

中国科学院动物研究所编辑

动物学集刊

SINOZOOLOGIA

5

科学出版社

1987年5月

动物学集刊 第5集

(1987年5月)

目 录

- 保幼激素类似物对七星瓢虫成虫咽侧体活性的效应.....关雪辰 (1)
- 小菜蛾性信息素——顺-11-十六碳烯醛和顺-11-十六碳烯乙酸酯的合成及其
田间诱蛾活性.....刘 珣 孔 杰 张钟宁 柯礼道 尹长清 (7)
- 小菜蛾光敏前信息素田间诱蛾活性.....
.....刘 珣 孔 杰 张钟宁 J. A. Pickett 潘永成 孟晓云 (15)
- 甘蔗二点螟性信息素顺-11-十六烯醇-1的简便合成.....刘孟英 阎忠诚 (21)
- 1-(取代苯基)-2,2,2-三氯乙基-N-甲氨基甲酸酯的化学结构与生物活性 ...
.....乔传令 冷欣夫 高锦亚 (25)
- 增效磷中的杂质分析及对高等动物毒性的影响.....
.....乔传令 高锦亚 袁家珪 (29)
- 绵羊精液深冻前后前列腺素(PGE, PGF)的含量及对受胎率的影响
.....程丽仁 柳建昌 张坚中 陈元明 蔡正华 邵桂芝 李晓华 (35)
- 中国蝗卵的研究: 长白山地区蝗卵的形态记述.....刘举鹏 席瑞华 (41)
- 西藏白蚁及其新种.....黄复生 韩寅恒 (47)
- 西藏萤叶甲亚科新种记述(鞘翅目: 叶甲科).....陈世骧 姜胜巧 (53)
- 川滇横断山区的萤叶甲高山新种(鞘翅目: 叶甲科).....
.....陈世骧 姜胜巧 王书永 (61)
- 中国钩蛾亚科(鳞翅目: 钩蛾科)卑钩蛾属 *Betalbara* Matsumura, 1927; 镰钩
蛾属 *Drepana* Schrank, 1802; 枯叶钩蛾属 *Canucha* Walker, 1866.
.....朱弘复 王林瑶 (73)
- 中国钩蛾亚科续报(鳞翅目: 钩蛾科) I. *Callidrepana*; II. *Callicilix*; III. *Pala-*
codrepana; IV. *Macrauzata*; V. *Thymistida*; VI. *Thymistadopsis*; VII. *Didy-*
mana.....朱弘复 王林瑶 (91)
- 中国钩蛾亚科续报(鳞翅目: 钩蛾科) I. *Albara*; II. *Auzatella*; III. *Paralbara*;
IV. *Strepsigonia*; V. *Deroca*; VI. *Cilix*; VII. *Pseudalbara*.....
.....朱弘复 王林瑶 (105)
- 中国黄卷蛾属研究及新种记述(鳞翅目: 卷蛾科).....刘友樵 (125)
- 白毒蛾属二新种(鳞翅目: 毒蛾科).....赵仲苓 (149)

中国辉毒蛾属记述(鳞翅目: 毒蛾科).....	赵仲苓 (151)
柄卵姬蜂亚科一新属新种(膜翅目: 姬蜂科).....	王淑芳 (153)
山西省朔县杨树害虫金小蜂研究(膜翅目: 小蜂总科: 金小蜂科).....	
.....	黄大卫 廖定熹 牛玉志 (155)
蝇蛹金小蜂的生物学研究.....	黄大卫 廖定熹 (161)
蝇蛹金小蜂的行为研究.....	黄大卫 廖定熹 (177)
中国拟隧蜂属的研究及三新种记述(隧蜂科, 杜隧蜂亚科).....	吴燕如 (187)
中国鬃堤寄蝇属二新种(双翅目: 寄蝇科).....	赵建铭 史永善 (203)
中国横断山区寄蝇新种记述(一)(双翅目: 寄蝇科).....	赵建铭 周士秀 (207)

文 献 综 述

梨小食心虫性信息素合成与应用研究在我国的进展——十年回顾.....	孟宪佐 (217)
-----------------------------------	-----------

SINOZOOLOGIA NO. 5 (May, 1987)

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

CONTENTS

Effects on CA activity by an JH analogue in <i>Coccinella septempunctata</i>	Guan Xuechen (6)
Synthesis of the diamondback moth sex pheromone-(Z)-11-hexadecenal and (Z)-11-hexadecenyl acetate and its field attractiveness	
..... Liu Xun Kong Jie Zhang Zhongning Ke Lidau & Yin Changqing (13)	
Field attraction of the photosensitive propheromone to the diamondback moth, <i>Plutella xylostella</i> (L.)	Liu Xun Kong Jie Zhang Zhongning J. A. Pickett Pan Yongcheng Meng Xiaoyun (19)
A facile synthesis of Z-11-hexadecen-1-ol, the sex pheromone of sugarcane stem borer, <i>Chilo infuscatellus</i> Snellen	Liu Mengying Yan Zhongcheng (24)
The relationship between the chemical structure of 1-(substituted phenyl)-2,2,2-trichloroethyl N-methyl carbamate and biological activity	Qiao Chuanling Leng Xinfu Gao Jinya (28)
Identification of impurities in synergist (SV ₁) and their effects on toxicity to mammals	
..... Qiao Chuanling Gao Jinya Yuan Jiagui (33)	
Concentration of prostaglandins (PGE, PGF) before and after deep-freezing in ram semen, with special emphasis on their effect of fertility	Cheng Liren
Liu Jianchang Zhang Jianzhong Chen Yuanming Cai Zhenghua Shao Guizhi Li Xiaohua (39)	
Studies on the eggs of Chinese acridoids: morphological descriptions of the eggs of acridoids from Changbai Mountains	Liu Jupeng Xi Ruihua (45)
Termites collected from Xizang with descriptions of new species	
..... Huang Fusheng Han Yinheng (50)	
New Galerucine beetles from Xizang (Coleoptera: Chrysomelidae)	
..... Chen Sicen Jiang Shengqiao (57)	
New alpine Galerucinae from Hengduan Mountains of Yunnan and Sichuan (Coleoptera: Chrysomelidae)	Chen Sicen Jiang Shengqiao Wang Shuyong (67)
On the Chinese Drepaninae (Lepidoptera: Drepanidae) genera <i>Betalbara</i> , <i>Drepana</i> and <i>Canucha</i>	H. F. Chu L. Y. Wang (87)
A continuous report on the Chinese Drepaninae (Lepidoptera: Drepanidae) genera <i>Callidrepana</i> , <i>Callicilix</i> , <i>Palaeodrepana</i> , <i>Macrauzata</i> , <i>Thymistida</i> , <i>Thymistadopsis</i> and <i>Didymana</i>	
..... H. F. Chu L. Y. Wang (102)	
A successive report on the Chinese Drepaninae (Lepidoptera: Drepanidae) genera: <i>Albara</i> , <i>Auzatella</i> , <i>Paralbara</i> , <i>Strepsigonia</i> , <i>Deroca</i> , <i>Cilix</i> and <i>Pseudalbara</i>	H. F. Chu L. Y. Wang (120)
A study of Chinese <i>Archips</i> Hübner, 1982 (Lepidoptera: Tortricidae)	Liu Youqiao (142)
Two new species of the genus <i>Arctornis</i> (Lepidoptera: Lymantriidae)	Chao Chungling (150)
A new species of the genus <i>Kanchina</i> from China (Lepidoptera: Lymantriidae)	
..... Chao Chungling (152)	
A new genus and species of the Tryphoninae from China (Hymenoptera: Ichneumonidae)	
..... Wang Shufang (154)	
Studies on pteromalids from insect pests of poplar from Shuoxian County, Shanxi Province	Huang Dawei Liao Dingxi Niu Yu-zhi (159)
The biology of <i>Nasonia vitripennis</i> (Walker)	Huang Dawei Liao Dingxi (174)
Studies on behaviour of <i>Nasonia vitripennis</i> (Walker)	Huang Dawei Liao Dingxi (186)
A study on Chinese Halictoides with descriptions of 3 new species (Halictidae: Dufoureae)	
..... Wu Yanru (200)	
Two new species of genus <i>Chetogena</i> (Rondani) from China (Diptera: Tachinidae)	
..... Chao Chienming Shi Yongshan (206)	
New species of tachinid flies from Hengduan Mountains of China (Diptera: Tachidae)	
..... Chao Chienming Zhou Shixiu (214)	
Advances in the studies on synthesis and application of the sex pheromone of oriental fruit moth, <i>Grapholitha molesta</i> in China—a review of the work in last decade	Meng Xianzuo (228)

保幼激素类似物对七星瓢虫成虫 咽侧体活性的效应*

关雪辰

(中国科学院动物研究所)

昆虫咽侧体是合成和分泌保幼激素的内分泌腺,咽侧体活性定指其合成和分泌保幼激素的能力。很多有关咽侧体活性研究的资料表明外部刺激如光周期(Kramer, 1978),生理条件如营养因子(关雪辰等, 1986)均可影响咽侧体的活性。

研究控制咽侧体活性的机理可采用单侧切除或额外植入咽侧体的方法,也可用保幼激素或保幼激素类似物处理昆虫,以改变其体内保幼激素的滴度。如单侧切除太平洋折翅蠅(*Diptera punctata*)和马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata*)的咽侧体,可使留下的咽侧体活性加倍,这是由于发生补偿反应的结果(Tobe 和 Stay, 1979; 1980)。在以上两种昆虫中似乎也存在保幼激素对保幼激素合成的负反馈,因为植入额外的咽侧体或用保幼激素及其类似物处理昆虫会引起其原位的咽侧体降低保幼激素的合成(Schooneveld 等, 1979)。

我们的研究已证明咽侧体活性与卵黄发生呈正相关,不同食料饲养的昆虫咽侧体活性不同(关雪辰等, 1986)。仇序佳等(1981)也研究了保幼激素类似物对七星瓢虫的生殖效应,证明点滴此种物质可促进卵母细胞成熟。本文进一步研究不同剂量的保幼激素类似物对取食不同食料(蚜虫和人工饲料)的雌成虫咽侧体活性的效应,以便选择使咽侧体活性达最高时所用保幼激素类似物的最适剂量,作为人工饲料中添加保幼激素类似物的依据。

材料与方 法

实验昆虫 七星瓢虫采自云南昆明、河南安阳和北京的自然种群。在室内用萝卜叶上繁殖的桃蚜(*Myzus persicae*)或菜地采集的菜蚜饲养;或用人工饲料饲养。人工饲料的配方为鲜猪肝、蜂蜜、蔗糖,其重量比为5:1:1(动物研究所昆虫生理室等, 1977)。

雌虫羽化后取食蚜虫3天,第4天时用10、50、100及200微克/微升ZR-512丙酮液点滴,每头雌虫腹部背板上点滴1微升。对照组点滴1微升丙酮。取食人工饲料的昆

本文于1985年11月收到。

* 本文为中国科学院科学基金资助课题。本文经翟启慧教授指导,毋丽云同志进行辅助工作,特此致谢。

虫,于第6天用上述同样浓度的 ZR-512 丙酮液点滴昆虫。点滴 ZR-512 后于雌虫发育不同阶段摘取咽侧体,测量其长度,并进行咽侧体的体外培养,以测定其活性。实验中各不同剂量处理组所用雌虫为同天羽化,各组分别摘取 15—20 对咽侧体测其长度及活性。尽管控制饲养和实验条件一致,但虫体本身个体差异难免,所以实验结果要经统计计算分析。

结果与讨论

(一) 雌、雄成虫咽侧体活性的比较

对成虫羽化后发育不同天数的雌、雄成虫的咽侧体活性进行了测定,其结果如图 1 所示。雌虫羽化 3 天时咽侧体活性较低,随着雌虫的发育咽侧体活性直线上升,直至第 12 天,此时已发育至生殖盛期,咽侧体活性也达到最高值。产卵后,咽侧体活性逐渐下降,在 28 天时咽侧体活性与羽化初期水平近似。雄虫在羽化后第 1 天,咽侧体活性即略高于 3 天的雌虫咽侧体活性,3 天时咽侧体活性明显增加,4 天开始交配,第 6 天时咽侧体活性达

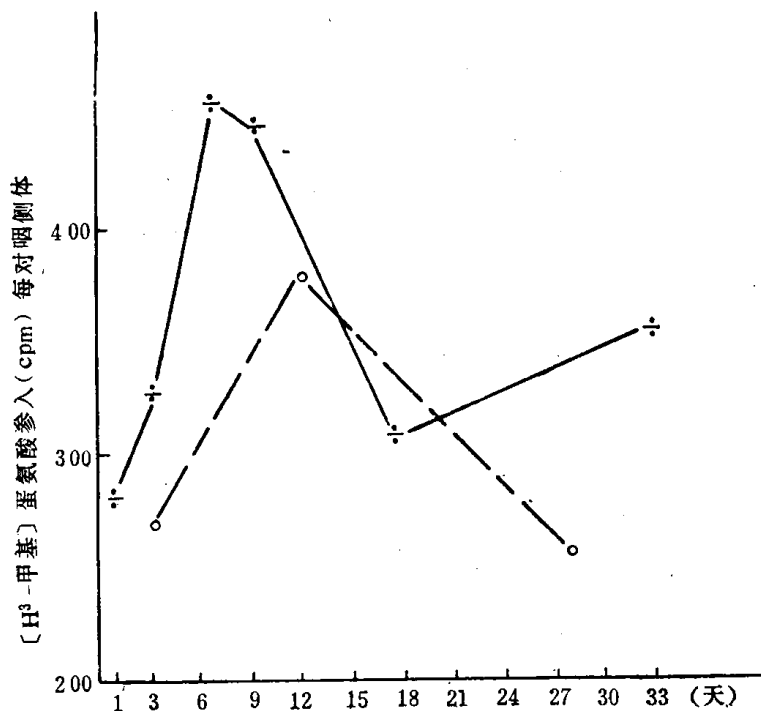


图 1 发育期间雌雄成虫咽侧体活性的比较。
÷——雄虫; O——雌虫。

最高值,此后咽侧体活性降低。以上结果表明,雌、雄成虫在发育期间咽侧体活性变化的规律是一致的,即羽化初期咽侧体活性较低,随着性的成熟咽侧体活性上升至高峰,而后下降。雌、雄成虫咽侧体活性达最高值的时间是不同的。雄虫咽侧体活性较雌虫提前 6—7 天达最高峰,而且明显高于雌虫。七星瓢虫的雄虫性成熟比雌虫早得多,咽侧体活性与生殖发育是密切相关的。我们曾测定了粘虫 (*Mythimna separata* Walker) 的咽侧体活性,同样证明羽化 1—6 天内雄蛾的咽侧体活性高于雌蛾 (傅贻铃等, 1986)。

(二) 保幼激素类似物对取食不同食料雌成虫咽侧体长度的影响

我们观察到瓢虫咽侧体的大小随生殖腺的发育而变化。雌虫刚羽化时咽侧体很小，发育至生殖盛期咽侧体增大，产卵后咽侧体又变小。

图2和图3分别是以10、50、100和200微克/微升ZR-512点滴食蚜虫和食人工饲料的雌成虫后不同发育期雌成虫的咽侧体长度，各组分别测定15—20对咽侧体，取其平均值做图。

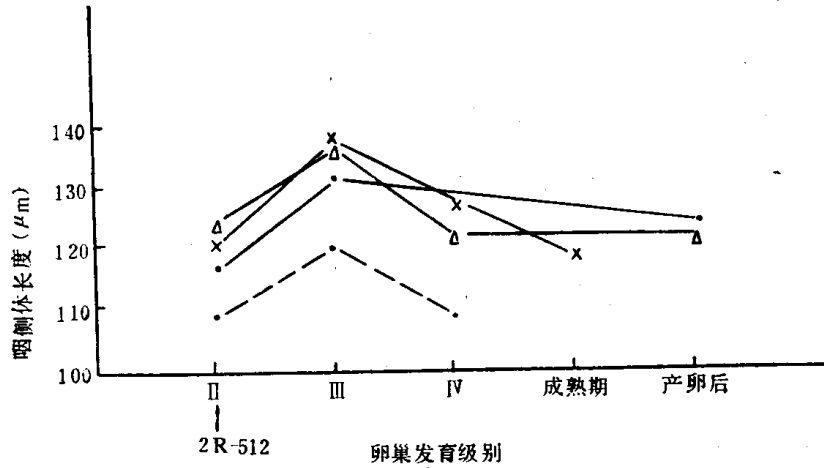


图2 用不同剂量 ZR-512 处理食蚜虫的雌虫后,生殖发育期咽侧体长度的变化。
--- 对照组; ··· 10 微克; △-△ 100 微克; ×-× 200 微克。

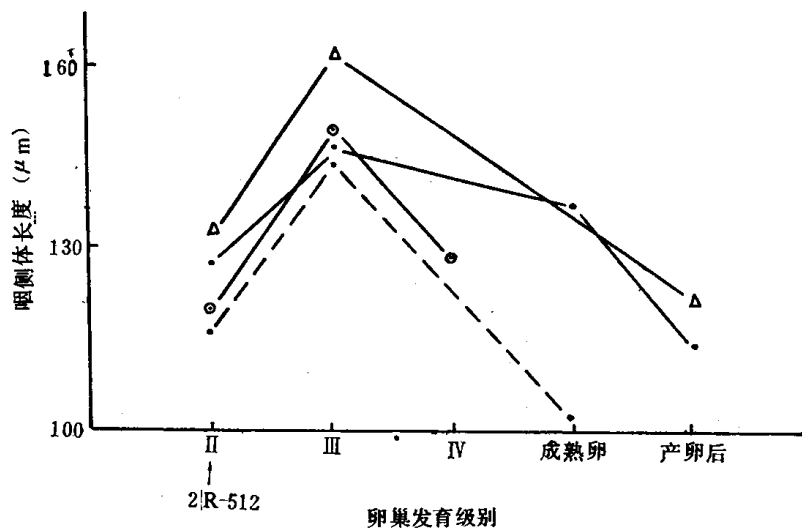


图3 用不同剂量 ZR-512 处理食人工饲料的雌虫后,生殖发育期咽侧体长度的变化。
--- 对照组; ··· 10 微克; △-△ 100 微克; ×-× 200 微克。

取食蚜虫组 雌虫卵巢发育初期卵巢管大部分为II级,卵巢管有卵室分化,但无卵黄沉积,此时咽侧体也较小,约为122微米;生殖盛期卵巢管发育至III—IV级,卵巢管可有2—3卵室,有卵黄沉积,卵粒未成熟,咽侧体大约为135微米;卵成熟以至排卵后咽侧体又变小,约为120微米。经 $q_{0.05}$ 检验以及图2可看出用10、100和200微克/微升ZR-512点滴的雌虫卵巢管发育至III级时,咽侧体长度皆大于对照组,差异显著,但不同

剂量间无明显差异。

取食人工饲料组 于雌虫体施加不同浓度 ZR-512 后,咽侧体长度变化与食蚜虫组有相似的规律,但各组咽侧体大小的增长值都高于食蚜虫的相应各组,如用 100 微克/微升 ZR-512 点滴的蚜虫组,当卵巢发育至 III 级时,咽侧体长度约为 135 微米,而同一发育期的食人工饲料组咽侧体长度可增至 160 微米。经 $t_{0.05}$ 检定两组差异显著。

以上结果表明,咽侧体的大小随着生殖腺发育而变化。施加外源保幼激素类似物可以促进咽侧体生长。同样处理的食人工饲料雌虫的咽侧体较食蚜虫的生长快,其体积过度增长,而卵巢管及卵母细胞却发育十分缓慢,其原因可能与咽侧体的分泌调节机能受阻有关(仇序佳,待发表)。

(三) 保幼激素类似物对取食不同食料雌成虫咽侧体活性的效应

Tobe 和 Stay(1979) 在太平洋折翅蠅中证明外源保幼激素类似物 ZR-512 在低剂量时可以刺激咽侧体合成保幼激素,即增强咽侧体活性,但在高剂量时对咽侧体活性产生抑制作用。我们以不同浓度的 ZR-512 点滴取食不同食料的雌成虫,可以比较体内保幼激素水平不同时外源保幼激素类似物对咽侧体活性的影响,并可以此为依据来选择最大程度促进咽侧体活性时所需外源保幼激素类似物的浓度。试验结果见图 4 和图 5。

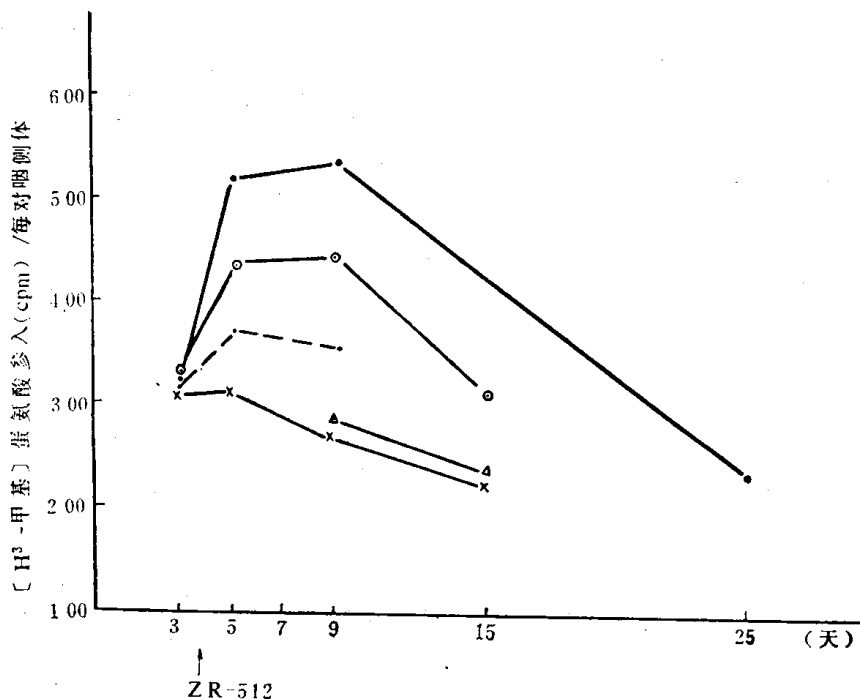


图 4 用不同剂量 ZR-512 处理食蚜虫的雌虫后,生殖发育期咽侧体活性的变化。

--- 对照组; — 10 微克; ○—○ 50 微克; △—△ 100 微克; x—x 200 微克。

取食蚜虫组 点滴 10 微克/微升 ZR-512 后,第 1 天,即羽化第 5 天时,咽侧体活性明显增加,最大活性一直持续到第 9 天。点滴 50 微克/微升 ZR-512 后第 1—5 天,即羽化第 5—9 天时,咽侧体活性最大,明显高于对照组,但是低于同一发育时期点 10 微克/微升 ZR-512 后的咽侧体活性。点滴 200 微克/微升 ZR-512 咽侧体活性增加不明显,而且无论点滴 200 还是 100 微克/微升 ZR-512 后的雌虫在发育期间咽侧体活性迅速降低。

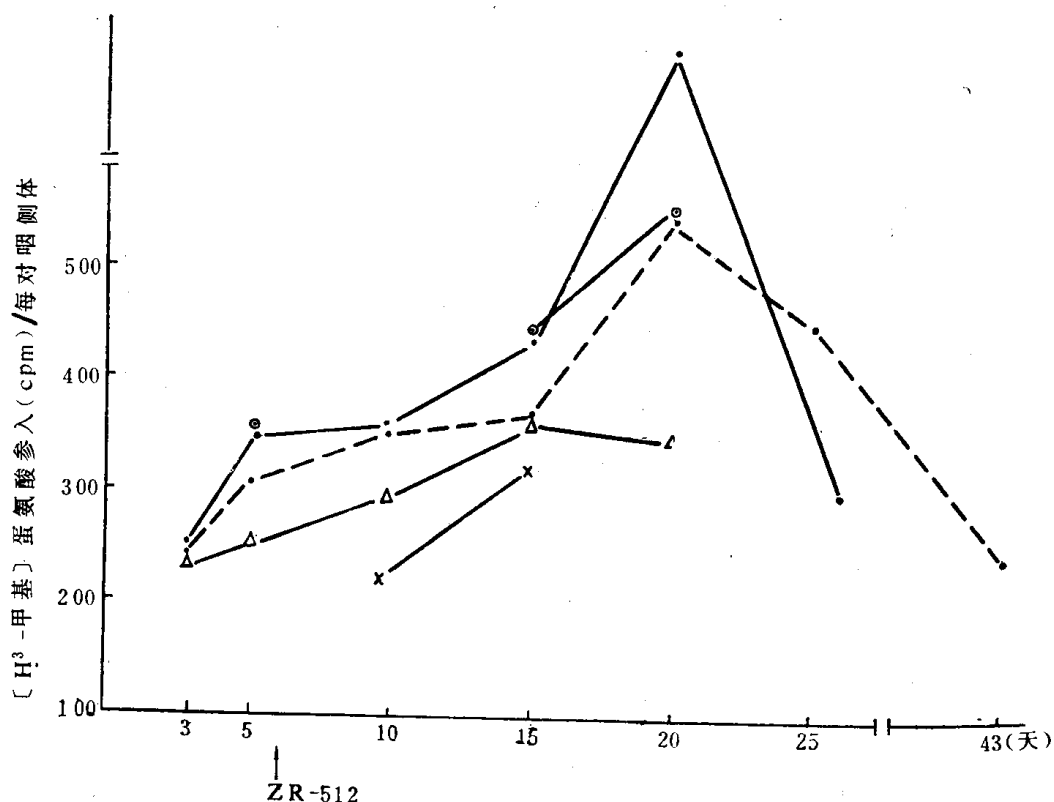


图5 用不同剂量 ZR-512 处理人工饲料的雌虫后,生殖发育期咽侧体活性的变化。

--- 对照组; ·—· 10微克; ○—○ 50微克; △—△ 100微克; ×—× 200微克。

并从实验中可看出点 100 或 200 微克/微升 ZR-512 后咽侧体活性低于同一发育时期点丙酮和点 10 或 50 微克/微升 ZR-512 后咽侧体活性。

取食人工饲料组 点滴 10 微克/微升 ZR-512 后第 9 天,即羽化第 15 天时咽侧体活性直线增加,点滴第 14 天即羽化第 20 天时咽侧体活性明显高于对照组,而且也高于点滴 10、100 及 200 微克/微升各组的咽侧体活性。点滴 100、200 微克/微升 ZR-512 后第 9 天,咽侧体活性达最大,但在发育过程中都相应地低于对照组。从图 4、5 可看出点滴不同浓度的 ZR-512 后对咽侧体活性的不同效应,而且食蚜虫组与食人工饲料组有着同样的变化规律,即对虫体施加保幼激素达一定浓度时则点滴保幼激素 ZR-512 的浓度越高则咽侧体活性就越低。

以上结果说明施加适量的 ZR-512 于食蚜虫或食人工饲料的雌成虫都可以促使咽侧体活化,提高保幼激素合成的能力。施加 10 微克或 50 微克/微升 ZR-512 后咽侧体活性高于对照组,食蚜虫组点滴 10 微克最好,食人工饲料组点滴 10 或 50 微克为好。点滴 100、200 微克 ZR-512 后不能促进咽侧体活性。所以施于虫体的保幼激素类似物,在一定的浓度范围内低剂量可促进咽侧体活性,而高剂量的保幼激素类似物没有这一效应。这与 Tobe 和 Stay (1979) 所提出的低浓度保幼激素对咽侧体活性产生正反馈,而高浓度则产生负反馈的结果是一致的。

本文主要研究外源保幼激素类似物对咽侧体活性的影响。通过对取食不同饲料的雌成虫点滴不同剂量的 ZR-512,发现取食人工饲料的雌成虫分别以每头 10 微克和 50 微克 ZR-512 点滴后,1—20 天内咽侧体活性高于对照组。以每头 100 微克或 200 微克

ZR-512 点滴后, 1—20 天内咽侧体活性低于对照组。取食蚜虫的雌成虫用 ZR-512 点滴后, 咽侧体活性的变化也表现同样的规律。这表明外源保幼激素类似物在低剂量时, 可促进咽侧体活性, 而高剂量保幼激素类似物则抑制咽侧体活性。

参 考 文 献

- 中国科学院北京动物研究所昆虫生理研究室等, 1977。七星瓢虫成虫代饲料的研究。昆虫学报 20(3): 243—52。
仇序佳等, 1981。昆虫保幼激素类似物对七星瓢虫成虫生殖的效应。动物学集刊 1: 185—192。
关雪辰等, 1986。七星瓢虫雌成虫咽侧体的活性。昆虫学报 29(1): 10—15。
傅贻玲等, 1986。早熟素 II 处理粘虫蛾对两性吸引的影响。昆虫学报 29(1): 1—9。
Kramer, S. J., 1978. Age-dependent changes in corpus allatum activity in vitro in the adult Colorado beetle, *Leptinotarsa decemlineata*. *J. Insect Physiol.* 24: 461—64.
Schooneveld, H., Kramer, S. J., Privee, H. and A. Van Huis, 1979. Evidence of controlled corpus allatum activity in the adult Colorado potato beetle. *J. Insect Physiol.* 25: 449—53.
Tobe, S. S. and B. Stay, 1979. Modulation of juvenile hormone synthesis by an analog in the cockroach. *Nature*. 281: 481—82.
Tobe, S. S. and B. Stay, 1980. Control of juvenile hormone biosynthesis during the reproductive cycle of a viviparous cockroach. Effects of denervation and age on compensation with unilateral allatectomy and supernumerary corpora allata. *Gen. Comp. Endocrinol.* 40: 89—98.

EFFECTS ON CA ACTIVITY BY AN JH ANALOGUE IN *COCCINELLA SEPTEMPUNCTATA*

GUAN XUECHEN

(Institute of Zoology, Academia Sinica)

The present work deals with the effects of different doses of JH analogues on the rate of JH synthesis by the CA in *Coccinella septempunctata* fed on artificial diet or on aphids. In order to select the right doses of JH analogues for arousing the CA activity to the highest, we determined the changes of size and activity of CA after treatment with ZR-512 different development stages of female adult *Coccinella septempunctata*. The results are as follows:

1. The change of CA activity is similar at different development stages either in female or male adults fed on aphids. CA activity increased with ovarian development then it decrease after oviposition. CA activity of male reaches its highest 6—7 days earlier than that of the female. As a rule activity in male is always higher than in female.

2. Fed ether on artificial diet or aphids both the female adults were treated with 10, 50, 100, 200 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ per ZR-512, size of CA is longer than control (treated with acetone). Size of CA changed with the development. Those fed on artificial diet, the size of CA in the females was longer than those fed on aphids.

3. The treatment with various doses of ZR-512 on females changed of CA activity. The optimum concentration of ZR-512 might stimulate the CA activity. After treatment with 10, 50 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ per female, CA activity is higher than control. For the female adults fed on aphids, the most effective dose was 10 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ per female. For those fed on artificial food the most effective dose seemed to be 10 or 50 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ per.

小菜蛾性信息素——顺-11-十六碳烯醛和顺-11-十六碳烯乙酸酯的合成及其田间诱蛾活性

刘珣 孔杰 张钟宁

(中国科学院动物研究所)

柯礼道

(浙江省农科院原子能所)

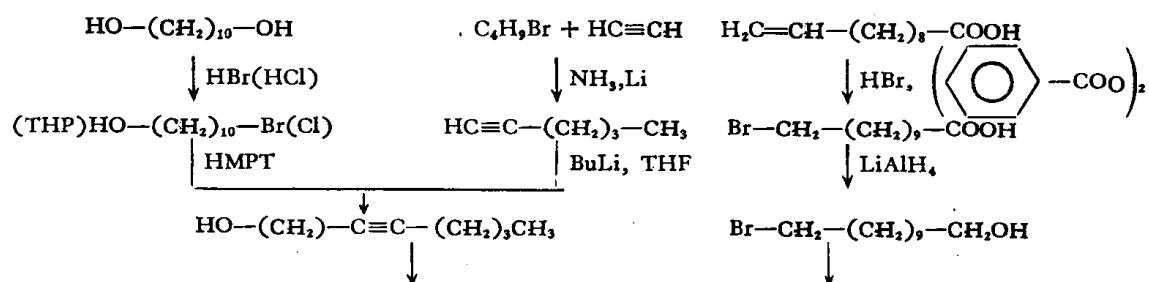
尹长清

(江苏省南通市蔬菜所)

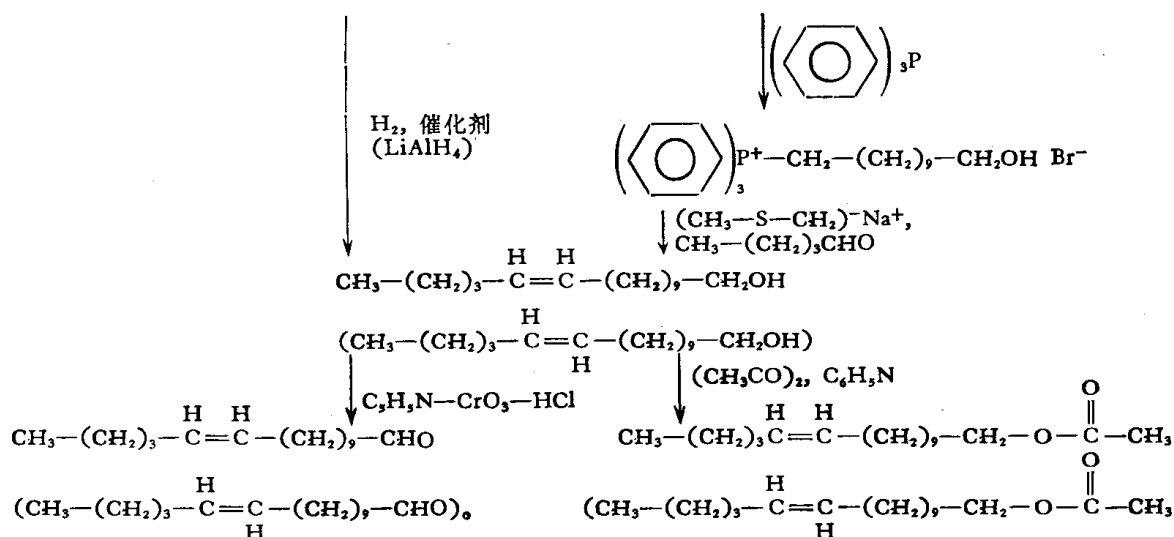
小菜蛾 [*Plutella xylostella* (L.)] 是危害十字花科作物的世界性大害虫。近年来报道小菜蛾已对多种农药产生抗药性 (Liu 等, 1982)。应用小菜蛾性信息素监测雄蛾高峰可及时合理使用农药。同时用性信息素大量诱捕或迷向防治也可能是防治小菜蛾的新途径。

Tamaki 等 (1977) 报道小菜蛾性信息素的两种主要成分是顺-11-十六碳烯醛和顺-11-十六碳烯乙酸酯。他们从保护的 11-十二碳炔醇-1 和碘代正丁烷合成中间体 11-十六碳炔醇-1。然后经选择性还原分别得顺式和反式烯醇。用三氧化铬-吡啶络合物氧化得顺式和反式 11-十六碳烯醛, 用乙酸酐和吡啶进行乙酰化作用得顺式和反式 11-十六碳烯乙酸酯。

我们从 1,10-癸二醇, 用炔化物路线 (Schwarz 和 Waters, 1972; Golb 等, 1979), 同时从 10-十一烯酸出发, 用 Wittig 反应路线 (Horiike 等, 1980) 合成了此两种成分的顺反异构体。不带保护基的炔化物路线得到的总收率很高。醛和乙酸酯的总收率分别为 45.6% 和 56.4%, 带保护基的炔化物路线的总收率分别为 37.2% 和 46%。催化氢化的顺式异构体的含量很高, 超过或接近 99%。Wittig 反应路线的总收率较低, 分别为 17.1% 和 21.2%, 顺式异构体的含量为 93.3%。反应如以下图所示:



本文于 1985 年 4 月收到。



溴或氯代癸醇在未经保护或用2,3-二氢吡喃保护下与过量的己炔和丁基锂作用直接或经水解得11-十六碳炔醇,经部分催化加氢得顺-11-十六碳烯醇。选用的几种氢化催化剂有Pd/BaSO₄/吡啶, Pd/BaSO₄/戊烷, Lindlar 催化剂/戊烷和p-2Ni。经液晶柱鉴定(Lester 和 Hall, 1980),反式醇含量分别为1.4%, 1.2%, 1.1%和0.9%。反式醇是炔醇经锂铝氢还原而得(Kobayashi 等, 1978)。烯醇经氧化(Corey 和 Suggs, 1975)和乙酰化分别得顺(反)-11-十六碳烯醛和顺(反)-11-十六碳烯乙酸酯。

Wittig 路线是由十一烯酸经溴化氢反马氏加成得ω-溴代十一酸,用锂铝氢还原得ω-溴代十一醇,与三苯膦作用得磷盐。在氢化钠和二甲基亚砷作用下与戊醛作用得顺-11-十六碳烯醇。经液晶柱鉴定,反式醇含量为6.7%。经氧化和乙酰化作用分别得顺-11-十六碳烯醛和顺-11-十六碳烯乙酸酯。

纯顺式异构体的制备是将含有少量反式异构体的烯醇经乙酰化得乙酸酯。后者经AgNO₃/SiO₂柱,用己烷乙醚/己烷梯度洗脱,得纯顺式乙酸酯。后者经K₂CO₃-甲醇液水解得纯顺式烯醇,再经吡啶氯铬酸盐氧化得纯顺式烯醛。

合成的顺-11-十六碳烯醛和顺-11-十六碳烯乙酸酯按等量配比,并加入少量顺-11-

表1 小菜蛾性信息素诱芯与黑光灯田间诱蛾活性

日期 1983 (杭州)	诱蛾数 (头)	
	性信息素诱芯 (单盆)	黑光灯
4月25日—4月29日	23.7	1
4月30日—5月4日	30.6	1
5月5日—5月9日	31.3	41
5月10日—5月14日	77.1	40
5月14日—5月19日	122	78
1984 (南通)		
4月1日—4月15日	52.5	0
4月16日—4月30日	149.5	16
5月1日—5月15日	125.5	21
5月16日—5月31日	426.5	8

十六碳烯醇作为增效成分,制成的天然橡胶诱芯具有很高的诱蛾活性。1983年5月份在北京郊区元白菜田内用水盆诱捕器进行试验,一个水盆诱捕器一昼夜可诱蛾2,194头。同年春季在杭州郊区,1984年春季在南通郊区,用小菜蛾性信息素诱芯与黑光灯作了诱效对比。性信息素诱芯远比黑光灯灵敏。诱蛾效果如表1所示。性信息素诱芯见蛾早,诱效高,可代替黑光灯用于虫情测报。

合 成 方 法

气相色谱用以下两种条件: A: 上分103型色谱仪,1米柱,固定相10%OV-101,担体 Chromosorb W, 氮气流速20毫升/分,柱温170℃; B: Perkin-Elmer F17型色谱仪,2米长×内径2毫米×外径6毫米玻璃柱,固定相5%(对-甲氧基肉桂酰氧基)-4'-甲氧基偶氮苯,担体 Gas-Chrom Q, 氮气流速25毫升/分,程序升温120—180℃,1℃/分。

核磁共振谱用 Cameca RMN250 型仪,溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS。

10-溴(氯)癸醇-1

1,10-癸二醇(40克,0.23摩尔)溶于48%氢溴酸(或36%浓盐酸)200毫升中,加热至90℃,反应液在液体-液体提取器内,在90℃下用正庚烷提取24小时。提取液用水、饱和碳酸氢钠洗,再用水洗,用无水硫酸镁干燥。去溶剂后剩余物真空蒸馏,得无色油状产物10-溴癸醇-1(41.4克),收率73%。沸点86—90℃/0.05毫米汞柱。折射度 N_D^{20} 1.4800。文献值(Patterson等,1956): 沸点166—169℃/10毫米汞柱,折射度 N_D^{20} 1.4817。10-氯癸醇-1(31克,收率71%)。沸点110—111℃/0.35毫米汞柱,折射度 N_D^{20} 1.4588。文献值(Pattison等,1956): 沸点147.5—149℃/9毫米汞柱,折射度 N_D^{20} 1.4584。

11-溴代十一酸

十一烯酸(20克,0.11摩尔)溶于甲苯(60毫升)中,加入过氧化苯甲酰(0.4克)。在水浴中冷却。通HBr气约8小时,反应液用水洗,用亚硫酸钠液洗,再用水洗,用无水硫酸镁干燥,去溶剂后用石油醚(30—60℃)重结晶。得18克产物,收率62%。熔点49—50℃。文献值(Larsson, 1963) 50.1—50.4℃ (E)型。

核磁共振谱: δ : 0.96—1.41(m, 10H, $5 \times \text{CH}_2$); 1.52—1.70(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$); 1.74—1.91(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 2.3(t, 2H, CH_2-COOH); 3.35(t, 2H, CH_2Br); 11.7(s, 1H, COOH)。

11-溴代十一醇

将11-溴代十一酸(26.5克,0.1摩尔)的乙醚(175毫升)溶液慢慢滴加到锂铝氢(3克,0.08摩尔)乙醚(50毫升)溶液中。同时搅拌,维持回流。用气谱(A)监测。在反应液中慢慢加水分解。然后加50%硫酸使呈澄清液,分出乙醚层。用饱和食盐水洗。用无水硫酸镁干燥。去溶剂后用乙酸乙酯结晶,得17.3克,收率69%,熔点45—46℃。文献值(Rosen和Hybl, 1972)46℃。

核磁共振谱: δ : 1.1—1.4(m, 14H, $7 \times \text{CH}_2$); 1.5—1.6(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 1.7

(s, 1H, —OH); 1.8—1.9(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3.4(t, 2H, CH_2Br); 3.6(t, 2H, CH_2OH)。

ω -羟基十一烷基三苯磷溴盐

11-溴代十一醇(4.8克, 19毫摩尔), 三苯磷(5.7克, 22毫摩尔)在乙腈140毫升中回流48小时。去溶剂后胶状产物用乙醚冲洗4—5次, 得白色固体8.2克, 收率84.2%。熔点84—86℃。文献值(Horiike等, 1980): 85—86℃。

核磁共振谱: δ : 0.94—1.34(m, 14H, $7\times\text{CH}_2$); 1.34—1.70(m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 3.34(t, Br, 4H, 6Hz, P- CH_2 , CH_2O); 4.42(s, 1H, OH); 7.44—7.84(m, 15H, $3\times\text{C}_6\text{H}_5$)。

11-十六碳炔醇

在氮气流保护下, 将1.6mol/L的丁基锂己烷溶液(113毫升, 180毫摩尔)滴加到用于冰浴(−70℃)冷却的己炔-1(13.4克, 162毫摩尔)四氢呋喃(65毫升)溶液中, 搅拌2小时。慢慢滴加溴癸醇(116克, 65毫克分子)六甲基磷酰三胺溶液(50毫升), 同时激烈搅拌, 使温度慢慢升至−10℃, 在此温度搅拌2小时, 然后升至室温20℃, 再搅拌4小时。反应用气谱(A)监测。反应毕加入冰水, 同时搅拌, 反应液用乙醚提取三次。乙醚提取液用水洗, 用饱和食盐水洗, 用无水硫酸镁干燥。去溶剂后得黄色油状物(14.8克), 纯度(色谱A)83.9%, 收率* 77.6%, 沸点112—116℃/0.05毫米汞柱, 折射度 $N_D^{25}1.4618$, 熔点18℃。

10-氯代癸醇-1(27克, 0.14摩尔)中滴加几滴浓盐酸, 再慢慢滴加2, 3-二氢吡喃(12.6克, 0.15摩尔), 保持40℃放置过夜。加入无水碳酸氢钠后减压去2, 3-二氢吡喃, 剩余物减压蒸馏得10-氯代癸基-2'-四氢吡喃醚(31克), 收率80%, 沸点122—124℃/0.02毫米汞柱, 折射度 $N_D^{20}1.4635$ 。产物经 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ 水解过夜后, 色谱A保留时间与10-氯代癸醇-1相一致。

己炔-1(8.2克, 0.11摩尔)溶于干燥四氢呋喃(100毫升)中, 在氮气流保护和搅拌情况下与正丁基锂己烷溶液(1.16摩尔/升, 86.2毫升, 0.1摩尔)在干冰浴中作用。2小时后使其温度升至−10℃。在此溶液中滴加10-氯代癸基-2'-四氢吡喃醚(26克, 0.072摩尔)于六甲基磷酰三胺(175毫升)溶液中。滴加完毕后, 使其温度升至室温, 搅拌2小时, 用色谱(A)监测。反应物倾入冰水中, 用己烷提取三次。蒸去己烷后, 溶于含水甲醇(150毫升)中, 加入少量对甲苯磺酸回流水解。用色谱(A)监测。待反应完成后, 蒸去甲醇, 加入水, 用己烷提取。提取液用饱和碳酸氢钠液洗, 用水洗。用无水硫酸镁干燥。去溶剂后得11-十六碳炔醇-1(19.5克), 纯度(色谱A)83.5%, 收率79.2%, 沸点108—110℃/0.05毫米汞柱, 折射度 $N_D^{19}1.4642$ 。

核磁共振谱: δ : 0.96(t, 3H, 6Hz, CH_3); 1.2—1.6(m, 20H, $10\times\text{CH}_2$); 2.0—2.2(m, 4H, $2\times\text{CH}_2\text{-C}\equiv$); 2.30(s, 1H, OH); 3.5—3.8(m, 2H, CH_2O)。

顺-11-十六碳烯醇

11-十六碳炔醇(5.92克, 25毫摩尔)溶于溶剂内, 加入氢化催化剂, 在氢气环境中搅

* 为气相色谱定量数值, 下同。

拌至不吸氢时为止。滤去催化剂。在用吡啶做溶剂时,滤液用水稀释,用己烷提取。己烷提取液用水洗,用5%盐酸洗,用水洗,用无水硫酸镁干燥。去溶剂后得顺-11-十六碳烯醇。沸点108—109℃/0.05毫米汞柱,折射度 $N_D^{20} 1.4590$, t_R (色谱B) = 21.7分。

核磁共振谱: δ 0.92(t, 3H, 6Hz, CH_3); 1.1—1.5(m, 20H, $10\times\text{CH}_2$); 1.9—2.2(m, 4H, $2\times\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$); 2.90(s, 1H, OH); 3.6(t, 2H, 6Hz, CH_2O); 5.3—5.6(m, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$)。

各种催化剂的反应条件、收率及顺反比(色谱B)如表2。

表2 各种氢化反应催化剂对产物中顺反比的影响

催化剂	溶 剂	反应条件	收率	顺反比
5% Pd/BaSO ₄	吡啶	室温	94%	98.6:1.4
5% Pd/BaSO ₄ 喹啉	戊烷	0—5℃	100%	98.8:1.2
5% Lindlar 喹啉	戊烷	0—5℃	100%	98.9:1.1
P-2Ni	乙醇	0—5℃	67%	99.1:0.9

顺-11-十六碳烯醇

氢化钠(0.96克, 0.06摩尔, 含量50%)用戊烷冲洗数次, 在氮气流下去掉戊烷, 加入二甲基亚砷(10毫升), 在75—80℃油浴中, 于氮气保护下搅拌40分钟, 至无氢气放出为止, 冷至室温。加干燥重蒸的四氢呋喃(20毫升)。 ω -羟基十一烷基三苯磷溴盐(8.2克, 0.016摩尔)的二甲基亚砷(20毫升)微热溶液慢慢滴加至反应液中, 在室温下搅拌1小时, 冷至0℃, 加入刚蒸过的戊醛(1.72克, 0.02摩尔), 继续搅拌, 用气谱A监测至反应完成。反应液倒入冰水中, 用乙醚提取3次。乙醚提取液用水洗, 用无水硫酸钠干燥。去溶剂后得淡黄色油状物(2.5克)。纯度(色谱A)90.9%, 收率59.1%, 沸点104℃/0.02毫米汞柱, t_R (气谱B) = 21.7分, 顺反比(色谱B)为93.3:6.7。

核磁共振谱: δ : 0.88(t, 3H, 6Hz, CH_3); 1.0—1.7(m, 20H, $10\times\text{CH}_2$); 1.8—2.1(m, 4H, $2\times\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$); 3.1(s, 1H, OH); 3.6(t, 2H, 6Hz, CH_2O), 5.2—5.4(m, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$)。

反-11-十六碳烯醇

在氮气保护下, 锂铝氢(2克, 0.052摩尔)、干燥的四氢呋喃(4毫升)和干燥的二甲氧基二乙基醚(20毫升)加热到180℃, 搅拌并收集3毫升馏出物, 然后将反应液冷至10℃。将11-十六炔醇(0.65克 0.0026摩尔)和2毫升的二甲氧基二乙基醚的混合液加入到上述反应液中, 继续搅拌并加热, 在140℃维持48小时。用气谱A进行监测。反应液冷却后, 用冰-浓盐酸分解, 产物用己烷提取, 减压下除去溶剂, 得无色油状物(0.59克), 纯度(色谱A)95%, 收率89.3%, t_R (色谱B) = 23.2分。

顺-11-十六碳烯乙酸酯

顺-11-十六碳烯醇(5.2克, 0.02摩尔)加入到吡啶(16毫升)和乙酸酐(13毫升)混合物中, 在室温过夜。反应用色谱A监测。反应混合物用冰水分解, 用己烷提取。提取液用稀

盐酸洗,水洗用无水硫酸镁干燥。去溶剂后得无色油状液体(6.1克),纯度(色谱 A)99.5%,收率 99.5%,沸点 112—116℃/0.04 毫米汞柱,折射度 $N_D^{20}1.4500$, t_R (色谱 B) = 22.1 分。

核磁共振谱: δ : 0.90(t, 3H, 6Hz, CH_3); 1.2—1.6(m, 18H, $9 \times CH_2$); 1.9—2.3 (m, 4H, $2 \times CH_2-C=$); 2.08(s, 3H, CH_3CO); 4.0—4.3(m, 2H, CH_2O); 5.3—5.6(m, 4H, $2 \times CH_2C=$)

反-11-十六碳烯乙酸酯用反-11-十六碳烯醇合成,方法同上。 t_R (色谱 B) = 23.5 分。

顺-11-十六碳烯乙酸酯的水解: 含有少量反式异构体的顺-11-十六碳烯乙酸酯经 $AgNO_3/SiO_2$ 柱提纯,得纯顺-11-十六碳烯乙酸酯,色谱 (B) 不显示反式异构体峰。取纯顺-11-十六碳烯乙酸酯(103 毫克, 0.36 毫摩尔)溶于乙醚(50 毫升)中,加入碳酸钾的甲醇饱和溶液(5 毫升)。在室温放置过夜。用色谱(A)监测。反应完成后,反应液用水稀释,用己烷提取,水洗后用无水硫酸镁干燥。去溶剂后得纯顺-11-十六碳烯醇(84.1 毫克)收率 81.9%。气谱 (B) 不显示反式异构体峰。

顺-11-十六碳烯醛

将顺-11-十六碳烯醇(4 克, 16.6 毫摩尔)的二氯甲烷(60 毫升)溶液一次加入到氯铬酸吡啶盐(5.4 克, 24.9 毫摩尔)的二氯甲烷(40 毫升)悬浮液中,在氮气流下室温(20℃)搅拌 2 小时,反应用色谱 (A) 监测。加入干燥乙醚 200 毫升,分出上清液,残渣用乙醚冲洗几次。乙醚液合并后经硅藻土柱过滤。去溶剂后得无色油状液体(3.84 克),纯度(色谱 A)91.8%,收率 80.5%,沸点 103—106℃/0.07 毫米汞柱,折射度 $N_D^{20}1.4550$, t_R (色谱 B) = 17 分。

核磁共振谱: δ : 0.94(t, 3H, 6Hz, CH_3); 1.2—1.7(m, 18H, $9 \times CH_2$); 1.9—2.2 (m, 4H, $2 \times CH_2C=$); 5.3—5.5(m, 2H, $2 \times HC=$); 9.9(t, 1H, 2Hz, $HC=O$)。

反-11-十六碳烯醛

用反-11-十六碳烯醇合成,方法同上。 t_R (色谱 B) = 18.3 分。

参 考 文 献

- Corey, E. J. and J. W. Suggs, 1975. Pyridine chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters* (31): 2647.
- Golb, N. F., Yarger, R. G. and A. B. Smith, 1979. Primate chemical communication, Part III Synthesis of the major volatile constituents of the marmoset (*Saguinus pursicollis*) scent mark. *Jour. Chem. Ecol.* 5: 543.
- Horiike, M., Tanouchi and C. Hirano, 1980. A convenient method for synthesizing (z)-alkenols and their acetates. *Agric. Biol. Chem.* 44: 257—261.
- Kobayashi, A., Sugawara, F. and K. Yamasnita, 1978. Stereoselective synthesis of (Z)-11-and (E)-11-eicosenyl acetate. *Agric. Biol. Chem.* 42: 1973—1974.
- Lester, R. and D. R. Hall, 1980. 4-(p-Methoxycinnamyl)-4'-methoxyazobenzene: A nematic liquid crystal for the gasliquid chromatographic analysis of the stereochemistry of lepidopterous sex pheromones and related unsaturated fatty alcohols and derivatives. *J. Chromatography* 190: 35—41.
- Larsson, K., 1963. Polymorphism of 11-bromoundecanoic acid. *Acta. Chem. Scand.* 17: 221—226.
- Liu, M. Y., Zeng, Y. J. and C. N. Sun, 1982. Insecticide resistance in the diamondback moth. *J. Econ. Entomol.* 75: 153—155.
- Patterson, F. L. M., Stothers, J. B. and R. G. Woodford, 1956. Anodic synthesis involving ω -monohalocarboxylic acids. *J. A. C. S.* 78: 2255.

- Rosen, L. and A. Hybl, 1972. Crystal structure of 11-bromoundecanal. *Acta Cryst.* B28: 610.
- Schwarz, M. and R. M. Waters, 1972. Insect sex attractants; XI. An efficient procedure for the preparation of unsaturated alcohols and acetates. *Synthesis* 567—568.
- Tamaki, Y., Kawasaki, K., Yamada, H., Koshihara, T., Osaki, N., Ando, T., Yoshida, S. and H. Kakinohana, 1977. (Z)-11-Hexadecenol and (Z)-11-hexadecenyl acetate; sex pheromone components of the diamondback moth (Lepidoptera; Plutellidae). *Appl. Entomol. Zool.* 12: 208—10.

SYNTHESIS OF THE DIAMONDBACK MOTH SEX PHEROMONE—(Z)-11-HEXADECENAL AND (Z)-11-HEXADECENYL ACETATE AND IT'S FIELD ATTRACTIVENESS

LIU XUN KONG JIE ZHANG ZHONGNING

(*Institute of Zoology, Academia Sinica*)

KE LIDAU

(*Institute of Atomic Energy, Zhejiang Academy of Agriculture*)

YIN CHANGQING

(*Institute of Vegetable, Jiangsu, Nantong*)

The sex pheromone components of diamondback moth, (Z)-11-hexadecenal and (Z)-11-hexadecenyl acetate as well as synergistic component (Z)-11-hexadecenol were synthesized from 1, 10-decandiol by alkyne route and from 10-undecenoic acid by Wittig reaction. The total yields of (Z)-11-hexadecenal and (Z)-11-hexadecenyl acetate, with high (Z) content, around 99%, were 45.6% and 56.4% by alkyne route and were 17.1% and 21.2% by Wittig reaction. Pure (Z)-11-hexadecenyl acetate was obtained from $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ chromatography and hydrolysed to pure (Z)-11-hexadecenol. The later was oxidized to pure (Z)-11-hexadecenal. The field attractiveness of ternary pure or 99% (Z) components pheromonal lure was very high and was more effective than that of black light.