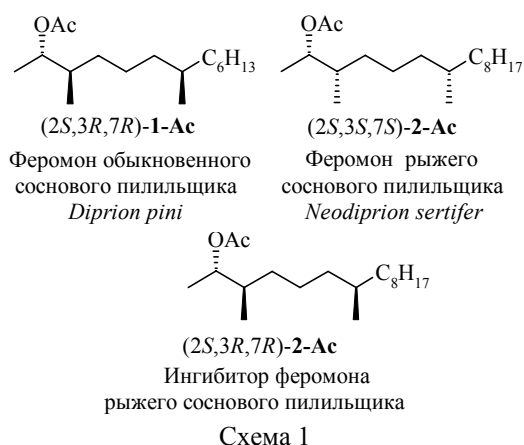


К. Н. Прохоревич, ассистент; А. В. Бекиш, ассистент (БГУ)

СИНТЕЗ ДИАСТЕРЕОМЕРНО ОБОГАЩЕННЫХ АТТРАКТАНТОВ ОБЫКНОВЕННОГО И РЫЖЕГО СОСНОВЫХ ПИЛИЛЬЩИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НА КЛЮЧЕВЫХ СТАДИЯХ

The article deals with synthesis of diastereomerically enriched pheromones of pine sawfly *Diprion pini* and red pine sawfly *Neodiprion sertifer* using reactions of radical addition to the carbon-carbon double bond. The method has proved to be suitable to obtain useful functionalized compounds with a methyl-branched carbon skeleton. These compounds were used as key building blocks in new and efficient synthetic schemes leading to pheromones. A critical review is given of the methods for synthesis of diastereomerically pure pheromones being in actually in use. Advantages and shortcomings of the method used are discussed.

Введение. Известные к настоящему времени синтезы феромонов обыкновенного (*Diprion pini*) и рыжего (*Neodiprion sertifer*) сосновых пилильщиков можно разделить на три группы: синтезы рацемических, диастереомерно чистых и энантиомерно чистых феромонов [1–14]. В Беларуси были успешно испытаны все три типа аттрактантов пилильщиков (схема 1) [13, 14].



Известно, что диастереомеры природных феромонов либо лишены биологической активности, либо проявляют слабую (2*S*,3*R*,7*S*)-2-**Ac** или сильную (2*S*,3*R*,7*R*)-2-**Ac** ингибирующую активность. Поскольку природный феромон рыжего соснового пилильщика и его ингибиторы являются диастереомерами по положениям **2** и **3**, то синтез 2*S*^{*},3*S*^{*} диастереомеров увеличивает долю действующего компонента вдвое и заметно уменьшает количество ингибиторов.

Основная часть. Критический анализ известных методов синтеза позволяет заключить, что в настоящее время наиболее простым способом получения индивидуальных 2*S*^{*},3*S*^{*}- и 2*S*^{*},3*R*^{*}-диастереомеров феромонов сосновых пилильщиков является подход, основанный на коммерчески доступных *цис*- и *транс*-2,3-эпоксибутанах [1, 10]. Диастереомерная чистота этих перспективных «строительных блоков» >99%, а стоимость составляет около 200 дол. США за 5 г. Очевидными достоинствами синтезов на их ос-

нове являются высокий выход и малое число стадий. В случае необходимости 2*S*^{*},3*S*^{*}-диастереомеры методом энантиоселективного ацилирования в присутствии липаз относительно легко расщепляются на индивидуальные 2*S*,3*S*- и 2*R*,3*R*-энантиомеры [1, 9]. Ранее мы предложили альтернативный подход [4] для получения феромона *Diprion pini*. Он основан на известных, открытых ранее синтезах [2, 3] молекул феромонов через рацемический (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактон **3** либо (±)-*цис*-3,4-диметил-γ-бутиролактон **3** (схема 2).

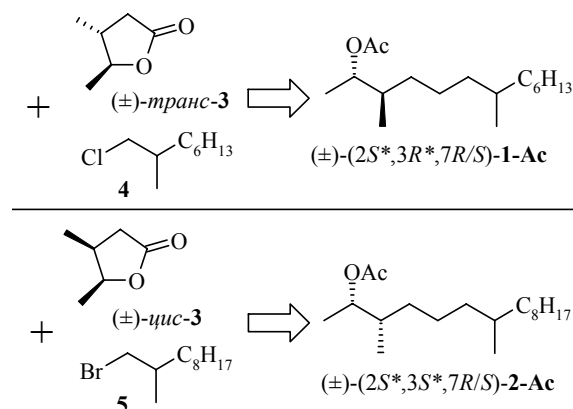


Схема 2

Достоинствами этого подхода считаются простота и дешевизна синтеза основных фрагментов молекул – (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактона **3**, 2-метил-1-хлороктана **4** и 1-бром-2-метилдекана **5**. Одной из ключевых стадий синтеза является радикальное присоединение этанола к этилкротонату **6** с последующей лактонизацией в (±)-*транс*-3,4-диметил-γ-бутиролактон **3** [4, 15] (схема 3).

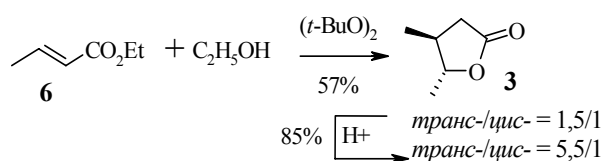
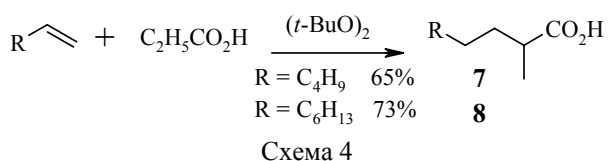


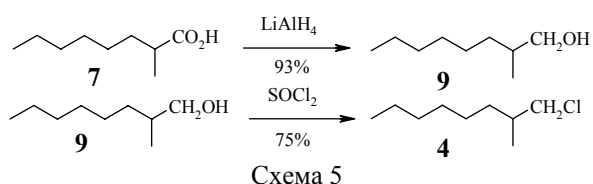
Схема 3

Этот способ позволяет получать *транс*-лактон **3** в препаративных количествах из доступного этилкротоната **6**. Другой фрагмент молекулы феромона – 2-метил-1-хлороктан **4** – может быть синтезирован из 2-метилоктановой кислоты **7**. Нами был модифицирован описанный в литературе синтез, основанный на радикальном присоединении метилпропионата к гексену-1 при повышенном давлении в автоклаве с получением метил-2-метилоктаноата (выход 32%) [16]. Увеличение количества инициатора радикальной реакции позволило нам синтезировать 2-метилоктановую кислоту **7** из гексена-1 и пропионовой кислоты без использования автоклава с выходом 65% (схема 4).

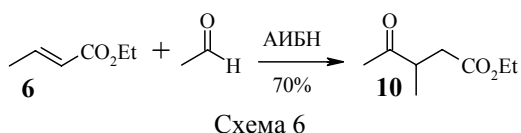


В свою очередь 2-метилдекановая кислота **8** также может быть получена сходным образом с выходом 73% [17]. Очевидным достоинством данного подхода можно считать его простоту, эффективность и возможность получения α -метилразветвленных карбоновых кислот в количествах нескольких сотен грамм из дешевых реагентов без применения растворителей.

2-Метилоктановая **7** и 2-метилдекановая **8** кислоты были восстановлены LiAlH₄ в соответствующие спирты с выходом >90%. Спирт **9** превратили в хлорид **4** по стандартной методике с выходом 75% (схема 5).



Для синтеза ацетата диастеремерно обогащенного (2*S**,3*S**,7*R*/*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола [(2*S**,3*S**,7*R*/*S*)-2-*Ac*] мы использовали реакцию свободнорадикального присоединения ацетальдегида к этилкротонату **6** с получением эфира кетоислоты **10** (схема 6).

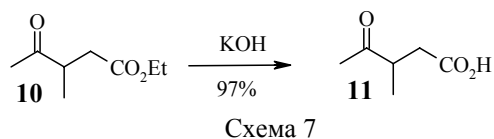


В литературе описан сходный синтез с выходом 53% [18]. Его недостатками являются использование 18-кратного избытка альдегида и бензола в качестве растворителя. Более того, иницирование радикальной реакции осуществ-

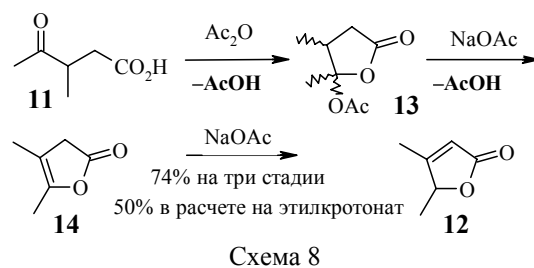
лялось посредством УФ-облучения ртутной лампой в присутствии сенсбилизатора – бензофенона – в реакторе специальной конструкции. Анализ литературных данных позволил нам остановиться на 4-кратном избытке ацетальдегида, применении автоклава, температуре 78°C и АИБН в качестве инициатора [19, 20].

Поскольку реакция присоединения по кратной С=C-связи имеет короткие кинетические цепи, нами были найдены оптимальные условия внесения инициатора. Оказалось, что добавление в реакционную смесь 1 моль. % АИБН к моменту его полного распада (4 ч, 78°C) приводит к накоплению 8% продукта; введение сразу 10% инициатора способствовало получению лишь 12% продукта. Мы предложили вносить по 1% инициатора в 20 приемов (2 раза в сутки) до его общего количества ~20%, что позволило получить выход 70% при конверсии субстрата ~85%.

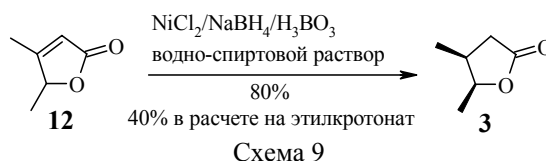
Гидролиз эфира **10** с последующей обработкой кислоты **11** уксусным ангидридом [21] дали ненасыщенный лактон **12** с выходом 50% в расчете на этилкротонат **6** (схема 7).



Отщепление уксусной кислоты от лактона **13** сопровождалось описанной в литературе основно-катализируемой миграцией двойной связи лактона **14** [22] (схема 8).



Каталитическое гидрирование лактона **12** системой NiCl₂/NaBH₄/H₃BO₃ в водно-спиртовом растворе [6] позволило получить целевой (\pm)-*цис*-лактон **3** с выходом 80% и соотношением *цис*-/*транс*- = 10/1 (схема 9).



Диастеремерно обогащенные аттрактанты обыкновенного – ацетат (2*S**,3*R**,7*R*/*S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола [(2*S**,3*R**,7*R*/*S*)-1-*Ac*],

и рыжего – пропионат (2*S**,3*S**,7*R*/S)-3,7-диметилпентадекан-2-ола [(2*S**,3*S**,7*R*/S)-2-Pr] сосновых пилильщиков были получены из лактонов (±)-*транс*-**3** и (±)-*цис*-**3**, а также алкилгалогениды **4** и **5**, согласно методикам [4, 6].

Экспериментальная часть. Использованные в ходе выполнения работы реактивы имели квалификацию «чистые» или «химически чистые». Очистка растворителей производилась, согласно методам [23]. Физико-химические константы всех исходных и синтезированных соединений соответствовали литературным данным. Перекись *трет*-бутила [24], 2-метилдекановая кислота **8** [17], 2-метилдекан-1-ол [2], (±)-*цис*-3,4-диметил- γ -бутиролактон **3** [6], (±)-*транс*-3,4-диметил- γ -бутиролактон **3** [4] и 1-бром-2-метилдекан **5** [2, 6] были получены по опубликованным методикам.

Контроль протекания реакций и индивидуальности синтезированных соединений осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» («Kavallier»). Аналитическая газовая хроматография проводилась на приборе «HP 5890 Series II» с гелием в качестве газа-носителя на капиллярной колонке «INNOWAX».

ИК-спектры растворов соединений в CCl₄ и CHCl₃ записаны на спектрофотометрах «Spectord 75 IR» или «Vertex 70». Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записаны на приборе «Bruker AC 400» с рабочими частотами 400 и 100 МГц соответственно в CDCl₃ (ТМС с $\delta = 0,00$ м. д. или CHCl₃ с $\delta = 7,26$ м. д. для ¹H и CDCl₃ с $\delta = 77,00$ м. д. для ¹³C в качестве внутреннего стандарта).

Этил 3-метил-4-оксопентаноат 10. Реакция проводилась в автоклаве при рабочем давлении 10–20 атм. К раствору этилкротоната **6** (57 г, 500 ммоль) в ацетальдегиде (88,0 г, 2000 ммоль) прибавили 20 порций по 0,68 г АИБН (общее количество 13,6 г, 100 ммоль) с интервалом 3–5 ч при температуре 78°C. По окончании синтеза из реакционной смеси отогнали ацетальдегид, а затем в вакууме водоструйного насоса ($t_{\text{кип}} = 95\text{--}100^\circ\text{C}$, 18 мм рт. ст.) перегнали эфир кетокислоты **10**. В качестве основной примеси (~14%), согласно спектральным данным, в эфире **10** был обнаружен продукт распада АИБН – динитрил тетраметилантарной кислоты. Его отделили от целевого продукта путем вымораживания при -20°C (динитрил выпал в осадок), что уменьшило его количество до 3%. Кетоэфир **10** (55,2 г, 349 ммоль, 70%) был получен в виде бесцветной жидкости с приятным цветочным запахом.

ИК-спектр (CCl₄, ν , см⁻¹): 2980, 2935, 2880, 1735, 1720, 1460, 1415, 1375, 1345, 1275, 1185, 1160, 1035, 960.

Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 1,15 (д, $J = 7,3$ Гц, 3H, 3-Me); 1,24 (т, $J = 7,2$ Гц, 3H, OCH₂CH₃); 2,22 (с, 3H, 5-H); 2,29 (дд, $J = 16,9$,

5,4 Гц, 1H, 2-H); 2,75 (дд, $J = 16,9$; 8,7 Гц, 1H, 2-H); 3,01 (уш. секстет, $J = 7,2$ Гц, 1H, 3-H); 4,11 (кв, $J = 7,2$ Гц, 2H, OCH₂CH₃).

Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 13,9; 16,2; 28,1; 36,7; 42,5; 60,3; 172,0; 210,5.

3-Метил-4-оксопентановая кислота 11. К смеси эфира **10** (10,43 г, 66 ммоль) и 10 мл воды добавили гидроксид калия (5,6 г, 100 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 40°C, затем обработали 36%-ной соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали 4×50 мл диэтилового эфира. Объединенные эфирные вытяжки осушили MgSO₄, а растворитель упарили при пониженном давлении, что позволило получить кислоту **11** (8,32 г, 64 ммоль, 97%) в виде вязкой бесцветной жидкости.

ИК-спектр (CCl₄, ν , см⁻¹): 2975, 2935, 2880, 1720, 1715, 1460, 1435, 1415, 1400, 1380, 1355, 1285, 1230, 1215, 1170, 1125, 1085, 1065, 940.

Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 1,17 (д, $J = 7,0$ Гц, 3H, 3-Me); 2,21 (с, 3H, 5-H); 2,34 (дд, $J = 17,2$; 5,1 Гц, 1H, 2-H); 2,81 (дд, $J = 17,2$; 8,8 Гц, 1H, 2-H); 2,99 (уш. секстет, $J = 7,1$ Гц, 1H, 3-H); 10,4–11,2 (шир. с, 1H, COOH).

Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 16,3; 28,1; 36,4; 42,4; 177,8; 211,0.

4,5-Диметилфуран-2(5H)-он 12. Смесь кетокислоты **11** (11,98 г, 92 ммоль) и уксусного ангидрида (15,3 г, 150 ммоль) перемешивали при 90°C в течение 3 ч, затем прибавили раствор гидроксида натрия (6 г, 150 ммоль) в воде (15 мл) и перемешивали еще 3 ч при 90°C. После охлаждения реакционную смесь медленно прибавили к раствору K₂CO₃ (13,8 г, 100 ммоль) в воде (20 мл). Полученную смесь экстрагировали 4×50 мл диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные вытяжки осушили MgSO₄, а растворитель упарили при пониженном давлении, что позволило после перегонки ($t_{\text{кип}} = 95\text{--}97^\circ\text{C}$, 20 мм рт. ст.) получить ненасыщенный лактон **12** (7,61 г, 68 ммоль, 74%) в виде бесцветной вязкой жидкости с приятным медовым запахом.

ИК-спектр (CCl₄, ν , см⁻¹): 2980, 2933, 2900, 1760, 1647, 1280, 1167, 1160, 1080, 947, 887, 853.

Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 1,43 (д, $J = 6,9$ Гц, 3H, 4-Me); 2,06 (с, 3H, 3-Me); 4,90 (кв, $J = 6,8$ Гц, 1H, 4-H); 5,79 (с, 1H, 2-H).

Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 13,4; 17,8; 80,8; 116,0; 169,9; 172,9.

2-Метилоттановая кислота 7. К кипящей пропионовой кислоте (237 г, 3,2 моль) прибавляли в течение 5 ч раствор гексена-1 (16,8 г, 200 ммоль) и перекиси *трет*-бутила (11,68 г, 80 ммоль) в пропионовой кислоте (60 мл). После охлаждения реакционную смесь перелили в прибор для перегонки и фракционировали. Первую фракцию (60–130°C) отбросили, вторую фракцию (120–150°C), содержащую преимущественно регенерированную пропионовую

кислоту, вернули в синтез, а кубовый остаток оставили для окончательной перегонки. Синтез повторили еще 4 раза, используя всякий раз регенерированную пропионовую кислоту. Объединенные кубовые остатки перегнали в вакууме водоструйного насоса (фракция 141–145°C, 17 мм рт. ст.), что позволило получить 2-метилоктановую кислоту **7** (102,5 г, 649 ммоль, 65%) в виде бесцветной жидкости.

ИК-спектр (CCl₄, ν, см⁻¹): 2960, 2920, 2860, 1795, 1710, 1470, 1460, 1420, 1385, 1295, 1240, 960, 725.

Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 0,88 (т, J = 6,6 Гц, 3H, 8-H); 1,18 (д, J = 7,2 Гц, 3H, 2-Me); 1,22–1,36 (м, 8H, 4-, 5-, 6-, 7-H); 1,43 (уш. секстет, J = 6,9 Гц, 1H, 3-H); 1,68 (уш. секстет, J = 7,0 Гц, 1H, 3-H); 2,46 (уш. секстет, J = 6,9 Гц, 1H, 2-H); 11,6–12,4 (шир. синглет, 1H, COOH).

Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 14,0; 16,7; 22,6; 27,1; 29,1; 31,6; 33,5; 39,4; 183,8.

2-Метилоктан-1-ол 9. К суспензии LiAlH₄ (18,54 г, 488 ммоль) в диэтиловом эфире (350 мл) при охлаждении и перемешивании прибавили по каплям раствор 2-метилоктановой кислоты **7** (93,3 г, 591 ммоль) в диэтиловом эфире (150 мл). Реакционную смесь перемешивали дополнительно 1 ч при комнатной температуре, а затем еще 1 ч при кипении раствора, после чего охладили ледяной водой и обработали 20 мл этилацетата. В охлажденную до 0°C реакционную смесь по каплям прибавили избыток воды до полного прекращения выделения водорода, после чего прилили 20%-ную серную кислоту до полного растворения образовавшегося осадка солей алюминия. Органический слой отделили, а водный дополнительно экстрагировали 2×100 мл эфира. Объединенные органические вытяжки осушили MgSO₄, эфир упарили, а спирт **9** перегнали при пониженном давлении (*t*_{кип} = 97–100°C, 16 мм рт. ст.), что позволило получить его с выходом 79,12 г (549 ммоль, 93%) в виде бесцветной жидкости. Спектральные характеристики продукта соответствовали литературным данным [25].

ИК-спектр (CCl₄, ν, см⁻¹): 3640, 3340, 2960, 2935, 2925, 2880, 2855, 1475, 1460, 1380, 1035, 725.

Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 0,87 (т, J = 6,8 Гц, 3H, 8-H); 0,90 (д, J = 7,0 Гц, 3H, 2-Me); 1,02–1,14 (м, 1H, 3-H); (м, 9H, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-H); 1,59 (уш. октет, J = 6,4 Гц, 1H, 2-H); 1,73 (уш. с, 1H, OH); 3,40 (дд, J = 10,3; 6,4 Гц, 1H, 1-H); 3,49 (дд, J = 10,3; 5,7 Гц, 1H, 1-H).

Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 14,0; 16,5; 22,6; 26,9; 29,5; 31,8; 33,1; 35,7; 68,2.

2-Метил-1-хлороктан 4. Смесь спирта **9** (79,12 г, 549 ммоль), SOCl₂ (130,9 г, 1,1 моль), пиридина (1,58 г, 20 ммоль) и хлорида натрия (2,93 г, 50 ммоль) кипятили 2 сут. Реакционную смесь обработали водой, органическую фазу

отделили, а водную экстрагировали 2×50 мл петролейного эфира. Объединенные органические экстракты осушили MgSO₄, растворитель отогнали под пониженным давлением на роторном испарителе, а остаток неочищенного хлорида **4** перегнали в вакууме водоструйного насоса (*t*_{кип} = 85–88°C, 20 мм рт. ст.), что позволило получить его с выходом 67,12 г (413 ммоль, 75%) в виде бесцветной жидкости.

ИК-спектр (CCl₄, ν, см⁻¹): 2960, 2935, 2920, 2875, 2860, 1475, 1460, 1440, 1380, 725, 695.

Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 0,88 (т, J = 6,7 Гц, 3H, 8-H); 1,00 (д, J = 6,5 Гц, 3H, 2-Me); 1,18–1,36 (м, 9H, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-H); 1,38–1,50 (м, 1H, 3-H); 1,80 (уш. октет, J = 6,3 Гц, 1H, 2-H); 3,40 (дд, J = 10,5; 6,4 Гц, 1H, 1-H); 3,48 (дд, J = 10,5; 5,1 Гц, 1H, 1-H).

Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 14,0; 17,7; 22,6; 26,8; 29,4; 31,8; 34,0; 35,5; 51,3.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе продемонстрирован синтетический потенциал реакций радикального присоединения по C=C-связи для получения ключевых веществ в диастереоселективных синтезах молекул феромонов с разветвленным углеродным скелетом.

Литература

1. Synthesis and lipase catalysed stereoselective acylation of some 3-methylalkan-2-ols, identified as sex pheromone precursors in females of pine sawfly species / E. Hedenstrom [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 2002. – № 11. – P. 1810–1817.
2. Chiral synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, potential sex pheromone components of the pine sawfly *Neodiprion sertifer* (Geoff.). / S. Bystrom [et al.] // Tetrahedron. – 1981. – Vol. 37, № 12. – P. 2249–2254.
3. Synthesis and gas chromatographic separation of the eight stereoisomers of diprionol and their acetates, components of the sex pheromone of pine sawflies / H.-E. Hogberg [et al.] // Tetrahedron. – 1990. – Vol. 46, № 8. – P. 3007–3018.
4. Prokhorevich, K. N. The synthesis of the insect pheromone (2S,3R,7R)-3,7-dimethyltridec-2-yl acetate from racemic 3,4-dimethyl-γ-butyrolactone by diastereoselective chiral resolution / K. N. Prokhorevich, O. G. Kulinkovich // Tetrahedron: Asymmetry. – 2006. – Vol. 17, № 21. – P. 2976–2980.
5. Transformation of esters into allyl halides via substituted cyclopropanols. Application in the synthesis of (2S,3R,7R/S)-3,7-dimethyltridec-2-yl acetate and propionate, sex attractants of pine sawfly *Diprion pini* / A. V. Bekish [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45, № 27. – P. 5253–5255.
6. Transformation of esters into 2-substituted allyl halides via tertiary cyclopropanols: application in the stereoselective synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethyl-2-pentadecyl acetate, the sex pheromone

- of the pine sawfly *Neodiprion sertifer* / A. V. Bekish [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – № 22. – P. 5069–5075.
7. Ebert, S. Synthesis of the insect pheromone (2S,3S,7R/S)-diprionyl acetate by stereoselective protonation / S. Ebert, N. Krause // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 11. – P. 3831–3835.
8. A concise asymmetric synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, the sex pheromones of pine sawflies / P.-Q. Huang [et al.] // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69, № 11. – P. 3964–3967.
9. Sex pheromone of pine sawflies: enantioselective lipase catalysed transesterification of *erythro*-3,7-dimethylpentadecan-2-ol, diprionol / M. Lundh [et al.] // Tetrahedron: Asymmetry. – 1996. – Vol. 7, № 11. – P. 3277–3284.
10. Hedenstrom, E. Efficient opening of *trans*-2,3-epoxybutane by a higher order cuprate: synthesis of *erythro*-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate, pheromone of pine sawflies / E. Hedenstrom, H.-E. Hogberg // Tetrahedron. – 1994. – Vol. 50, № 17. – P. 5225–5232.
11. Kallmerten, J. An effective strategy for acyclic synthesis via iterative rearrangement of allylic glycolates. Synthesis of a pine sawfly pheromone / J. Kallmerten, M. Balestra // J. Org. Chem. – 1986. – Vol. 51, № 14. – P. 2855–2857.
12. Preparation of stereochemically pure sex pheromone components of the pine sawfly (*Neodiprion sertifer*) and field tests of the synthetic compounds / A. Tai [et al.] // Agric. Biol. Chem. – 1990. – Vol. 54, № 7. – P. 1753–1762.
13. Синтез и биотестирование пропионатов стереоизомерных 3,7-диметилпентадекан-2-олов – половых аттрактантов рыжего соснового пилильщика (*Neodiprion sertifer Geoffr.*) / А. В. Бекиш [и др.] // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 6–7 дек. 2005 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: О. А. Атрощенко [и др.]. – Минск, 2005. – С. 236–238.
14. Синтез стереоизомерных эфиров 3,7-диметилтридекан-2-ола и 3,7-диметилпентадекан-2-ола – феромонов обыкновенного и рыжего сосновых пилильщиков / А. В. Бекиш [и др.] // Сб. науч. тр. / Ин-т леса НАН Беларуси. – Гомель, 2005. – Вып. 63: Проблемы лесоведения и лесоводства (Институту леса НАН Беларуси – 75 лет). – С. 323–325.
15. Троянский, Э. И. Стереохимия окислительной лактонизации 2- и 3-метилпентановых кислот в системах пероксидисульфат натрия – хлорид металла / Э. И. Троянский, И. В. Свистанько, Г. И. Никишин // Изв. АНССР. Сер. хим. – 1985. – № 1. – С. 133–139.
16. Петров, А. Д. Свободнорадикальное присоединение одноосновных кислот и их метиловых эфиров к α -олефинам / А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Ю. Н. Огибин // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 131, № 3. – С. 580–583.
17. Никишин, Г. И. Реакция свободнорадикального присоединения карбоновых кислот к α -олефинам / Г. И. Никишин, Ю. Г. Огибин, А. Д. Петров // Труды по химии и хим. технологии. – 1961. – Вып. 1. – С. 123–131.
18. Cerfontain, H. Facile photochemical synthesis of some 4-oxoalkanoic acids and esters / H. Cerfontain, P. C. M. van Noort // Synthesis. – 1980. – № 5. – P. 490–492.
19. Gunther, C. 3-Methyl-4-octanolid - "quercuslacton, whiskylacton" – struktur und eigenschaften der stereoisomeren / C. Gunther, A. Mosandl // Liebigs Ann. Chem. – 1986. – № 12. – P. 2112–2122.
20. Patrick, T. M. The free radical addition of aldehydes to unsaturated polycarboxylic esters / T. M. Patrick // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 17, № 7. – P. 1009–1016.
21. Синтез и реакции конденсации 5-алкил-3Н-тиолен-2-онов и 5-алкил-3Н-фуран-2-онов по метиленовой группе гетероцикла / В. А. Седавкина [и др.] // ХГС. – 1987. – № 4. – С. 451–454.
22. Synthesis of 2-penten-4-olides, 3-penten-4-olides, and 4,4-dialkyl-1,3-cyclopentanediones by acid- and base-induced isomerization of 4-penten-4-olides (γ -methylene- γ -butyrolactones) / E. Guntrum [et al.] // Synthesis. – 1986. – № 11. – P. 921–925.
23. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 544 с.
24. Milas, N. A. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-Butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide / N. A. Milas, D. M. Surgenor // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68, № 2. – P. 205–208.
25. Total synthesis and structure assignment of the antitumor antibiotic aranorosin / P. Wipf [et al.] // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58, № 25. – P. 7195–7203.