

中国科学院动物研究所编辑

动物学集刊

SINOZOOLOGIA

4

科学出版社

1986年10月

动物学集刊 第4集

(1986年10月)

目 录

桃蛀螟性信息素反-10-十六烯醛及其顺式异构体的合成	刘孟英、孟宪佐、阎忠诚、苏荣辉 (1)
前列腺素 (PGE, PGF) 对家鱼的催产效应	柳建昌、程丽仁、王启伦、马素珍 (9)
七星瓢虫咽侧体与卵巢发育的关系	仇序佳、魏定义、郭 鄂 (15)
7504、DDT 对抗性和正常家蝇的毒效及其穿透和解毒速率关系	冯国蕾、孙耘芹、孟玉兰 (23)
棉铃虫核型多角体病毒新毒株的分离及其毒力的研究	蔡秀玉、丁 翠、王牧牧 (31)
绿尾虹雉的染色体组型	邹昭芬 (37)
鳄蜥与异蜥外形及骨骼系统比较	吴翠衡、黄祝坚 (41)
短肠科半肠属一新种	祝 华 (51)
湖北省淡水蟹类的研究	戴爱云、陈国孝、张绍清、林 华 (55)
申克尔记述的中国舞蛛属(蜘蛛目: 狼蛛科)种类的厘订	宋大祥 (73)
安徽数种卵形蛛和弱蛛记述	宋大祥、徐亚君 (83)
无声蝗属一新种(直翅目: 蝗科)	刘举鹏 (89)
中国蝗卵的研究: 新疆蝗卵的形态记述	刘举鹏、席瑞华 (91)
中国疙蝗属二新种(直翅目: 癞蝗科)	李鸿昌 (97)
木鼻白蚁一新种(等翅目: 鼻白蚁科)	黄复生、朱世模 (103)
中国硬蓟马属种类记录及新种记述	韩运发 (107)
中国寄蝇科狭颊寄蝇属的记述	赵建铭、梁恩义 (115)
圆眼卷蛾属一新种(鳞翅目: 卷蛾科)	刘友樵、白九维 (149)
中国圆角卷蛾属研究(鳞翅目: 卷蛾科)	刘友樵、白九维 (151)
茸毒蛾属新种记述(鳞翅目: 毒蛾科)	赵仲苓 (157)
帕毒蛾属一新种(鳞翅目: 毒蛾科)	赵仲苓 (169)
中国绣苔蛾属新种记述(鳞翅目: 灯蛾科: 苔蛾亚科)	方承莱 (171)
中国金苔蛾属新种记述(鳞翅目: 灯蛾科: 苔蛾亚科)	方承莱 (175)
中国绵苔蛾属的研究及新种记述(鳞翅目: 灯蛾科: 苔蛾亚科)	方承莱 (178)
中国苔蛾属新种记述(鳞翅目: 灯蛾科: 苔蛾亚科)	方承莱 (180)
中国刺蛾科记述(鳞翅目: 刺蛾科)	蔡荣权 (183)

切根虫亚科二新种记述(鳞翅目:夜蛾科).....	陈一心 (187)
中国四斑尺蛾属三新种(鳞翅目:尺蛾科:花尺蛾亚科).....	薛大勇 (191)
中国长黄胡蜂属纪要(膜翅目:胡蜂科).....	李铁生 (195)
中国黄胡蜂属记述(膜翅目:胡蜂科).....	李铁生 (201)
围脊姬蜂属一新种(膜翅目:姬蜂科:肿跗姬蜂亚科).....	王淑芳 (207)
中国花条蜂属的研究及新种记述(蜜蜂总科:条蜂科).....	吴燕如 (209)
横断山蜜蜂四新种记述(膜翅目:蜜蜂总科).....	吴燕如 (213)

文 献 综 述

我国乳状菌研究的十年.....	张书方、万玉玲 (219)
松干蚧属的分布区和寄主植被(同题目:蚧总科).....	王子清 (225)

研 究 简 报

中华涡蛛的扫描电镜观察.....	宋大祥、李敏敏 (229)
中国蚜总科新纪录.....	张广学、刘丽娟 (239)

SINOZOOLOGIA No. 4 (October, 1986)

(Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing, China)

CONTENTS

- Synthesis of the sex pheromone of the yellow peach moth (E)-10-Hexadecenal and its Z-isomer
..... Liu Meng-ying, Meng Xian-zuo, Yan Zhong-cheng & Su Rong-hui (8)
- The effect of prostaglandin E₂ and 15-methyl-PGF_{2α} on induction of spawning in domestic fishes
..... Liu Jian-chang, Cheng Li-ren, Wang Qi-lun & Ma Su-zhen (14)
- Relationship between the development of ovary and the corpora allata of *Coccinella septempunctata* L. Chou Hsu-chia, Wei Ding-yi & Guo fu (21)
- The penetration and detoxication rates of 7504 and DDT in relation to their toxicities in resistant and susceptible strains of houseflies
..... Feng Guo-lei, Sun Yun-qin & Meng Yu-lan (29)
- Isolation and infectivity of a new isolate of nuclear-polyhedrosis virus from the cotton bollworm, *Heliothis armigera*
..... Cai Xiuyu, Ding Cui & Wang Mumu (35)
- The karyotype of *Lophophorus lhuysii* (Aves: Phasianidae)
..... Zou Zhaofen (39)
- A comparison of the external characters and the skeletal system between *Shinisaurus crocodilurus* and *Xenosaurus grandis*
..... Wu Cui-heng & Huang Zhu-jian (48)
- A new species of the genus *Mesocoelium* (Brachycoeliidae) from China
..... Zhu Hua (53)
- A study of the freshwater crabs from Hubei Province
..... Dai Ai-yun, Chen Guo-xiao, Zhang Shao-qing & Lin Hua (69)
- A revision of the Chinese wolf spiders of the genus *Alopecosa* described by Schenkel (Araneae: Lycosidae) Song Daxiang (82)
- Some species of oonopids and leptonetids from Anhui Province, China (Arachnida: Araneae) Song Daxiang & Xu Yajun (87)
- A new species of the genus *Asonus* Yin (Orthoptera: Acrididae)
..... Liu Ju-peng (90)
- Studies on the eggs of Chinese Acridoids: Morphological descriptions of the eggs of Acridoids from Sinjiang Liu Ju-peng & Xi Rui-hua (94)
- Two new species of the genus *Pseudotmethis* B. -Bienko from China (Orthoptera: Pamphagidae) Li Hong-chang (100)
- A new species of the genus *Styloterme*s (Isoptera: Rhinotermitidae)
..... Huang Fu-sheng & Zhu Shi-mo (105)
- Notes on the Chinese *Scirtothrips* Shull with descriptions of two new species (Thysanoptera: Thripidae) Han Yun-fa (111)

A Study of the Chinese <i>Carcelia</i> R. -D. (Diptera: Tachinidae)	Chao Chien-ming & Liang En-yi (144)
A new species of <i>Ebodina</i> (Lepidoptera: Tortricidae)	Liu You-qiao & Bai Jiu-wei (150)
A study of the Chinese <i>Eboda</i> Walker (Lepidoptera: Tortricidae)	Liu You-qiao & Bai Jiu-wei (153)
Ten new species of the genus <i>Dasychira</i> Stephens (Lepidoptera: Lymantriidae)	Chao Chung-ling (166)
A new species of the <i>Parakanchia</i> Bethune-Baker (Lepidoptera: Lymantriidae)	Chao Chung-ling (170)
A study on the Chinese Asuridia with descriptions of new species (Lepidoptera: Arctiidae: Lithosiinae)	Fang Cheng-lai (174)
On the Chinese <i>Chrysorabdia</i> Butler with descriptions of new species (Lepidoptera: Arctiidae: Lithosiinae)	Fang Cheng-lai (177)
A study on the Chinese <i>Ovipennis</i> with descriptions of new species (Lepidoptera: Arctiidae: Lithosiinae)	Fang Cheng-lai (179)
New species of the genus <i>Agylla</i> from China (Lepidoptera: Arctiidae: Lithosiinae)	Fang Cheng-lai (182)
Notes on the Chinese new species of the genus <i>Phrixolepia</i> Butler (Lepidoptera: Limacodidae)	Cai Rong-quan (186)
Descriptions of two new species of Agrotinae from China (Lepidoptera: Noctuidae)	Chen Yi-xin (189)
Three new species of the genus <i>Stamnodes</i> Guenée from Xizang, China (Lepidoptera: Geometridae: Larentiinae)	Xue Da-yong (194)
Notes on the genus <i>Dolichovespula</i> from China (Hymenoptera: Vespidae)	Lee Tie-sheng (199)
Notes on the genus <i>Vespula</i> from China (Hymenoptera: Vespidae)	Lee Tie-sheng (205)
A new species of the genus <i>Perisphincter</i> Townes (Hymenoptera: Ichneumonidae: Anomalinae)	Wang Shu-fang (208)
A study on <i>Anthomegilla</i> from China with descriptions of two new species (Apoidea: Anthophoridae)	Wu Yan-ru (212)
Four new species of bees from Hengduan Mountain of China (Hymenoptera: Apoidea)	Wu Yan-ru (216)

Review

Studies on milky disease bacteria in China, 1974—1984	Chang Shu-fang & Wan Yu-ling (224)
The distributional regions of <i>Matsucoccus</i> Cockerell and the phytogeographical regions of their hosts (Homoptera: Coccoidea)	Wang Tze-ching (228)

Scientific Note

Scanning electronmicroscopic observation on the spider <i>Octonoba sinensis</i> (Simon) (Araneae: Uloboridae)	Song Daxiang & Li Minmin (233)
New records of Aphidoidea in China	Zhang Guangxue & Liu Lijuan (239)

桃蛀螟性信息素反-10-十六烯醛 及其顺式异构体的合成

刘孟英 孟宪佐 阎忠诚 苏荣辉

(中国科学院动物研究所)

摘要 本文报道桃蛀螟 (*Dichocrocis punctiferalis* Guenée) 性信息素反-10-十六烯醛(1)及其顺式异构体(2)的合成。以10-溴代癸醇为原料经 Wittig 反应制得顺-10-十六烯醇(4), 再经两种双键异构化方法转变成反-10-十六烯醇(5), 再氧化成 1。另一条路线以 9-溴代壬醇或丙炔醇为原料, 经炔烃中间体制备 4 及 5, 再氧化成 1 及 2。含有 10% 顺式异构体的 1 在田间具有较高的诱蛾活性。

桃蛀螟 (*Dichocrocis punctiferalis* Guenée) 属鳞翅目螟蛾科, 是为害苹果、桃、板栗、向日葵等多种果树和农作物的害虫。其雌蛾分泌的性信息素的一个组份的化学结构已被鉴定为反-10-十六烯醛(1) (Konno 等, 1982), 在第 10 位上有双键的十六碳链化合物作为鳞翅目昆虫性信息素是首次发现。田间试验表明, 混有 10% 的顺式异构体的反-10-十六烯醛的诱蛾活性比纯的反式异构体高 3 倍, 因此顺-10-十六烯醛也被推测为活性组份之一。Konno 等 (1982) 提出了一条以丙炔醇为原料的合成路线, 但未详细报道合成方法。

为了开展桃蛀螟性信息素的应用研究, 我们用三条路线合成了反-10-十六烯醛(1)。前两条路线是用 Wittig 反应先制得顺-10-十六烯醇(4) (Horiike 等, 1978, 1980), 经两种异构化方法 (Litchfield 等, 1963; 周维善等, 1983; Sonnet 等, 1976) 将部分顺式双键转变成反式双键, 再经氧化 (Corey 等, 1975) 而制得 1 (图 1)。第三条炔化物路线 (Schwarz 等, 1972), 以 9-溴代壬醇及庚炔为原料, 经五步反应制得 1。这条路线所用的中间体 10-十六炔醇四氢吡喃醚(14) 也可以用丙炔醇为原料, 经烷基化及炔烃多位异构化等步骤制得 (Brown 等, 1975; 仲同生等, 1982; Hommes 等, 1977) (图 2)。十六-10-炔醇(15) 经四氢铝锂反式还原 (Rossi 等, 1977) 或用 P-2Ni 催化氢化 (Brown 等, 1973) 而分别制得反-10-十六烯醇(5) 及其顺式异构体(4)。化合物 4 与 5 分别经氧化而得产品 1 及 2。

炔化物路线易于制成高纯度的反、顺异构体, 原料也不困难。但从实际应用角度看, 用 Wittig 反应先制得顺-10-十六烯醇再经亚硝酸钠-硝酸异构化的路线较为有利。这条

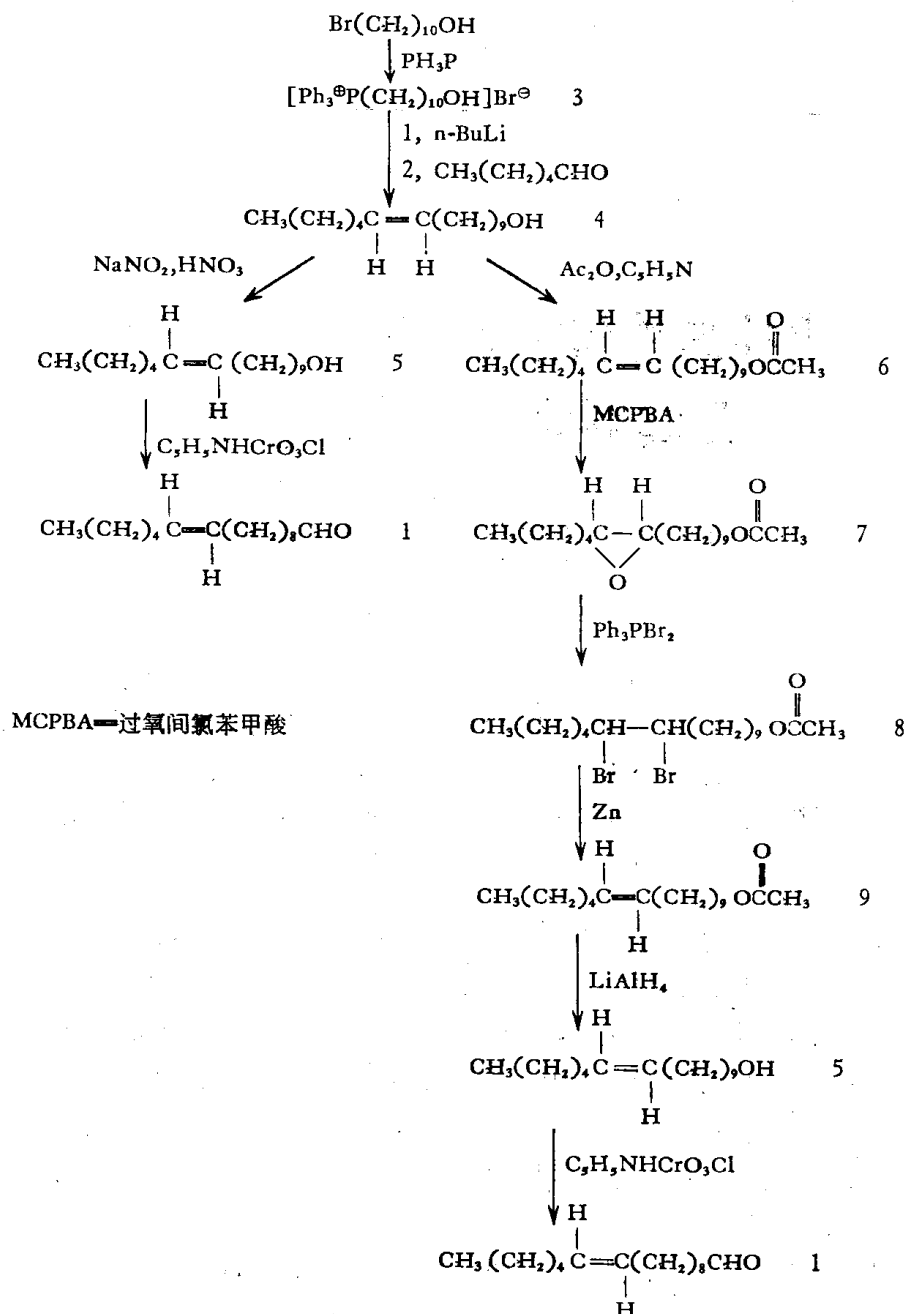


图1 合成图示一

路线短(只有三步),收率高(41%),产品中顺式异构体含量为10—12%,与田间诱蛾最适配比(90%反式,10%顺式)相接近。这样,产品可免去分别合成反、顺两种异构体再进行复配的步骤,而直接现场使用。此点已为1982—1983年田间试验所证实。

实 验

所有沸点均未校正。红外用 SP-200 型仪测定,均用液膜法。核磁用 Cameca 250 MHz 仪测定,以四甲基硅烷为内标, CDCl_3 为溶剂。气相色谱,柱(1): 5% DEGS, 100—200 目白色担体, $2\text{m} \times 2\text{mm}$ 不锈钢柱,柱温 190°C 。柱(2): OV-225 SCOT 型弹性石英柱, $28\text{m} \times 0.3\text{mm}$, 载气为氢气,柱前压 $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$, 自 160°C 程序升温到 230°C ,

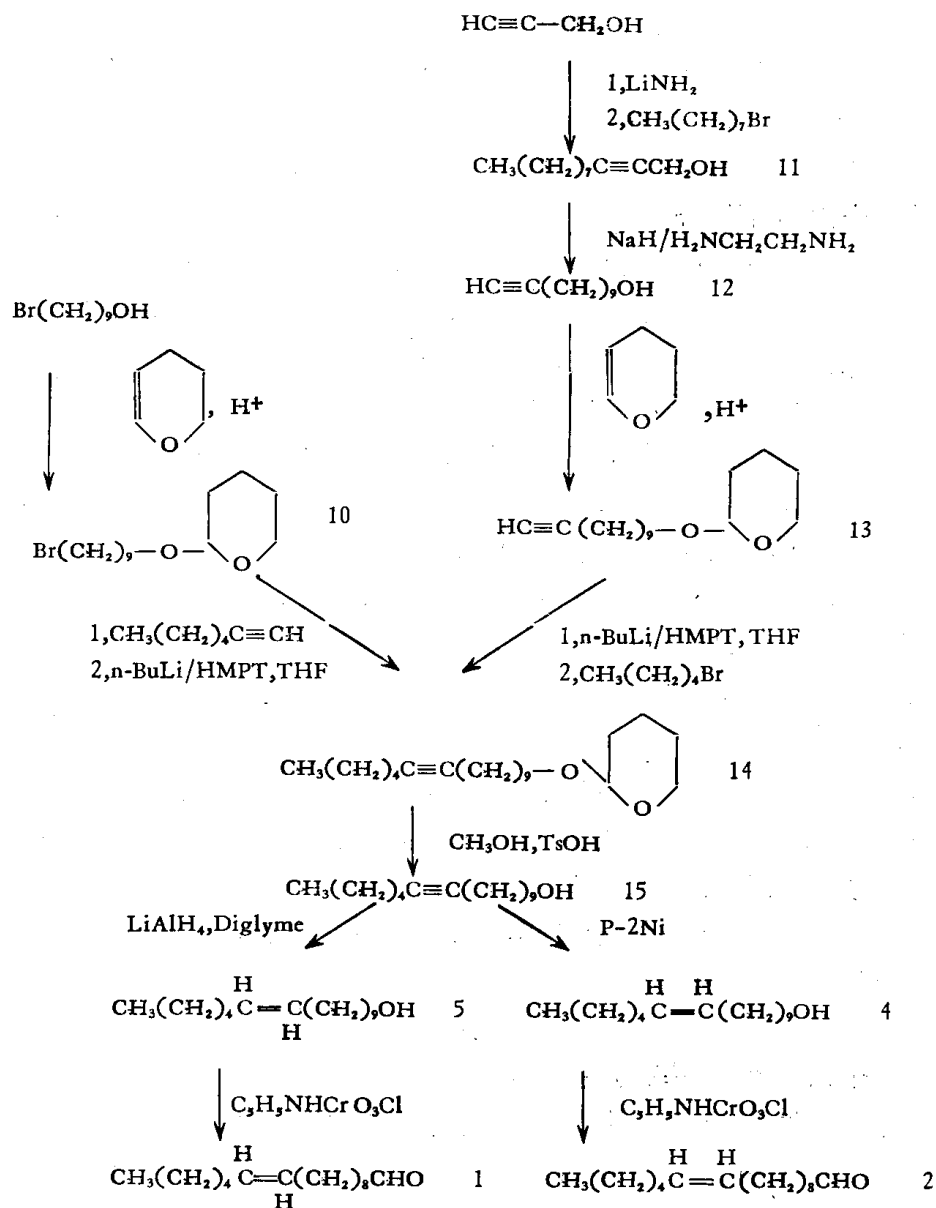


图2 合成图示二

速率为 3℃/分钟 (min), 分流比为 1:17 或 1:25。

顺-10-十六碳烯-1-醇 (4)

将 17.4 克 ω -溴代正癸醇、22 克三苯基膦及 20 毫升无水苯一起回流 24 小时(h), 生成透明膏状 (10-羟基癸基)三苯基溴化磷 (3)。倾出溶剂, 用无水乙醚洗三次, 经真空干燥, 不必进一步纯化, 可直接用于下步反应。

在盛有上述磷盐 (3) 的烧瓶中加入 200 毫升(ml)二甲基亚砜, 搅拌, 待磷盐全部溶解以后, 在氮气保护下滴加 150 毫克当量的正丁基锂己烷液, 控制反应温度在 10℃ 以下。加毕, 继续搅拌 15 分钟, 滴加 12 克正己醛。加毕, 再搅拌 30 分钟。将产物倒入 100 毫升冰水中, 酸化, 用己烷提取, 干燥, 蒸馏, 得产物 (4) 10.2 克(g) (两步总收率 55.4%)。沸程 138—140℃/0.45 mmHg*。

* 毫米汞柱 (mmHg) 为非许用单位 [= 133.322Pa]。

GC: 柱 2 分析 Z:E = 93.9:6.1。

IR: 3400 (OH), 740 (顺式双键) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.88 (3H, t), 1.30—1.6 (20H, m), 1.90 (1H, s), 2.1 (4H, m), 3.62 (2H, t) 5.30 (2H, m)。

反-10-十六碳烯醇 (5)

A 法 于有氮气保护的 50 毫升三角瓶中, 置入 5 克 Z-10-十六烯醇(4)、2 毫升新配制的 2M* NaNO_2 , 在氮气中加热到 80℃, 在搅拌下滴加 1.5 毫升 4M 的 HNO_3 , 并在此温度下继续搅拌 1 小时, 通入氮气, 使反应物迅速冷到室温, 加入 30 毫升蒸馏水, 用己烷萃取, 己烷液依次用水、5% NaHCO_3 、饱和食盐水洗到中性。蒸除溶剂后, 减压蒸馏, 得反-10-十六烯醇。沸程 130—140℃/0.3 mmHg, 得 3.9 克, 收率 78%。

GC: 柱 2, E:Z = 88.4:11.6

IR: 3400 (OH), 980 (反式双键) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.88 (3H, t); 1.28—1.60 (20H, m); 1.63 (1H, s); 1.96 (4H, m); 3.62 (2H, t); 5.34 (2H, m)。

B 法 0.8 克 9 与 0.15 克四氢铝锂在 25 毫升无水乙醚中回流 2 小时, 常法处理后, 得 0.6 克 5, 收率 88%。

其 IR 及 ^1H NMR 与 A 法产品相同。

C 法 在 500 毫升三口瓶中加入 4 克 15、4 克 LiAlH_4 和 40 毫升 Diglyme, 在 145℃ 加热 4.5 小时, 冷至室温, 加入 100 毫升乙醚, 再小心地加入 20 毫升水和 100 毫升 10% H_2SO_4 , 用乙醚萃取。经洗涤、干燥、蒸出溶剂后减压蒸馏, 得产物 5 3.8 克(收率 94.3%), 沸程 142—144℃/1 mmHg。

其 IR 及 ^1H NMR 与 A 法和 B 法制备的产品相同。

顺-10-十六碳烯-1-基乙酸酯 (6)

将 5 克 4 滴加到 16 毫升乙酐及 16 毫升吡啶的混合物中, 放置过夜, 常法处理后, 得产物 6 4.8 克, 收率 81%。

GC: 柱 1 保留时间 4 分 5 秒; 柱 2 分析: Z:E = 90:10

IR 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1260 ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$), 740 (顺式双键) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.86 (3H, t); 1.29—1.60 (20H, m); 2.0 (4H, m); 2.03 (3H, s); 4.01 (2H, t); 5.29 (2H, m)。

顺-10, 11-环氧十六碳-1-基乙酸酯 (7)

将 3 克 6 溶于 25 毫升二氯甲烷中, 冷到 0℃, 在搅拌下分批加入 3.75 克过氧间氯苯甲酸。搅拌 2 小时, 于冰箱内放置过夜。常法处理得 2.7 克 7, 收率 85%。

GC: 柱 1 保留时间 15 分 50 秒 (s); 柱 2, Z:E = 86.4:13.6。

IR: 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1260 ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$) cm^{-1} 。

* 克分子浓度 (M) 为非许用单位 [$1\text{M} \triangleq 1\text{mol/L} = 10^3\text{mol/m}^3$]。

^1H NMR δ 值: 0.90 (3H, t); 1.3—1.6 (24H, m); 2.05 (3H, s); 2.90 (2H, t). 4.02 (2H, t)。

10, 11-二溴十六碳-1-基乙酸酯 (8)

在 50 毫升干燥苯中, 溶解 2.97 克三苯膦, 然后滴加 0.58 毫升溴 (1.8 克)。混合物冷到室温后滴加 2.5 克 **7**, 并于室温下搅拌过夜。浓缩后加入石油醚, 滤除固体物。将溶剂蒸除, 残留物用硅胶柱 (40 克硅胶 100—200 目) 纯化。得 2.3 克 **8**, 收率 69%。

IR: 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1260 ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.9 (3H, t); 1.3—1.6 (20H, m); 1.94 (4H, m); 2.04 (3H, s); 4.02 (3H, t); 4.14 (2H, dd)。

反-10-十六碳烯-1-基乙酸酯 (9)

将 1.6 克 **8** 溶于干燥的二甲基甲酰胺中, 冷到 5°C , 搅拌下加入 2 克活化锌粉。混合物在 $5-10^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 小时。常法处理后得 1.12 克 **9**, 收率 76%。

GC: 柱 2 分析 Z:E = 10.3:89.7

IR: 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1260 ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$), 980 (反式双键) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.88 (3H, t); 1.28—1.60 (20H, m); 1.96 (4H, m); 2.04 (3H, s); 4.02 (2H, t); 5.34 (2H, m)。

2-(ω -溴代壬氧基)四氢吡喃 (10)

16.7 克 ω -溴代正壬醇与 8.4 克 2,3-二氢吡喃反应, 常法处理后得 **10** 19.5 克, 收率 84.8%, 沸程为 $158-160^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$ 。

IR: 2940, 1480, 1370, 1270, 1220, 1160, 1140, 1100, 1060, 930, 890, 840, 740 cm^{-1} 。

2-十一碳炔-1-醇 (11)

向氨基锂 (由 14 克金属锂制备) 在 1500 毫升液氨中的悬液中滴加 42 克丙炔醇, 搅拌 1 小时, 然后滴加 145 克正辛基溴和 150 毫升 THF 的混合液, 搅拌 11 小时, 然后加入 NH_4Cl 。待氨挥发尽后, 用常法进行处理。经蒸馏得 86 克 **11**, 沸程 $130-132^\circ\text{C}/9\text{mmHg}$, 收率 68%。

IR: 3300 (OH), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.88 (3H, t) 1.27—1.60 (12H, m); 2.20 (2H, t); 2.40 (1H, s); 4.22 (2H, s)。

10-十一碳炔醇-1 (12)

在盛有 26.04 克 NaH 的瓶中, 加入 200 毫升干燥的乙二胺, 常温下搅拌 2 小时后升至 $70-80^\circ\text{C}$, 至不冒气泡为止, 然后加 52 克 **11**。在 38°C 时保温 3 小时, 反应完全后 (GC 检测), 用乙醚萃取。常法处理后得 42.4 克 **12**, 收率 81%, 沸程为: $95-100^\circ\text{C}/0.4\text{mmHg}$ 。

IR: 3350 (OH), 3260 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C}$)。

^1H NMR δ 值: 1.31—1.56 (14H, m); 1.74 (1H, s); 1.93 (1H, s, $\text{C}\equiv\text{CH}$); 2.18 (2H, t); 3.61 (2H, t)。

2-(10-十一碳炔氧基)四氢吡喃(13)

按 10 的方法,由 27 克 12 及 15 克 2,3-二氢吡喃制备)。常法处理后得 39 克 13 (收率 97%), 沸程: 85—90°C/0.2mmHg。

IR: 3260 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1160, 1150, 1120, 1060 cm^{-1} 。

2-(10-十六碳炔氧基)四氢吡喃(14)

A 法 在 500 毫升三口瓶中加入 4.9 克庚炔-1 和 50 毫升 THF,外面用冰水冷却。在搅拌和氮气保护下滴加 50 毫升 1.5M 的正丁基锂己烷溶液,加毕,继续搅拌 0.5 小时。滴加 9.3 克 10 的 HMPT 溶液(100 毫升),控制反应温度在 0°C 以下。加毕,在室温下再搅拌 1 小时。将产物倒入冰水中,用己烷萃取;按常法处理得 9.4 克 14, 收率 72.9%, 沸程为 158—160°C/0.2mmHg。

IR: 2940, 1480, 1370, 1220, 1160, 1140, 1110, 1060, 1010, 930, 890, 840, 740 cm^{-1} 。

B 法 将 8.0 克 13 溶于 20 毫升 THF 中,在冰水冷却下加入 11 毫升正丁基锂(2.93M 己烷液),搅拌 0.5 小时后,滴加 6 克正戊基溴的 HMPT 溶液(20 毫升)。室温搅拌 1 小时,常法处理后得 8.3 克 14, 收率 81.2%。

IR: 同 A 法所得产物。

10-十六碳炔-1-醇(15)

将 5.8 克 14 (A 法制备), 100 毫升甲醇及 1 克对甲苯磺酸一起回流 3 小时。蒸出大部分甲醇后加入 10 毫升水。用乙醚萃取,常法处理得 4 克 15, 收率 93.5%。沸程: 138—142°C/0.5mmHg。

IR: 3400, 2940, 1480, 1080, 740 cm^{-1} 。

$^1\text{HNMR}$ δ 值: 0.89 (3H, t); 1.30—1.58 (20H, m); 1.73 (1H, s); 2.12 (4H, t); 3.60 (2H, t)。

反-10-十六碳烯醛(1)

A 法 按文献方法 (Corey 等, 1975) 由 0.32 克 5 (A 法制备) 及 0.45 克氯铬酸吡啶盐制备,常法处理后得产物 0.3 克,收率 95%。

GC: 柱 2 分析 E:Z = 92.1:7.9。

IR: 2690 (CHO), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 980 (反式双键) cm^{-1} 。

$^1\text{HNMR}$ δ 值: 0.88 (3H, t); 1.3—1.6 (18H, m); 1.98 (4H, m); 2.40 (2H, t); 5.34 (2H, m); 9.68 (1H, s)。

B 法 由 0.47 克氯铬酸吡啶盐及 0.35 克 5 (B 法制备)制备。常法处理后得 0.34 克 1, 收率 97%。

GC: 柱 2 分析 E:Z = 89.42:10.58。

IR 及 $^1\text{HNMR}$ 同 A 法制备的 1。

C 法 按前述方法由 3.6 克 5 (C 法制备)及 4.9 克氯铬酸吡啶盐制备。常法处理后得 1, 收率 86.8%。

GC: 柱 2 分析 E:Z = 99.07:0.93。

IR 及 $^1\text{HNMR}$ 同 A 法制备的 1。

顺-10-十六碳烯醛(2)

由 0.48 克 4 及 0.65 克氯铬酸吡啶盐制备。收率 94%。

IR: 2690(CHO), 1715 (C=O), 735 (顺式双键) cm^{-1} 。

^1H NMR δ 值: 0.88 (3H, t); 1.3 — 1.6 (18H, m); 1.98 (4H, m); 2.40 (2H, t); 5.30 (2H, m); 9.68 (1H, s)。

参 考 文 献

- 仲同生、王咸庆、林国强 1982 棉红铃虫性信息素的合成。化学学报 40: 856—60。
- 张学海、马洁、周维善 1983 乙二胺与氢化钠使炔键由碳链的中间移向末端的反应。有机化学, 52 页。
- 周维善、朱育新、郭广忠 1983 用硝酸-亚硝酸钠双键异构化反应制备昆虫性信息素或其合成中间体。化学学报 41: 562—65。
- Brown, C. A. and V. K. Ahuja 1973 "P-2 Nickel" catalyst with ethylenediamine, a novel system for highly stereospecific reduction of alkynes to cis olefins. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 553—554.
- Brown, C. A. and A. Yamashita 1975 The acetylene zipper. An exceptionally facile "contrathermodynamic" multipositional isomerization of alkynes with potassium 3-aminopropylamine. *J. Am. Chem. Soc.* 97: 891—892.
- Corey, E. J. and J. W. Suggs 1975 Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. *Tetrahedron Lett.* No. 31: 2647—2648.
- Hommes, H. and L. Brandsma 1977 A modified procedure for the isomerization of alkynes and acetylenic alcohols to terminal acetylenes. *Rec. Trav. Chem. Pay-Bas.* 96: 160.
- Horiike, M. and M. Tanouchi 1978 Synthesis of insect pheromones and their homologues (Z)-alkenyl acetates from Wittig reaction. *Agric. Biol. Chem.* 42: 163—165.
- Horiike, M., M. Tanouchi and C. Hirano 1980 Synthesis of insect sex pheromones and their analogs part 2. A convenient method for synthesising (Z)-alkenols and their acetates. *Agric. Biol. Chem.* 44: 257—261.
- Konno, Y' K. Arai, K. Sekiguchi and Y. Matsumoto 1982 (E)-10-Hexadecenal, a sex pheromone component of yellow peach moth, *Dichocrocis punctiferalis* (Lepidoptera: Pyralidae) *Appl. Ent. Zool.* 17: 207—217.
- Litchfield, C. et al. 1963 Cis-trans isomerization of oleic, lenoleic and lenolenic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40: 553—557.
- Rossi, R. and A. Carpita 1977 Insect pheromones: Stereoselective reduction of β - or ω -alkynols to corresponding (E)-alkenols by lithium tetrahydroaluminate. *Synthesis* 561—562.
- Schwarz, M. and R. M. Waters 1972 Insect sex attractants. An efficient procedure for preparation of unsaturated alcohols and acetates. *Synthesis* 567—568.
- Sonnet, P. E. and J. E. Oliver 1976 Olefin inversion 1. Reaction of aliphatic epoxides with triphenylphosphine dihalides. *J. Org. Chem.* 41: 2379—2383.

SYNTHESIS OF THE SEX PHEROMONE OF THE YELLOW PEACH MOTH (E)-10-HEXADECENAL AND ITS Z-ISOMER

LIU MENG-YING MENG XIAN-ZUO YAN ZHONG-CHENG SU RONG-HUI

(Institute of Zoology, Academia Sinica)

The sex pheromone component of yellow peach moth (*Dichocrocis punctiferalis* Guenée) (E)-10-hexadecenal (1) and its geometric isomer (Z)-10-hexadecenal (2) were synthesized via two olefin inversion routes and an acetylenic route. The Wittig reaction between n-hexanal and the ylide from 10-hydroxydecenyltriphenyl-phosphonium bromide afforded the key intermediate (Z)-10-hexadecenol (4), which was transferred into E-isomer (5) via two olefin inversion methods. In the first method $\text{NaNO}_2\text{-HNO}_3$ was used as catalyst and the all over yield was 41%. The second inversion method was achieved by 5 steps of reactions (Fig. 1). The aldehydes 1 and 2 were obtained by pyridinium chlorochromate oxidation. In the acetylenic route 9-bromononanol and 2-propynol were used as starting materials. Reduction of 10-hexadecynol with lithium aluminum hydride and hydrogenation with P-2 nickel catalyst afforded compound 5 and compound 4 respectively, and thus compound 1 and 2 were also obtained by the oxidation (Fig. 2).

The aldehyde 1 and 2 prepared via acetylenic route had high geometric purity (less than 2% opposite isomers respectively). The aldehyde 1 obtained via olefin inversion reactions contained more Z-isomer (10—12%). The ratio of Z to E was quite close to the ratio for maximum catch of male moth and has been effectively used in the field tests in 1982 and 1983. Thus the olefin inversion reaction afforded a facile and practical route for the sex pheromone.

前列腺素 (PGE, PGF) 对家鱼的催产效应*

柳建昌 程丽仁 王启伦 马素珍

(中国科学院动物研究所) (山东省郯城县水产良种场)

家鱼的生殖生理活动是相当复杂的。从注射外源垂体激素及人绒毛膜促性腺素(hCG)到促黄体素释放激素(LH-RH)及其九肽类似物(LH-RH-A)的合成与应用,取得了重要的突破。诚然,LH-RH-A在鱼类生产上起了很大的作用(全国经济鱼类激素应用研究协作组,1976;王鸿泰,1978),但是人工催情排卵、产卵作用,除了促性腺素之外,还可能有其它的途径,近代生殖内分泌学研究发现,前列腺素(PGs)亦参预了多种动物的排卵作用(Goetz等,1979;Jalabert等,1975;Stacey,1975,1976,1981;Tsang等,1981),中国科学院动物研究所内分泌研究室近年来亦有所报道(中国科学院动物研究所内分泌室细胞组、湖北省长江水产研究所养殖研究室生殖组,1977)。我们知道LH-RH对草鱼具有显著的催情效果,但对其它家鱼如鲢鱼的催情效果则较差,因此开展了单独应用PGs或LH-RH-A次有效剂量与PGs协同催产效应的研究,期望能获得更好的排卵及产卵效应。

材料与方 法

部分试验开始于1982年,分别在北京市海淀渔场、北京市颐和园渔场及北京市通县张家湾渔场进行。试验用亲鱼(白鲢及草鱼)是根据生产实践中催产用鱼的成熟标准加以选择的。雌雄配组比例为1:1或雄鱼少于雌鱼,对雄鱼采用注射雌鱼的半有效剂量的LH-RH-A、PGs或不注射激素的方式配组。所用药物中LH-RH-A、hCG系由浙江省宁波水产激素制品厂提供(其批号分别为8207及820310)。PGE₂针剂部分由河南省开封生物化学制药厂,另一部分是由中国科学院动物研究所、中国科学院上海有机化学研究所及上海生物化学制药厂协作,在上海生物化学制药厂生物合成(批号为740110,740504-2),15-甲基-PGF_{2α}由上海第九制药厂生产。药物用0.6%的生理盐水或蒸馏水稀释。考虑到生产操作方便,试验全部采用胸腔注射,分1、2或3次给药;注射后将受试鱼放入产卵池放养,观察其自行产卵情况;用采卵器采卵检查用药前后卵巢发育状况;受检样品

本文于1984年6月收到。

* 张致一教授指导该项研究;山东省水产学校陈金桂等实习队师生给予热情帮助;北京市海淀渔场、北京市颐和园渔场和北京市通县张家湾渔场给予支持,一并致谢。

本工作内容曾在中国动物学会成立五十周年年会暨第十一届会员代表大会实验动物组宣读。

用福尔马林液固定,受精卵放入孵化缸或环道,按常规处理。

试 验 结 果

试验结果见表1。表1说明在亲鱼卵巢发育良好或在 LRH-A 次有效剂量诱导下,应用 PGE_2 或 PGF 类似物 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 胸腔注射,均能显示催产效应。

以 LRH-A 4 微克 (μg)/公斤(kg) 一次处理 64 尾白鲢,未出现产卵效应;给这类鱼单次胸腔注射 PGE_2 1600 微克/公斤或 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 1000 微克/公斤,也不能直接诱导产卵效应。

以 LRH-A 2 微克/公斤,给达到催产标准的白鲢亲鱼预先诱导,经 10 小时再胸腔注射 PGE_2 870—1000 微克/公斤或 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 660—870 微克/公斤时,则分别使受试白鲢全部 (4/4) 及半数 (3/6) 呈现催产效应,从而表明 PGs (E、F) 与 LRH-A 相加,可使家鱼的催产效应产生协调作用。

在草鱼卵巢发育到 IV 期末以前,单独应用 PGE_2 (或 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$) 达 1600 微克/公斤,亦未引起受试鱼的产卵效应;而在水温 21—23℃、卵巢发育到 IV 期末阶段,一次胸腔注射 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 200 微克/公斤时,竟使 2 尾体重 10—10.5 公斤的草鱼呈现催产效应,其中 1 尾自产,另一尾亦达人工授精水平,而未经处理的对照组鱼未产卵。

在对照试验中,以 hCG 对白鲢预先诱导 (450 单位/公斤),再补注同类激素 900 单位/公斤时,亦能使之出现催产效应。但是,如受试鱼的卵巢在发育未臻完善,卵球粘连,尚未出现跌卵的情况下,虽经诱导,再补注 PGs 均不呈现正常的催产效应。在此情况下,如强行加大注射激素剂量,将使亲鱼卵巢破裂,少部分则由生殖孔突出体外,有造成感染的可能。

通过 PGs 对白鲢的催产试验证明, PGE_2 比 PGF 类似物 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 的催产效应更强。

讨 论

一系列的研究证实,PGs 不仅参预哺乳类、两栖类动物的排卵活动,而且也是鱼类排卵和产卵行为不可缺少的因素。但现有的文献记载多侧重在泥鳅、鲶类及小型鱼类。如用 hCG 引起泥鳅排卵过程中,在促性腺激素处理后 12—24 小时内,卵巢组织中 PGF_2 的含量可提高 3—7 倍;如给受试鱼注射消炎痛,则组织中 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 的水平即行下降,排卵受到抑制,这说明在鱼类的排卵及产卵活动中,内源性的 PGs 是不容忽视的因素。

在生产实践中,各渔场选择催产亲鱼(如白鲢、草鱼)的标准是有差异的,故在鱼类性腺发育状况与药物效应相适应以前,是不表现出生理学上的调节作用的。因为亲鱼卵巢的发育阶段不同,其成熟系数大小及怀卵量多少等因素也各有差异,如先用 hCG 或 LH-RH 处理,可使亲鱼的卵巢发育到 IV 期末水平,然后再用 PGs 注射,则有可能起到有效的协同催产作用。

1983 年以 LH-RH-A 4 微克/公斤一次处理 64 尾白鲢,并未出现催产效应;给这类亲鱼单次注射 PGE_2 1600 微克/公斤或 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 1000 微克/公斤,也均不呈现催

表1 PG_s 对家鱼的催产效应试验 (1982—1983)

受试鱼种	体重范围 (公斤)	水温范围 (°C)	受试尾数	第一次激素注射		第二次激素注射		催产效果
				种 类	剂量(微克/公斤)	种 类	剂量(微克/公斤)	
白 鲢	1--2.3	21--27	4	LH-RH-A	2	PGE ₂	870—1000	4/4全部顺产
	4.5—5.0	21—26	6	LH-RH-A	2	15 甲基 PGF _{2α}	667—870	3/6, 3 尾产, 3 尾未产
			3	LH-RH-A	7—11.5			3/3全部顺产
			64	LH-RH-A	4			0/64 全部未产
草 鱼	2.7—3.7	21—29	2	PGE ₂	1189—1630			0/2 未产
	2	23	3	15 甲基 PGF _{2α}	500	15 甲基 PGF _{2α}	500	0/3 未产
	4.5—5.0	29—30	2	hCG	500 国际单位	15 甲基 PGF _{2α}	200—220	0/2 未产
	2	23	2	hCG	450 国际单位	hCG	900 国际单位	2/2 全产
草 鱼	2.5—3.0	21—29	2	PGE ₂	1333—1600			0/2 未产
	10—10.5	21—23	2	15 甲基 PGF _{2α}	190—200			2/2, 1 尾自产部分, 1 尾人工授精
	4.5—5	27—30	2	15 甲基 PGF _{2α}	400—444			0/2 未产
	2.5—3	21—29	3	15 甲基 PGF _{2α}	1,333—1600			0/3 未产

产效果。但是采用 LH-RH-A 较低的激活剂量 2 微克/公斤,对卵巢发育到 IV 期初、中阶段的白鲢进行诱导,经 8—10 小时后,再给亲鱼胸腔注射 PGE_2 或 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$, 终于取得了顺产的结果,从而表明 LH-RH-A 与 PGs 相加,对白鲢的催产效应产生协调作用。

在草鱼卵巢发育到 IV 期末之前,单独应用 PGs (E、F),虽然能使鱼的腹部变软,对其卵巢反映出一定的促熟反应,但仍不足以达到催产的水平;而一旦卵巢发育达到 IV 期末阶段,即便注射低剂量的 $\text{PGF}_{2\alpha}$ (15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 200 微克/公斤),亦能引起催产效应。说明在一定程度上,卵巢发育的成熟度愈高,在产卵中其对 PGs (或促性腺素)的敏感性就愈强,因而需要注射激素量就愈少。

生殖生物学研究证明,在某些哺乳动物中,丘脑下部产生的 PGs,对于 Gn-RH 及 LH 的最大释放量来说是必需的。如大鼠垂体在离体状况下,能受 PGE_2 刺激合成与分泌 LH,说明 PGs 也可作用于中枢部位。有的鲶科鱼(在实验室条件下不能自行产卵)经 PGE_1 或 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 处理,其排卵率可达 90%;同时也有报告证明,在 PGs 处理后,垂体和血液中的促性腺素 (GTH) 水平明显升高;但如切除垂体,则由 PGs 引起的产卵行为即行终止。因此,PGs 显然是作用于丘脑下部——垂体通路的部位,使鱼释放 GTH,进而激发了产卵。最近应用 RIA 测定技术证实,家鱼在进行催产处理后,在临近产卵时,垂体大量释放 GTH,使血液中 GTH 的含量达到一个必要的“排卵阈值”,才能促使家鱼排卵、产卵(潘家秀等,1980;姜仁良等,1980)。

结 语

在应用 PGs 对家鱼的催产试验证明,在亲鱼卵巢发育到 IV 期末之前,单独给注 PGs 虽能使受试鱼腹部变软,表现出轻度促熟作用,但未呈现催产效应。

以 LRH-A 低的激活剂量(2 微克/公斤)诱导下,应用 PGE_2 或 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 胸腔注射,能促使白鲢催产。表明 PGs (E、F) 与低剂量 LRH-A 相加,在家鱼催产方面的协调作用。

在草鱼卵巢发育达到 IV 期末阶段,则以 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 200 微克/公斤一次胸腔注射,即可出现催产效应。表明卵巢发育成熟度愈高,PGs 催产用量就愈低。

对照试验中,以 hCG 对白鲢进行预处理,可促使亲鱼产卵,但各场应用 hCG 的剂量差异很大,这可能与受试鱼年龄和体重、水温及由于常年应用 hCG,使鱼体对 hCG 产生抗性有关。

受试鱼虽经诱导,而卵巢发育未臻完善,卵球粘连,尚未出现排卵时,通常均不呈现催产效应。

从催产效应看, PGE_2 催产效果 (4/4) 似较 15 甲基 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 强 (3/6)。

本实验表明,在外源低的激活剂量 (2 微克/公斤) LRH-A 的影响下,可使亲鱼垂体促性腺激素细胞受到激活,使之合成与释放 GTH,这是亲鱼呈现产卵效应的前提条件;另一方面,PGs 亦有刺激垂体使之合成与释放 GTH 的特性,这样,LRH-A 与 PGs 相加,使受试亲鱼的垂体合成与释放 GTH 水平增加,并较迅速地达到排卵、产卵“阈值”,从而导致催产效应的出现。