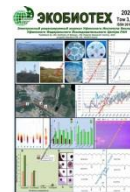




ЭКОБИОТЕХ

ISSN 2618-964X

http://ecobiotech-journal.ru



ОБЗОР

ВКЛАД УФИМСКИХ УЧЕНЫХ В ХИМИЮ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА СОСНОВЫХ ПИЛИЛЬЩИКОВ

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

Уфимский Институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, Уфа (Россия)

E-mail: insect@anrb.ru

Сосновые пилильщики родов *Neodiprion*, *Diprion* и *Gilpinia* (*Diprionidae*) являются злостными и экономически важными вредителями хвойных деревьев. Наиболее эффективным и экологически безопасным методом контроля и регулирования численности сосновых пилильщиков является применение в ловушках синтетически полученного полового феромона, идентифицированного для его разных видов как ацетаты и пропионаты 3,7-диметил-2-пентадекан-2-ола (дипринола) в виде различных стереоизомерных форм, обусловленных наличием трех асимметрических атомов углерода. При этом отмечалось, что для стереохимии полового феромона сосновых пилильщиков решающее значение имеет 2S-конфигурация оптического центра эритро-изомерия. В статье представлены результаты исследований лаборатории биорегуляторов насекомых Уфимского Института химии УФИЦ РАН в области синтеза оптически активного феромона сосновых пилильщиков, его стереоизомеров и аналогов исходя из (S)-(+)-дигидромирцена и (-)-ментолактона, полученных из доступных природных монотерпенов – (+)- α -пинена и l-ментола соответственно.

Ключевые слова: сосновые пилильщики, оптически активный половой феромон, синтез

CONTRIBUTION OF UFA SCIENTISTS TO THE CHEMISTRY OF OPTICALLY ACTIVE SEX PHEROMONE OF PINE SAWFLIES

**Yakovleva M.P., Vydrina V.A.,
Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu.**

Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of
the Russian Academy of Sciences, Ufa (Russia)

E-mail: insect@anrb.ru

Pine sawflies of the genera *Neodiprion*, *Diprion* and *Gilpinia* (*Diprionidae*) are malignant and economically important pests of coniferous trees. The most effective and environmentally safe method of controlling and regulating the number of pine sawflies is the use in traps of synthetically obtained sex feromone, identified for its different species as acetates and propionates of 3,7-dimethyl-2-pentadecan-2-ol (diprionol) in the form of various stereoisomeric forms due to the presence of three asymmetric carbon atoms. At the same time, it was noted that the 2S configuration of the optical centre of the erythro-isomerium is crucial for the stereochemistry of the sex pheromone of pine sawflies. The article presents the results of research of the laboratory of insect bioregulators of the Ufa Institute of chemistry of the UFIC RAS in the field of synthesis of optically active pine Sawfly pheromone, its stereoisomers and analogues based on (S)-(+)-dihydromircene and (-)-mentolactone obtained from available natural monoterpenes – (+)- α -pinene and l-menthol, respectively.

Keywords: pine sawflies, optically active sex pheromone, synthesis

Поступила в редакцию: 13.07.2020

DOI: [10.31163/2618-964X-2020-3-4-634-642](https://doi.org/10.31163/2618-964X-2020-3-4-634-642)

Одним из наиболее опасных вредителей для хвойных деревьев по праву можно считать сосновых пилильщиков родов *Neodiprion*, *Diprion* и *Gilpinia* (*Diprionidae*) – насекомых, которые наносят колоссальный вред растениям и даже губят их. Больше всего от этих вредителей страдают сосны обыкновенные, однако и декоративные виды часто подвержены их массовому нападению. В начале весны личинки этого вредителя питаются старой сосновой хвоей. Потом насекомые переходят на молодые побеги, объедая хвоинки и оставляя лишь пенечки. Вред хвойным насаждениям наносят и взрослые вредители, которые

также поедают хвоинки. Когда питания не хватает, насекомое объедает молодые побеги и кору, что ведет к гибели ветвей в кроне. Если нападение соснового пилильщика происходит на молодую сосну, то она неизбежно погибает в течение 3-4 лет. Кроме того, из-за ослабления растения, оно подвержено множеству заболеваний и становится легкой добычей других вредителей [Вендило, Плетнев, Лебедева и др., 2009].

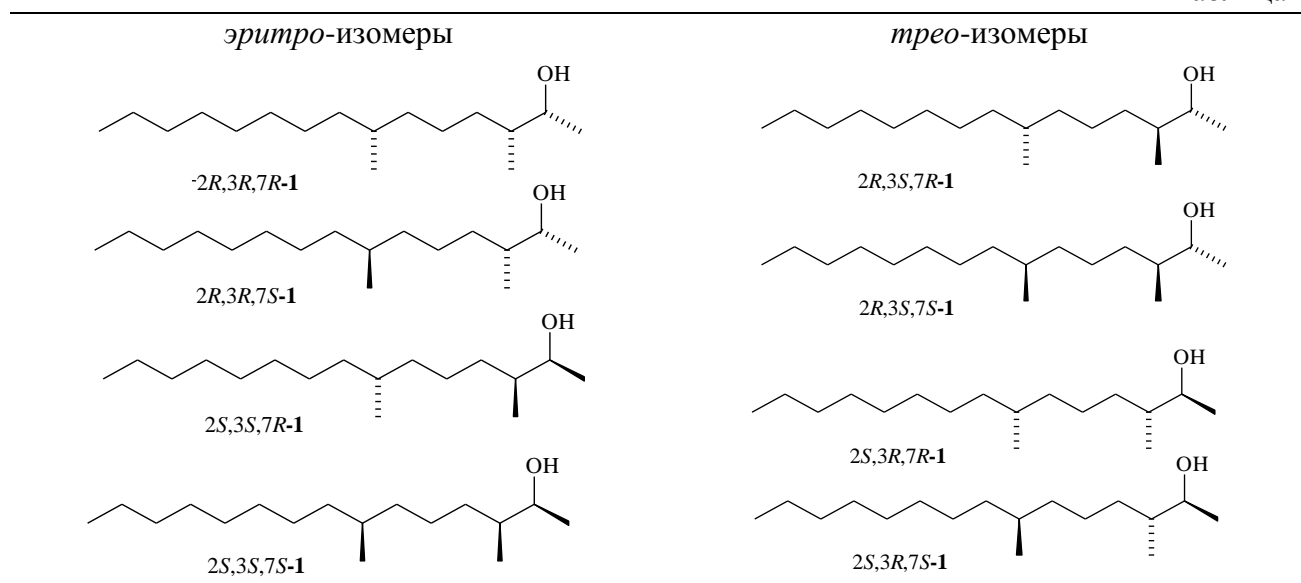
Наиболее эффективным и экологически безопасным методом мониторинга и контроля численности сосновых пилильщиков является использование синтетических феромонных смесей в ловушках. Коппел и его сотрудники в 1960 году выделили из девственных женских особей компоненты половых феромонов трех видов сосновых пилильщиков – черно-желтого *Diprion similis* (Htg.), красноголового *Neodiprion lecontei* и рыжего *N. sertifer* – и идентифицировали их как ацетаты и пропионаты 3,7-диметил-2-пентадеканола (дипринола) [Coppel, Casida, Dauterman, 1960; Casida, Coppel, Watanabe, 1963; Jewett, Matsumura, Coppel, 1976].

Для подтверждения структуры полового феромона хвойных пилильщиков было предложено несколько различных синтезов, описывающих получение рацемических форм дипринола (**1**) [Одиноков, Ахметова, Ишмуратов и др., 1986; Jewett, Matsumura, Coppel, 1978; Baker, Winton, Turner, 1980].

Электрофизиологические эксперименты и полевые тесты показали, что самцы пилильщика красной сосны *Neodiprion annulus*, белого соснового пилильщика *N. pinetum*, а также видов *N. sertifer* и *N. lecontei* привлекаются на ацетат (**1Ac**), в то время как пилильщик *Diprion similis* и пилильщик сосны Банкса *Neodiprion swainei* предпочитают пропионат (**1Pr**) [Jewett, Matsumura, Coppel, 1976].

Дипринол (**1**) обладает 3 асимметричными атомами углерода и, следовательно, может существовать в 8 стереоизомерных формах: 4 *трео*- и 4 *эритро*- (таблица 1).

Таблица 1



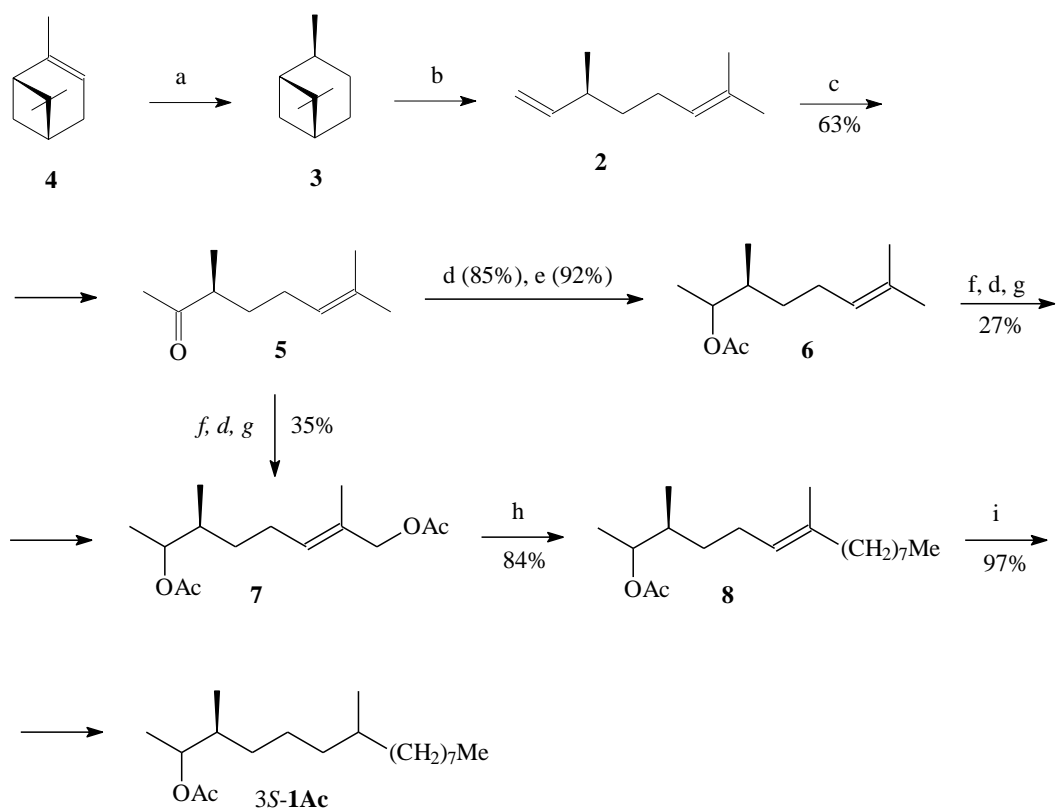
По данным биологических испытаний (с помощью метода электроантеннограмм и в полевых условиях) половому феромону *Neodiprion lecontei* приписана структура (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадецилацетата (2*S*,3*S*,7*S*-1*Ac*) [Matsumura, Tai, Coppel at all, 1979]. Он является также привлекательным для пилильщика сосны виргинской *Neodiprion pratti* и пилильщика сосны ладанной *N. taedae* [Kraemer, Coppel, Kikukawa at all, 1983]. В состав двухкомпонентного полового феромона самки *N. sertifer* вошли (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадец-2-илацетат (2*S*,3*S*,7*S*-1*Ac*) и соответствующий пропионат (2*S*,3*S*,7*S*-1*Pr*) [Olaifa, Matsumura, Coppel, 1987; Anderbrant, Löfqvist, Höberg at all, 1992]. Отмечалось, что ни один из стереоизомеров пропионата или ацетата с (2*R*)-конфигурацией не вызывал ответов, т.е. для стереохимии феромона сосновых пилильщиков решающее значение имеет 2*S*-конфигурация оптического центра.

Из выше приведенных данных видно, что диприониловые ацетаты и пропионаты с высокой степенью энантиомерной чистоты и хорошо известным составом нужны для проведения надежных биологических испытаний и, в конечном счете, для внедрения в практику защиты хвойных деревьев.

Ряд исследовательских групп в мире синтезировали индивидуальные стереоизомеры дипринола и его эфиры или их смеси с различной степенью оптической чистоты [Ишмуратов, Яковлева, Ишмуратова и др., 2012].

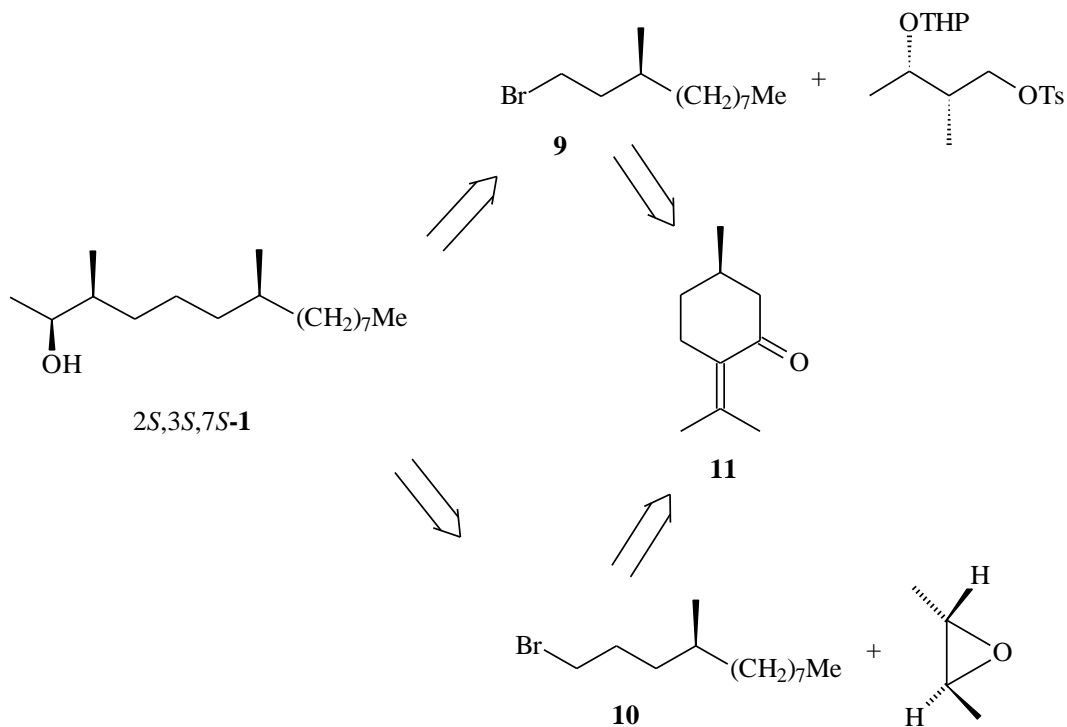
В данной статье описан вклад уфимских ученых в химию оптически активного полового феромона сосновых пилильщиков.

Синтез смеси (1:1) *трео*- и *эритро*-диприонилацетатов (3*S*-1*Ac*), конфигурационно однородных по (3*S*)-асимметрическому центру, выполнен исходя из (*S*)-(+)-3,7-диметил-1,6-октадиена (2) (*ee* 50%) [Pines, Hoffman, Ipatieff, 1954] – главного компонента «технического дигидромирцена». Последний получают при термолизе *цис*-(+)-пинана (3) [Banthorpe, Whittaker, 1966] – продукта гетерогенного каталитического гидрирования (+)-□-пинена (4), выделяемого из скипидаров живицы различных видов хвойных *Pinus* [Горяев, 1953]. Окисление концевой двойной связи диена (2) по Уоккеру-Цудзи сопровождается образованием соответствующего α-метилкетона (5) [Одинокоев и др., 1992], 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 SeO₂, гидридного восстановления NaBH₄ и заключительного ацетилирования. Было обнаружено, что аллильное окисление изопропилиденовой группы ацетата (6), также может быть успешно применено к кетону (5) с образованием того же диацетата (7) с более высоким выходом и меньшим числом стадий. 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 C-7 атоме, протекает полностью нестереоселективно.



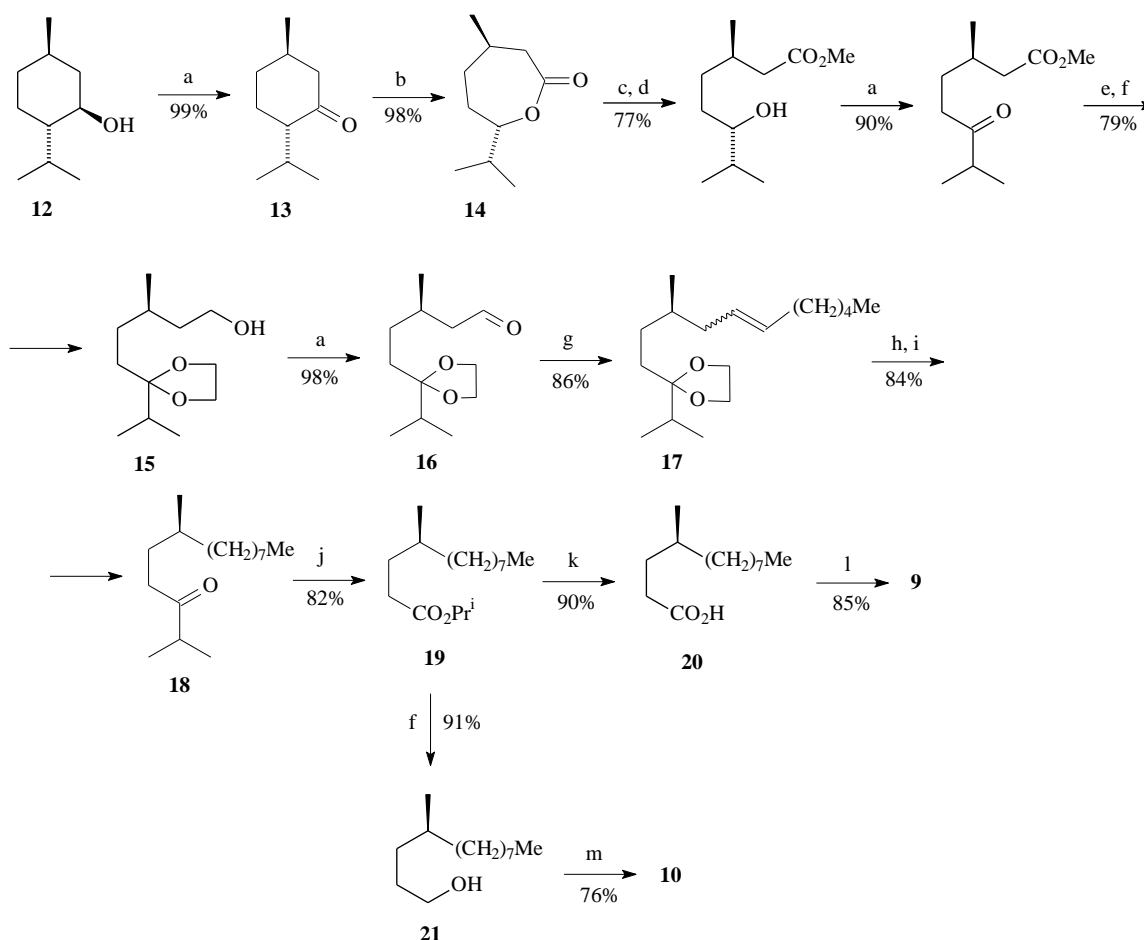
a. H_2 , Ni; b. $550^\circ C$; c. O_2 , $PdCl_2$, Cu_2Cl_2 , DMF, H_2O ; d. $NaBH_4$, MeOH; e. Ac_2O , Et_3N , DMAP, CH_2Cl_2 ; f. SeO_2 , EtOH, Δ ; g. Ac_2O , Py; h. $Me(CH_2)_6MgBr$, CuI, THF, $-15^\circ C$; i. H_2 , Pd-C, EtOH.

В литературе приведены схемы синтеза (2*S*,3*S*,7*S*)-диприонола (**1**) и его эфиров, в молекулу которого оптически активный (7*S*)-центр введен с помощью 3*S*-метил-1-бромундекана (**9**) [Kikukawa, Imaida, Tai, 1982] или 4*S*-метил-1-бромдодекана (**10**) [Mori, Tamada, 1979], полученных, в свою очередь, из (*R*)-пулегона (**11**) (*ee* 100%). Последний выделяется из эфирного масла мяты пулегиевой *Mentha pulegium* L. [Горяев, 1953], произрастающей в Северной Африке, Восточной Азии, Туркмении и на Кавказе, что обуславливает его высокую цену (1 кг ~500 тыс. руб.).



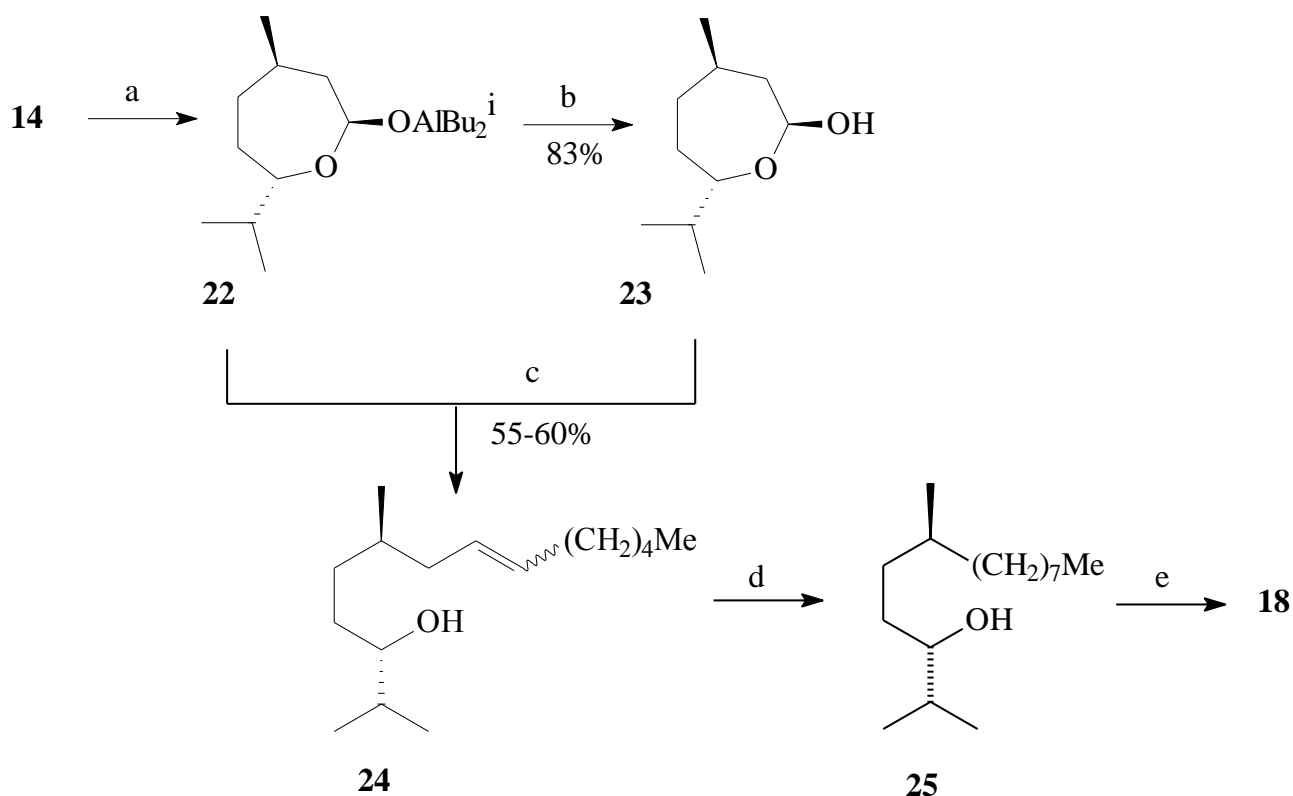
Нами представлены новые подходы к синтезу 3*S*-метил-1-бромундекана (**9**) и 4*S*-метил-1-бромдодекана (**10**) исходя из *l*-ментола (**12**) (*ee* 100%), выделяемого из эфирного масла перечной мяты *Mentha piperita* [Горяев, 1953]. *l*-Ментол является дешевым (1 кг ~10 тыс. руб.), доступным на всей территории России (что позволяет решить проблему импортозамещения) сырьем, широко используемым в медицине, парфюмерии и кондитерской промышленности.

l-Ментол (**12**) окислением по Кори переведен в (-)-ментон (**13**), продукт регио- и стереоспецифичного окисления которого по Байеру-Виллигеру – (3*R*,7)-диметил-октан-(6*S*)-олид (**14**) – использован для создания энантиомерно чистого 7*S*-асимметрического центра в молекуле феромона сосновых пилильщиков (**1Ac**). Лактон (**14**) в результате однозначно протекающих несложных трансформаций переведен в соединение (**15**) [Яковлева, 2010], на основе которого разработан [Ишмуратов, Яковлева, Ганиева и др., 2006; Яковлева, Хасанова, Выдрин и др., 2008] синтез хиральных строительных блоков – 3*S*-метилундец- (**9**) и 4*S*-метилдодец- (**10**) -1-илбромидов. Олефинирование по Виттигу полученного из спирта (**15**) альдегида (**16**), гидрирование образующегося непредельного кетала (**17**) и последующая кислотная обработка позволяют получить насыщенный кетон (**18**), региоспецифично окисленный по Байеру-Виллигеру в изопропиловый эфир (**19**). Гидролизом последнего и вовлечением полученной кислоты (**20**) в реакцию Хундиккера синтезирован бромид (**9**), гидридным восстановлением эфира (**19**) до спирта (**21**) и последующим бромированием через промежуточный тозилат – бромид (**10**).



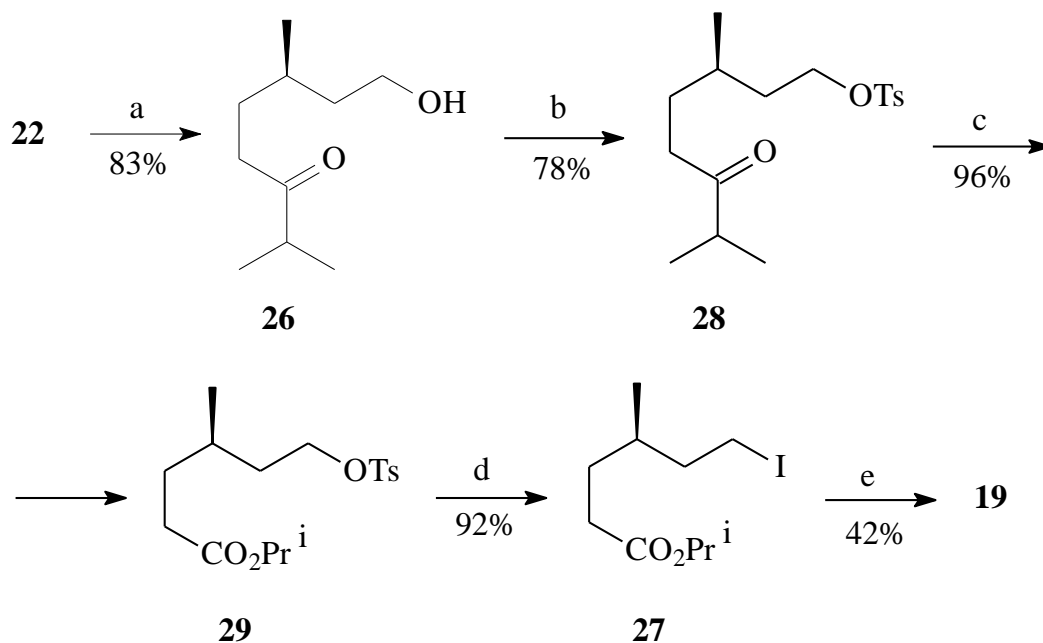
- a.** PCC, CH₂Cl₂; **b.** s-C₁₀H₂₁SO₃H, MeCN; **c.** KOH, MeOH, H₂O; **d.** TsOH, MeOH;
e. (CH₂OH)₂, TsOH, benzene, Δ; **f.** BuⁿLiAlH₄, Et₂O, -15°C. **g.** Me(CH₂)₅PPh₃Br, BuⁿLi, THF, -70°C;
h. H₂, Pd-C, THF; **i.** PPTS, acetone; **j.** m-CPBA, CHCl₃; **k.** KOH, MeOH; **l.** Ag₂O then Br₂;
m. TsCl, Py, 0°C then LiBr, Me₂CO, Δ.

Низкотемпературное (-70°C) восстановление (-)-ментолактона (**14**) в хлористом метиле эквимольным количеством диизобутилалюминийгидрида и разложение при 0°C образующего алюмината (**22**) большим избытком воды приводило к образованию лактола (**23**) [Выдрина, 2007; Ишмуратов, Яковлева, Выдрина и др., 2007]. Олефинирование ментолактола (**23**) и его алюмината (**22**) по Виттигу *n*-гексилдентрифенилфосфораном проходило с образованием непредельного спирта (**24**), примененного в еще одном подходе к синтезу бромидов (**9**) и (**10**), основанном на восстановлении алкенола (**24**) в насыщенный спирт (**25**) с последующим окислением в ключевой диметилразветвленный кетон (**18**).



a. 1 eq. DIBAL, CH_2Cl_2 , -70°C , 15 min.; b. excess H_2O , 0°C ;
c. $\text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{PPh}_3\text{Br}$, Bu^nLi , THF, -70°C ; d. H_2 , Pd-C, THF; e. PCC, CH_2Cl_2 .

Низкотемпературное (-70°C) разложение [Выдрина, 2007; Ишмуратов, Яковлева, Выдрина и др., 2007] алюмината ментолактола (**22**) небольшим (10 экв.) количеством воды и выдерживание реакционной смеси в течение 1 ч при -60°C приводили к продукту перегруппировки по Меервейну-Пондорфу-Верлею – кетоспирту (**26**) [Ишмуратов, Яковлева, Ганиева и др., 2005], хемоселективное превращение которого в оптически чистый хиральный строительный блок – йодэфир (**27**) – включало защиту гидроксигруппы, окисление промежуточного тозилноксикетона (**28**) по Байеру-Виллигеру и замену *p*-толуолсульфонатной функции в диэфире (**29**) на йодидную. Купратно-катализируемое кросс-сочетание образующегося йодэфира (**27**) с реагентом Гриньяра из *n*-гексилбромида реализовало [Ишмуратов, Яковлева, Ганиева и др., 2005-а] до ключевого изопропилового эфира (**19**) еще один рациональный подход к синтезу бромидов (**9**) и (**10**).



a. 1 eq. DIBAL, CH_2Cl_2 , -70°C then 10 eq. H_2O , -60°C , 2 h; **b.** TsCl , Py ; **c.** *m*-CPBA, CHCl_3 ;
d. NaI , acetone; **e.** $\text{Me}(\text{CH}_2)_6\text{MgBr}$, Li_2CuCl_4 .

Итак, сотрудниками лаборатории биорегуляторов насекомых УФИХ УФИЦ РАН исходя из доступного сырья природного происхождения (α -пинена и *l*-ментола) разработаны оригинальные, эффективные и малостадийные подходы к синтезу оптически активного полового феромона сосновых пилильщиков родов *Diprion* и *Neodiprion* и его предшественников с использованием на ключевых стадиях хемо-, регио- и стереоселективно протекающих реакций окисления по Кори, Байеру-Виллигеру и Уоккеру-Цудзи, а также катализированного кросс-сочетания по аллильной ацетокси-группе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 2009. № 5. С. 141–145.
2. Выдрина В.А. Восстановительные трансформации (-)-ментолактона. Автореферат дисс ... канд. хим. наук. Уфа, 2007. 22 с.
3. Горяев М.И. Характеристика химических соединений, входящих в состав эфирных масел / Под. ред. проф. Пигулевского Г.В. Алма-Ата: изд-во АН Каз. ССР, 1953. 371 с.
4. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Хасанова Э.Ф., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстикова Г.А. Изучение низкотемпературного восстановления (-)-ментолактона в направленном синтезе феромонов насекомых // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 23–32.
5. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Амирханов Д.В., Толстикова Г.А. L-(-)-Ментол в синтезе ключевых синтонов для оптически активных метилразветвленных феромонов насекомых // Химия природ. соедин. 2005. № 6. С. 592–593. [Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Amirkhanov D.V., Tolsyikov G.A. L-(-)-Menthol in the synthesis of key synthons for optically active methyl-branched insect

- pheromones // Chem. Nat. Compd. 2005. V. 41. N 6. P. 719–721. DOI: 10.1007/s10600-006-0019-4].
6. 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 природ. соедин. 2005-а. № 1. С. 33–36. [Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. Synthesis of the promising chiral synthon isopropyl-4R-methyl-6-iodohexanoate from L-(-)-menthol // Chem. Nat. Compd. 2005-а. V. 41. N 1. P. 41–44. DOI: 10.1007/s10600-005-0070-6].
 7. 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-илбромиды – ключевого синтона в синтезе (S,S,S)-диприонилацетата – из L-(-)-ментола // Химия природ. соедин. 2006. № 1. С. 73–76. [Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Abulkaramova A.M., Tolstikov G.A. Synthesis of 3S-methylundec-1-ylbromide, a key synthon in the synthesis of (S,S,S)-diprionylacetate, from L-(-)-menthol // Chem. Nat. Compd. 2006. V. 42. N 1. P. 92–95. DOI: 10.1007/s10600-006-0043-4].
 8. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ишмуратова Н.М., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Монотерпеноиды в химии оптически активных феромонов насекомых (монография) М.: Наука, 2012. 171 с.
 9. Одинокоев В.Н., Ахметова В.Р., Ишмуратов Г.Ю., Боцман Л.П., Толстиков 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 пилильщиков рода *Diprion* и *Neodiprion* // Ж. Орг. Х. 1986. Т. 22. № 5. С. 953–957.
 10. Одинокоев 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 C3-атому // Химия природ. соедин. 1992. № 1. С. 117–122. [Odinokov V.N., Ishmuratov G.Y., Ladenkova I.M., Muslukhov R.R., Berg A.A., Serebryakov E.P., Tolstikov G.A. Insect pheromones and their analogues. XXXIV. Chiral pheromones from (S)-(+)-3,7-dimethylocta-1,6-diene. 2. Synthesis of optically active (S)-(-)-diprionyl acetate configurationally homogeneous with respect to the C3 atom // Chem. Nat. Compd. 1992. V. 28. N 1. P. 98–102. DOI: 10.1007/BF00629804].
 11. Яковлева М.П. 1-Ментол, рицинолевая кислота и 4-метилтетрагидропиран в направленном синтезе эндо- и экзо-гормонов насекомых. Автореферат дисс ... доктора хим. наук. Уфа, 2010. 46 с.
 12. 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 1-ментола // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 891–894.
 13. Anderbrant O., Löfqvist J., Högborg 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. V. 62. P. 169–181. DOI: 10.1111/j.1570-7458.1992.tb00657.x

14. Baker R., Winton P.M., Turner R.W. Syntheses of 3,7-dimethylpentadec-2-ols from intermediates formed from cooligomerization reactions of butadiene with diethyl malonate and acetaldehyde // *Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. N 12. P. 1175–1178. DOI: [10.1016/S0040-4039\(01\)83944-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)83944-7)
15. Banthorpe D.V., Whittaker D. The preparation and stereochemistry of pinane derivatives // *Chem. Revs.* 1966. V. 66. N 6. P. 643–656. DOI: [10.1021/cr60244a002](https://doi.org/10.1021/cr60244a002)
16. Casida J.E., Coppel H. C., Watanabe T. Purification and potency of sex attractant from the introduced pine sawfly, *Diprion similes* // *J. Econ. Entomol.* 1963. V. 56. N 1. P. 18–24. DOI: [10.1093/jee/56.1.18](https://doi.org/10.1093/jee/56.1.18)
17. 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. V. 53. N 4. P. 510–512. DOI: [10.1093/aesa/53.4.510](https://doi.org/10.1093/aesa/53.4.510)
18. Jewett D.M., Matsumura F., Coppel H.C. Preparation and use of sex attractants for four species of pine sawflies // *J. Chem. Ecol.* 1978. V. 4. N 3. P. 277–287. DOI: [10.1007/BF00989337](https://doi.org/10.1007/BF00989337)
19. Jewett D.M., Matsumura F., Coppel H.C. Sex pheromone specificity in pine sawflies: interchange of acid moieties in an esters // *Science.* 1976. V. 192. N 4234. P. 51–53. DOI: [10.1126/science.1257754](https://doi.org/10.1126/science.1257754)
20. 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. V. 11. N 11. P. 1799–1802. DOI: [10.1246/cl.1982.1799](https://doi.org/10.1246/cl.1982.1799)
21. 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. V. 12. N 5. P. 1592–1596.
22. 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. V. 5. N 2. P. 237–249. DOI: [10.1007/BF00988238](https://doi.org/10.1007/BF00988238)
23. 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. V. 35. N 10. P. 1279–1284. DOI: [10.1016/0040-4020\(79\)80054-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(79)80054-X)
24. Olaifa 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. V. 13. N 6. P. 1395–1408. DOI: [10.1007/BF01012286](https://doi.org/10.1007/BF01012286)
25. 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. V. 76. N 17. P. 4412–4416. DOI: [10.1021/ja01646a041](https://doi.org/10.1021/ja01646a041)