

СЛОЖНЫЙ ЭФИР БУТАНОЛА-2 И ДОДЕЦЕНОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И АТТРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА

К. А. ЕФЕТОВ¹, Е. В. ПАРШКОВА¹, М. Ю. БАЕВСКИЙ², А. И. ПОДДУБОВ²

¹Крымский государственный медицинский университет, Симферополь;
e-mail: efetov.konst@gmail.com;

²Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского,
Симферополь, Крым

Втор-бутилдодецен-2-оат синтезирован из лауриновой кислоты и вторичного бутанола. Исследование его биологической активности показало, что он обладает свойствами полового аттрактанта для самцов *Jordanita graeca*, *Jordanita globulariae* и *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae). Последний вид является вредителем винограда в южной Европе. Полученное вещество может быть использовано для мониторинга численности вредителя в природе, а также для разработки экологически чистых методов борьбы с ним.

Ключевые слова: вторичные бутиловые эфиры жирных кислот, втор-бутилдодецен-2-оат, феромон, половой аттрактант, *Jordanita graeca*, *Jordanita globulariae*, *Theresimima ampellophaga*, Procridinae, Zygaenidae.

В настоящее время установлена химическая структура большого количества половых феромонов различных представителей отряда Lepidoptera (Insecta). Натуральные феромоны и их синтетические аналоги широко используются для обнаружения различных биологических видов насекомых и мониторинга их численности. Половые аттрактанты редких видов помогают в определении границ охраняемых территорий, а феромоны видов-вредителей используются для разработки экологически чистых методов борьбы с ними. Сравнение половых аттрактантов, своеобразных биомаркеров, может также дать ценную информацию о филогенетических связях между различными биологическими видами [1, 2].

У большого количества видов Lepidoptera, обитающих на Крымском полуострове, привлечение самцов самками осуществляется с помощью половых феромонов. Среди них встречаются как редкие, занесенные в красные книги [3, 4], так и вредители сельского хозяйства, например, *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) – представитель семейства Zygaenidae (подсемейства Procridinae). Поиск особей противоположного пола в этом семействе осуществляется как визуально [5], так и путём регистрации химических сигналов [1]. Подсемейство Procridinae в

настоящее время подразделяется на две трибы: Artonini и Procridini, отличающиеся не только по морфологическим признакам [6–15], но и по особенностям биологии, включая половое поведение с использованием феромонных сигналов. Установлено, что молекулами феромонов у ряда видов подсемейства Procridinae являются сложные эфиры бутанола-2, предельных и непредельных жирных кислот [16–19]. Аттрактивность таких естественных веществ и их синтетических аналогов показана для многих видов данного подсемейства [20–22].

Th. ampellophaga – вид, обитающий в Крыму на Южном берегу [1, 4, 23, 24], является опасным вредителем винограда в Европе. В начале XX века в Судакской долине этим видом уничтожалось до 26% урожая винограда [23]. В середине XX века находки вредителей в Крыму отсутствовали, т. к. широкое применение инсектицидов привело к почти полному исчезновению *Th. ampellophaga* на полуострове. Однако в 1990–2003 годах первым автором были вновь обнаружены крупные популяции данного вида в Ялте, Алушке, Алуште и Судаке [1, 4, 24], причем питающиеся не только культурным виноградом, но и декоративными видами винограда, интродуцированными в субтропические парки Южного берега Крыма. Значительному росту

биомассы вредителя способствовала невозможность применения инсектицидов около зданий в курортной зоне [1, 24].

Болгарским ученым М. Субчевым с соавторами в 1998 году впервые были осуществлены выделение, фракционирование, идентификация и очистка полового феромона самок *Th. ampellophaga* ((2*R*)-бутил (7*Z*)-тетрадеценоата) и произведен его искусственный синтез [17]. Однако следует отметить, что в этой работе были применены довольно сложные и трудоемкие, требующие дорогостоящего оборудования методы антеннографии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и ядерно-магнитного резонанса.

Наряду со сложными бутиловыми эфирами жирных кислот с 14 углеродными атомами, в качестве компонентов половых феромонов представителей подсемейства Proctridinae указаны также сложные эфиры бутанола-2 и жирных кислот с 12 углеродными атомами. Так, для *Harrisina metallica* Stretch, 1885 – вредителя винограда в Северной Америке – в работе [16], наряду с 2-бутил (7*Z*)-тетрадеценоатом, указан и втор-бутилдодеcanoат. Одним из компонентов половых феромонов у *Illiberis rotundata* Jordan, 1907 и *Illiberis pruni* Dyar, 1905 – вредителей растений семейства розоцветных из Восточной Азии [18, 19] – также является (2*R*)-бутил (7*Z*)-додеценоат.

Поиск новых аттрактивных молекул для видов данной группы важен для создания экологически чистых методов ограничения численности вредителей. Следовательно разработка простых и дешевых способов получения таких веществ имеет большое практическое значение.

Ранее сообщалось об успешном синтезе втор-бутилдодеcanoата (вторичного бутилового эфира лауриновой кислоты), показавшего биологическую активность в отношении одного из представителей отряда Coleoptera [25].

В настоящей работе нами была поставлена задача осуществить синтез вторичного бутилового эфира додеценовой кислоты и проверить его биологическую активность в отношении *Th. ampellophaga* и других представителей подсемейства Proctridinae, обитающих в Крыму.

Материалы и методы

В работе использовали бутанол-2 (Sigma-Aldrich, Германия), гексан (Panгеас, Испания).

Остальные реактивы – марки «хч» отечественного производства.

Для синтеза 2-бромдодекановой (2-бромлауриновой) кислоты 37,2 г (0,19 моль) додекановой кислоты помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 200 мл и добавляли 1,6 г (0,05 моль) порошковой серы. После чего реакционную массу нагревали на водяной бане до температуры 50 °С и к ней через капельную воронку в течение 30 минут добавляли 35,2 г брома (0,22 моль). Нагрев продолжали до исчезновения характерной коричневой окраски реакционной массы. Выделяющийся в ходе реакции газообразный бромистый водород поглощали в склянке Дрекселя 20%-ым раствором гидроксида натрия. По окончании реакции реакционную массу промывали водой, сушили над хлоридом кальция. Затем перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию с температурой кипения 230–240 °С (19 мм рт. ст.).

Для синтеза втор-бутил-2-бромдодеcanoата 66,0 г (0,24 моль) 2-бромдодекановой кислоты и 26,0 г (0,35 моль) бутанола-2 помещали в круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, добавляли 3 мл концентрированной фосфорной кислоты и 100 мл бензола. Нагревали на водяной бане до кипения. Реакцию продолжали до выделения в насадке Дина–Старка расчетного количества воды (4,5 мл, 0,25 моль). По окончании реакции реакционную массу охлаждали. После чего целевой продукт реакции выделяли вакуумной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 268–275 °С (22 мм рт. ст.).

Синтез втор-бутилдодецен-2-оата (образование двойной связи) проводили следующим образом: 61,0 г втор-бутил-2-бромдодеcanoата (0,18 моль) и 35,0 г (0,27 моль) хинолина помещали в трехгорлую колбу емкостью 200 мл. Нагревали до температуры 140 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 100 мл бензола, отфильтровывали гидробромид хинолина. Избыток хинолина отмывали трехкратной промывкой бензольного раствора 10%-й соляной кислотой. После чего сушили над хлористым кальцием в течение суток. Отделяли бензол на роторном испарителе. Целевой эфир выделяли вакуумной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 245–255 °С.

Содержание целевых продуктов определяли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), хроматограф «Цвет-500». Колонка – 3 м, Supelcorports SP-2250, температура колонки 90–130 °С, испарителя – 130–220 °С, детектора (катарометра) 90–190 °С.

Химическую природу полученных веществ подтверждали методом ЯМР-спектроскопии в Институте органической химии НАН Украины. Спектры ¹H-ЯМР получены на приборе Varian VXR-400 с рабочей частотой по водороду 400 МГц; внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Биологическую активность полученного вещества оценивали в полевых условиях с помощью пластиковых дельта-ловушек со сменными пластинами, покрытыми адгезивным слоем Tanglefoot (США), не имеющим запаха и не содержащим инсектициды и пестициды. Ловушки устанавливали в биотопах до начала времени лёта и регулярно проверялись. Определение привлеченных *Zygaenidae* осуществлялось первым автором по строению гениталий и другим морфологическим признакам.

Результаты и обсуждение

Для получения втор-бутилдодецен-2-оата додекановую (лауриновую) кислоту бромировали, выход реакции составил 73%. Далее из 2-бромдодекановой кислоты и бутанола-2 в присутствии фосфорной кислоты и бензола синтезировали втор-бутил-2-бромдодеканат, выход составил 75%. Образование двойной связи во

втор-бутил-2-бромдодеканате проводили в присутствии хинолина, выход составил 68%.

Содержание целевого эфира (втор-бутилдодецен-2-оата) по ГЖХ – 87%, n_D^{20} – 1,4426.

Продукт является маслянистой прозрачной жидкостью светло-желтого цвета с характерным запахом. Строение втор-бутилдодецен-2-оата представлено на рис. 1.

Химическую природу полученных веществ подтверждали методом ¹H-ЯМР-спектроскопии (табл. 1).

Полученный эфир (втор-бутилдодецен-2-оат) растворяли в гексане в соотношении 1 : 1 и в объеме 100 мкл не менее 3 раз наносили на круглые резиновые диски, которые впоследствии фиксировали в адгезивных ловушках.

Для изучения биологической активности полученного эфира в отношении *Th. ampellophaga* ловушки с аттрактантом были установлены в двух крымских биотопах: в городской черте г. Алупки (западная часть Южного берега Крыма, период наблюдений 16.06.2013–24.07.2013) и вблизи промышленного виноградника в окрестностях г. Судака (с. Дачное Судакского района, восточная часть Южного берега Крыма, период наблюдений 16.06.2013–18.07.2013). Ловушки с аттрактантом устанавливались на расстоянии 10–15 м от контрольных (без аттрактанта) на высоте 1,0–1,5 м.

Получены следующие результаты. Окрестности г. Судака: 19.06.2013 в ловушке с втор-бутилдодецен-2-оатом обнаружены 4 экзем-

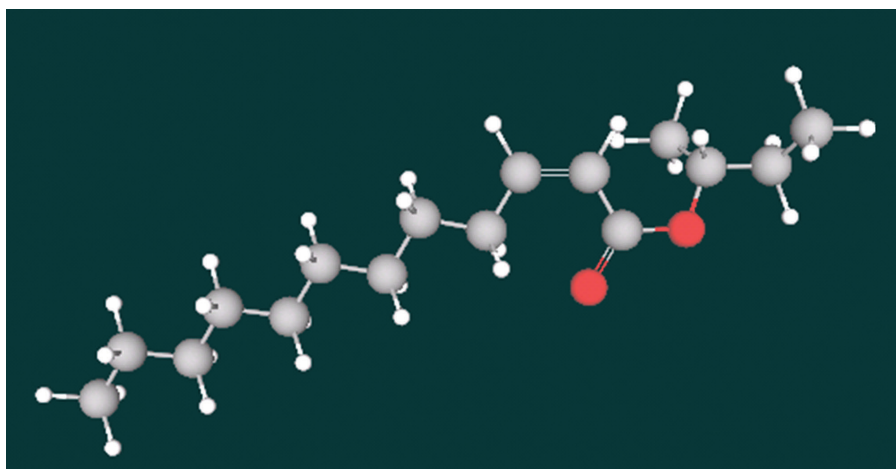


Рис. 1. Строение втор-бутилдодецен-2-оата (модель построена с помощью компьютерной программы «VChemLab8»)

Таблиця 1. ¹H-ЯМР-спектри синтезованих сполучень

Протоны	Химические сдвиги, δ-шкала в м. д., мультиплетность		
	Соединение		
	2-бромдодекановая кислота	втор-бутилдодецен-2-оат	
Кислотный остаток	-CH ₃	0,98 (м)	0,98 (м)
	-(CH ₂) ₇ - (непред.)	-	1,63 (м)
	-(CH ₂) ₉ -	1,37 (м)	-
	=CH-CH ₂ -	-	2,35 (м)
	-CH=	-	5,88 (д)
	=CH-	-	7,20 (м)
	-COOH	8,60 (с)	-
	-CH(Br)COOH	4,27 (т)	-
Спиртовый остаток	-CH-O-	-	5,04 (м)
	CH ₃ -CH-	-	1,25 (т)
	-CH ₂ -	-	1,63 (т)
	-CH ₂ -CH ₃	-	1,08 (т)

пляра *Th. ampellophaga*, 25.06.2013 – еще 4 экземпляра; г. Алушка: 06.07.2013 – 13 экземпляров, 14.07.2013 – еще 2 экземпляра. Привлеченные особи *Th. ampellophaga* были самцами. Во всех случаях контрольные (без аттрактанта) ловушки оказывались пустыми.

Биологическую активность втор-бутилдодецен-2-оата в отношении других представителей подсемейства изучали в следующих биотопах: окрестностях г. Симферополя (период наблюдений 28.04.2013–27.07.2013), окрестностях г. Белогорска (период наблюдений 30.05.2013–27.07.2013) и на нижнем плато г. Чатырдаг (период наблюдений 05.06.2013–04.08.2013). Методика исследования была аналогична вышеупомянутой.

Результаты оказались следующими. В окрестностях г. Симферополя 24.05.2013 в ловушке с втор-бутилдодецен-2-оатом обнаружен 1 экземпляр *Jordanita (Jordanita) graeca* (Jordan, 1907); в окрестностях г. Белогорска 30.05.2013 – аттрактантом были привлечены 7 экземпляров *J. graeca*, 11.06.2013 – 27 экземпляров этого же вида, 19.06.2013 – 2 экземпляра; на нижнем плато Чатырдага 23.06.2013 в ловушке с этим же аттрактантом обнаружены 5 экземпляров *Jordanita (Jordanita) globulariae* (Hbn., 1793). Все особи – самцы. Контрольные (без аттрактанта) ловушки весь период наблюдений оставались пустыми.

Обобщенные результаты проверки аттрактивности втор-бутилдодецен-2-оата приведены на рис. 2 и 3 и в табл. 2.

Таким образом, впервые была продемонстрирована аттрактивность втор-бутилдодецен-2-оата для самцов *Th. ampellophaga*, *J. (J.) graeca* и *J. (J.) globulariae*. Необходимо отметить, что для последних двух видов половые аттрактанты ранее не были известны.

Полученные результаты, с одной стороны, расширяют наши знания о биологической активности эфиров додеценовой кислоты, а с другой, могут найти практическое применение. Предлагаемая схема получения втор-бутилдодецен-2-оата и использования его без предварительной

Таблиця 2. Суммарное количество привлечённых особей

Название вида	Ловушки с аттрактантом	Контрольные ловушки
<i>Theresimima ampellophaga</i>	23 самца, 0 самок	0 особей
<i>Jordanita globulariae</i>	5 самцов, 0 самок	0 особей
<i>Jordanita graeca</i>	37 самцов, 0 самок	0 особей

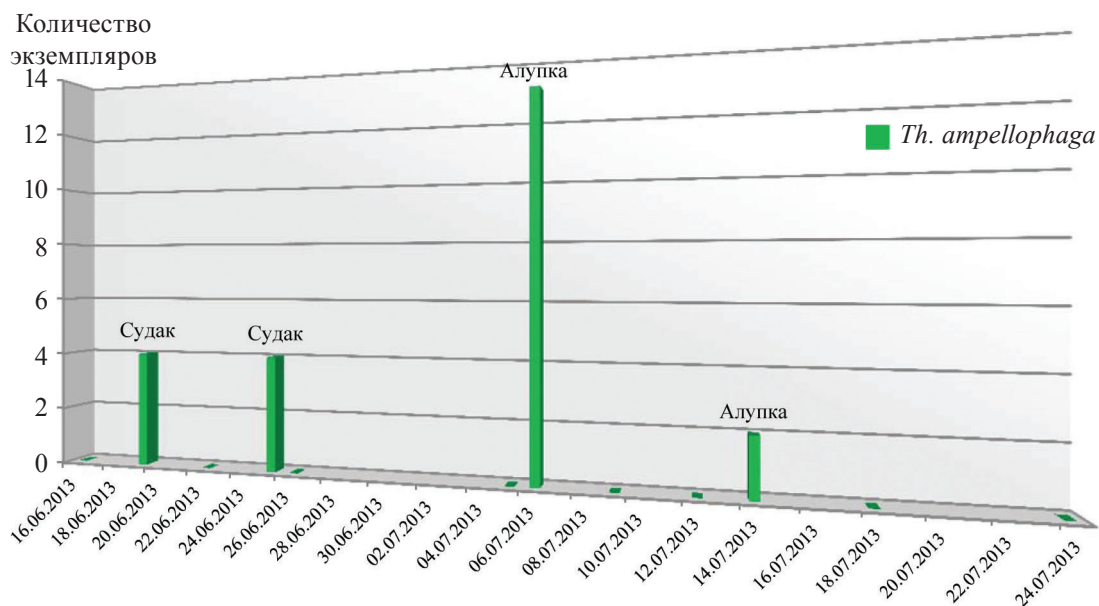


Рис. 2. Результаты проверки аттрактивности втор-бутилдодецен-2-оата в отношении *Th. ampellophaga*

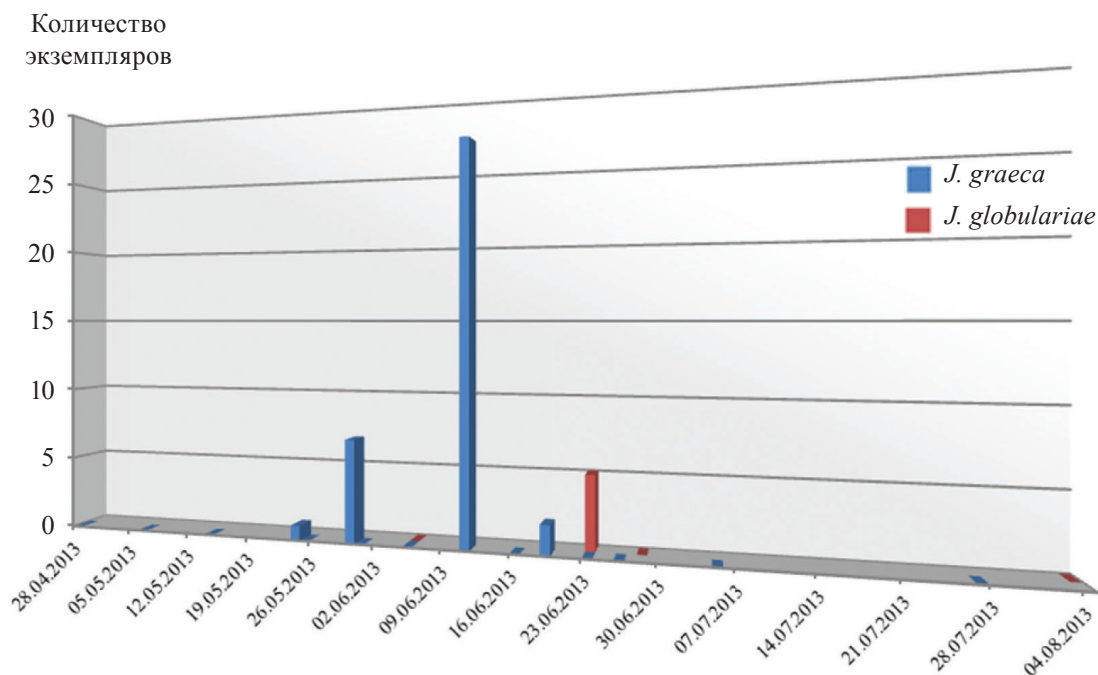


Рис. 3. Результаты проверки аттрактивности втор-бутилдодецен-2-оата в отношении *J. graeca* и *J. globulariae*

очистки не требует применения сложной аппаратуры, минимизирует затраты времени и средств в отличие от процедуры выделения и очистки естественного феромона *Th. ampellophaga* или синтеза его искусственного структурного аналога. С помощью синтезированного нами аттрактанта можно проводить обследование различных

биотопов для обнаружения *Th. ampellophaga*, осуществлять мониторинг численности вида, а также разработку экологически чистого метода борьбы с этим вредителем сельского хозяйства.

Кроме того, втор-бутилдодецен-2-оат может быть использован для обнаружения в природных биотопах *J. globulariae* и *J. graeca*. По-

следний вид в некоторых европейских странах является редким, занесен в региональные красные книги.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору Gerhard M. Tarmann (Tiroler Landesmuseen, Ferdinandeum, Инсбрук, Австрия), доктору W. G. Tremewan (Natural History Museum, Лондон, Великобритания) и А. А. Бекетову (Крымский государственный медицинский университет, Симферополь) за всестороннюю помощь.

СКЛАДНИЙ ЕФІР БУТАНОЛУ-2 ТА ДОДЕЦЕНОВОЇ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ ТА АТРАКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ

К. О. Єфетов¹, К. В. Паршкова¹,
М. Ю. Баєвський², О. І. Поддубов²

¹Кримський державний медичний
університет, Сімферополь;
e-mail: efetov.konst@gmail.com;

²Таврійський національний університет
ім. В. І. Вернадського, Сімферополь, Крим

Втор-бутилдодецен-2-оат синтезовано з лауринової кислоти та вторинного бутанолу. Дослідження біологічної активності його показало, що він виявляє властивості статевого аттрактанта для самців *Jordanita graeca*, *J. globulariae* та *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae). Останній вид є шкідником винограду в південній Європі. Одержану речовину можна використовувати для моніторингу чисельності шкідника в природі, а також для розробки екологічно чистих методів боротьби з ним.

Ключові слова: складні бутилові ефіри жирних кислот, втор-бутилдодецен-2-оат, феромон, статевий аттрактант, *Jordanita graeca*, *J. globulariae*, *Theresimima ampellophaga*, Procridae, Zygaenidae.

SEC-BUTYL ESTER OF DODECENOATE: SYNTHESIS AND ATTRACTIVE PROPERTIES

K. A. Efetov¹, E. V. Parshkova¹,
M. Y. Baevsky², A. I. Poddubov²

¹Crimean State Medical University, Simferopol;
e-mail: efetov.konst@gmail.com;

²V. I. Vernadsky Taurida National
University, Simferopol, Crimea

2-Butyl 2-dodecenoate has been synthesized from lauric acid and sec-butanol. The study of the biological activity of this substance has demonstrated its property as a sex attractant for males of *Jordanita graeca*, *Jordanita globulariae* and *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae). The latter species is the grape pest in southern Europe. The attractant obtained can be used for the detection of species, for monitoring their numbers in nature and for the elaboration of ecological methods of pest control.

Key words: esters of sec-butanol and fatty acids, 2-butyl 2-dodecenoate, pheromone, sex attractant, *Jordanita graeca*, *Jordanita globulariae*, *Theresimima ampellophaga*, Procridae, Zygaenidae.

References

1. Efetov K. A. A Review of the Western Palearctic Procridae (Lepidoptera: Zygaenidae). Simferopol: CSMU Press, 2001. 328 p.
2. Efetov K. A., Parshkova E. V. A comparison of the sexual pheromone systems in Forester moths / Proc. 13th European Congress of Lepidopterology (Korsor, Denmark, June 2002). Copenhagen, 2002. P. 27-28.
3. Efetov K. A. New records of Lepidoptera in the Crimea. *Vestnik Zoologii*. 1988;(4):86. (In Russian).
4. Efetov K. A. Family Zygaenidae. In book: Efetov K. A., Budashkin Yu. I. Lepidoptera of the Crimea. Simferopol: Tavria, 1990. 112 p. (In Russian).

5. Nazarov V. V., Efetov K. A. On the role of the Crimean Zygaenidae (Lepidoptera) in pollination of *Anacamptis pyramidalis* (Orchidaceae). *Zoologicheskii Zhurn.* 1993;72(10):54-67. (In Russian).
6. Efetov K. A. Nine new species of the genus *Chrysartona* Swinhoe, 1892 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). *Entomologist's Gaz.* 2006;57(1):23-50.
7. Efetov K. A. Two new species of the genus *Artona* Walker, 1854 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). *Entomologist's Gaz.* 1997;48(3):165-177.
8. Efetov K. A., Hayashi E. On the chaetotaxy of the first instar larva of *Artona martini* Efetov, 1997 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae, Artonini). *Entomologist's Gaz.* 2008;59(2):101-104.
9. Efetov K. A., Keil T., Mollet B., Tarmann G. M. New data on the chaetotaxy of the first instar larva of Forester moths (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). *Nachr. Entomol. Ver. Apollo, N. F.* 2000;21(2):83-90.
10. Efetov K. A., Tarmann G. M. A Checklist of the Palaearctic Procrarinae (Lepidoptera: Zygaenidae). Simferopol–Innsbruck: CSMU Press, 2012. 108 p.
11. Efetov K. A., Tarmann G. M. *Chrysartona* Swinhoe, 1892 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). Simferopol: CSMU Press, 2008. 116 p.
12. Efetov K. A., Tarmann G. M., Hayashi E., Parshkova E. V. New data on the chaetotaxy of the first instar larvae of Procrarini and Artonini (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). *Entomologist's Gaz.* 2006;57(4):229-233.
13. Efetov K. A., Parshkova E. V., Koshio C. The karyotype of *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan, [1907] (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). *Entomologist's Gaz.* 2004;55(3):167-170.
14. Efetov K. A. Three new species of the genus *Illiberis* Walker, 1854, from Taiwan and Vietnam (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae). *Entomologist's Gaz.* 1997;48(4):231-244.
15. Efetov K. A. On the systematic position of *Zygaenoprocris* Hampson, 1900 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae) and the erection of two new subgenera. *Entomologist's Gaz.* 2001;52(1):41-48.
16. Myerson J., Haddon W. F., Soderstrom E. L. Sec-butyl (Z)-7-tetradecenoate. A novel sex pheromone component from the western grapeleaf skeletonizer, *Harrisina brillians*. *Tetrahedron Lett.* 1982;23:2757-2760.
17. Subchev M., Harizanov A., Francke W., Franke S., Plass E., Reckziegel A., Schroder F., Pickett J. A., Wadhams L. J., Woodcock C. M. Sex pheromone of the female vine bud moth, *Theresimima ampellophaga* Bayle-Barelle (Lepidoptera: Zygaenidae), comprises (2S)-butyl (7Z)-tetradecenoate. *J. Chem. Ecol.* 1998;24:1141-1151.
18. Subchev M., Koshio C., Toshova T., Efetov K. A., Francke W. (2R)-butyl (7Z)-dodecenoate, a main sex pheromone component of *Illiberis (Primilliberis) pruni* Dyar (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrarinae)? *Acta Zool. Bulg.* 2013;65(3):391-396.
19. Subchev M. A., Koshio C., Toshova T. B., Efetov K. A. *Illiberis (Primilliberis) rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrarinae) male sex attractant: Optimization and use for seasonal monitoring. *Entomol. Sci.* 2012;15:137-139.
20. Efetov K. A., Can F., Toshova T. B., Subchev M. New sex attractant for *Jordanita anatolica* (Naufock) (Lepidoptera: Zygaenidae: Procrarinae). *Acta Zool. Bulg.* 2010;62(2):315-319.
21. Subchev M., Efetov K. A., Toshova T., Parshkova E. V., Toth M., Francke W. New sex attractants for species of the zygaenid subfamily Procrarinae (Lepidoptera: Zygaenidae). *Entomologia Generalis* (Stuttgart). 2010;32(4):243-250.
22. Efetov K. A., Subchev M. A., Toshova T. B., Kiselev V. M. Attraction of *Zygaenoprocris taftana* (Alberti, 1939) and *Jordanita horni* (Alberti, 1937) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procrarinae) by synthetic sex pheromones in Armenia. *Entomologist's Gaz.* 2011;62(2):113-121.
23. Efetov K. A. The Zygaenidae (Lepidoptera) of the Crimea and other Regions of Eurasia. – Simferopol: CSMU Press, 2005. 420 p.
24. Efetov K. A. Forester and Burnet Moths (Lepidoptera: Zygaenidae). The Genera *Theresimima* Strand, 1917, *Rhagades* Wallengren, 1863, *Zygaenoprocris* Hampson,

1900, *Adscita* Retzius, 1783, *Jordanita* Verity, 1946 (Procrinae), and *Zygaena* Fabricius, 1775 (Zygaeninae). Simferopol: CSMU Press, 2004. 272 p.

25. Efetov K. A., Beketov A. A., Parshikov V. A. Synthesis and biological activity of lauric acid sec-butyl ester. *Tavrisheskiy Mediko-Biologicheskiy Vestnik*. 2012;15(1):345-347. (In Russian).

Отримано 17.04.2014