

**ТЕЛОМЕРЫ 1,3-БУТАДИЕНА С ВОДОЙ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА  
В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ ФЕРОМОНОВ НАСЕКОМЫХ****Г.Ю. Ишмуратов, М.П. Яковлева, В.А. Выдрина, Э.Р. Нуриева, М.Г. Гиниятуллин, Н.М. Ишмуратова**

Гумер Юсупович Ишмуратов\*, Марина Петровна Яковлева, Валентина Афанасиевна Выдрина, Эвелина Рашитовна Нуриева, Наиля Мавлетзяновна Ишмуратова

Лаборатория биорегуляторов насекомых, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, Российская Федерация, 450054

E-mail: insect@anrb.ru

Марат Гиндуллинович Гиниятуллин

Кафедра пчеловодства, частной зоотехнии и разведения животных, Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50-летия Октября, 34, Уфа, Российская Федерация, 450001

E-mail: 0803MARAT@mail.ru

*Феромоны насекомых хорошо вписываются в современную концепцию интегрированной защиты растений, главной целью которой выступает не полное уничтожение насекомых-вредителей, а управление их численностью без затрагивания или затрагивания в минимальной степени всех других организмов в биоценозе. Поскольку феромоны вырабатываются в организмах насекомых чаще всего в нанограммовых количествах, единственным путем их получения для практических целей является многостадийный химический синтез. В связи с достижениями металлокомплексного катализа стал доступным целый ряд олигомеров, соолигомеров и теломеров низших 1,3-диенов регуляторной структуры, поэтому изучение хемо-, стерео- и региоселективных путей превращений этих субстратов в практически важные низкомолекулярные биорегуляторы насекомых является актуальным. В авторском обзоре представлены результаты исследований лаборатории биорегуляторов насекомых Уфимского Института химии УФИЦ РАН по применению доступных синтетических теломеров 1,3-бутадиена с водой и окисью углерода – 2E,7-октадиен-1-ола и изопропил-3E,8-нонадиеноата, соответственно, с E-стереоизомерной чистотой не менее 98% в направленном синтезе моно- и диеновых компонентов ацетогениновой и макролидной структуры целого ряда феромонов экономически важных вредоносных насекомых отрядов *Lepidoptera* и *Coleoptera* (полового феромона плодовой средиземноморской мушки *Ceratitis capitata*, фруктовой листовёртки *Archips argyrospilus* и лугового мотылька *Loxostege sticticalis*, гессенской мухи *Mayetiola destructor*, минирующей свекловичной моли *Scrobipalpa ocellatella*, гроздевой листовертки *Lobesia botrana*, самок кольчатого шелкопряда *Malacosoma neustra* L., тутового шелкопряда *Bombyx mori*, смородиновой стеклянницы *Synanthedon tipuliformis* и древесницы въедливой *Zenzera pyrina*, бабочки дынной *Dacus cicutarbitae*, персиковой моли *Anarsia lineatella*, озимой совки *Agrotis segetum*) и 9-оксо-2E-деценовой кислоты – многофункционального феромона матки медоносной пчелы *Apis mellifera* L., с использованием на ключевых стадиях реакций гидридного восстановления, гидроборирования- или гидроалюминирования-окисления, катализированного кросс-сочетания, олефинирования по Виттигу и др.*

**Ключевые слова:** феромоны насекомых отрядов *Lepidoptera* и *Coleoptera* и медоносной пчелы, теломеры 1,3-бутадиена с водой и окисью углерода, синтез

**Для цитирования:**

Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Нуриева Э.Р., Гиниятуллин М.Г., Ишмуратова Н.М. Теломеры 1,3-бутадиена с водой и окисью углерода в направленном синтезе феромонов насекомых. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 49–60

**For citation:**

Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Vydrina V.A., Nurieva E.R., Giniatullin M.G., Ishmuratova N.M. Telomers of 1,3-butadiene with water and carbon oxide in directed synthesis of insect's pheromones. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 49–60

## TELOMERS OF 1,3-BUTADIENE WITH WATER AND CARBON OXIDE IN DIRECTED SYNTHESIS OF INSECT'S PHEROMONES

G.Yu. Ishmuratov, M.P. Yakovleva, V.A. Vydrina, E.R. Nurieva, M.G. Giniatullin, N.M. Ishmuratova

Gumer Yu. Ishmuratov\*, Marina P. Yakovleva, Valentina A. Vydrina, Evelina R. Nurieva, Nailya M. Ishmuratova  
Laboratory of Insect Bioregulators, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal University Research Center of the  
RAS, Oktyabrya ave., 71, Ufa, 450054, Russia  
E-mail: insect@anrb.ru

Marat G. Giniatullin

Department of Beekeeping, Private Animal Husbandry and Animal Breeding, Bashkir State Agrarian University,  
50 years of October st., 34, Ufa, 450001, Russia  
E-mail: 0803MARAT@mail.ru

*Insect pheromones fit well into the modern concept of integrated plant protection, the main purpose of which is not the complete destruction of insect pests, but the management of their number without affecting or affecting to a minimum extent all other organisms in the biocenosis. Since pheromones are produced in insect organisms most often in nanogram quantities, the only way to obtain them for practical purposes is through multi-stage chemical synthesis. In connection with the achievements of metal complex catalysis, a number of oligomers, co-oligomers, and telomeres of lower 1,3-dienes of regular structure became available, therefore, the study of the chemo-, stereo-, and regioselective pathways for the conversion of these substrates into practically important low-molecular insect bioregulators is relevant. The author's review presents the results of studies of the laboratory of insect bioregulators of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences on the use of available synthetic telomeres of 1,3-butadiene with water and carbon monoxide – 2E,7-octadiene-1-ol and isopropyl-3E,8-nonadienoate, respectively, with E-stereoisomeric purity of not less than 98% in the directed synthesis of mono- and diene components of the acetogenin and macrolide structure of a number of pheromones of economically important harmful insects of the orders Lepidoptera and Coleoptera (sex pheromone of Mediterranean fruit fly *Ceratitis capitata*, fruit-tree leafroller moth *Archips argyrospilus* and meadow moth *Loxostege sticticalis*, Hessian fly *Mayetiola destructor*, beet moth *Scrobipalpa ocellatella*, European grapevine moth *Lobesia botrana*, of females lackey moth *Malocosoma neustra* L., silkworm *Bombyx mori*, currant borer moths *Synanthedon tipuliformis* and wood leopard moth *Zeuzera pyrina*, the melon fly *Dacus cucurbitae*, the peach twig borer moths *Anarsia lineatella*, the turnip moth *Agrotis segetum*) and 9-oxo-2E-decenoic acid – the multifunctional queen pheromone of the honeybee *Apis mellifera* L., using at key stages reactions of hydride reduction, hydroboration- or hydroalumination-oxidation, catalyzed cross-coupling, Wittig olefination, etc.*

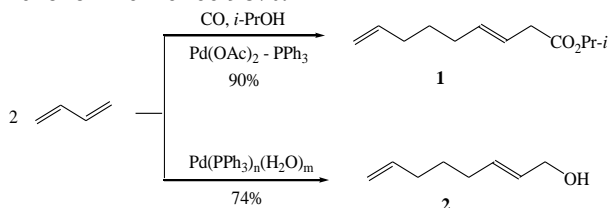
**Key words:** insect pheromones of *Lepidoptera* and *Coleoptera* orders and honeybee, telomeres of 1,3-butadiene with water and carbon monoxide, synthesis

В защите растений от вредных насекомых значительное внимание уделяется селективным, используемым в ничтожно малых дозах экологически чистым средствам воздействия на насекомых-вредителей. К наиболее современным химическим средствам, способным эффективно регулировать численность определенных экономически важных видов членистоногих, относятся феромоны, выделяемые ими в чрезвычайно малых количествах и используемые для внутривидового общения. Химический синтез данных вторичных метаболитов является на сегодня единственным способом их получения для практического использования [1-19].

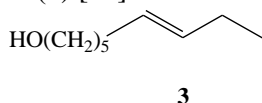
В связи с достижениями металлокомплексного катализа стал доступным целый ряд олигомеров, со-олигомеров и теломеров низших 1,3-диенов регулярной структуры, поэтому изучение хемо-, стерео- и региоселективных путей превращений этих субстратов в практически важные низкомолекулярные биорегуляторы насекомых является актуальным.

В представленном обзоре обобщены результаты исследований авторов статьи в целенаправленном получении ряда феромонов насекомых отрядов *Lepidoptera* и *Coleoptera*, в том числе и ме-

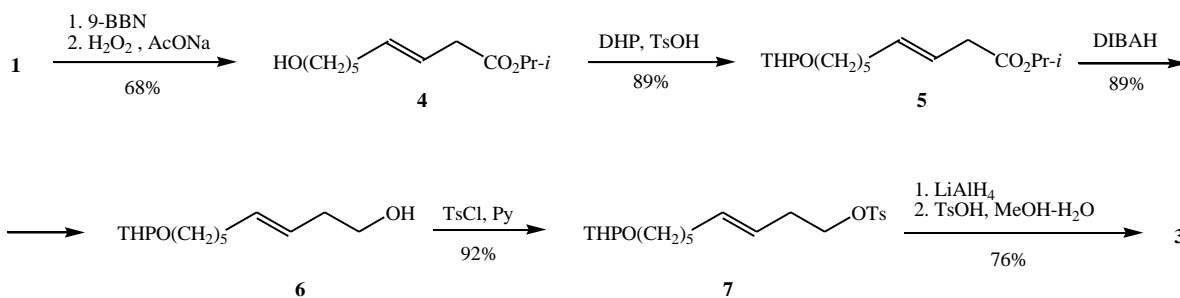
доносной пчелы *Apis mellifera* L., на основе доступных теломеров 1,3-бутадиена с окисью углерода – изопропил-3*E*,8-нонадиеноата (**1**) [20] – и водой – 2*E*,7-октадиен-1-ола (**2**) [21] с *E*-стереоизомерной чистотой не менее 98%.



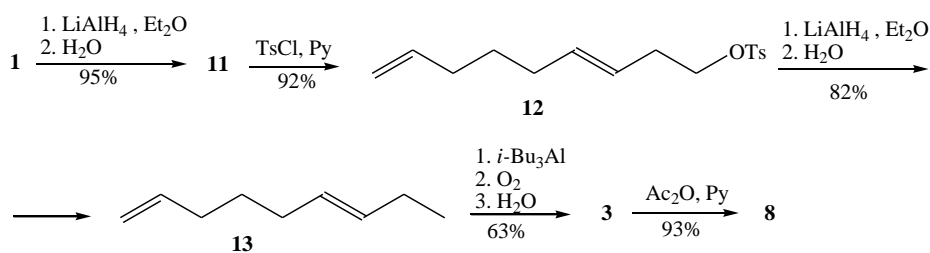
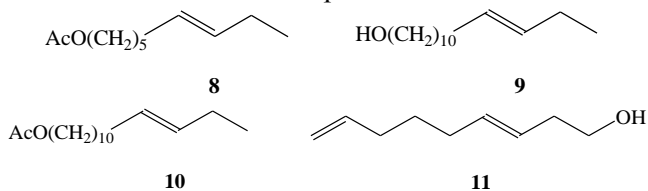
Исходя из диеноата **1**, разработан удобный способ получения полового феромона плодовой средиземноморской мушки *Ceratitis capitata* – (6*E*)-нонен-1-ола (**3**) [22].



Углеродный скелет субстрата **2** соответствует структуре феромона **3**, и необходимые превращения исходного соединения были выполнены за 5 несложных операций по сложнэфирной функции и концевой двойной связи. Гидроборирование эфира **2** 9-борабицикло[3.3.1]нонаном (9-ББН) проходит региоспецифично, и после обработки борорганического интермедиата перекисью водорода в присутствии ацетата натрия ведет хемоселективно к изопропил 9-гидрокси-3*E*-ноненоату (**4**), который превращен в тетрагидропиранильное производное **5**, восстановленное в монозацищенный диол **6**. Его переводом в тозилат **7** с последующим гидридным восстановлением завершается синтез феромона **2** с содержанием основного *E*-стереоизомера не менее 98%, согласно данным капиллярной ГЖХ, общий выход которого в расчете на исходное **1** составил 41%.



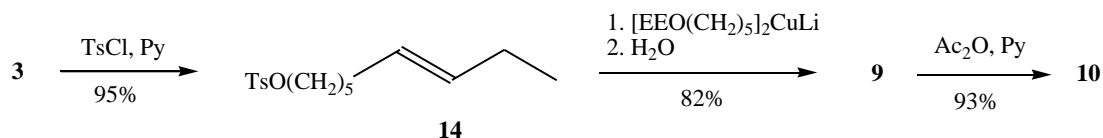
На примерах получения [23] целого ряда вторичных метаболитов насекомых *E*-конфигурации: 6*E*-нонен-1-ола (**3**) и его ацетоксипроизводного **8**, а также 11*E*-тетрадецен-1-ола (**9**) и его ацетата **10** – феромонов плодовой средиземноморской мушки, фруктовой листовёртки *Archips argyrospilus* и лугового мотылька *Loxostege sticticalis*, соответственно, продемонстрирован дополнительный потенциал субстрата **1** после превращения его при действии литийалюмогидрида в диенол **11**.



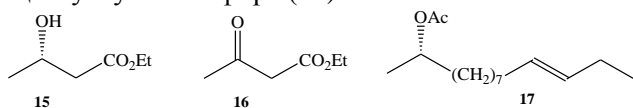
Углеродный остов гомоаллильного спирта **11** соответствует структуре первых двух феромонов **3** и **8**. Трансформация его в 6*E*-моноеновый спирт **3** выполнена за 3 операции с участием винильного фрагмента и спиртовой функции: заменой гидроксильной группы на тозилокси-функцию, восстановление литийалюминийгидридом промежуточного тозилокси-производного **12** и завершающее переалкилирование триизобутилалюминия образующимся 1,6*E*-нонадиеном (**13**) с заключительным окислением промежуточного алюминиорганического интермедиата кислородом.

*E*-Алкенол **3**, в свою очередь, послужил субстратом в получении его гомолога – феромона **9**. Для чего был превращен в тозилат **14** и после чего введен в реакцию кросс-сочетания с литийкуп-

ратным реагентом из 5-бром-1(1-этокси)этоксипентана. После традиционного удаления защитной группы получен целевой феромон **9** с общим выходом 35% в расчете на диеноат **1**, а ацетилирование спирта **9** привело к экзо-гормону **10**.

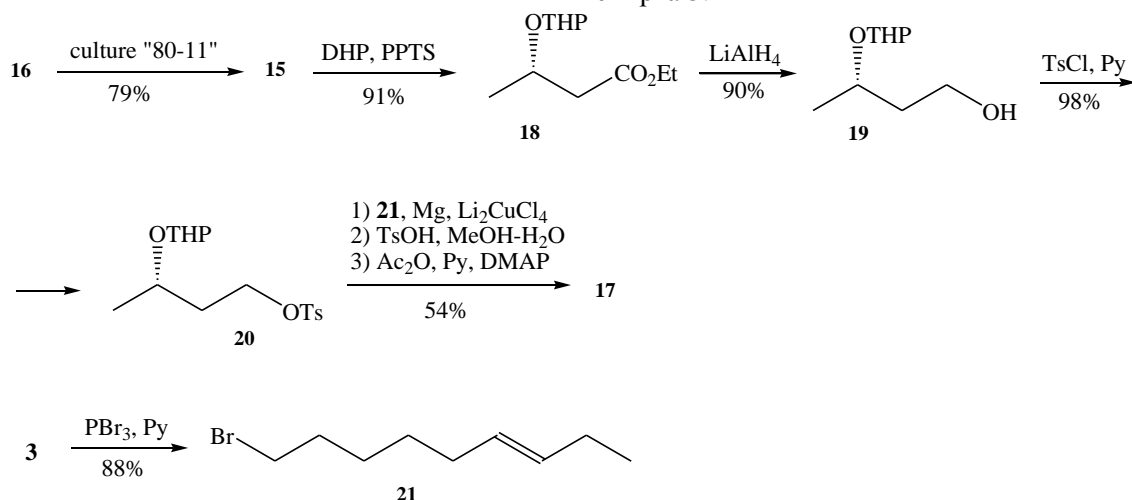


В синтезах оптически активных низкомолекулярных биорегуляторов насекомых большие синтетические резервы имеет этил-3*S*-гидроксипентаноат (**15**) (энантиомерный избыток (*ee*) ~97%), получаемый микробиологическим восстановлением почвенным дрожжевым штаммом «80-11» ацетоуксусного эфира (**16**).

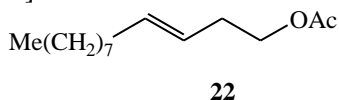


Нами показано [24], что с использованием цепочки хемоселективных превращений хираль-

ный синтон **15** может быть применен при получении оптически активного полового феромона гессенской мухи *Mayetiola destructor* **17** с полным сохранением конфигурации асимметрического центра. Конвергентный синтез 2*S*-тридецен-10*E*-енилацетата (**17**) на основе этил-3*S*-гидроксипентаноата (**15**) базируется на использовании на ключевой стадии реакции катализируемого кросс-сочетания хирального тозилата **20** – продукта несложных превращений ацетоуксусного эфира (**16**) по маршруту **16**→**15**→**18**→**19**→**20**, с реагентом Гриньяра из непредельного бромида **21**, полученного из субстрата **1** через стадию соответствующего спирта **3**.

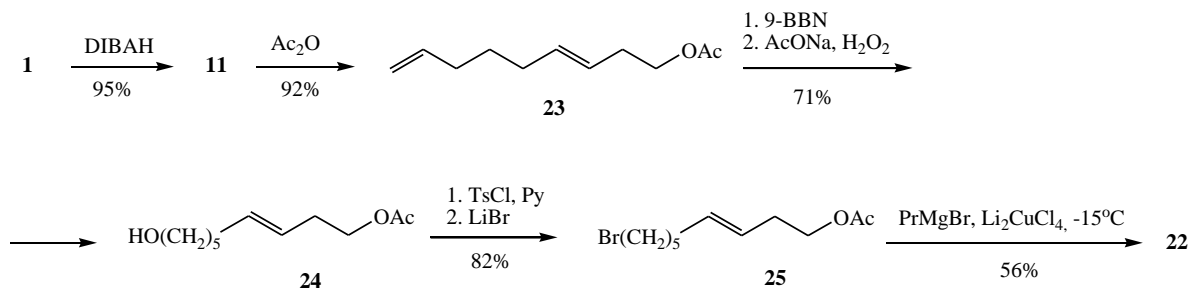


Исходя из того же диенового эфира **1**, разработана схема синтеза 3*E*-додецен-1-илацетата (**22**) – мажорного составляющего полового феромона минирующей свекловичной моли *Scrobipalpa ocellatella* [22].

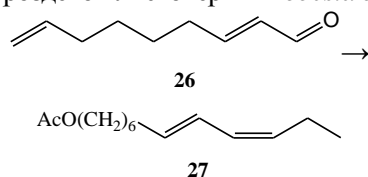


В структуре феромона **22**, как и в субстрате **1**, *E*-двойная связь находится в 3-ем положении, и изменение структуры **1** состояло в наращивании на

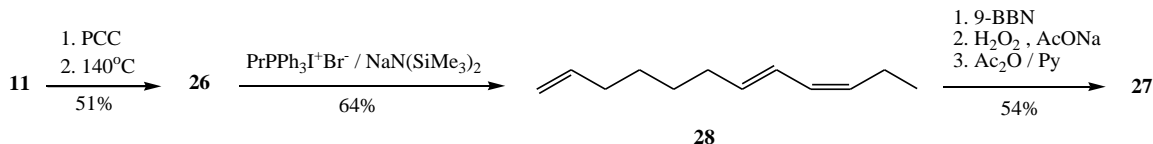
3 атома углеродного скелета. Это преобразование выполнено в 5 стадий. На первой из них диеноат **1** восстанавливали в 3*E*,8-нонадиен-1-ол (**11**), после его превращения в ацетат **23** выполнено хемоселективное гидроборирование-окисление, давшее α,ω-ацетоксиспирт **24**, далее переведенный в соответствующий ацетоксибромид **25**. Реакция кросс-сочетания последнего с *n*-пропилмагнийбромидом проходила при -15 °С хемоселективно по атому брома и приводила к целевому **22** с общим выходом в расчете на исходный **1** 29%.



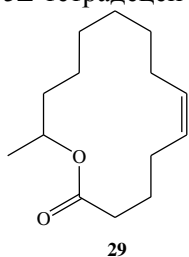
На основе *2E*,8-нонадиенала (**26**), синтезированного окислением-изомеризацией при 140 °С спирта **11**, осуществлена эффективная схема синтеза *7E*,*9Z*-додекадиен-1-илацетата (**27**) – полового феромона гроздевой листовёртки *Lobesia botrana* [22].



Олефинирование диенала **26** *n*-пропилидентрифенилфосфораном ведет к *3Z*,*5E*,*11*-додекатриену (**28**), который переведен в экзо-гормон **27** с применением последовательных реакций гидроборирования-окисления и заключительного ацилирования. Суммарный выход феромона **27** в расчете на исходный **1** составил 17%.

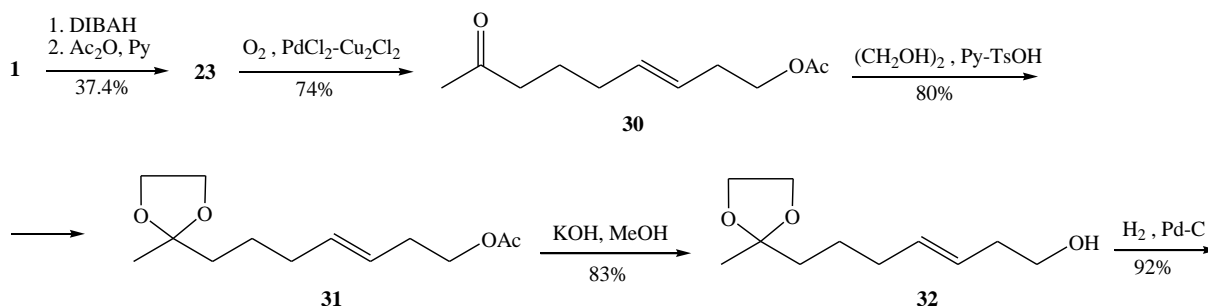


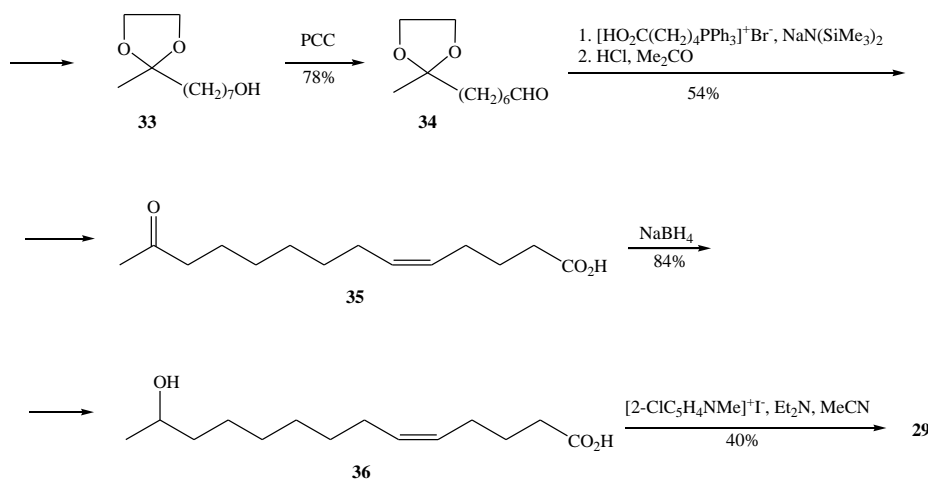
Диеновый эфир **1** оказался также пригодным субстратом при получении [25] рацемического аналога **29** макролидного феромона агрегации крошечного мукоеда *Cryptolestes pusillus*, имеющего структуру *5Z*-тетрадецен-13*S*-олида.



Синтез начинался с окисления *3E*,8-нонадиен-1-илацетата (**23**) по Уоккеру-Цудзи до моноенового ацетоксикетона **30**, затем превращенного в этилендиоксипроизводное **31**, щелочным

гидролизом которого была высвобождена гидроксильная функция. Образующийся непредельный гидроксикеталь **32** прогидрирован в его насыщенный аналог **33**, окисленный в альдегид **34**. Его *Z*-стереоселективное olefinирование по Виттигу 4-карбоксивутилидентрифенилфосфораном и последующее гидридное восстановление промежуточной 13-оксо-*5Z*-тетрадеценовой кислоты (**35**) приводило к базисной гидроксикислоте **36** с общим выходом в расчете на исходный **1** 18%. Последующая макролактонизация завершила синтез рацемического аналога феромона **29**, при этом стереохимическая чистота *Z*-ненасыщенной оксикислоты **36** и целевого макролида **29** составляла 95%.

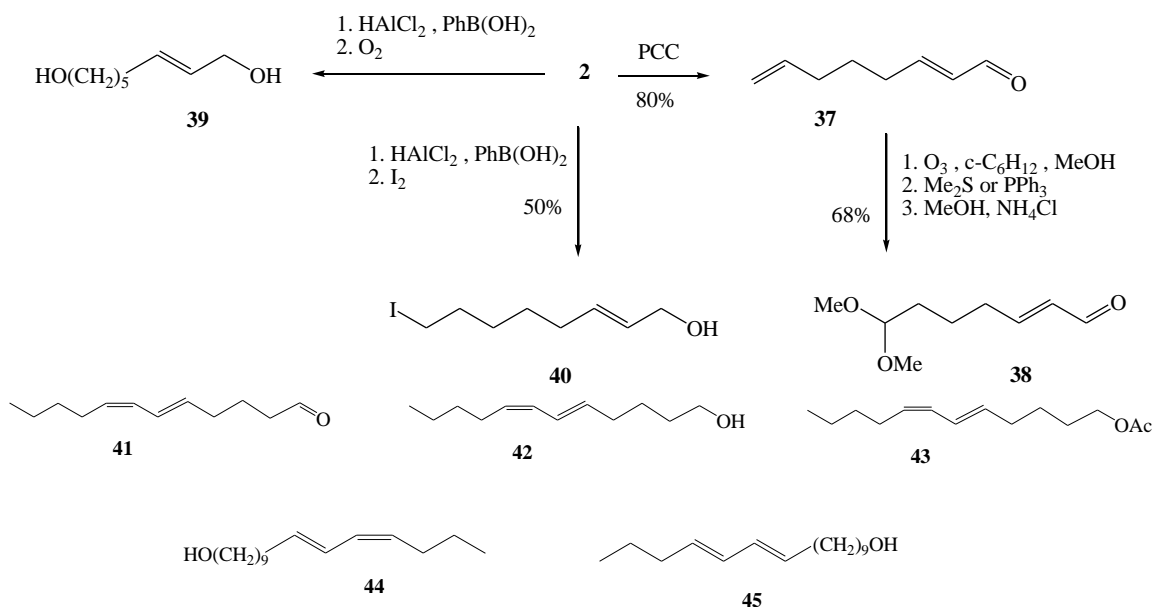




Нами также продемонстрированы возможности *2E,7*-октадиен-1-ола (**2**) в синтезах феромонов насекомых с применением его свойства хемоселективно окисляться в *2E,7*-октадиеналь (**37**), как оказалось, способного к селективному озонолизу по концевой двойной связи. Частичным озонлизом альдегида **37** с последующим восстановлением пероксидных продуктов  $\text{Me}_2\text{S}$  или  $\text{Ph}_3\text{P}$  и дальнейшей обработкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в метаноле с выходом 68% получали монозащищенный диальдегид **38** [26]. Также в качестве базового соединения в синтезе феромонов применялся *2E*-октен-1,8-диол (**39**), синтезируемый по Ямамото [27] катализируе-

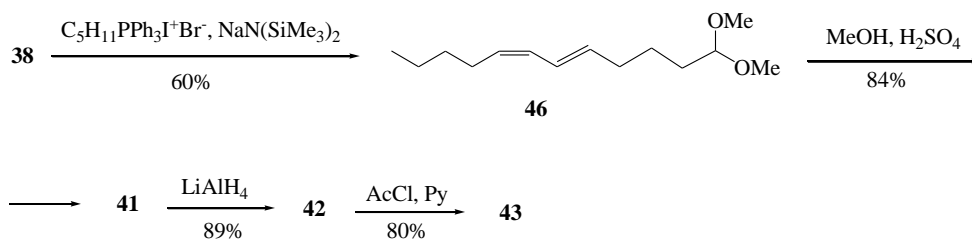
мым  $\text{PhV}(\text{OH})_2$  регио- и хемоселективным присоединением  $\text{AlCl}_2\text{H}$  к субстрату **2** с последующим окислением промежуточного борорганического соединения кислородом, и 8-йод-*2E*-октен-1-ол (**40**) – продукт процесса гидроалюминирования-йодирования.

На основе монозащищенного диальдегида **38** предложена схема синтеза *5E,7Z*-додекадиеняля (**41**) и его производных – спирта **42** и ацетата **43** – составных частей феромона самок кольчатого шелкопряда *Malocosoma neustra* L., а из йодгидрина **40** синтезированы *10E,12Z*- (**44**) и *10E,12E*- (**45**) -гексадекадиен-1-олы – составляющие феромона тутового шелкопряда *Bombyx mori*.



Создание углеродного остова феромонов **41-43** выполнено [26] конденсацией моноальдегида **38** с *n*-пентилидентрифенилфосфораном. Кислотный гидролиз полученного диенового ацетала

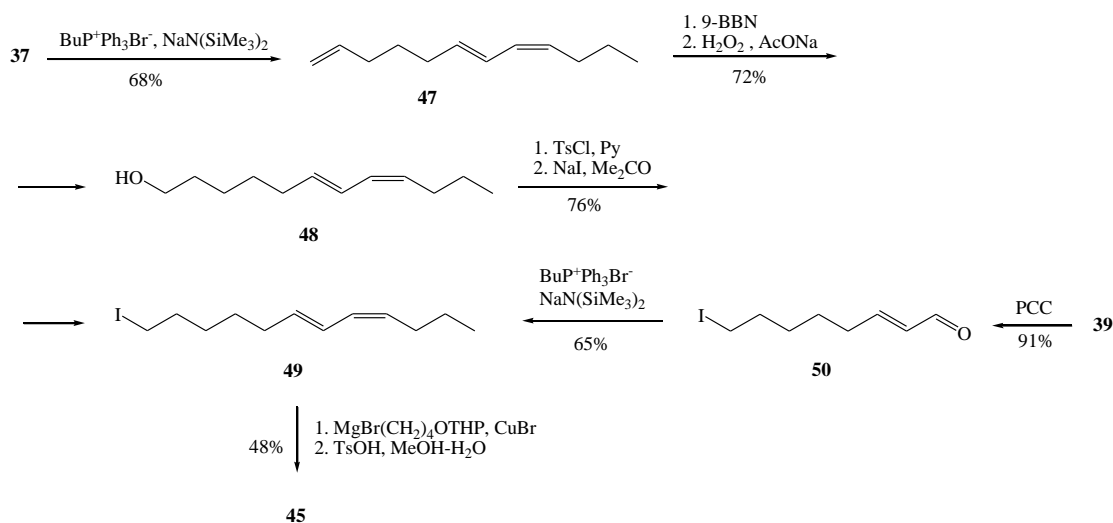
**46** дал *E,Z*-непредельный феромон **41**, восстановление которого привело к спирту **42**, легко превращенному в ацетат **43**. Общие выходы экзо-гормонов **41-43** составили 50, 45 и 36%, соответственно, на моноацеталь **38**.



По результатам капиллярной ГЖХ, ацетат **43** состоит на 92% из одного стереоизомера. Спектральные данные ( $^{13}\text{C}$  ЯМР, ПМР и ИК) соответствующего спирта **42** идентичны с данными для *5E,7Z*-изомера **42**. Дополнительным доказательством такой геометрии двойных сопряженных связей в продукте реакции **46** является положение в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР сигналов аллильных  $\text{C}^4$ - и  $\text{C}^9$ -атомов (32,57 и 27,42 м.д.), соответственно, четко свидетельствующее о *E*- и *Z*-конфигурации  $\Delta^5$ - и  $\Delta^7$ -связей.

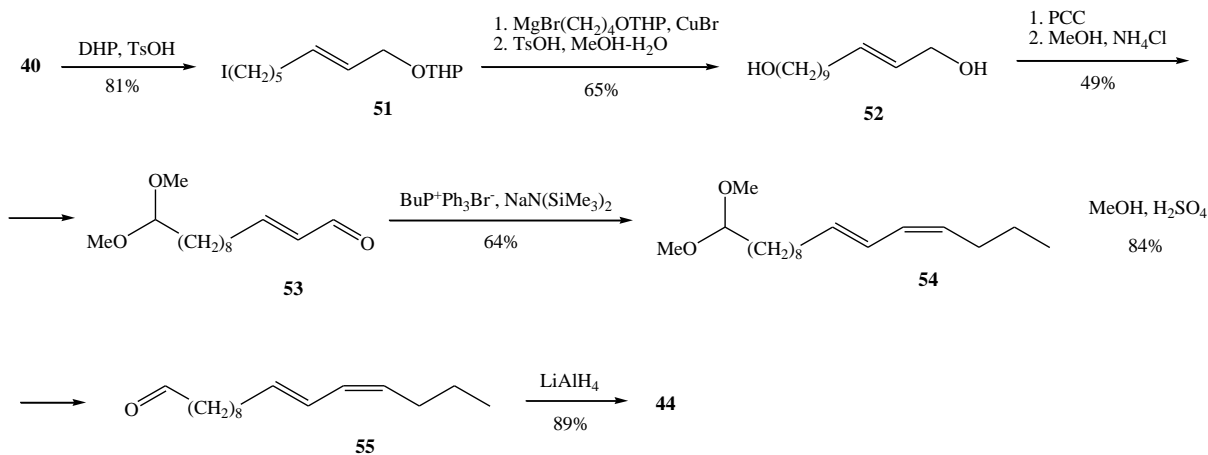
В предложенных нами [28] схемах синтеза экономически важного феромона шелкопряда тутового **44** и его *E,E*-стереоизомера **45** субстратом являлся *2E,7*-октадиеналь (**37**). Создание его углеродного остова начиналось с построения диеновой сопряженной системы. С этой целью олефинированием альдегида **37** *n*-бутилидентрифенилфосфора-

ном получен *1,6E,8Z*-додекатриен (**47**), содержащий по данным ГЖХ анализа не менее 96% основного изомера. Региоселективное гидроборирование-окисление триена **47** по концевой двойной связи дало *E,Z*-диеновый спирт **48**, превращенный далее в ключевое соединение – 1-йод-*6E,8Z*-додекадиен (**49**), при этом наличие главного стереоизомера снижалось до 85%. Почти индивидуальный *E,Z*-диенилиодид **49** (по данным капиллярной ГЖХ стереохимическая чистота более 96%) удалось получить из йодгидрина **39** переводом его в йодальдегид **50** с дальнейшим олефинированием по Виттигу. Но дальнейшее удлинение на 4 атома углеродной цепочки йодида **49**, исполненное катализированным кросс-сочетанием, вело к полной изомеризации диеновой системы: после деблокирования с гидроксильной группы получили практически индивидуальный *E,E*-изомерный диенол **45** с суммарным выходом 18% в расчете на диеналь **37**.

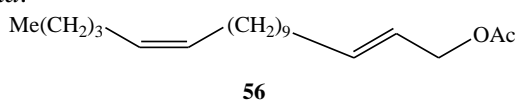


Из-за того, что описанное выше превращение диениодида **49** дало исключительно изомеризованный диеновый спирт **45** *E,E*-конфигурации, для синтеза *Z,E*-стереоизомера **44** была применена иная стратегия. Йодгидрин **40** переведен в ТПП-производное **51**, в котором удлинение углеродного остова выполнено взаимодействием с реагентом Гриньяра из ТПП-эфира 4-бромбутан-1-ола. Образующийся  $\text{C}_{12}$ -диол **52** селективно окислен в соответствующее дикарбонильное производное, в котором при обработке  $\text{MeOH}$  и катализировании

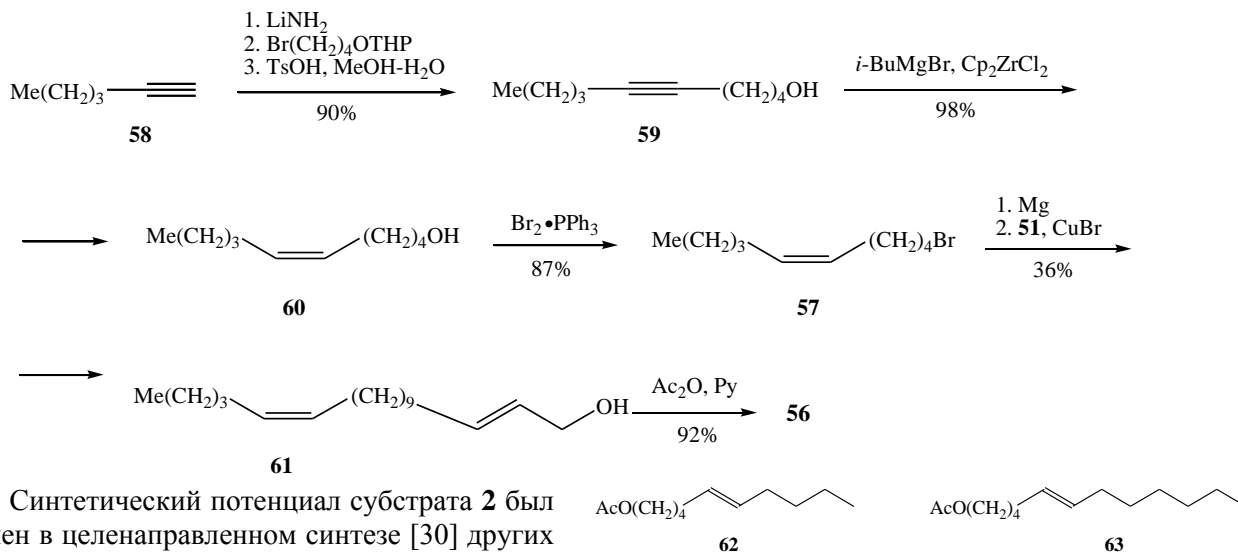
$\text{NH}_4\text{Cl}$  удается избирательно защитить одну из карбонильных функций и получить 12,12-диметокси-*2E*-додеценаль (**53**). Его олефинирование по Виттигу протекало стереоспецифично (по данным капиллярной ГЖХ содержание *E,Z*-изомера было более 98%) и привело *E,Z*-диеновому ацеталу **54**, стереохимия которого без изменений была перенесена в целевой феромон после заключительных операций: кислотного гидролиза и восстановления алюмогидридом лития промежуточного диенового альдегида **55**. Суммарный выход биорегулятора **44** составлял 12% на йодгидрин **40**.



Промежуточное в предыдущей схеме тетрагидропиранильное производное 8-йод-2*E*-октен-1-ола **51** применено [29] для введения двойной связи *E*-конфигурации в молекулу 2*E*,13*Z*-октадекадиен-1-илацетата (**56**) – составляющего половых феромонов смородинной стеклянницы *Synanthedon tipuliformis* и древесницы вьедливой *Zenzera pyrina*.



Конвергентная схема синтеза диенилацетата **56** базируется на конденсации по Вюрцу двух строительных блоков – йодида **51** и 5*Z*-децен-1-илбромиды (**57**) как матрицы для введения 13*Z*-двойной связи. Бромид **57** получен из гексина-1 (**58**) ацетиленовым методом по маршруту



Синтетический потенциал субстрата **2** был увеличен в целенаправленном синтезе [30] других sex-феромонов, имеющих в своей структуре *E*-алкеновый фрагмент: 6*E*-нонен-1-ола (**3**) и его ацетата **8** (феромона бабочки дынной *Dacus cucurbitae*), 5*E*-децен-1-илацетата (**62**) (феромона моли персиковой *Anarsia lineatella*) и 5*E*-додецен-1-илацетата (**63**) (феромона совки озимой *Agrotis segetum*).

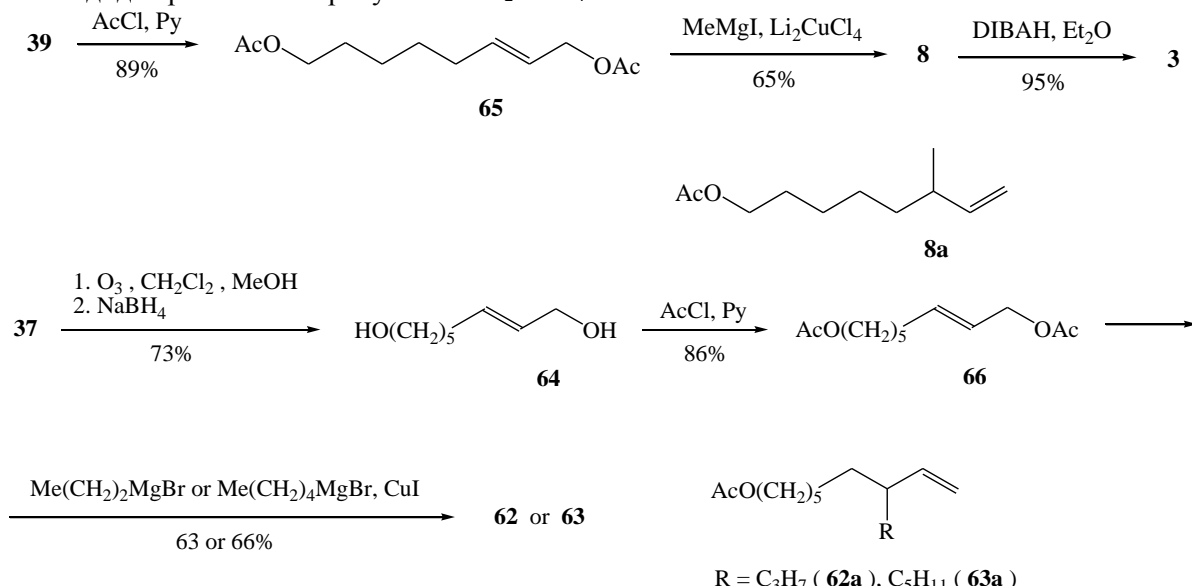
**58**→**59**→**60**→**57** с применением на стадии превращения промежуточного ацетиленового спирта **59** в его *Z*-алкеновый аналог **60** реакции гидромагнирования, что дало возможность получения его с 98%-ным содержанием главного стереомера без примеси соответствующего предельного аналога, образующегося обычно в условиях каталитического гидрирования. На заключительной стадии создания углеродного остова феромона **56** при катализировании комплексами  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  либо  $\text{CuI}-2,2'$ -бипиридил диенол **61** образуется только в следовых количествах, тогда как в присутствии  $\text{CuBr}$  его выход составляет 36%. Ацетилирование спирта **61** вело к целевому диенилацетату **56**, содержащему 90% *E,Z*-изомера с суммарным выходом 25% на исходный ацетилен **58**.

В качестве базовых соединений для синтеза экзо-гормонов (**3**, **8**, **62**, **63**) были применены 2*E*-октен-1,8-диол (**39**) и нор-аналог **64** – продукт частичного озонлиза сопряженного диенала **37** и дальнейшего восстановления боргидридом натрия промежуточных перекисных продуктов.

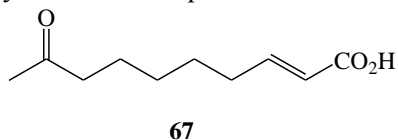


Безусловно, аллильные ацетаты – удобные субстраты в реакциях нуклеофильного замещения из-за их высокой реакционной способности, поэтому для построения углеродных цепочек феромонов (**3**, **8**, **62**, **63**) нами была выбрана схема, базирующаяся на S<sub>N</sub>2-реакции синтезированных из диолов **39** и **64** E-аллильных диацетатов **65** и **66**, с купратными реагентами. Как правило, такой тип конденсации, дает возможность синтезировать алкеновые производные различной степени замещения с практически полным сохранением исходных конфигураций двойных связей.

В самом деле, заключительное сочетание аллильного производного **65** с реагентом Гриньяра из метилиодида при -45 °С в присутствии Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>



Известно, что 9-оксо-2E-деценовая кислота (**67**) – многофункциональный феромон матки медоносных пчел *Apis mellifera L.* привлекает молодых рабочих пчел и трутней, тормозит развитие половой системы у рабочих пчел и препятствует выращиванию новой матки, способствует миграции и стимулирует скопление роевых пчел.



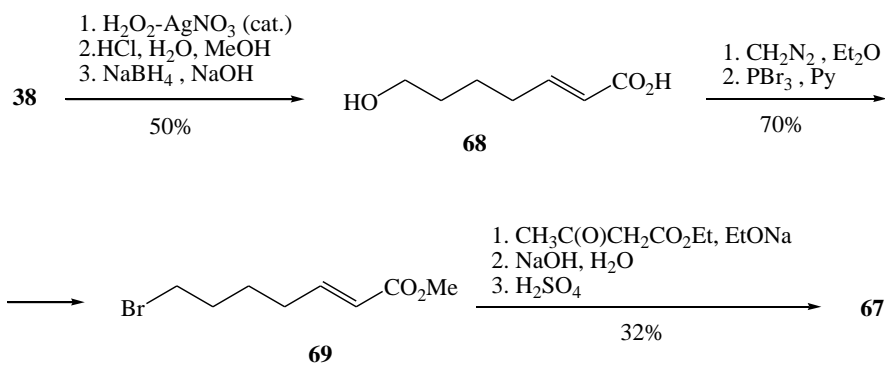
Кроме того, для нее выявлены [30-33] значительные фармакологические свойства на теплокровных животных: антибактериальные (на инфекциях, вызванных протеом, золотистым стафилококком, синегнойной и кишечной палочками), противовоспалительные (на моделях белкового, формалинового и лидокаинового воспалений), как ускорителя заживления термических ожогов и лоскутных ран, иммуномодулятора и антидота, а

привела с выходом 65% к феромону **8**, содержащему, по данным спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР и капиллярной ГЖХ, не более 8% региоизомера **8a**, образующегося по реакции S<sub>N</sub>2'-замещения α,ω-диенилацетата **65**. Гидридное восстановление ацетата **8** завершило синтез феромона **3**.

Выходы продуктов реакций кросс-сочетания аллильного ацетата **66** с реагентами Гриньяра из n-пропил и n-пентилбромидов при катализе однойодистой медью – феромонов **62** и **63**, соответственно, был 63 и 66% при высокой региоселективности реакций S<sub>N</sub>2-замещения: содержание региоизомеров **62a** и **63a** в целевых экзо-гормонах **62** и **63** не превышало 5-6%.

также на медоносных пчелах: антибактериальная активность к европейскому гнильцу, противovarроатозное действие, фунгицидная активность к аскоферозу.

Предлагаемый подход к получению [34, 35] оксокислоты **67** предполагает трансформацию имеющегося в молекуле исходного **2** аллильного спиртового фрагмента в сопряженный кислотный и введение кето-функции с использованием ацетоуксусного эфира. Для выполнения схемы синтеза ацеталеальдегид **38** ступенчатой обработкой реагентом [30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> (кат.)] для хемоселективного окисления сопряженных альдегидов до соответствующих кислот, далее действием разбавленной HCl (для снятия ацетальной защиты) и NaBH<sub>4</sub> переведен в метиловый эфир 2E-ненасыщенной гидроксикислоты **68**, далее превращенный в бромид **69**. Последний алкилированием ацетоуксусного эфира и последующими стандартными операциями трансформирован в целевой феромон **67** с суммарным выходом 9% на исходный теломер **2**.



Таким образом, в данном авторском обзоре продемонстрирован синтетический потенциал доступных синтетически полученных теломеров 1,3-бутадиена с окисью углерода и водой в направле-

нии к ряду моно- и диеновых компонентов феромонов экономически важных вредоносных насекомых и многофункционального феромона матки медоносных пчел, содержащих в своих структурах преимущественно (*E*)-алкеновый фрагмент.

#### ЛИТЕРАТУРА

#### REFERENCES

- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Харисов Р.Я., Толстик Г.А. Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых. Уфа: Гилем. 1999. 99 с.
- Яковлева М.П., Галяутдинова А.В., Ишмуратов Г.Ю. СН-кислоты в синтезе феромонов насекомых. В кн. Панорама современной химии России. Природные и синтетические биологически активные вещества. М.: Химия. 2008. 328 с.
- Одинок В.Н., Буров В.Н., Куковинец О.С., Ишмуратов Г.Ю., Шамшев И.В., Селицкая О.Г., Зайнуллин Р.А. Семioxимики в защите зерна и зернопродуктов от вредных насекомых. Уфа: Гилем. 2005. 232 с.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Одинок В.Н., Толстик Г.А. Озонолиз ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювеноидов. *Усп. химии*. 1995. Т. 63. № 6. С. 580-608.
- Одинок В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Вахидов Р.Р. Синтез макролидных феромонов. *Химия природ. соед.* 1995. № 4. С. 524-548.
- Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Одинок В.Н., Толстик Г.А. Использование ениновых соединений в синтезе феромонов насекомых. *Химия природ. соед.* 1997. № 1. С. 34-42.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Мусавиров Р.С., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л., Одинок В.Н., Толстик Г.А. Синтез метилразветвленных низкомолекулярных биорегуляторов насекомых на основе продуктов кислотной дециклизации 4-метилтетрагидропирана. *Химия природ. соед.* 1997. № 2. С. 170-178.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Харисов Р.Я., Толстик Г.А. Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых. *Усп. химии*. 1997. Т. 66. № 12. С. 1095-1124.
- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Толстик Г.А. 10-Ундеценовая кислота в синтезе феромонов насекомых. *Химия природ. соед.* 2000. № 2. С. 87-96.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Ботсман О.В., Ишмуратова Н.М., Толстик Г.А. Синтез 9-оксо- и 10-гидрокси-2Е-деценых кислот. *Химия природ. соед.* 2002. № 1. С. 3-18.
- Амирханов Д.В., Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Ишмуратов Г.Ю., Толстик Г.А. Феромоны медоносных пчел. *Башкир. хим. журн.* 2004. Т. 11. № 3. С. 5-18.
- Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Kharisov R.Ya., Tolstikov G.A. Monoterpenoids in the synthesis of optically active insect pheromones. Ufa: Gilem. 1999. 99 p. (in Russian).
- Yakovleva M.P., Galyautdinova A.V., Ishmuratov G.Yu. CH-acids in the synthesis of insect pheromones / in the Study Guide «Panorama of modern chemistry of Russia. Natural and synthetic biologically active substances». M.: Khimiya. 2008. 328 p. (in Russian).
- Odinokov V.N., Burov V.N., Kukovinets O.S., Ishmuratov G.Yu., Shamshev I.V., Selitskaya O.G., Zainullin R.A. Semiochemists in the protection of grain and grain products from harmful insects. Ufa: Gilem. 2005. 232 p. (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Odinkov V.N., Tolstikov G.A. Ozonolysis of unsaturated compounds in the synthesis of insect pheromones and juvenoids. *Russ. Chem. Rev.* 1995. V. 64. N 6. P. 541-568. DOI: 10.1070/RC1995v064n06ABEH000164.
- Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Vakhidov R.R. Synthesis of macrolide pheromones. *Chem. Nat. Compd.* 1995. N 4. P. 435-454. DOI: 10.1007/BF01177408.
- Ishmuratov G.Yu., Ishmuratova N.M., Odinkov V.N., Tolstikov G.A. Use of enyne compounds in the synthesis of insect pheromones. *Chem. Nat. Compd.* 1997. V. 33. N 1. P. 25-30. DOI: 10.1007/BF02273916.
- Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Musavirov R.S., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L., Odinkov V.N., Tolstikov G.A. Synthesis of methyl-branched low-molecularmass insect bioregulators from the products of the acid decyclization of 4-methyltetrahydropyran. *Chem. Nat. Compd.* 1997. V. 33. N 2. P. 127-132. DOI: 10.1007/BF02291528.
- Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Kharisov R.Ya., Tolstikov G.A. Monoterpenoids in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. Chem. Rev.* 1997. V. 66. N 12. P. 987-1015. DOI: 10.1070/RC1997v066n12ABEH000367.
- Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Tolstikov G.A. 10-Undecenoic acid in the synthesis of insect pheromones. *Chem. Nat. Compd.* 2000. V. 36. N 2. P. 105-119. DOI: 10.1007/BF02236410.
- Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Botsman O.V., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A. Synthesis of 9-oxo- and 10-hydroxy-2E-decenoic acids. *Chem. Nat. Compd.* 2002. V. 38. N 1. P. 1-23. DOI: 10.1023/A:1015759911900.

12. **Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Толстиков Г.А.** Синтез феромонов насекомых на основе окислительных трансформаций природных монотерпеноидов. *Химия природ. соед.* 2005. № 6. С. 509-522.
13. **Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф.** Природные циклические  $\alpha,\beta$ -еноновые монотерпеноиды в реакциях нуклеофильного присоединения. *Химия природ. соед.* 2006. № 4. С. 303-316.
14. **Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрин В.А., Толстиков Г.А.** Енолизация (-)-ментона в направленном синтезе низкомолекулярных биологически активных веществ. *Химия растит. сырья.* 2008. № 1. С. 5-28.
15. **Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Шаяхметова А.Х., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А.** Асимметрическое эпоксилирование и дигидроксилирование олефинов в синтезе феромонов насекомых. *Химия растит. сырья.* 2008. № 3. С. 5-32.
16. **Яковлева М.П., Хасанова Э.Ф., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю.** Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых. *Вестн. Башкир. ун-та.* 2009. Т. 14. № 3. С. 1072-1098.
17. **Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Толстиков Г.А.** Превращения перекисных продуктов озонлиза олефинов. *Журн. орган. химии.* 2010. Т. 46. № 11. С. 1591-1617.
18. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A.** Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012. V. 38. N 7. P. 667-688. DOI: 10.1134/S1068162012070084.
19. **Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Толстиков Г.А.** Озонлиз ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювеноидов. *Химия природ. соед.* 2015. № 2. С. 177-196.
20. **Tsuji J., Mori Y., Hara M.** Organic syntheses by means of noble metal compound. XLVIII. Carbonylation of butadiene catalyzed by palladium-phosphine complexes. *Tetrahedron.* 1972. V. 28. N 14. P. 3721-3725. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)93818-9.
21. **Джемилев У.М., Сидорова В.В., Кунакова Р.В.** Синтез непредельных спиртов теломеризацией H<sub>2</sub>O с 1,3-диенами, катализированной комплексами палладия. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. № 3. С. 584-588.
22. **Одинокоев В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Сокольская О.В., Ладенкова И.М., Губайдуллин Л.Ю., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А.** Феромоны насекомых и их аналоги. XLV. Синтез моно- и диеновых компонентов феромонов насекомых на основе изопропил-3Е,8-нонадиеноата. *Химия природ. соед.* 1993. № 1. С. 145-150.
23. **Ишмуратов Г.Ю., Выдрин В.А., Яковлева М.П., Насибуллина Г.В., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М.** Стереоспецифический синтез феромонов насекомых Е-алкенового ряда на основе изопропил 3Е,8-нонадиеноата – продукта каталитической теломеризации бутадиена и окиси углерода. *Бутлеров. сообщ.* 2013. Т. 35. № 9. С. 21-24.
24. **Харисов Р.Я., Петухова Н.И., Давлетова А.Р., Ишмуратова Н.М., Зорин В.В., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А.** Феромоны насекомых и их аналоги. LX. Стереоконтролируемый синтез половых феромонов *Drosophilla mulleri* и *Mayetiola destructor*. *Химия природ. соед.* 2000. № 2. Р. 167-169.
25. **Одинокоев В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Сокольская О.В., Губайдуллин Л.Ю., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А.** Феромоны насекомых и их аналоги. XLVI. Синтез 13RS-окси-5Z-тетрадеценовой кислоты – ациклического предшественника макролидного компонента феромона (*Cryptolestes pusillus*). *Химия природ. соед.* 1993. № 1. С. 150-155.
11. **Amirkhanov D.V., Ishmuratova N.M., Yakovleva M.P., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A.** Pheromones of honey bees. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2004. V. 11. N 3. P. 5-18 (in Russian).
12. **Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Tolstikov G.A.** Insect pheromones synthesized by oxidative transformations of natural monoterpeneoids. *Chem. Nat. Compd.* 2005. V. 41. N 6. P. 617-635. DOI: 10.1007/s10600-006-0001-1.
13. **Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Latypova E.R., Talipov R.F.** Natural cyclic  $\alpha,\beta$ -enone monoterpeneoids in nucleophilic addition reactions. *Chem. Nat. Compd.* 2006. V. 42. N 4. P. 367-388. DOI: 10.1007/s10600-006-0161-z.
14. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Vydrina V.A., Tolstikov G.A.** Enolization of (-)-menthon in the directed synthesis of low molecular weight biologically active substances. *Khimiya Rastit. Syr'ya.* 2008. N 1. P. 5-28 (in Russian).
15. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Shayakhmetova A.H., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A.** Asymmetric epoxidation and dihydroxylation of olefins in the synthesis of insect pheromones. *Khimiya Rastit. Syr'ya.* 2008. N 3. P. 5-32 (in Russian).
16. **Yakovleva M.P., Khasanova E.F., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu.** Monoterpenoids in the synthesis of optically active insect pheromones. *Vestn. Bashkir. Un-ta.* 2009. V. 14. N 3. P. 1072-1098 (in Russian).
17. **Ishmuratov G.Yu., Legostaeva Yu.V., Botsman L.P., Tolstikov G.A.** Transformations of peroxide products of olefins ozonolysis. *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. N 11. P. 1593-1621. DOI: 10.1134/S1070428010110011.
18. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A.** Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012. V. 38. N 7. P. 667-688. DOI: 10.1134/S1068162012070084.
19. **Ishmuratov G.Yu., Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Botsman L.P., Yakovleva M.P., Tolstikov G.A.** Ozonolysis of unsaturated compounds in the synthesis of insect pheromones and juvenoids. *Chem. Nat. Compd.* 2015. V. 51. N 2. P. 199-219. DOI: 10.1007/s10600-015-1246-3.
20. **Tsuji J., Mori Y., Hara M.** Organic syntheses by means of noble metal compound. XLVIII. Carbonylation of butadiene catalyzed by palladium-phosphine complexes. *Tetrahedron.* 1972. V. 28. N 14. P. 3721-3725. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)93818-9.
21. **Dzhemilev U.M., Sidorova V.V., Kunakova R.V.** Synthesis of unsaturated alcohols by telomerization of H<sub>2</sub>O with 1,3-dienes catalyzed by palladium complexes. *Izv. AN SSSR. Sr. Khim.* 1983. V. 32. N 3. P. 584-588. DOI: 10.1007/BF00953089.
22. **Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Sokol'skaya O.V., Ladenkova I.M., Gubaidullin L.Yu., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A.** Insect pheromones and their analogues. XLV. Synthesis of mono- and dienic components of insect pheromones from isopropyl nona-3E,8-dienoate. *Chem. Nat. Compd.* 1993. V. 29. N 1. P. 123-127. DOI: 10.1007/BF00631038.
23. **Ishmuratov G.Yu., Vydrina V.A., Yakovleva M.P., Nasibullina G.V., Muslukhov R.R., Ishmuratova N.M.** Stereospecific synthesis of insect pheromones of E-alkene series based on isopropyl 3E,8-nonadienoates – the product of catalytic telomerization of butadiene or carbon oxide. *Butlerov Soobshch.* 2013. V. 35. N 9. P. 21-24. DOI: jbc-02/13-35-9-21.
24. **Kharisov R.Ya., Petukhova N.I., Davletova A.R., Ishmuratova N.M., Zorin V.V., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A.** Insect pheromones and their analogs. LX. Stereocontrolled synthesis of sex pheromones of *Drosophila mulleri* and *Mayetiola destructor*. *Chem. Nat. Compd.* 2000. V. 36. N 2. P. 210-212. DOI: 10.1007/BF02236433.

26. **Одинок В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Сокольская О.В., Галева Р.И., Муслухов Р.Р., Толстик Г.А.** Озонолиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений. III. Селективный озонолиз (E)-2,7-октадиен- и (E)-3,7-диметил-2,6-октадиеналей в синтезе феромонов насекомых. *Журн. орган. химии*. 1993. Т. 29. № 1. С. 24-30.
27. **Maruoka K, Sano H, Shinoda K, Nakai S, Yamamoto H.** Organoborane-catalyzed hydroalumination of olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 19. P. 6036-6038. DOI: 10.1021/ja00279a061.
28. **Одинок В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Ладенкова И.М., Сокольская О.В., Муслухов Р.Р., Ахметова В.Р., Горобец Е.В., Кучин А.В., Толстик Г.А.** Феромоны насекомых и их аналоги. XLVIII. Удобный синтез 10E,12Z- и 10E,12E-изомеров гексадекадиен-1-ола – компонентов полового феромона тутового шелкопряда (*Bombyx mori*). *Химия природ. соед.* 1993. № 5. С. 749-752.
29. **Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Харисов Р.Я., Кунафина Г.В., Горобец Е.В., Кучин А.В., Толстик Г.А.** Конвергентный синтез октадека-2E,13Z-октадиенилацетата – феромонного компонента смородинной стеклянницы *Synanthedon tipuliformis* C. *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. Т. 46. № 8. С. 1529-1531.
30. **Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Яковлева М.П., Толстик Г.А.** Вклад уфимских ученых в создание феромонных препаратов для пчеловодства. В кн. Темная лесная пчела *Apis mellifera mellifera* L. Республики Башкортостан. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2016. С. 194-201.
31. **Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Тамбовцев К.А., Исмагилова А.Ф., Толстик Г.А.** Маточное вещество медоносных пчел: свойства, синтез, применение в пчеловодстве и шмелеводстве. М.: Наука. 2015. 179 с.
32. **Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Толстик Г.А., Исмагилова А.Ф., Шарипов А.А.** Новое о «маточном веществе» медоносных пчел. *Вестн. Росс. акад. сельскохоз. наук*. 2003. № 4. С. 81-82.
33. **Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратова Н.М., Толстик Г.А., Исмагилова А.Ф., Белов А.А.** Апимил – стимулятор роста и развития пчелиных семей. *Вестн. Росс. акад. сельскохоз. наук*. 2007. № 2. С. 84-85.
34. **Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Насибуллина Г.В., Выдрина В.А., Ишмуратова Н.М., Тамбовцев К.А., Горобец Е.В.** Теломер бутадиена и воды в направленном синтезе феромонов насекомых с (E)-алкеновым фрагментом. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2013. Т. 18. № 1. С. 38-43.
35. **Ишмуратов Г.Ю., Выдрина В.А., Насибуллина Г.В., Яковлева М.П., Муслухов Р.Р., Толстик Г.А.** Новый подход к синтезу 9-оксо-2E-деценивой кислоты – многофункционального феромона матки медоносной пчелы – из теломера бутадиена и воды. *Химия природ. соед.* 2011. № 5. С. 693-695.
25. **Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Sokol'skaya O.V., Gubaidullin L.Yu., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A.** Insect pheromones and their analogues. XLVI. Synthesis of 13RS-hydroxytetradec-5Z-enoic acid – the acyclic precursor of the macrolide component of the pheromone of *Cryptolestes pusillus*. *Chem. Nat. Compd.* 1993. V. 29. N 1. P. 128-131. DOI: 10.1007/BF00631039.
26. **Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Sokol'skaya O.V., Galeeva R.I., Musluhov R.R., Tolstikov G.A.** Alkenes ozonolysis and the study of the reactions of polyfunctional compounds. LII. Selective ozonolysis of (E)-2,7-octadiene- and (E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienals in the synthesis of insect pheromones. *Zhurn. Org. Khim.* 1993. V. 29. N 1. P. 24-30 (in Russian).
27. **Maruoka K, Sano H, Shinoda K, Nakai S, Yamamoto H.** Organoborane-catalyzed hydroalumination of olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 19. P. 6036-6038. DOI: 10.1021/ja00279a061.
28. **Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Ladenkova I.M., Sokol'skaya O.V., Muslukhov R.R., Akhmetova V.R., Gorobets E.V., Kuchin A.V., Tolstikov G.A.** Insect pheromones and their analogues. XLVIII. A convenient synthesis of the 10E,12Z- and 10E,12E- isomers of hexadecadien-1-ol and of hexadeca-10E,12Z-dienal – components of the sex pheromone of the silkworm moth. *Chem. Nat. Compd.* 1993. V. 29. N 2. P. 668-673. DOI: 10.1007/BF00630222.
29. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Kharisov R.Ya., Kunafina G.V., Gorobets E.V., Kuchin A.V., Tolstikov G.A.** A convergent synthesis of octadeca-2E,13Z-dienyl acetate, a pheromone component of *Synanthedon tipuliformis* C. *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. N 8. P. 1465-1467. DOI: 10.1007/BF02505687.
30. **Ishmuratova N.M., Yakovleva M.P., Tolstikov G.A., Ishmuratov G.Y.** Contribution of ufa scientists to the creation of pheromone preparations for beekeeping. In: Dark forest bee *Apis mellifera mellifera* L. of the Republic of Bashkortostan. M.: KMK Scientific Press. 2016. P. 194-201.
31. **Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Tambovtsev K.A., Ismagilova A.F., Tolstikov G.A.** Queen substance of honey bees: properties, synthesis, application in beekeeping and bumblebee farming. M.: Nauka. 2015. 179 p. (in Russian).
32. **Ishmuratov G.Yu., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A., Ismagilova A.F., Sharipov A.A.** New about the «queen substance» of honey bees. *Vestn. Ross. Akad. Sel'skokhoz. Nauk.* 2003. N 4. P. 81-82 (in Russian).
33. **Ishmuratov G.Yu., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A., Ismagilova A.F., Belov A.A.** Apimyl – a stimulator of growth and development of bee colonies. *Vestn. Ross. Akad. Sel'skokhoz. Nauk.* 2007. N 2. P. 84-85 (in Russian).
34. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Nasibullina G.V., Vydrina V.A., Ishmuratova N.M., Tambovtsev K.A., Gorobetz E.V.** Telomere of butadiene and water in the directed synthesis of insect pheromones with an (E)-alkene fragment. *Vestn. Bashkir. Un-ta*. 2013. V. 18. N 1. P. 38-43 (in Russian).
35. **Ishmuratov G.Yu., Vydrina V.A., Nasibullina G.V., Yakovleva M.P., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A.** New approach to the synthesis of 9-oxo-2E-decenoic acid, a multifunctional pheromone of queen honeybee, from the telomer of butadiene and water. *Chem. Nat. Compd.* 2011. V. 47. N 5. P. 789-791. DOI: 10.1007/s10600-011-0060-9.

Поступила в редакцию (Received) 06.12.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 09.07.2019