\gamma$ -бутиролактоном (**141**) приводит к смеси соединений (**146**) и (**147**), восстановленной по Хуан-Минлону до (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадекан-1-ола (**1**), впоследствии проацелированного. Оптическая чистота соединений (**1Ac**) и (**1Pr**) у атомов C-2 и C-3 была как минимум 99% и 72% у атома C-7.



Промежуточная в предыдущем синтезе кислота (**142**) может быть также получена [87] последовательностью реакций, включающей ацилирование метилового эфира пролина (**148**) с помощью *n*-деcanoилхлорида, взаимодействие полученного амида (**149**) с метилмагниийодидом и алкилирование дианиона из продукта реакции (**150**) метилиодидом. В результате (после гидролиза) получена 2-метилдекановая кислота (**142**) с энантиомерной чистотой (*ee* 78%).

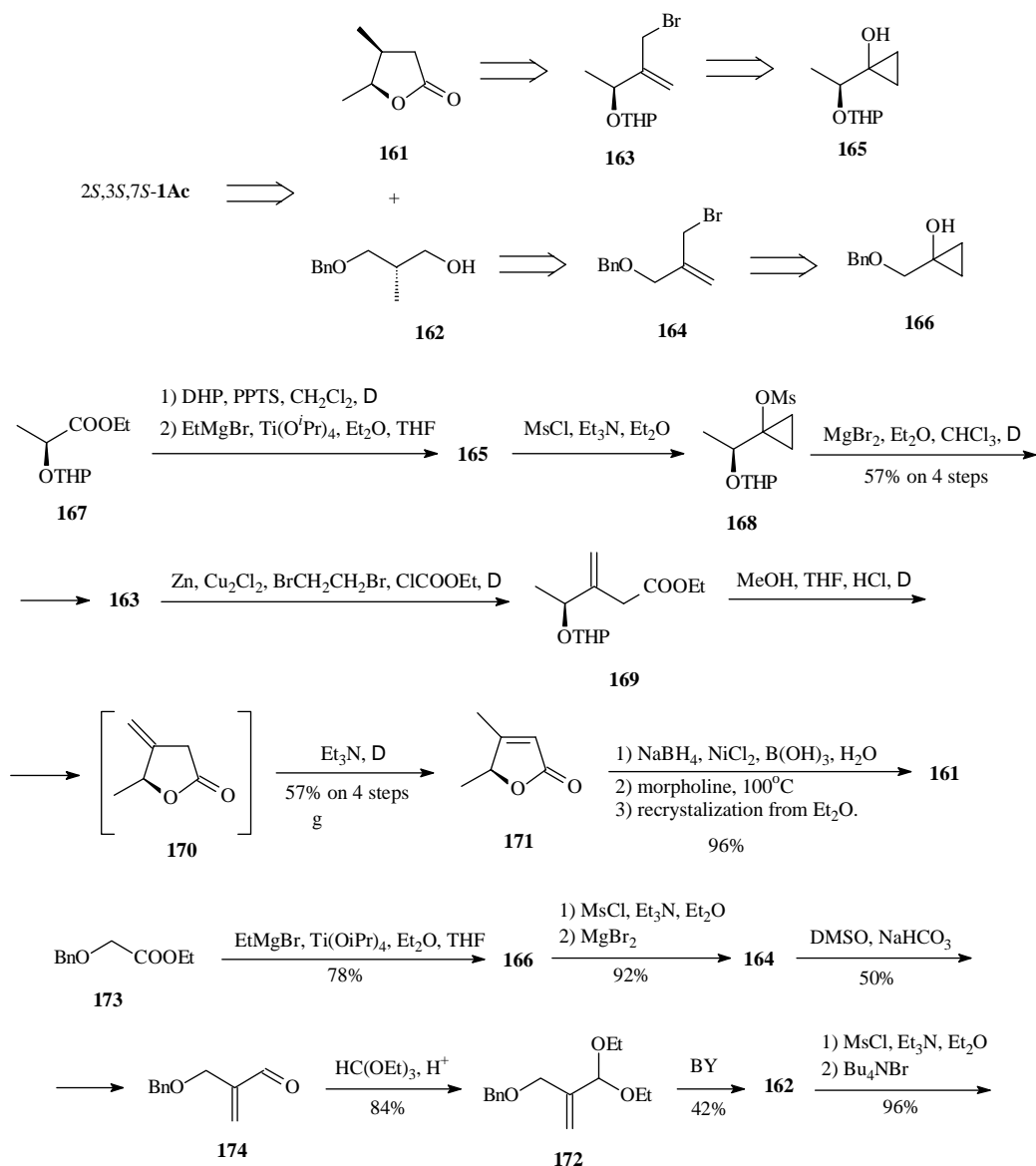


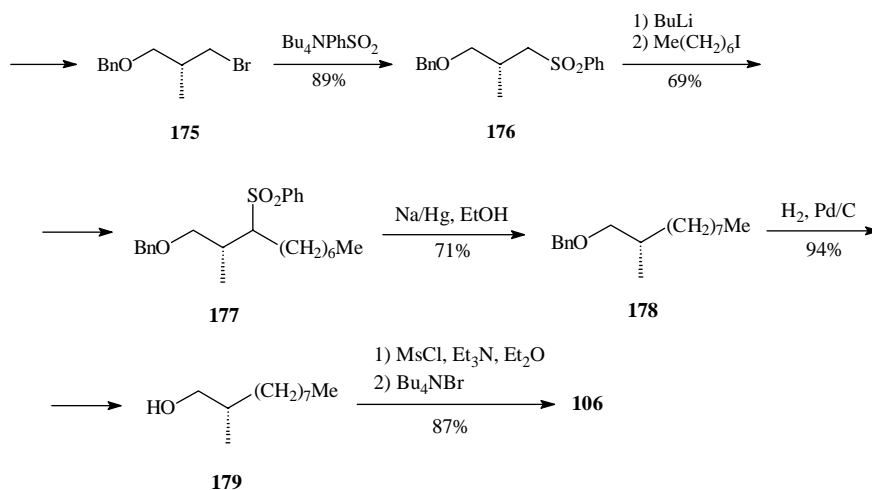
Три асимметрических центра в молекуле диприонилацетата (**1Ac**) были построены [88] с использованием асимметрического восстановления производных  $\beta$ -кетотиоэфиров с помощью пекарских дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Этил-(3*S*)-2-метилтио-3-гидроксибутаноат (**151**), полученный восстановлением этил-2-метилтио-3-оксобутаноата (**152**), превращен в оптически чистый этил-(3*S*)-3-гидроксибутаноат (**153**), тозилат (**154**) которого вовлечен в реакцию замещения производным *n*-октилкупрата с получением продукта сочетания (**155**), переведенного в йод-производное (**156**). Восстановление метил-3-оксо-2-метилдителиобутаноата (**157**) дает смесь 94 : 6 (по C-3) *эритро*- и *трео*-изомеров 2-метил-3-гидроксидителиобутаноата (**158**), из которой индивидуальный (2*S*,3*R*)-изомер выделен хроматографически. Тиофильная реакция реактива Гриньяра, приготовленного из йодида (**156**), с дитиоэфиром (**159**) сформировала углеродный скелет оптически активного феромона (**1Ac**) с высокой оптической чистотой (98%).



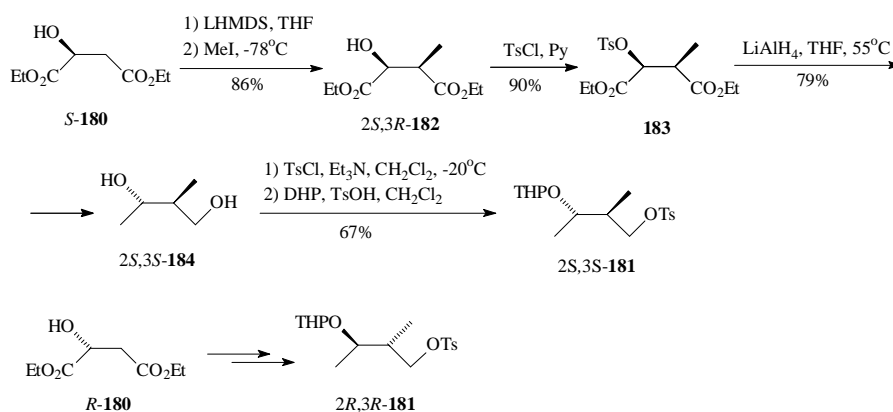
В работе [89] сообщается о стереоселективном синтезе (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола (**1Ac**), ключевыми хиральными строительными блоками для которого служили соединения (**161**) и (**162**), синтезированные из 2-оксиалкилзамещенных аллилгалогенидов (**163**) и (**164**), которые, в свою очередь, были получены из легкодоступных гидроксидипропановых предшественников (**165**) и (**166**). Для синтеза диметилразветвленного лактона (**161**) ТНР-защищенный этил-(*S*)-лактат (**167**) был превращен в бромид (**163**) путем титан-катализируемого циклопропанирования сложноэфирной группы этилмагнийбромидом и последующей катионной циклопропил-аллильной изомеризации метансульфоната 1-замещенного циклопропанола (**165**) Реакция Кулинковича. Замена атома брома в соединении (**163**) на этоксикарбонильную

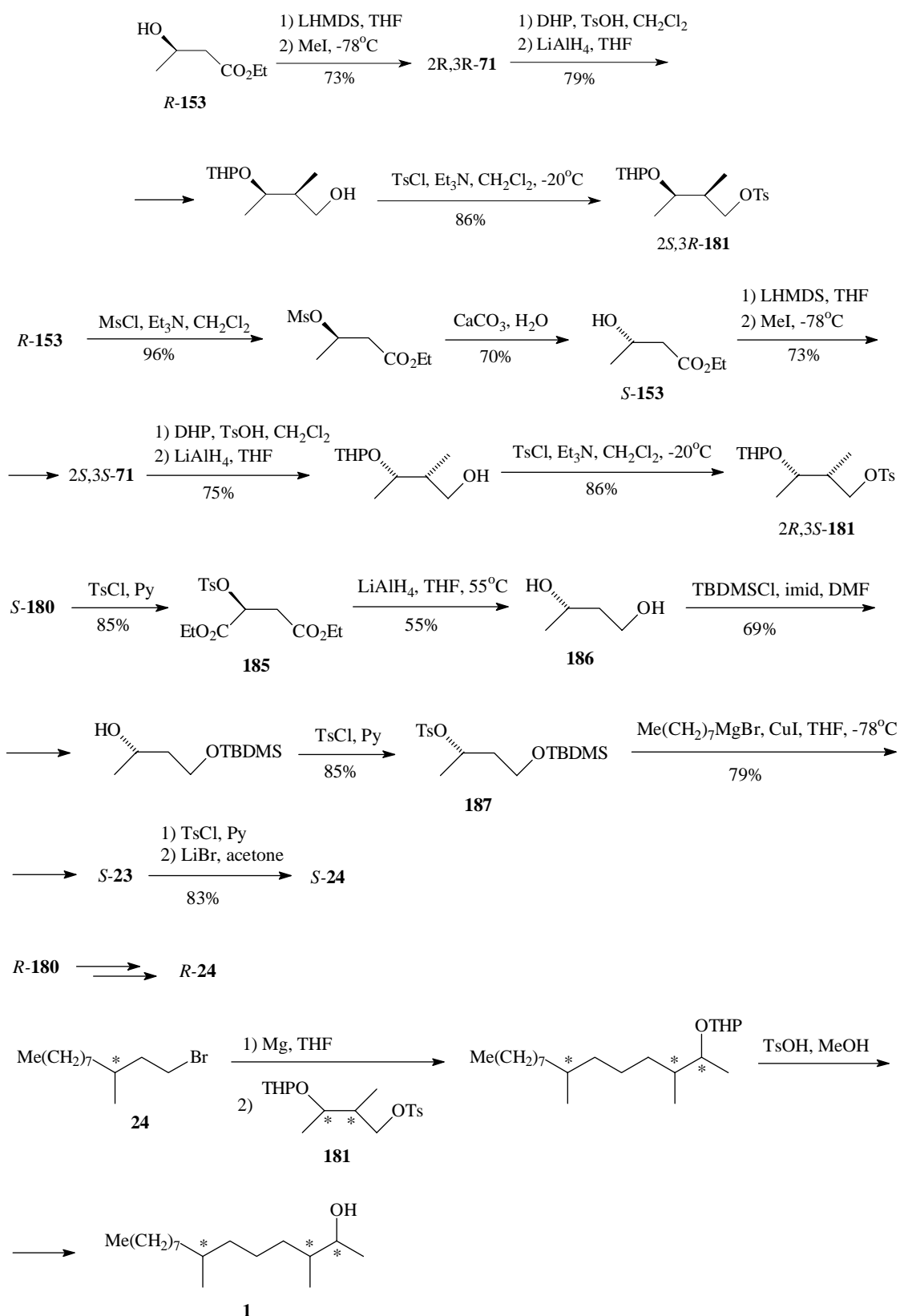
группу при обработке порошком цинка, активированного хлоридом меди (I), в присутствии этилхлорформиата приводило к гладкому образованию сложного эфира (**169**). С последнего без дополнительной очистки снимали защиту в кислых условиях, получая после сопутствующей лактонизации соединение (**170**), двойная связь в котором была смещена под действием триэтиламина с образованием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного лактона (**171**). Преимущественное образование (3*S*,4*S*)-бутанолида (**161**) наблюдалось при обработке ненасыщенного лактона (**171**) боргидридом натрия в присутствии хлорида никеля и борной кислоты в водной среде (*цис*-2/*транс*-2=10 : 1). Лактон (**161**) очищен до *de* и *ee* более 98% однократной перекристаллизацией через морфолиновое производное. Для синтеза хирального строительного блока (**162**) использовали биогидрирование пекарскими дрожжами метилен-замещенного ацетала (**172**), полученного из этил-(бензилокси)ацетата (**173**). Взаимодействием последнего с этилмагнийбромидом в присутствии изопропоксида титана (IV) образован замещенный циклопропанол (**166**), мезилирование которого и последующая обработка бромидом магния привели к бромиду (**164**), который в дальнейшем был преобразован окислением по Корнблему в  $\alpha$ -метиленовый альдегид (**174**), а затем в диэтилацеталь (**172**) по стандартной методике. Ферментативное восстановление метиленового фрагмента в последнем пекарскими дрожжами приводит к хиральному (*S*)-спирту (**162**), энантиомерная чистота которого превышала 97%. Спирт (**162**) переводился в бромид (**175**), а затем в сульфон (**176**), алкилирование которого дало соединение (**177**), восстановленное амальгамой натрия. Каталитическое дебензилирование полученного эфира (**178**) и замена гидроксигруппы в спирте (**179**) атомом брома дает метилразветвленный бромалкан (**106**), превращение которого в феромон (2*S*,3*S*,7*S*)-**1** описано ранее [84–86].





Еще один известный план синтеза диастереомеров диприонола (**1**) включает использование эфиров яблочной кислоты (*S*)- и (*R*)-**180**, а также этил-(*R*)-3-гидроксипропаноата ((*R*)-**153**) в качестве хиральных блоков для построения всех стереоизомерных центров [90–93]. Эритро-сегмент (2*S*,3*S*)-(**181**) синтезирован из диэтил-(*S*)-малата (**180**), а (2*R*,3*R*)-(**181**) – из его (*R*)-энантиомера в 5 стадий с применением метода асимметричного метилирования Зеебаха (Seebach), заключающегося в последовательной обработке диизопропиламидом лития (LDA) и MeI и дающего желаемый C-2-метилированный продукт (**182**). В результате получены неделимые смеси (2*S*,3*R*)-**182** или (2*R*,3*S*)-**182** и их диастереомеров в соотношении 14 : 1. Последующие превращения включали тозилрование спиртовой группы соединения (**182**), гидридное восстановление всех трех сложноэфирных групп в соединении (**183**) и дифференциацию гидроксильных групп соединения (**184**) хемоселективным тозилрованием первичной гидроксильной группы. Для синтеза *трео*-диастереомеров (2*S*,3*R*)-**181** и (2*R*,3*S*)-**181** использован недорогой и легко доступный C-4-строительный блок – этил-(*R*)-гидроксипропаноат ((*R*)-**153**) в качестве единственного исходного энантиомера. Метилирование соединения (*R*)-**153** по методу Зеебаха (Seebach) давало желаемый C-2-метилированный продукт (2*R*,3*R*)-**71** и его диастереоизомер в соотношении 23 : 1. Защита гидроксильной группы соединения (2*R*,3*R*)-**71**, гидридное восстановление и тозилрование завершили синтез соединения (2*S*,3*R*)-**181**. Для получения другого энантиомера (2*R*,3*S*)-(**181**) соединение (*R*)-**153** превращали в его (*S*)-изомер двухстадийной процедурой, включающей метилирование и обработку карбонатом кальция, приводящей к инверсии конфигурации. Полученное соединение (*S*)-**153** было преобразовано в (2*R*,3*S*)-**181** (через промежуточное соединение (2*S*,3*S*)-**71**) аналогично описанному выше. Энантиомеры 1-бром-3-метилундекана (**24**) были синтезированы из диэтил (*S*)- или (*R*)-малата (**180**). Восстановление всех трех сложноэфирных групп соединения (**185**) приводит к диолу (**186**), дифференциация гидроксильных групп в котором проведена хемоселективной *трет*-бутилдиметилсилильной защитой. Ключевой стадией сборки углеродного скелета бромида (**24**) являлась реакция катализированного CuI кросс-сочетания реагента Гриньяра из *n*-октилбромида с (*S*)- и (*R*)-тозилатами (**187**). Катализированное сочетание реагента Гриньяра, полученного *in situ* из бромида (**24**), с толуол-4-сульфонатом (**181**) дает (после кислотного гидролиза) желаемый диприонол **1**.





### Заключение

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о том, что проблема эффективного синтеза оптически активного полового феромона сосновых пилильщиков еще не решена, поэтому разработка эффективного и препаративно удобного получения его стереоизомеров остается актуальной задачей.

**Финансирование**

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Российской академии наук по теме «Направленный синтез низкомолекулярных биорегуляторов на основе селективных превращений липидов, терпеноидов и стероидов» (№ госрегистрации 122031400275-1, 2022 г.).

**Конфликт интересов**

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Открытый доступ**

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

**Список литературы**

1. Воронцов А.И. Лесная энтомология: учебник для студентов лесохозяйств. спец. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М., 1982. 384 с.
2. Coppel H.C., Casida J.E., Dauterman W.C. Evidence for a potent sex attractant in the introduced pine sawfly, *Diprion similis* (Hymenoptera: Diprionidae) // Ann. Entomol. Soc. Am. 1960. Vol. 53, no. 4. Pp. 510–512. DOI: 10.1093/aesa/53.4.510.
3. Casida J.E., Coppel H. C., Watanabe T. Purification and potency of sex attractant from the introduced pine sawfly, *Diprion similis* // J. Econ. Entomol. 1963. Vol. 56, no. 1. Pp. 18–24. DOI: 10.1093/jee/56.1.18.
4. Jewett D.M., Matsumura F., Coppel H.C. Sex pheromone specificity in pine sawflies: interchange of acid moieties in an esters // Science. 1976. Vol. 192, no. 4234. Pp. 51–53. DOI: 10.1126/science.1257754.
5. Jewett D.M., Matsumura F., Coppel H.C. Preparation and use of sex attractants for four species of pine sawflies // J. Chem. Ecol. 1978. Vol. 4, no. 3. Pp. 277–287. DOI: 10.1007/BF00989337.
6. Matsumura F., Tai A., Coppel H.C., Imaida M. Chiral specificity of the sex pheromone of the red-headed sawfly *Neodiprion lecontei* // J. Chem. Ecol. 1979. Vol. 5, no. 2. Pp. 237–249. DOI: 10.1007/BF00988238.
7. Kocienski P.J., Ansell J.M. A Synthesis of 3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate. The sex pheromone of the pine sawfly, *Neodiprion lecontei* // J. Org. Chem. 1977. Vol. 42, no. 6. Pp. 1102–1103. DOI: 10.1021/jo00426a045.
8. Mori K., Masuda S., Matsui M. Pheromone synthesis. Part XXIII. A new synthesis of a stereometric mixture of 3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate and propionate, the sex pheromone of the pine sawflies // Agric. Biol. Chem. 1978. Vol. 42, no. 5. Pp. 1015–1018. DOI: 10.1271/abb1961.42.1015.
9. Place P., Roumestant M.-L., Gore J. New synthesis of 3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate sex pheromone of the pine sawfly, *Neodiprion lecontei* // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43, no. 5. P. 1001. DOI: 10.1021/jo00399a046.
10. Baker R., Winton P.M., Turner R.W. Syntheses of 3,7-dimethylpentadec-2-ols from intermediates formed from cooлиgomerization reactions of butadiene with diethyl malonate and acetaldehyde // Tetrahedron Lett. 1980. Vol. 21, no. 12. Pp. 1175–1178. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)83944-7.
11. Одинокоев В.Н., Ахметова В.Р., Ишмуратов Г.Ю., Боцман Л.П., Толстикоев Г.А. Озонолиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XXX. Синтез ацетатов диастереомерного ( $\pm$ )-3,7-диметилпентадекан-2-ола и его 7-нораналога – половых феромонов сосновых пилильщииков рода *Diprion* и *Neodiprion* // Журнал органической химии. 1986. Т. 22, №5. С. 953–957.
12. Одинокоев В.Н., Ахметова В.Р., Савченко Р.Г. Феромоны насекомых и их аналоги. LVII. Синтез рацемического аналога полового феромона сосновых пилильщииков родов *Diprion* и *Neodiprion* // Химия природных соединений. 1998. №1. С. 123–126.
13. Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Мусавиров Р.С., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л., Одинокоев В.Н., Толстикоев Г.А. Синтез метилразветвленных низкомолекулярных биорегуляторов насекомых на основе продуктов кислотной дециклизации 4-метилтетрагидропирана // Химия природных соединений. 1997. №2. С. 170–178.
14. Одинокоев В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Толстикоев Г.А. Феромоны насекомых и их аналоги. XXII. Метилразветвленные феромоны на основе 4-метилтетрагидропирана. 2. Синтез рацемической смеси 2-ацетокси-3,7-диметилпентадекана (диприонилацетата) // Химия природных соединений. 1989. №4. С. 573–576.
15. Одинокоев В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Ладенкова И.М., Толстикоев Г.А. Феромоны насекомых и их аналоги. XXIV. Синтез длинноцепных 1,5-диметилразветвленных феромонов на основе геранилацетата // Химия природных соединений. 1990. №6. С. 818–822.
16. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Галаяутдинова А.В., Муслухов Р.Р., Толстикоев Г.А. Новый подход к синтезу рацемических аналогов 1,5-диметилразветвленных феромонов насекомых из 4-метилтетрагидропирана // Изв. АН. Сер. хим. 2003. №3. С. 709–712.
17. Одинокоев В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Ибрагимов А.Г., Яковлева М.П., Золотарев А.П., Джемилев У.М., Толстикоев Г.А. Феромоны насекомых и их аналоги. XXXVIII. Синтез ( $\pm$ )-3-метилгенэйкозан-2-она и ( $\pm$ )-2-ацетокси-3,7-диметилпентадекана с использованием реакции восстановительного  $\beta$ -винилирования  $\alpha$ -олефинов // Химия природных соединений. 1992. №5. С. 567–571.
18. Серебряков Э.П., Гамалевич Г.Д. Синтез 2-ацетокси-3,7-диметилпентадекана (диприонилацетата) с применением двух сигматропных перегруппировок // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №1. С. 114–118.

19. Hedenström E., Högberg H.-E. Efficient opening of *trans*-2,3-epoxybutane by a higher order cuprate: synthesis of *erythror*-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate, pheromone of pine sawflies // *Tetrahedron*. 1994. Vol. 50, no. 17. Pp. 5225–5232. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)90432-6.
20. Magnusson G. Pheromone synthesis-II. Preparation of pine sawfly (*Hymenoptera. Diprionidae*) sex attractant and analogues with possible biological activity // *Tetrahedron*. 1978. Vol. 34, no. 9. Pp. 1385–1388. DOI: 10.1016/0040-4020(78)88335-5.
21. Magnusson G. Pheromone synthesis. Preparation of *erythror*-3,7-dimethylpentadecan-2-ol, the alcohol from pine sawfly sex attractant (*Hymenoptera. Diprionidae*) // *Tetrahedron Lett.* 1977. Vol. 18, no. 31. Pp. 2713–2716. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)83053-7.
22. Bestmann H.J., Vostrowsky O. Selected topics of the Wittig reaction in the synthesis of natural products // *Wittig Chemistry. Topics in Current Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. Vol. 109. Pp. 85–163. DOI: 10.1007/BFb0018057.
23. Kallmerten J., Balestra M. An effective strategy for acyclic synthesis via iterative rearrangement of allylic glycolates. Synthesis of the pine sawfly pheromone // *J. Org. Chem.* 1986. Vol. 51, no. 14. Pp. 2855–2857. DOI: 10.1021/jo00364a058.
24. Gould T.J., Balestra M., Wittman M.D., Gary J.A., Rossano L.T., Kallmerten J. Stereocontrolled synthesis of highly oxygenated acyclic systems via the enolate Claisen rearrangement of O-protected allylic glycolates // *J. Org. Chem.* 1987. Vol. 52, no. 17. Pp. 3889–3901. DOI: 10.1021/jo00226a032.
25. Löfqvist J., Payne T.L., Birch M.C., Kennedy C.E.J. *Mechanisms in Insect Olfaction*. Oxford: Oxford University Press, 1986. 364 p.
26. Kraemer M., Coppel H.C., Matsumura F., Kikukawa T., Mori K. Field-responses of the white pine sawfly, *Neodiprion pinetum*, to optical isomers of sawfly sex pheromones // *Environ. Entomol.* 1978. Vol. 8, no. 3. Pp. 519–520. DOI: 10.1093/ee/8.3.519.
27. Anderbrant O., Löfqvist J., Hedenström E., Bång J., Tai A., Högberg H.-E. Field response of male pine sawflies, *Neodiprion sertifer* (Diprionidae), to sex pheromone analogs in Japan and Sweden // *J. Chem. Ecol.* 2010. Vol. 36, no. 9. Pp. 969–977. DOI: 10.1007/s10886-010-9834-y.
28. Anderbrant O., Zhang Q.-H., Chu D. Diprionyl esters attractive to males of the dailing pine sawfly *Neodiprion dailingensis* Xiao et Zhou (Hym., *Diprionidae*) in north-eastern China // *J. Appl. Entomol.* 1997. Vol. 121, no. 1-5. Pp. 281–283. DOI: 10.1111/j.1439-0418.1997.tb01406.x.
29. Kraemer M.E., Coppel H.C., Matsumura F., Wilkinson R.C., Kikukawa T. Field and electroantennogram responses of the red-headed pine sawfly, *Neodiprion lecontei* (Fitch), to optical isomers of sawfly sex pheromones // *J. Chem. Ecol.* 1981. Vol. 7, no. 6. Pp. 1063–1072. DOI: 10.1007/BF00987628.
30. Kraemer M.E., Coppel H.C., Kikukawa T., Matsumura F., Thomas H.A., Thompson L.C., Mori K. Field and electroantennogram responses to sex pheromone optical isomers by four fall-flying sawfly species (Hymenoptera: Diprionidae, *Neodiprion*) // *Environ. Entomol.* 1983. Vol. 12, no. 5. Pp. 1592–1596. DOI: 10.1093/ee/12.5.1592.
31. Kikukawa T., Matsumura F., Olaiifa J., Kraemer M., Coppel H.C., Tai A. Field evaluation of chiral isomers of the sex pheromone of the European pine sawfly, *Neodiprion sertifer* // *J. Chem. Ecol.* 1983. Vol. 9, no. 6. Pp. 673–693. DOI: 10.1007/BF00988775.
32. Olaiifa J.I., Matsumura F., Coppel H.C. Field-responses and gas-liquid chromatograph separation of optically active synthetic and natural pheromones in two sympatric diprionid sawflies, *Neodiprion nanulus nanulus* and *Neodiprion sertifer* (Hymenoptera Diprionidae) // *J. Chem. Ecol.* 1987. Vol. 13, no. 6. Pp. 1395–1408. DOI: 10.1007/BF01012286.
33. Anderbrant O., Löfqvist J., Högberg H.E., Hedenström E., Wassgren A.-B., Bergström G., Bengtsson M., Magnusson G. Field response of the pine sawfly *Neodiprion sertifer* to the pheromone (2S,3S,7S)-diprionyl acetate and its stereoisomers // *Entomol. Exp. Appl.* 1992. Vol. 62, no. 2. Pp. 169–181. DOI: 10.1111/j.1570-7458.1992.tb00657.x.
34. Вендило Н.В., Плетнев В.А., Лебедева К.В., Маслов А.Д., Комарова И.А., Серый Г.А. Испытания феромонов обыкновенного *Diprion pini* L. и рыжего *Neodiprion sertifer* Geoffr. сосновых пилильщиков // *Лесной вестник* (Вестник Московского государственного университета леса). 2009. №5(68). С. 141–145.
35. Anderbrant O., Löfqvist J., Högberg H.-E., Hedenstrom E.; Baldassari N., Baronio P., Kolmakova G., Lyons B., Naito T., Odinkov V., Simandl J., Supatashvili A., Tai A., Tourianov R. Geographic variation in the field response of male European pine sawflies, *Neodiprion sertifer*, to different pheromone stereoisomers and esters // *Entomol. Exp. Appl.* 2000. Vol. 95, no. 3. Pp. 229–239. DOI: 10.1046/j.1570-7458.2000.00662.x.
36. Kikukawa T., Matsumura F., Kraemer M., Coppel H.C., Tai A. Field attractantiveness of chirally defined synthetic attractants to males of *Diprion similis* and *Gilpinia frutetorum* // *J. Chem. Ecol.* 1982. Vol. 8, no. 1. Pp. 301–314. DOI: 10.1007/BF00984025.
37. Olaiifa J.I., Kikukawa T., Matsumura F., Coppel H.C. Response of male jack pine sawfly, *Neodiprion pratti banksianae* (Hymenoptera Diprionidae) // *Environ. Entomol.* 1984. Vol. 13, no. 5. Pp. 1274–1277. DOI: 10.1093/ee/13.5.1274.
38. Olaiifa J.I., Matsumura F., Kikukawa T., Coppel H.C. Pheromone-dependent species recognition mechanisms between *Neodiprion pinetum* and *Diprion similis* on white pine // *J. Chem. Ecol.* 1988. Vol. 14, no. 4. Pp. 1131–1144. DOI: 10.1007/BF01019341.
39. Longhurst C., Baker R., Mori K. Response of the sawfly *Diprion similis* to chiral sex pheromones // *Experientia*. 1980. Vol. 36, no. 8. Pp. 946–947. DOI: 10.1007/BF01953808.
40. Hedenström E., Edlund H., Wassgren A.-B., Bergström G., Anderbrant O., Östrand F., Sierpinski A., Auger-Rozenberg M.-A., Herz A., Heitland W., Varama M. Sex pheromone of the pine sawfly, *Gilpinia pallida*: chemical identification,

- synthesis, and biological activity // *J. Chem. Ecol.* 2006. Vol. 32, no. 11. Pp. 2525–2541. DOI: 10.1007/s10886-006-9161-5.
41. Kraemer M.E., Coppel H.C., Matsumura F., Kikukawa T., Benoit P. Field and electroantennogram responses to optical isomers by monophagous jack pine sawflies (Hymenoptera: Diprionidae) // *J. Chem. Ecol.* 1984. Vol. 10, no. 7. Pp. 983–995. DOI: 10.1007/BF00987507.
  42. Bång J., Hedenström E., Anderbrant O. Stereoisomeric separation of derivatized 2-alkanols using gas chromatography-mass spectrometry: sex pheromone precursors found in pine sawfly species // *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45, no. 9. Pp. 1016–1027. DOI: 10.1080/00032719.2012.670789.
  43. Bång J., Hedenström E., Sjödin K. Stereoisomeric analysis and quantification of sex pheromone precursors in female whole body extracts from pine sawfly species // *J. Chem. Ecol.* 2011. Vol. 37, no. 1. Pp. 125–133. DOI: 10.1007/s10886-010-9886-z.
  44. Keeling C.I., Plettner E., Slessor K.N. Hymenopteran semiochemicals // *Topics in Current Chemistry.* Berlin, Heidelberg, 2004. Vol. 239. Pp. 133–177. DOI: 10.1007/b95452.
  45. Pines H., Hoffman N.E., Ipatieff V.N. Studies in the terpene series. XX. The thermal isomerization of pinane at atmospheric pressure // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76, no. 17. Pp. 4412–4416. DOI: 10.1021/ja01646a041.
  46. Banthorpe D.V., Whittaker D. The preparation and stereochemistry of pinane derivatives // *Chem. Revs.* 1966. Vol. 66, no. 4–5. Pp. 643–656. DOI: 10.1021/cr60244a002.
  47. Одиноков В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Ладенкова И.М., Муслухов Р.Р., Берг А.А., Серебряков Э.П., Толстиков Г.А. Феромоны насекомых и их аналоги. XXXIV. Хиральные феромоны на основе (S)-(+)-3,7-диметил-1,6-октадиена. 2. Синтез оптически активного (S)-(-)-диприонилацетата, конфигурационно однородного по С3-атому // *Химия природных соединений.* 1992. №1. С. 117–122.
  48. Хао Н.К., Мавров М.В., Серебряков Э.П. Терпены в органическом синтезе. Сообщение 8. Синтез оптически активного (2RS,3S,7RS)-(-)-диприонилацетата из (S)-(+)-3,7-диметил-1,6-октадиена // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. №5. С. 1142–1146.
  49. Tai A., Imaida M., Oda T., Watanabe H. Synthesis of optically active common precursor of sex pheromone of pine sawflies: an application of enantioface-differentiating hydrogenation with modified nickel // *Chem. Lett.* 1978. Vol. 9, no. 39. Pp. 61–64. DOI: 10.1002/chin.197839325.
  50. Ebert S., Krause N. Synthesis of the insect pheromone (2S,3S,7RS)-diprionyl acetate by diastereoselective protonation // *Eur. J. Org. Chem.* 2001. Vol. 2001, no. 20. Pp. 3831–3835. DOI: 10.1002/1099-0690(200110)2001:203.O.CO;2-2.
  51. Krause N., Ebert S., Haubrich A. Diastereoselective protonation of chiral enolates with chelating proton donors under reagent control: scope, mechanism, and applications // *Liebigs Annalen.* 1997. Vol. 1997, no. 12. Pp. 2409–2418. DOI: 10.1002/jlac.199719971204.
  52. Schreiber S.L. Fragmentation reactions of  $\alpha$ -alkoxy hydroperoxides and application to the synthesis of the macrolide ( $\pm$ )-recifeioliolide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, no. 19. Pp. 6163–6165. DOI: 10.1021/ja00539a041.
  53. Petasis N.A., Lu S.-P. Methylenations of heteroatom-substituted carbonyls with dimethyl titanocene // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36, no. 14. Pp. 2393–2396. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00320-C.
  54. Lundh M., Smitt O., Hedenström E. Sex pheromone of pine sawflies: enantioselective lipase catalyzed transesterification of *erythro*-3,7-dimethylpentadec-2-ol, diprionol // *Tetrahedron Asymmetry.* 1996. Vol. 7, no. 11. Pp. 3277–3284. DOI: 10.1016/0957-4166(96)00428-4.
  55. Mori K., Tamada S., Matsui M. Stereocontrolled synthesis of all of the four possible stereoisomers of *erythro*-3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate and propionate, the sex pheromone of the pine sawflies // *Tetrahedron Lett.* 1978. Vol. 19, no. 10. Pp. 901–904. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)91431-5.
  56. Mori K., Tamada S. Pheromone synthesis. XXVIII. Stereocontrolled synthesis of all possible stereoisomers of *erythro*-3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate and propionate, the sex pheromone of the pine sawflies // *Tetrahedron.* 1979. Vol. 35, no. 10. Pp. 1279–1284. DOI: 10.1016/0040-4020(79)80054-X.
  57. Patent 54106405A (JP). Preparation of optically-active *erythro*-3-methylalkan-2-ol / S. Tamada, M. Matsui, K. Mori. – 1979.
  58. Одиноков В.Н., Ахметова В.Р., Хасанов Х.Д., Абдувахабов А.А., Халилов Л.М., Ческис Б.А., Моисеенков А.М., Толстиков Г.А. Озонолиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XLV. Синтез *эритро*-(2S,3S,7R)- и *трео*-(2R,3S,7R)-3,7-диметилпентадец-2-илацетатов – аттрактантов самок сосновых пилильщиков родов *Diprion* и *Neodiprion* // *Журнал органической химии.* 1992. Т. 28, №6. С. 1163–1172.
  59. Одиноков В.Н., Ахметова В.Р., Хасанов Х.Д., Абдувахабов А.А., Ческис Б.А., Моисеенков А.М., Толстиков Г.А. Синтез двух хиральных аттрактантов самок сосновых пилильщиков родов *Diprion* и *Neodiprion* // *Докл. АН СССР.* 1991. Т. 317, №3. С. 653–657.
  60. Одиноков В.Н., Ахметова В.Р., Хасанов Х.Д., Абдувахабов А.А., Халилов Л.М., Ческис Б.А., Моисеенков А.М., Толстиков Г.А. Озонолиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. XLVIII. Синтез оптически чистого *эритро*-(2S,3S,7S)-3,7-диметилпентадец-2-илацетата – полового феромона рыжего соснового пилильщика (*Neodiprion sertifer*) и его *трео*-(2R,3S,7S)-энантиомера // *Журнал органической химии.* 1992. Т. 28, №7. С. 1339–1345.
  61. Larcheveque M., Sanner C., Azerad R., Buisson D. The use of methyl substituted chiral synthons in the synthesis of pine sawflies pheromones // *Tetrahedron.* 1988. Vol. 44, no. 20. Pp. 6407–6418. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)89828-8.



62. Larcheveque M., Petit Y. A Simple preparation of R or S glycidic esters; application to the synthesis of enantiomerically pure  $\alpha$ -hydroxyesters // *Tetrahedron Lett.* 1987. Vol. 28, no. 18. Pp. 1993–1996. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)96028-3.
63. Kikukawa T., Imaida M., Tai A. Synthesis of the sex attractant of the pine sawflies (Diprion species); (2S,3R,7R)- and (2S,3R,7S)-dimethylpentadecan-2-ol // *Chem. Lett.* 1982. Vol. 11, no. 11. Pp. 1799–1802. DOI: 10.1246/cl.1982.1799.
64. Kikukawa T., Imaida M., Tai A. Synthesis of the sex attractant of the pine sawflies // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984. Vol. 57, no. 7. Pp. 1954–1960. DOI: 10.1246/bcsj.57.1954.
65. Tai A., Morimoto N., Yoshikawa M., Uehara K., Sugimura T., Kikukawa T. Preparation of stereochemically pure sex pheromone components of the pine saw fly (*Neodiprion sertifer*) and field tests of the synthetic compounds // *Agric. Biol. Chem.* 1990. Vol. 54, no. 7. Pp. 1753–1762. DOI: 10.1271/bbb1961.54.1753.
66. Tai A., Sugimura T., Kikukawa T., Naito C., Nishimoto Yu., Morimoto N. Synthesis and field test of a pheromone mimic of the pine sawfly (*Neodiprion sertifer*) // *Biosci. Biotech. Biochem.* 1992. Vol. 56, no. 11. Pp. 1711–1714. DOI: 10.1271/bbb.56.1711.
67. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ишмуратова Н.М., Выдрин В.А., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Экзо- и эндогормоны насекомых: синтез и создание препаратов для регулирования их численности, поведения и жизнедеятельности // *Химия в условиях устойчивого развития.* 2008. Т. 16, №6. С. 721–725.
68. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрин В.А., Хасанова Э.Ф., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. Изучение низкотемпературного восстановления (-)-ментолактона в направленном синтезе феромонов насекомых // *Химия растительного сырья.* 2007. №3. С. 23–32.
69. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ишмуратова Н.М., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Монотерпеноиды в химии оптически активных феромонов насекомых. М.: Наука, 2012. 171 с.
70. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones // *Russ. J. Bioorgan. Chem.* 2012. Vol. 38, no. 7. Pp. 667–688. DOI: 10.1134/S1068162012070084.
71. Яковлева М.П., Хасанова Э.Ф., Выдрин В.А., Ишмуратова Н.М., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. Разработка подходов к синтезу оптически чистого (S,S,S)-диприонилацетата из l-ментола // *Вестник Башкирского университета.* 2008. Т. 13, №4. С. 891–894.
72. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Абулкарамова А.М., Толстиков Г.А. Изучение подходов к синтезу 3S-метилундец-1-илбромида – ключевого синтона в синтезе (S,S,S)-диприонилацетата – из L(-)-ментола // *Химия природных соединений.* 2006. №1. С. 73–76.
73. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Изучение подходов к синтезу перспективного хирального синтона – изопропил-4R-метил-6-йодгексаноата – из L(-)-ментола // *Химия природных соединений.* 2005. №1. С. 33–36.
74. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Амирханов Д.В., Толстиков Г.А. Ментол в синтезе ключевых синтонов для оптически активных метилразветвленных феромонов насекомых // *Химия природных соединений.* 2005. №6. С. 592–593.
75. Латыпова Э.Р., Баннова А.В., Муслухов Р.Р., Шутова М.А., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. (R)-4-Ментен-3-он в синтезе 3S-метилундец- и 2S-метилундец-1-илбромидов – ключевых синтонов для (S,S,S)-диприонилацетата // *Химия природных соединений.* 2010. №3. С. 312–314.
76. Яковлева М.П., Выдрин В.А., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю. Вклад уфимских ученых в химию оптически активного полового феромона сосновых пилильщиков // *Экобиотех.* 2020. Т. 3. С. 634–642. DOI: 10.31163/2618-964X-2020-3-4-634-642.
77. Kovalenko V., Matiushenkov E. Stereoselective synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-ol and its propionate, the sex pheromones of pine sawflies // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2012. Vol. 23, no. 18–19. Pp. 1393–1399. DOI: 10.1016/j.tetasy.2012.09.002.
78. Wang Z., Xu Q., Tian W., Pan X. Stereoselective synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadec-2-yl acetate and propionate, the sex pheromones of pine sawflies // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48, no. 42. Pp. 7549–7551. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.06.123.
79. Patent 101007765 A (CN). Method for synthesizing optical purity pine sawfly sex pheromone / W. Tian, Z. Wang, Q. Xu. 2007.
80. Wang Z.-K., Tian W.-S., Pan X.-F. A Concise synthesis of the sex pheromones of pine sawflies // *Chin. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 27, no. 7. Pp. 866–869.
81. Patent 100548965 C (CN).  $\omega$ -the Hydroxy-acid derivative of band chirality methyl side chain / W. Tian, K. Ding, Y. Huang. 2004.
82. Moreira J.A., Corrêa A.G. Enantioselective synthesis of (2R,3R,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-ol, sex pheromone component of pine sawflies // *J. Braz. Chem. Soc.* 2000. Vol. 11, no. 6. Pp. 614–620. DOI: 10.1590/S0103-50532000000600010.
83. Wang S.-Y., Song P., Chin Y.-J., Loh T.-P. A General strategy for the introduction of stereogenic centers bearing a methyl group: total synthesis of sex pheromones // *Chem. Asian J.* 2011. Vol. 6, no. 2. Pp. 385–388. DOI: 10.1002/asia.201000663.
84. Byström S., Högberg H.-E., Norin T. Chiral synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, potential sex pheromone components of the pine saw-fly *Neodiprion sertifer* (Geoff.) // *Tetrahedron.* 1981. Vol. 37, no. 12. Pp. 2249–2254. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)97980-3.

85. Högberg H.-E., Hedenström E., Wassgren A.-B., Hjalmarsson M., Bergström G., Löfqvist J., Norin T. Synthesis and gas chromatographic separation of the eight stereoisomers of diprionol and their acetates, components of the sex pheromone of pine sawflies // *Tetrahedron*. 1990. Vol. 46, no. 8. Pp. 3007–3018. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)88392-7.
86. Hedenström E., Högberg H.-E., Wassgren A.B., Bergstroem G., Loefqvist J., Hansson B., Anderbrant O. Sex pheromone of pine sawflies. Chiral syntheses of some active minor components isolated from *Neodiprion sertifer* and of some chiral analogues of diprionyl acetate // *Tetrahedron*. 1992. Vol. 48, no. 15. Pp. 3139–3146. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)92255-0
87. Guoqiang L., Hjalmarsson M., Högberg H.-E., Jemstedt K., Norin T. Asymmetric synthesis of 2-alkylalkanoic acids via alkylation of chiral amide anions // *Acta Chem. Scand*. 1984. Vol. 38B, no. 9. Pp. 795–801. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.38b-0795.
88. Itoh T., Yonekawa Y., Sato T., Fujisawa T. Stereocontrol by introduction of a sulfur functional group in the asymmetric reduction of  $\beta$ -ketoesters with baker's yeast; preparation of optically pure 3S-hydroxydithioesters as a new chiral synthon of natural product synthesis // *Tetrahedron Lett*. 1986. Vol. 27, no. 44. Pp. 5405–5408. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)85223-5.
89. Bekish A.V., Prokhorevich K.N., Kulinkovich O.G. Transformation of esters into 2-substituted allyl halides via tertiary cyclopropanols: application in the stereoselective synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethyl-2-pentadecyl acetate, the sex pheromone of the pine sawfly *Neodiprion sertifer* // *Eur. J. Org. Chem*. 2006. Vol. 22. Pp. 5069–5075. DOI: 10.1002/ejoc.200600481.
90. Zheng J.F., Lan H.Q., Yang R.F., Peng Q.L., Xiao Z.H., Tuo S.C., Hu K.Z., Xiang Y., Wei Z., Zhang Z., Huang P.Q. Asymmetric syntheses of the sex pheromones of pine sawflies, their homologs and stereoisomers // *Helv. Chim. Acta*. 2012. Vol. 95, no. 10. Pp. 1799–1808. DOI: 10.1002/hlca.201200341.
91. Patent 102167666 A (CN). Method for synthesizing high-enantiomer-purity diprionidae pheromone and stereo isomer / P. Huang, J. Zheng, Q. Peng, Z. Zhang, X.Z. Hongqiao, R. Yang, S. Tuo, K. Hu, Y. Xiang, Z. Wei. – 2011.
92. Huang P.-Q., Lan H.-Q., Zheng X., Ruan Y.-P. A Concise asymmetric synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, the sex pheromones of pine sawflies // *J. Org. Chem*. 2004. Vol. 69, no. 11. Pp. 3964–3967. DOI: 10.1021/jo0497961.
93. Patent 1470490A (CN). Method for synthesizing high antimer pure pine needle bee sex pharomone (2S,3S,7S)-3,7-dimethyl-2-pentadeca alcohol ester / P. Huang, H. Lan, X. Zheng. – 2004.

Поступила в редакцию 22 марта 2023 г.

После переработки 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 2 октября 2023 г.

*Yakovleva M.P.*, *Vydrina V.A.*, *Ishmuratova N.M.*, *Ishmuratov G.Yu.* OPTICALLY ACTIVE PINE SEX PHEROMONE SAWS: SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY

*Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS, Oktyabrya av., 71, Ufa, 450054, Russia, insect@anrb.ru*

The most dangerous pest for coniferous trees, by right, can be called pine sawflies of the genera *Diprion*, *Neodiprion* and *Gilpinia* (Diprionidae) – insects that can cause tremendous harm to plants or even destroy them. Scots pines suffer the most from the pest, especially at the age of 20–40, however, ornamental plant species are often subject to mass attack by insects. The review article presents mechanical, biological and chemical methods of combating pine sawflies, the main part of the review is devoted to the use of the sex pheromone of males of these pests, namely, identification methods (isolation, physicochemical methods of analysis, electrophysiological experiments and field tests) of pine sawfly pheromone, stereoisomeric 3,7-dimethylpentadecan-1-ol (diprionol) acetate and propionate, and presents a list of publications on known syntheses of their racemic compounds forms, methods for controlling insect pests are described and all known chemical syntheses of possible stereomers of diprionol and its esters are presented individually or in a mixture with various degrees of optical purity. The review includes the following chapters: Introduction; The structure of the pine sawfly pheromone and its biological activity; Synthesis of stereoisomers of pine sawfly pheromone; Conclusion. The review includes 93 literature references.

**Keywords:** 3,7-dimethylpentadecan-1-ol, optically active sex pheromone of pine sawflies, synthesis, biological activity.

**For citing:** Yakovleva M.P., Vydrina V.A., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 2, pp. 26–54. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240212696.

\* Corresponding author.

## References

1. Vorontsov A.I. *Lesnaya entomologiya: Uchebnik dlya studentov lesokhoz. spets. vuzov.* [Forest entomology: Textbook for students of specialized forestry universities]. Moscow, 1982, 384 p. (in Russ.).
2. Coppel H.C., Casida J.E., Dauterman W.C. *Ann. Entomol. Soc. Am.*, 1960, vol. 53, no. 4, pp. 510–512. DOI: 10.1093/aesa/53.4.510.
3. Casida J.E., Coppel H. C., Watanabe T. *J. Econ. Entomol.*, 1963, vol. 56, no. 1, pp. 18–24. DOI: 10.1093/jee/56.1.18.
4. Jewett D.M., Matsumura F., Coppel H.C. *Science*, 1976, vol. 192, no. 4234, pp. 51–53. DOI: 10.1126/science.1257754.
5. Jewett D.M., Matsumura F., Coppel H.C. *J. Chem. Ecol.*, 1978, vol. 4, no. 3, pp. 277–287. DOI: 10.1007/BF00989337.
6. Matsumura F., Tai A., Coppel H.C., Imaida M. *J. Chem. Ecol.*, 1979, vol. 5, no. 2, pp. 237–249. DOI: 10.1007/BF00988238.
7. Kocienski P.J., Ansell J.M. *J. Org. Chem.*, 1977, vol. 42, no. 6, pp. 1102–1103, DOI: 10.1021/jo00426a045.
8. Mori K., Masuda S., Matsui M. *Agric. Biol. Chem.*, 1978, vol. 42, no. 5, pp. 1015–1018. DOI: 10.1271/abb1961.42.1015.
9. Place P., Roumestant M.-L., Gore J. *J. Org. Chem.*, 1978, vol. 43, no. 5, p. 1001. DOI: 10.1021/jo00399a046.
10. Baker R., Winton P.M., Turner R.W. *Tetrahedron Lett.*, 1980, vol. 21, no. 12, pp. 1175–1178. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)83944-7.
11. Odinson V.N., Akhmetova V.R., Ishmuratov G.Yu., Botsman L.P., Tolstikov G.A. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1986, vol. 22, no. 5, pp. 953–957. (in Russ.).
12. Odinson V.N., Akhmetova V.R., Savchenko R.G. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1998, no. 1, pp. 123–126. (in Russ.).
13. Ishmuratov G. Yu., Kharisov R. Ya., Musavirov R.S., Zorin V. V., Rakhmankulov D.L., Odinson V.N., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1997, no. 2, pp. 170–178. (in Russ.).
14. Odinson V.N., Ishmuratov G. Yu., Kharisov R. Ya., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1989, no. 4, pp. 573–576. (in Russ.).
15. Odinson V.N., Ishmuratov G. Yu., Ladenkova I.M., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1990, no. 6, pp. 818–822. (in Russ.).
16. Ishmuratov G. Yu., Yakovleva M.P., Galyautdinova A.V., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. *Izv. AN. Ser. khim.*, 2003, no. 3, pp. 709–712. (in Russ.).
17. Odinson V.N., Ishmuratov G. Yu., Ibragimov A.G., Yakovleva M.P., Zolotarev A.P., Dzhemilev U.M., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1992, no. 5, pp. 567–571. (in Russ.).
18. Serebryakov E.P., Gamalevich G.D. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.*, 1987, no. 1, pp. 114–118. (in Russ.).
19. Hedenström E., Högborg H.-E. *Tetrahedron*, 1994, vol. 50, no. 17, pp. 5225–5232. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)90432-6.
20. Magnusson G. *Tetrahedron*, 1978, vol. 34, no. 9, pp. 1385–1388. DOI: 10.1016/0040-4020(78)88335-5.
21. Magnusson G. *Tetrahedron Lett.*, 1977, vol. 18, no. 31, pp. 2713–2716. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)83053-7.
22. Bestmann H.J., Vostrowsky O. *Wittig Chemistry. Topics in Current Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983, vol. 109, pp. 85–163. DOI: 10.1007/BFb0018057.
23. Kallmerten J., Balestra M. *J. Org. Chem.*, 1986, vol. 51, no. 14, pp. 2855–2857. DOI: 10.1021/jo00364a058.
24. Gould T.J., Balestra M., Wittman M.D., Gary J.A., Rossano L.T., Kallmerten J. *J. Org. Chem.*, 1987, vol. 52, no. 17, pp. 3889–3901. DOI: 10.1021/jo00226a032.
25. Löfqvist J., Payne T.L., Birch M.C., Kennedy Eds C.E.J. *Mechanisms in Insect Olfaction*. Oxford: Oxford University Press, 1986. 364 p.
26. Kraemer M., Coppel H.C., Matsumura F., Kikukawa T., Mori K. *Environ. Entomol.*, 1978, vol. 8, no. 3, pp. 519–520. DOI: 10.1093/ee/8.3.519.
27. Anderbrant O., Löfqvist J., Hedenström E., Bång J., Tai A., Högborg H.-E. *J. Chem. Ecol.*, 2010, vol. 36, no. 9, pp. 969–977. DOI: 10.1007/s10886-010-9834-y.
28. Anderbrant O., Zhang Q.-H., Chu D. *J. Appl. Entomol.*, 1997, vol. 121, no. 1-5, pp. 281–283. DOI: 10.1111/j.1439-0418.1997.tb01406.x.
29. Kraemer M.E., Coppel H.C., Matsumura F., Wilkinson R.C., Kikukawa T. *J. Chem. Ecol.*, 1981, vol. 7, no. 6, pp. 1063–1072. DOI: 10.1007/BF00987628.
30. Kraemer M.E., Coppel H.C., Kikukawa T., Matsumura F., Thomas H.A., Thompson L.C., Mori K. *Environ. Entomol.*, 1983, vol. 12, no. 5, pp. 1592–1596. DOI: 10.1093/ee/12.5.1592.
31. Kikukawa T., Matsumura F., Olaiifa J., Kraemer M., Coppel H.C., Tai A. *J. Chem. Ecol.*, 1983, vol. 9, no. 6, pp. 673–693. DOI: 10.1007/BF00988775.
32. Olaiifa J.I., Matsumura F., Coppel H.C. *J. Chem. Ecol.*, 1987, vol. 13, no. 6, pp. 1395–1408. DOI: 10.1007/BF01012286.
33. Anderbrant O., Löfqvist J., Högborg H.E., Hedenström E., Wassgren A.-B., Bergström G., Bengtsson M., Magnusson G. *Entomol. Exp. Appl.*, 1992, vol. 62, no. 2, pp. 169–181. DOI: 10.1111/j.1570-7458.1992.tb00657.x.
34. Vendilo N.V., Pletnev V.A., Lebedeva K.V., Maslov A.D., Komarova I.A., Seryy G.A. *Lesnoy vestnik (Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa)*, 2009, no. 5(68), pp. 141–145. (in Russ.).

35. Anderbrant O., Löfqvist J., Högberg H.-E., Hedenstrom E.; Baldassari N., Baronio P., Kolmakova G., Lyons B., Naito T., Odinkov V., Simandl J., Supatashvili A., Tai A., Tourianov R. *Entomol. Exp. Appl.*, 2000, vol. 95, no. 3, pp. 229–239. DOI: 10.1046/j.1570-7458.2000.00662.x.
36. Kikukawa T., Matsumura F., Kraemer M., Coppel H.C., Tai A. *J. Chem. Ecol.*, 1982, vol. 8, no. 1, pp. 301–314. DOI: 10.1007/BF00984025.
37. Olaifa J.I., Kikukawa T., Matsumura F., Coppel H.C. *Environ. Entomol.*, 1984, vol. 13, no. 5, pp. 1274–1277. DOI: 10.1093/ee/13.5.1274.
38. Olaifa J.I., Matsumura F., Kikukawa T., Coppel H.C. *J. Chem. Ecol.*, 1988, vol. 14, no. 4, pp. 1131–1144. DOI: 10.1007/BF01019341.
39. Longhurst C., Baker R., Mori K. *Experientia*, 1980, vol. 36, no. 8, pp. 946–947. DOI: 10.1007/BF01953808.
40. Hedenström E., Edlund H., Wassgren A.-B., Bergström G., Anderbrant O., Östrand F., Sierpinski A., Auger-Rozenberg M.-A., Herz A., Heitland W., Varama M. *J. Chem. Ecol.*, 2006, vol. 32, no. 11, pp. 2525–2541. DOI: 10.1007/s10886-006-9161-5.
41. Kraemer M.E., Coppel H.C., Matsumura F., Kikukawa T., Benoit P. *J. Chem. Ecol.*, 1984, vol. 10, no. 7, pp. 983–995. DOI: 10.1007/BF00987507.
42. Bång J., Hedenström E., Anderbrant O. *Anal. Lett.*, 2012, vol. 45, no. 9, pp. 1016–1027. DOI: 10.1080/00032719.2012.670789.
43. Bång J., Hedenström E., Sjödin K. *J. Chem. Ecol.*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 125–133. DOI: 10.1007/s10886-010-9886-z.
44. Keeling C.I., Plettner E., Slessor K.N. *Topics in Current Chemistry*. Berlin, Heidelberg, 2004, vol. 239, pp. 133–177. DOI: 10.1007/b95452.
45. Pines H., Hoffman N.E., Ipatieff V.N. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, no. 17, pp. 4412–4416. DOI: 10.1021/ja01646a041.
46. Banthorpe D.V., Whittaker D. *Chem. Revs.*, 1966, vol. 66, no. 4–5, pp. 643–656. DOI: 10.1021/cr60244a002.
47. Odinkov V.N., Ishmuratov G.Yu., Ladenkova I.M., Muslukhov R.R., Berg A.A., Serebryakov E.P., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnykh soyedineniy*, 1992, no. 1, pp. 117–122. (in Russ.).
48. Khao N.K., Mavrov M.V., Serebryakov E.P. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.*, 1988, no. 5, pp. 1142–1146. (in Russ.).
49. Tai A., Imaida M., Oda T., Watanabe H. *Chem. Lett.*, 1978, vol. 9, no. 39, pp. 61–64. DOI: 10.1002/chin.197839325.
50. Ebert S., Krause N. *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, vol. 2001, no. 20, pp. 3831–3835. DOI: 10.1002/1099-0690(200110)2001:203.O.CO;2-2.
51. Krause N., Ebert S., Haubrich A. *Liebigs Annalen.*, 1997, vol. 1997, no. 12, pp. 2409–2418. DOI: 10.1002/jlac.199719971204.
52. Schreiber S.L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, no. 19, pp. 6163–6165. DOI: 10.1021/ja00539a041.
53. Petasis N.A., Lu S.-P. *Tetrahedron Lett.*, 1995, vol. 36, no. 14, pp. 2393–2396. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00320-C.
54. Lundh M., Smitt O., Hedenström E. *Tetrahedron Asymmetry*, 1996, vol. 7, no. 11, pp. 3277–3284. DOI: 10.1016/0957-4166(96)00428-4.
55. Mori K., Tamada S., Matsui M. *Tetrahedron Lett.*, 1978, vol. 19, no. 10, pp. 901–904. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)91431-5.
56. Mori K., Tamada S. *Tetrahedron.*, 1979, vol. 35, no. 10, pp. 1279–1284. DOI: 10.1016/0040-4020(79)80054-X.
57. Patent 54106405A (JP). 1979.
58. Odinkov V.N., Akhmetova V.R., Khasanov Kh.D., Abduvakhobov A.A., Khalilov L.M., Cheskis B.A., Moiseyev A.M., Tolstikov G.A. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1992, vol. 28, no. 6, pp. 1163–1172. (in Russ.).
59. Odinkov V.N., Akhmetova V.R., Khasanov Kh.D., Abduvakhobov A.A., Cheskis B.A., Moiseyev A.M., Tolstikov G.A. *Dokl. AN SSSR*, 1991, vol. 317, no. 3, pp. 653–657. (in Russ.).
60. Odinkov V.N., Akhmetova V.R., Khasanov Kh.D., Abduvakhobov A.A., Khalilov L.M., Cheskis B.A., Moiseyev A.M., Tolstikov G.A. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1992, vol. 28, no. 7, pp. 1339–1345. (in Russ.).
61. Larcheveque M., Sanner C., Azerad R., Buisson D. *Tetrahedron*, 1988, vol. 44, no. 20, pp. 6407–6418. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)89828-8.
62. Larcheveque M., Petit Y. *Tetrahedron Lett.*, 1987, vol. 28, no. 18, pp. 1993–1996. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)96028-3.
63. Kikukawa T., Imaida M., Tai A. *Chem. Lett.*, 1982, vol. 11, no. 11, pp. 1799–1802. DOI: 10.1246/cl.1982.1799.
64. Kikukawa T., Imaida M., Tai A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, vol. 57, no. 7, pp. 1954–1960. DOI: 10.1246/bcsj.57.1954.
65. Tai A., Morimoto N., Yoshikawa M., Uehara K., Sugimura T., Kikukawa T. *Agric. Biol. Chem.*, 1990, vol. 54, no. 7, pp. 1753–1762. DOI: 10.1271/abb1961.54.1753.
66. Tai A., Sugimura T., Kikukawa T., Naito C., Nishimoto Yu., Morimoto N. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1992, vol. 56, no. 11, pp. 1711–1714. DOI: 10.1271/abb.56.1711.
67. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ishmuratova N.M., Vydrina V.A., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. *Khimiya v usloviyakh ustoychivogo razvitiya*, 2008, vol. 16, no. 6, pp. 721–725. (in Russ.).
68. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Vydrina V.A., Khasanova E.F., Muslukhov R.R., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 3, pp. 23–32. (in Russ.).
69. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ishmuratova N.M., Tolstikov A.G., Tolstikov G.A. *Monoterpenoidy v khimii opticheski aktivnykh feromonov nasekomykh*. [Monoterpenoids in the chemistry of optically active insect pheromones]. Moscow, 2012, 171 p. (in Russ.).

70. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. *Russ. J. Bioorgan. Chem.*, 2012, vol. 38, no. 7, pp. 667–688. DOI: 10.1134/S1068162012070084.
71. Yakovleva M.P., Khasanova E.F., Vydrina V.A., Ishmuratova N.M., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2008, vol. 13, no. 4, pp. 891–894. (in Russ.).
72. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Abulkaramova A.M., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2006, no. 1, pp. 73–76. (in Russ.).
73. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2005, no. 1, pp. 33–36. (in Russ.).
74. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Amirkhanov D.V., Tolstikov G.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2005, no. 6, pp. 592–593. (in Russ.).
75. Latypova E.R., Bannova A.V., Muslukhov R.R., Shutova M.A., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2010, no. 3, pp. 312–314. (in Russ.).
76. Yakovleva M.P., Vydrina V.A., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu. *Ekobiotekh*, 2020, vol. 3, pp. 634–642. DOI: 10.31163/2618-964X-2020-3-4-634-642. (in Russ.).
77. Kovalenko V., Matiushenkov E. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2012, vol. 23, no. 18–19, pp. 1393–1399. DOI: 10.1016/j.tetasy.2012.09.002.
78. Wang Z., Xu Q., Tian W., Pan X. *Tetrahedron Lett.*, 2007, vol. 48, no. 42, pp. 7549–7551. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.06.123.
79. Patent 101007765 A (CN). 2007.
80. Wang Z.-K., Tian W.-S., Pan X.-F. *Chin. J. Org. Chem.*, 2007, vol. 27, no. 7, pp. 866–869.
81. Patent 100548965 C (CN). 2004.
82. Moreira J.A., Corrêa A.G. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, vol. 11, no. 6, pp. 614–620. DOI: 10.1590/S0103-50532000000600010.
83. Wang S.-Y., Song P., Chin Y.-J., Loh T.-P. *Chem. Asian J.*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 385–388. DOI: 10.1002/asia.201000663.
84. Byström S., Högberg H.-E., Norin T. *Tetrahedron*, 1981, vol. 37, no. 12, pp. 2249–2254. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97980-3.
85. Högberg H.-E., Hedenström E., Wassgren A.-B., Hjalmarsson M., Bergström G., Löfqvist J., Norin T. *Tetrahedron*, 1990, vol. 46, no. 8, pp. 3007–3018. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)88392-7.
86. Hedenström E., Högberg H.-E., Wassgren A.B., Bergstroem G., Loeffqvist J., Hansson B., Anderbrant O. *Tetrahedron*, 1992, vol. 48, no. 15, pp. 3139–3146. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)92255-0.
87. Guoqiang L., Hjalmarsson M., Högberg H.-E., Jemstedt K., Norin T. *Acta Chem. Scand.*, 1984, vol. 38B, no. 9, pp. 795–801. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.38b-0795.
88. Itoh T., Yonekawa Y., Sato T., Fujisawa T. *Tetrahedron Lett.*, 1986, vol. 27, no. 44, pp. 5405–5408. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)85223-5.
89. Bekish A.V., Prokhorevich K.N., Kulinkovich O.G. *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, vol. 22, pp. 5069–5075. DOI: 10.1002/ejoc.200600481.
90. Zheng J.F., Lan H.Q., Yang R.F., Peng Q.L., Xiao Z.H., Tuo S.C., Hu K.Z., Xiang Y., Wei Z., Zhang Z., Huang P.Q. *Helv. Chim. Acta*, 2012, vol. 95, no. 10, pp. 1799–1808. DOI: 10.1002/hlca.201200341.
91. Patent 102167666 A (CN). 2011.
92. Huang P.-Q., Lan H.-Q., Zheng X., Ruan Y.-P. *J. Org. Chem.*, 2004, vol. 69, no. 11, pp. 3964–3967. DOI: 10.1021/jo0497961.
93. Patent 1470490A (CN). 2004.

Received March 22, 2023

Revised September 13, 2023

Accepted October 2, 2023

#### Сведения об авторах

Яковлева Марина Петровна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, insect@anrb.ru

Выдрина Валентина Афанасьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, insect@anrb.ru

Ишмуратова Наиля Мавлетзяновна – доктор сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник, insect@anrb.ru

Ишмуратов Гумер Юсупович – доктор химических наук, заведующий лабораторией, insect@anrb.ru

#### Information about authors

Yakovleva Marina Petrovna – Doctor of Chemical Sciences, leading researcher, insect@anrb.ru

Vydrina Valentina Afanasievna – PhD in Chemistry, Senior Researcher, insect@anrb.ru

Ishmuratova Nailya Mavletzyanovna – Doctor of Agricultural Sciences, Leading Researcher, insect@anrb.ru

Ishmuratov Gumer Yusupovich – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory, insect@anrb.ru