



УДК 542.951.632.936

АТТРАКТАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ 2,6-ДИМЕТИЛОКТ-1-ИЛФОРМИАТА В ОТНОШЕНИИ МУЧНЫХ ХРУЩАКОВ РОДА *TRIBOLIUM* В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ДИАСТЕРЕОМЕРНОГО СОСТАВА

© 1997 г. В. Н. Буров, Г. Д. Гамалевич*, А. П. Де Милло,
Б. Н. Морозов**, Э. П. Серебряков*[#]

Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений
Российской академии сельскохозяйственных наук, Санкт-Петербург;

* Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
117913, Москва, Ленинский просп., 47;

** Высший химический колледж РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.06.96 г. После доработки 04.11.96 г.

Исходя из технического дигидромирцена синтезирован в четыре стадии с выходом 9.2% образец (2*RS*,6*R*)-2,6-диметилокт-1-илформиата ~34% конфигурационной чистоты относительно хирального центра С(6). Сравнительное биотестирование различных по генезису и диастереомерному составу образцов 2,6-диметилокт-1-илформиата на мучных хрущачах *Tribolium confusum* и *T. castaneum* показало, что аттрактантная способность коррелирует с содержанием в образце стереоизомеров с 2*R*-конфигурацией; для *T. castaneum* наиболее привлекателен 2*R*,6*S*-стереоизомер. Чувствительность *T. confusum* к изученным образцам ниже, чем у *T. castaneum*.

Ключевые слова: (2*RS*,6*R*)-2,6-диметилокт-1-илформиат, синтез; хеморецепция, конфигурационная зависимость; биоизостерия.

Мучные хрущачи рода *Tribolium* (Coleoptera: Tenebrionidae) – широко распространенные вредители зерна, муки, крупяных и табачных изделий [1]. Для двух наиболее изученных представителей этого рода – малого мучного хрущача *Tribolium confusum* и булавового хрущача *T. castaneum* – основным компонентом агрегационного феромона является (4*R*,8*R*)-4,8-диметилдеканаль (I), который в лабораторных условиях привлекает взрослых жуков обоего пола уже в дозах 10⁻⁹–10⁻⁸ г/диспенсер [2–5]. Его 4*R*,8*S*-стереоизомер (II) в индивидуальном состоянии примерно в 100 раз менее активен [2–5], а соответствующие соединения (I) и (II) антиподы – соединения (*ent*-I) и (*ent*-II) с *S*-конфигурацией при асимметрическом центре С(4) – практически не проявляют аттрактантной активности [2, 3]. В то же время искусственная смесь, содержащая стереоизомеры (I) и (II) в соотношении 80 : 20, оказалась в ~10 раз более эффективной в отношении смешанной популяции *T. castaneum*, чем индивидуальный альдегид (I). Отсюда был сделан вывод, что альдегид (II) является природным синергистом аттрактанта (I) у этого вида [4]. В случае же *T. confusum* бинарные смеси аль-

дегидов (I) и (II) примерно того же состава не вызывали синергического эффекта [5].

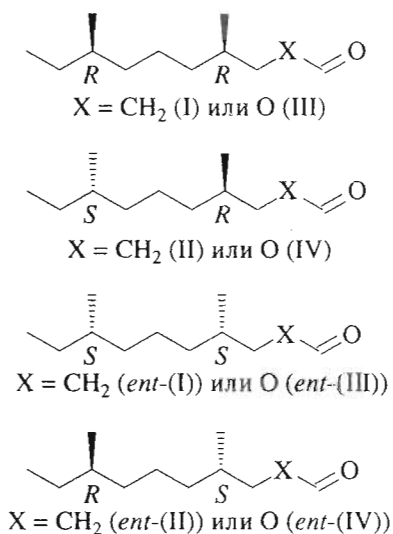
Поскольку альдегиды (I) и (II) быстро теряют аттрактантную активность на воздухе, в качестве их заменителя был предложен более доступный и устойчивый синтетический аналог – рацемический 2,6-диметилокт-1-илформиат, представляющий собой смесь всех четырех изостеров, соответствующих альдегидам (I), (II), (*ent*-I) и (*ent*-II), и проявляющий в отношении *T. confusum* примерно на один порядок меньшую активность, чем чистый (4*R*,8*R*)-диметилдеканаль [6]. Описано несколько способов синтеза этого рацемического формиата [6–10].

Недавно осуществлен первый синтез оптически активных стереоизомеров 2,6-диметилокт-1-илформиата: практически однородного 2*S*,6*S*-изомера (III) и нескольких бинарных смесей эпимеров, диастереомерный состав которых зависел от способов их получения из (*S*)-(+)- и (*R*)-(-)-энантиомеров 3,7-диметил-1,6-октадиена [11]. Предварительные результаты ольфактометрических испытаний этих образцов показали [12], что аттрактантная активность зависит от стереохимии и содержания входящих в них компонентов. Как и в случае стереоизомерных 4,8-диметилдеканалей, формиаты (III) и (IV), имеющие *R*-конфигурацию при ближайшем к

Сокращения: ДНМ – дигидромирцен, ТРНР – *трет*-пентил-гидропероксид.

[#] Автор для переписки.

карбонильной функции асимметрическом центре, заметно более активны, чем их антиподы *ent*-(III) и *ent*-(IV).



Поскольку ранее [11] для получения образцов с высоким содержанием биологически активных формиатов (III) и (IV) использовались труднодоступные химически и энантиомерно чистые диолефины, нами исследована возможность синтеза оптически и биологически активного образца 2,6-диметилокт-1-илформиата из технического дигидромирцена (DHМ) – известного полупродукта химико-парфюмерной промышленности, содержащего 45–70% (*S*)-(+)-3,7-диметил-1,6-октадиена (V) в смеси с изомерными углеводородами C₁₀H₁₈; ранее этот исходный материал успешно применялся в синтезе хиральных феромонов и ювеноидов [13]. В данном случае был использован технический DHМ, содержащий 55% диолефина (V) наряду с двумя другими олефиновыми углеводородами и *транс*-пинаном (данные капиллярной ГЖХ). Оптическая чистота (о. ч.) диена (V), судя по оптической чистоте полученного из него индивидуального 2,6-диметил-2,7-октадиен-1-ола ((VI), см. ниже), составляла 34–35%, т.е. исходный диен (V) в техническом DHМ содержал ≈67% (*S*)-(+)-энантиомера и ≈33% его (*R*)-(–)-антипода.

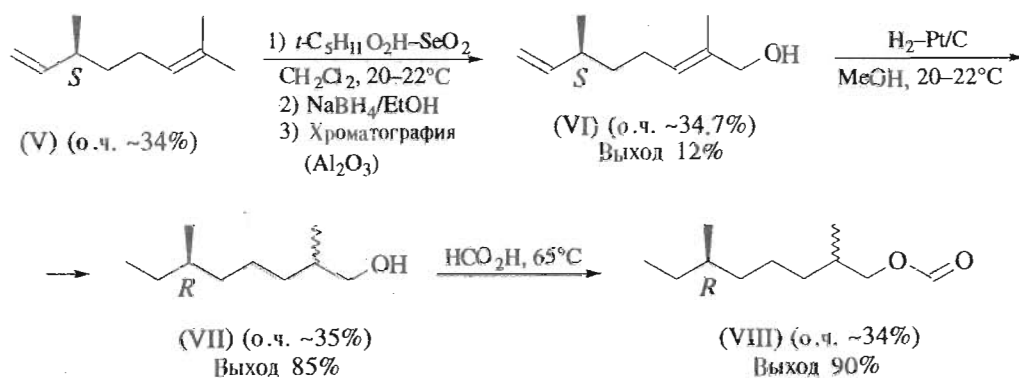
При обработке технического DHМ 90% *трет*-пентилгидропероксидом (ТРНР) в присутствии SeO₂ по модифицированному способу [14] (ТРНР был взят в количестве, соответствующем содержанию диолефина (V) в техническом DHМ) была получена смесь *S*-диенола (VI) с (*S*)-2,6-диметил-2,7-октадиеналем и не вступившими в реакцию углеводородами, которая при взаимодействии с NaBH₄ дала диенол (VI), выделенный из реакционной массы посредством колоночной хроматографии на Al₂O₃ с суммарным выходом 12% (на две стадии), считая на содержание диолефина (V) в техническом DHМ. Судя по удельному враще-

нию ($[\alpha]_D^{20} + 2.51^\circ$; CHCl₃), оптическая чистота диенола (*S*)-(VI) составляла ~34.7%, так как для образца (*S*)-(VI), полученного аналогичным способом из индивидуального диолефина (*S*)-(+)-(V), обладающего ≈100% оптической чистотой, ранее было найдено $[\alpha]_D^{20} + 7.22^\circ$ (CHCl₃) [11]. Исчерпывающее гидрирование диенола (VI) над платиновым катализатором в метаноле (22°C, ~10⁵ Па) привело с выходом 85% к оптически активному (2*RS*,6*R*)-2,6-диметилоктан-1-олу (VII). Для образца спирта (VII), полученного из химически и оптически чистого диолефина (*S*)-(+)-(V), ранее было определено $[\alpha]_D^{20} - 7.40^\circ$ (в CHCl₃) [11]. Поскольку полученный нами из технического DHМ образец алканола (VII) имел $[\alpha]_D^{20} - 2.63^\circ$ (в CHCl₃), его оптическая чистота относительно асимметрического центра C(6) составляет около 35%, что хорошо согласуется с оптической чистотой его предшественника – полученного из технического DHМ диенола (*S*)-(VI)*. Нагреванием спирта (VII) с муравьиной кислотой был получен (2*RS*,6*R*)-2,6-диметилокт-1-илформиат (VIII) (образец ШТД-95). По способу получения этот нерацемический образец, имеющий ≈34% конфигурационную чистоту при атоме C(6), представляет собой смесь всех четырех возможных стереоизомеров 2,6-диметилокт-1-илформиата в соотношении (III) : (IV) : *ent*-(IV) : *ent*-(III) ≈33.5 : 16.5 : 33.5 : 16.5. Общий выход формиата (VIII) из диолефина (V) составил 9.2%.

Оценка аттрактантной активности полученных ранее образцов стереоизомерных формиатов [11] и образца ШТД-95 проводилась на лабораторных популяциях жуков *T. castaneum* (1993, 1994 и 1995 гг.) и *T. confusum* (1995 г.) методом поведенческого тестирования с использованием одноканального ольфактометра (см. “Экспер. часть” и табл. 1, 2).

В случае смешанных возрастно-половых групп имаго *T. castaneum* наблюдается зависимость полной ответной реакции от содержания соединения формиата (IV) в образце. Так, бинарные смеси формиатов (IV) и (III) с равным (образцы Ш-3/93, Ш-5/94, ШР-5/95) или почти равным (образец Ш-1/93) содержанием этих стереоизомеров при оптимальной дозе 1 × 10⁻⁵ г/диспенсер значительно уступают по активности образцам Ш-2/93 и Ш-6/95, которые состоят из тех же стереоизомеров, но имеют более высокое содержание формиата с 2*R*,6*S*-конфигурацией (IV). Сравнение аттрактантной способности образцов ШР-5/95 и ШР-6/95 с аттрактантной способностью образца DV-1/95, содержащего практически только 2*S*,6*S*-формиат *ent*-(III), показывает, что последний обладает

* Поскольку при каталитическом гидрировании (*S*)-(VI) возникающий асимметрический центр C(2) с равной вероятностью имеет как *R*-, так и *S*-конфигурацию.



значительно меньшей активностью, чем его эпимер (IV). Аналогично сравнение аттрактантной активности образцов Ш-4/93 и Ш-5/93, имеющих одинаковый качественный состав, но различающихся содержанием эпимеров (III) и (IV), показывает, что

формат с 2*R*,6*R*-конфигурацией активнее, чем его эпимер с 2*S*,6*R*-конфигурацией. В дозе 1×10^{-5} г/диспенсер образец Ш-2/93 (58% биоактивного 2*R*,6*S*-стереоизомера) и образец Ш-5/93 (71% биоактивного 2*R*,6*R*-стереоизомера) проявили одинаковую

Таблица I. Зависимость аттрактантной активности образцов 2,6-диметил-1-октилформиата по отношению к имаго булавоусого мучного хрущака (*T. castaneum Herbst*) от их диастереомерного состава (для смешанных возрастно-половых групп из 4 особей, 10-кратная повторность)

Образец (шифр)*	Диастереомерный состав, %				Доза, мкг/диспенсер	Число привлеченных особей (за 3 мин)**		Все виды отклика, %***
	2 <i>R</i> , 6 <i>R</i>	2 <i>R</i> , 6 <i>S</i>	2 <i>S</i> , 6 <i>R</i>	2 <i>S</i> , 6 <i>S</i>		в среднем по группе	улов, %	
Ш-1/93	—	≤49	—	≥51	10	0.6 ± 0.13	15.0	37.5
Ш-2/93	—	58	—	42	10	2.2 ± 0.33	55.0	62.5
Ш-3/93	—	50	—	50	10	0.7 ± 0.07	17.5	17.5
Ш-4/93	29	—	71	—	10	1.3 ± 0.12	32.5	47.5
Ш-5/93	71	—	29	—	10	2.2 ± 0.22	55.0	62.5
Ш-5/94	—	50	—	50	10	0.4 ± 0.11	10.0	27.0
DV-1/95	—	≤1	—	≥99	100	0.2 ± 0.11	5.0	30.0
					50	1.2 ± 0.22	30.0	80.0
					100	1.0 ± 0.22	25.0	90.0
ШР-6/95	—	70	—	30	10	2.2 ± 0.11	55.0	100.0
					50	3.2 ± 0.22	75.0	90.0
					100	2.4 ± 0.11	60.0	100.0
ШР-5/95	—	50	—	50	10	1.6 ± 0.11	40.0	80.0
					50	3.2 ± 0.22	80.0	95.0
					100	3.0 ± 0.22	75.0	100.0
ШТД-95	33.5	16.5	33.5	16.5	10	1.0 ± 0.22	25.0	85.0
					50	2.8 ± 0.22	70.0	90.0
					100	2.2 ± 0.11	55.0	85.0
Гексан					Контроль	0.0 ± 0.0	0.0	0.0

* Все образцы, кроме ШТД-95, получены ранее [11]. В знаменателе — год проведения испытаний; чувствительность биоматериала к испытываемым хроматографически чистым (ТСХ, ГЖХ) образцам стандартизована для каждого года отдельно. Описание эксперимента см. в "Экспер. части".

** Подход жуков непосредственно к диспенсеру и его обследование.

*** Включая подход к диспенсеру и все последовательно предшествующие ему поведенческие реакции (см. "Экспер. часть"); цифры относятся к среднему числу всех отреагировавших в данном варианте насекомых.

Таблица 2. Зависимость аттрактантной активности образцов 2,6-диметил-окт-1-илформиата по отношению к имаго булавосого мучного хрущака (*T. confusum* Duv.) от их диастереомерного состава (для смешанных возрастно-половых групп из 4 особей, 10-кратная повторность)*

Образец (шифр)	Диастереомерный состав, %				Доза, мкг/диспенсер	Число привлеченных особей (за 3 мин)		Все виды отклика, %
	2R, 6R	2R, 6S	2S, 6R	2S, 6S		В среднем по группе	Улов, %	
DV-1/95	-	≤1	-	≥99	10	0.8 ± 0.31	20.0	70.0
					50	1.0 ± 0.11	25.0	85.0
					100	0.2 ± 0.01	5.0	50.0
ШР-6/95	-	70	-	30	10	0.8 ± 0.11	20.0	75.0
					50	2.0 ± 0.22	50.0	90.0
					100	1.8 ± 0.11	45.0	90.0
ШР-5/95	-	50	-	50	10	1.4 ± 0.11	35.0	75.0
					50	1.8 ± 0.11	45.0	90.0
					100	0.2 ± 0.01	5.0	45.0
ШТД-95	33.5	16.5	33.5	16.5	10	0.8 ± 0.22	20.0	50.0
					50	1.2 ± 0.22	30.0	80.0
					100	0.6 ± 0.11	15.0	55.0
Гексан					Контроль	0.0 ± 0.0	0.0	0.0

* См. сноски к табл. 1.

аттрактантную способность, что с необходимой осторожностью можно рассматривать как косвенное указание на более высокую аттрактантную способность 2R,6S-формиата (IV) по сравнению с 2R,6R-формиатом (III).

В этой связи примечательно, что четырехкомпонентный формиат (VIII), т.е. образец ШТД-95, в котором преобладают стереоизомеры, входящие в состав образцов Ш-4/93 и Ш-5/93, а на долю биоактивного формиата (IV) приходится только 16%, в соответствующей серии опытов оказался менее эффективен, чем образец ШР-5/95 (идентичный по составу малоактивным образцам Ш-3/93 и Ш-5/94). Вероятно, наиболее существенным для аттрактантной активности является достаточно высокое содержание 2R,6S-формиата (IV) в испытуемом образце. Синергизма между формиатами (III) и (IV), которого можно было бы ожидать по аналогии воздействия их изостеров альдегидов (I) и (II) на *T. castaneum*, в случае образца ШТД-95 не наблюдалось.

Чувствительность *T. confusum* к бинарным композициям, полученным исходя из (R)-(-)-3,7-диметил-1,6-октадиена (см. [11]), имеет качественно такой же характер, как и в случае *T. castaneum*, но она заметно ниже: полный ответ, сопоставимый с полным ответом *T. castaneum* на дозы порядка 1×10^{-5} г/диспенсер, здесь наблюдается при в 5 раз большей дозе. Как и в случае *T. castaneum*, минимальную активность проявляет образец DV-1/95, т.е. формиат *ent*-(III) с 2S,6S-конфигура-

цией. Наиболее активны образцы, содержащие 50–70% формиата (IV). Четырехкомпонентный образец ШТД-95, где содержание этого стереоизомера мало, по своей аттрактантной способности мало отличается от *ent*-(III). За исключением образца ШР-6/95, увеличение дозы остальных композиций с 5×10^{-5} до 1×10^{-4} г/диспенсер единообразно приводило к понижению полного ответа на аттрактант.

Данные табл. 1 и 2 указывают на возможность эффекта биоизостерии при хеморегенции агрегационного феромона у *T. castaneum* и *T. confusum*: у обоих видов наиболее выраженную поведенческую реакцию вызывают соединения с R-конфигурацией ближайшего к карбонильной группе асимметрического центра, т.е. атома C(4) в альдегидах (I), (II) или атома C(2) в формиатах (III), (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все температуры кипения не исправлены. Чистоту продуктов определяли ТСХ на пластинках силифола и ГЖХ на приборе ИХМ-8 МД с пламенно-ионизационным детектором (колошка из нержавеющей стали, 0.003×1.5 м, 5% SE-30 на Chromaton N-AW-DMCS, скорость потока N_2 50 мл/мин⁻¹) при температуре термостата 130°C. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L (40–100 мкм, Чехия). Значения $[\alpha]_D$ определяли на поляриметре JASCO-DIP 360 для растворов в хлороформе. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали в CDCl₃

на приборе Bruker WM-250 (Германия), внутренний стандарт – Me_4Si . Приведены химические сдвиги (δ , м. д.) и константы спин-спинового расщепления (J , Гц). ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 (Carl Zeiss, Германия) в CHCl_3 .

(2E,6S)-2,6-Диметил-2,7-октадиен-1-ол (VI). К перемешиваемой суспензии SeO_2 (315 мг, 2.83 ммоль) в 22 мл CH_2Cl_2 прибавляли 25 мл 90% трет-пентилгидропероксида (195 ммоль), а затем в течение 15 мин 16 г (54.3 ммоль, в пересчете на 55% содержание диолефина (V) в смеси) технического дигидромирцена. После 7 ч перемешивания при 20–22°C к реакционной смеси добавляли 60 мл бензола, а основную массу CH_2Cl_2 отгоняли в вакууме. К концентрату добавляли 60 мл эфира, бензольно-эфирный раствор промывали 10% водным раствором KOH (4×15 мл) и водой (20 мл), высушивали (Na_2SO_4) и упаривали в вакууме. Полученный маслообразный продукт, судя по ИК-спектру, содержал смесь спирта (VI) (ν , см^{-1} : 3610, 3450) и соответствующего ему альдегида (ν , см^{-1} : 2715, 1695), соотношение которых не определялось.

Этот продукт (16 г) прибавляли к перемешиваемой суспензии NaBH_4 (190 мг, 5 ммоль) в этаноле (7 мл), реакционную массу перемешивали 4 ч при 20–22°C, оставляли на ночь, а затем обрабатывали 5% HCl (10 мл). Продукт восстановления экстрагировали эфиром (50 мл), эфирный слой промывали водой и высушивали (MgSO_4). Экстракт упаривали в роторном испарителе, а остаток фракционировали в вакууме при 4×10^3 Па. Фракцию с температурой кипения 70–90°C, содержащую сумму остаточных углеводородов, отбрасывали. Фракцию с т. кип. 120–145°C, неоднородную, по данным ТСХ и ГЖХ, хроматографировали на колонке с нейтральной A_2O_3 (активность II, 40 г) в градиентной системе гексан–эфир (65 : 35 → 50 : 50) и выделили чистый диенол (VI) в виде бесцветного масла с т. кип. 124–126°C (6×10^3 Па), R_f 7.0 мин и $[\alpha]_D^{20} + 2.51^\circ$ (c 1.43, CHCl_3). Выход 1.03 г (~12%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3610, 3450, 1640, 995, 920. Спектр ^1H -ЯМР: 1.05 (д, 3H, 6-Me, J 6), 1.20–1.40 (м, 2H, 5- H_2), 1.65 (д, 3H, 2-Me, J 1), 1.95–2.10 (м, 3H, 4- H_2 и 6-H), 3.95 (с, 2H, 1- H_2), 4.65 (уш. с, 1H, OH), 4.93 (дд, 1H) + (дд, 1H) + 5.70 (ддд, 1H) (АВС-система винильной группы с J_{AC} 18, J_{BC} 9.5, $J_{\text{H(6),H(7)}}$ 7.0), 5.38 (м, 1H, 3-H).

(2RS,6R)-(-)-2,6-Диметил-октан-1-ол (VII). Раствор диенола (VI) (1 г, 6.45 ммоль) в 6 мл MeOH и 0.6 г катализатора (5% Pt на угле) помещали в соединенную с газометром колбу, продували систему водородом и реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке в атмосфере H_2 (22°C, $\sim 10^5$ Па) в течение 34 ч до поглощения 291 мл H_2 (12.9 ммоль). Катализатор отфильтровывали, промывали на фильтре метанолом (3×5 мл), объеди-

ненный фильтрат и промывку упаривали в вакууме. Остаток (0.9 г) хроматографировали на колонке с 20 мл Al_2O_3 в градиенте гексан–эфир (99 : 1 → 50 : 50). Выделяли алканол (VII) – вязкое бесцветное масло с R_f 7.5 мин и $[\alpha]_D^{20} - 2.63^\circ$ (c 2.0, CHCl_3). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3350, 1365, 1040. Спектр ^1H -ЯМР: 0.85 (т, J 7) + 0.91 (д, J 6.5) + 1.01 (д, J 6.5) (суперпозиция 9H, 8- H_3 , 6-Me и 2-Me), 1.05–1.06 (м, 10 H), 2.03 (уш. с, 1H, OH), 3.45 (м, 2H, 1- H_2). Выход 0.86 г (85%).

(2RS,6R)-2,6-Диметил-окт-1-илформиат (VIII) (образец ШТД-95). Раствор 0.95 г алканола (VII) в 10 мл свежеперегнанной HCO_2H нагревали 30 мин при 65°C, реакционную смесь нейтрализовывали при 0–5°C насыщенным водным раствором NaHCO_3 и продукт экстрагировали эфиром при pH 8.0. Хроматографией на 20 г SiO_2 (элюирование в градиенте гексан–эфир от 99 : 1 до 49 : 1) выделяли формиат (VIII) – бесцветное масло с R_f 9.3 мин и $[\alpha]_D^{20} - 2.87^\circ$ (c 1.2, в гексане). Выход 1.0 г (90%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1725 и 1180 (Alk-ОСНО). Спектр ^1H -ЯМР: 0.85 (т, 3H, 8- H_3 , J 7), 0.94 (д) + 0.96 (д) (суперпозиция, 6H, 6-Me и 2-Me), 1.03–1.56 (м, 9H), 1.80 (м, 1H, 2-H), 4.02 (д, 2H, 1- H_2 , J 6.5), 8.15 (с, 1H, ОСНО). Для образца (2RS,6R)-2,6-диметил-окт-1-илформиата, обладающего ≈100% конфигурационной чистотой при C(6), $[\alpha]_D^{20} - 8.62^\circ$ (гексан) [11].

Определение аттрактантной активности. Образцы, указанные в табл. 1 и 2, получены по методикам, описанным в работе [11]. Аттрактантную активность этих образцов и образца ШТД-95 изучали в одноканальном ольфактометре, представлявшем собой прозрачную пластмассовую чашку Петри ($d_{\text{вн}}$ 9 см), к крышке которой прикреплялся диспенсер из фильтровальной бумаги (1 × 1 см), на который микрошприцем наносилось необходимое количество испытуемого вещества в виде его раствора в гексане.

За 3 ч до проведения опытов смешанно-возрастную популяцию жуков рассаживали в чашки Петри ($d_{\text{вн}}$ 9 см) на тонкий слой пищевого субстрата. В каждую чашку помещали по 4 особи, повторность по варианту 10-кратная. Тестирование половозрелых особей проводили на свету с 12 до 14 ч дня при 20–22°C. Реакцию насекомых на внесение в ольфактометр диспенсера с испытуемым образцом определяли по их поведению, характеризующемуся рядом последовательных ответов на раздражитель: 1) вытягивание усиков вперед и вверх, медленные повороты головы; 2) быстрое зигзагообразное движение в направлении источника запаха и круговые движения вокруг него; 3) остановка во время движения с подъемом передней части тела и вытягиванием вперед первой

пары ног ("hampering"); 4) подход жуков непосредственно к диспенсеру и его обследование (полный ответ). Последний принимали за основной показатель реакции насекомых на препарат, по которому оценивали степень аттрактантной способности образца. В качестве дополнительной характеристики отмечали суммарный процент жуков с признаками любого из перечисленных выше проявлений реакции на раздражитель (все виды отклика). Контролем служила реакция жуков на диспенсер с нанесенным на него в должном количестве гексаном (растворитель испытуемых образцов). Поведенческую реакцию насекомых на внесение в ольфактометр диспенсера с аттрактантом тестировали с помощью фотокамеры с автоматическим спуском. Число жуков, подошедших непосредственно к диспенсеру (полный ответ), подсчитывали через 3 мин после начала опыта; так же учитывалось число жуков, демонстрировавших иные, менее выраженные ответные реакции. Статистическую обработку биоиспытаний проводили в соответствии с методикой [15]. Результаты обсчета представлены в табл. 1 и 2.

Авторы выражают признательность канд. биол. наук Е.А. Шавриной за участие в подготовительном этапе настоящей работы и А.В. Игнатенко за съемку спектров ¹H-ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поспелов С.М. // Сельскохозяйственная энтомология / Ред. А.А. Мигулин. М.: Колос, 1983. С. 386–387.

2. Suzuki T., Mori K. // Appl. Entomol. Zool. 1983. V. 18. P. 134–136.
3. Levinson H.Z., Mori K. // Naturwissenschaften. 1983. V. 70. P. 190–192.
4. Suzuki T., Kozaki J., Sugawara R., Mori K. // Appl. Entomol. Zool. 1984. V. 19. P. 15–20.
5. Ахаев Н.С., Закладной Г.А., Мавров М.В., Мусеенков А.М., Нгуен К.Х., Серебряков Э.П., Ческис Б.А. // Биоорг. химия. 1988. Т. 14. С. 243–249.
6. Mori K., Kuwahara S., Fujiwara M. // Proc. Ind. Acad. Sci. 1988. V. 100. P. 113–117.
7. Chuman T., Miki O. // Preparation of 2,6-Dimethyl-1-octanol as an Attractant for *Tribolium confusum*. Eur. Pat. Appl. EP 395025 (1990) // Chem. Abstr. 1991. V. 114. № 201783d.
8. Одинокое В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Толстиков Г.А. // Химия природ. соедин. 1992. С. 571–574.
9. Гамалевич Г.Д., Серебряков Э.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. С. 773–775.
10. Захаркин Л.И., Гусева В.В., Петровский П.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. С. 1539–1543.
11. Гамалевич Г.Д., Морозов Б.Н., Серебряков Э.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. С. 204–215.
12. Gamalevich G.D., Serebryakov E.P. // Mendeleev Commun. 1994. P. 40–41.
13. Serebryakov E.P., Nguyen C.H., Mavrov M.V. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 2041–2046.
14. Snider B.B., Duncia J.V. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3461–3464.
15. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш. школа, 1980. С. 90–92.

The Dependence of the Attractant Activity of 2,6-Dimethyloctyl Formate for *Tribolium* Flour Beetles on its Diastereomeric Composition

V. N. Burov*, G. D. Gamalevich**, A. P. De Millo*, B. N. Morozov***, and E. P. Serebryakov**

* All-Russian Research Institute of Plant Protection, Russian Academy of Agricultural Sciences, St. Petersburg, Pushkin, 188620 Russia

** Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

*** Higher Chemical College, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125047 Russia

Abstract—(2*RS*,6*R*)-2,6-dimethyloctyl formate of an approximately 34% configurational purity in respect of the chiral center 6 was synthesized in four steps and with a 9.2% overall yield from a technical grade dihydromyrcene. Comparative testing of various samples of 2,6-dimethyloctyl formate with different diastereomeric composition on *Tribolium confusum* and *T. castaneum* flour beetles showed that their attractant activity correlates with the content of diastereomers with a (2*R*)-configuration in the sample. In the case of *T. castaneum*, the 2*R*,6*S* stereoisomer was the most attractive. The sensitivity of *T. confusum* to the test samples was lower than that of *T. castaneum*.

Key words: (2*RS*,6*R*)-2,6-dimethyloctyl formate, synthesis; chemoreception, configurational dependence; bioisosterism.