

中国科学院动物研究所编辑

动物学集刊

SINOZOOLOGIA

9

科学出版社

1992年

(京)新登字 092 号

动物学集刊编辑委员会

主 编: 朱弘复

副主编: 郑作新 马世骏 钦俊德

委 员: (以姓氏笔划为序)

王焕葆 王子清 邓国藩 朱 靖 刘孟英 刘树森 吴淑卿
岳 宗 赵建铭 钱燕文 龚坤元

SINOZOOLOGIA

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief: Zhu Hongfu (H.F. Chu)

Associate Editors-in-Chief: Zheng Zuoxin (Cheng Tso-hsin)

Ma Shijun (Ma Shih-chun) Qin Junde (Chin Cl

Members

Wang Huanbao Wang Ziqing Deng Guofan (Ten
Zhu Jing Liu Mengying Liu Shusen Wu Shuqi
Zhao Jianming (Chao Chien-ming) Qian Yanwen
Gong Kunyuan (Kung Kwenyuan)

动物学集刊

第 9 集

中国科学院动物研究所编辑

*

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1992 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1992 年 6 月第一次印刷 印张: 22 3/4

印数: 1—750 字数: 504 000

ISBN 7-03-002661-6/Q·356

定价: 19.90 元

科技新书目: 259-089

动物学集刊 第9集

(1992年4月)

目 录

金纹细蛾性信息素及其类似物的合成和田间诱蛾试验	
.....苏荣辉 刘孟英 邱同铎 陈汉杰	(1)
烟青虫性信息素田间诱蛾活性试验	蔡剑萍 刘孟英 (11)
小菜蛾抗药性调查研究	陈言群 孙耘芹 (17)
白鲢在人工催产时卵巢组织前列腺素的含量变化	
.....柳建昌 程丽仁 马魁榕 马素珍 王启伦	(23)
温度对粘虫生长和食物消耗的影响	李秀珍 龚佩瑜 吴坤君 (29)
蝗虫鸣声结构的研究	席瑞华 刘举鹏 何 忠 陈念丽 (35)
昆虫包涵体病毒的免疫金颗粒——电镜鉴定	丁 翠 马 可 (43)
几种昆虫的免疫试验研究	刘玉滨 王宗舜 杨明华 (49)
天蚕和烟青虫的卵壳结构特征	刘玉滨 (55)
大仓鼠种群繁殖特征及其在种群调节中的作用	
.....杨荷芳 王淑卿 郝守身 曹小平 王福生 许同钦	(61)
水貂汞中毒的研究	赵忠宪 (81)
白甲鱼属鳞片表面结构扫描电镜观察和比较研究	张春光 陈素芝 甘雅玲 (87)
三峡库区医学蟹类及其携带肺吸虫囊蚴的调查研究	戴爱云 (95)
中国光盔蛛科一新种(蜘蛛目)	宋大祥 郑少雄 (103)
湖北纯蛛属一新种(蜘蛛目:圆颚蛛科)	宋大祥 朱明生 (107)
我国银鳞蛛属六种记述(蜘蛛目:肖蛸科)	宋大祥 朱明生 (111)
三峡库区及邻近地区陆生贝类调查研究	陈德牛 (119)
三峡库区肺外型肺吸虫第一中间宿主——微小螺类的调查研究	王耀先 (133)
我国淡水螺类齿舌研究	王耀先 (139)
支序分类学中外群分析的探讨	黄大卫 (149)
丝齿等蜉属及其一新种(弹尾目:等节蜉科)	黄复生 梁越玲 (159)
中国蜾蛄属名录及五新种(革翅目:蜾蛄科)	张晓春 杨集昆 (163)
库蜾蛄属及我国西藏一新种(革翅目:蜾蛄科)	张晓春 杨集昆 (171)
中国武陵山区叶甲科二新种(鞘翅目:叶甲科,叶甲亚科)	王书永 (175)
中国凹唇步甲属的研究(鞘翅目:步行虫科)	谢为平 虞佩玉 (179)
旋萤叶甲属中国种类记述(鞘翅目:叶甲科,萤叶甲亚科)	杨星科 (187)

守瓜类雄虫第八背板的特化类型、功能及进化意义·····	杨星科 (191)
中国连花金龟属及二新种记述(鞘翅目: 金龟总科, 花金龟科)·····	马文珍 (197)
云南灰象属一新种(鞘翅目: 象虫科)·····	张润志 (201)
中国网蛾科 <i>Phyrididae</i> (<i>Lepidoptera</i>) III. 剑网蛾亚科 <i>Siculinae</i> 1. 拱肩网蛾属 <i>Campiochilus</i> Hampson 2. 绢网蛾属 <i>Herdonia</i> Walker ·····	朱弘复 王林瑶 (203)
中国网蛾科 <i>Phyrididae</i> (<i>Lepidoptera</i>) III. 剑网蛾亚科 <i>Siculinae</i> 3. 黑线网蛾 属 <i>Rhodoneura</i> Guenée·····	朱弘复 王林瑶 (215)
危害林木种实的小卷蛾二新种(鳞翅目: 卷蛾科)·····	刘友樵 (249)
中国雪苔蛾属的研究(鳞翅目: 灯蛾科, 苔蛾亚科)·····	方承莱 (253)
中国洱尺蛾族研究(鳞翅目: 尺蛾科, 花尺蛾亚科)·····	薛大勇 (267)
中国窄纹蛾属研究及新种记述(鳞翅目: 纹蛾科)·····	葛晓松 (299)
中国小皱背姬蜂属记述(膜翅目: 姬蜂科, 长尾姬蜂亚科)·····	王淑芳 胡建国 (307)
三齿姬蜂属一新种(膜翅目: 姬蜂科, 长尾姬蜂亚科)·····	王淑芳 胡建国 (313)
中国三钩姬蜂属的研究(膜翅目: 姬蜂科, 长尾姬蜂亚科)·····	王淑芳 胡建国 (317)
中国林虻属记述及一新种(双翅目: 虻科)·····	王遵明 (327)
中国刀尾寄蝇属一新种(双翅目: 寄蝇科)·····	孙雪逵 赵建铭 (331)
中国鬃粪蝇属种类的记述(双翅目: 粪蝇科)·····	孙雪逵 (335)
中国三管食虫虻属的记述(双翅目: 食虫虻科)·····	史永善 (339)
中国叶螨科的新记录和岩螨属一新种(蜱螨亚纲: 叶螨科)·····	王慧芙 崔云琦 (345)
综 述	
中国鸟类学的进展(1927—1989)·····	商孝同 (349)

SINOZOOLOGIA NO.9 (Apr. 1992)

Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing, 100080 China

CONTENTS

- Syntheses of the sex pheromone components and analogs of the apple leafminer moth (*Phyllonorycter ringoniella*) and field trials Su Ronghui, Liu Mengying, Qiu Tongduo and Chen Hanjie (10)
- Field trapping tests of sex pheromone of oriental tobacco budworm (*Heliothis assulta* Guenée)..... Cai Jianping and Liu Mengying (15)
- Studies on resistance of diamondback moth (*Plutella xylostella* L.) to some insecticides..... Chen Yanqun and Sun Yunqin (21)
- The variation of prostaglandins ($E_2, F_{2\alpha}$) in the ovaries of domestic fishes during artificial induction of spawning Liu Jianchang, Cheng Liren, Ma Kuirong, Ma Suzhen and Wang Qilun (28)
- Effects of temperature on growth and intake of food of the army worm [*Mythimna separata* (Walker)]..... Li Xiuzhen, Gong Peiyu and Wu Kunjun (34)
- Studies of sound structure of the Acridoids Xi Ruihua, Liu Jupeng, He Zhong and Chen Nianli (38)
- Identification of occluded insect viruses with immunogold-EM technique..... Ding Cui (Ding Tsuey) and Michael Ma (46)
- A study on the immunocompetence of some lepidopterous and coleopterous insects Liu Yubin, Wang Zongshun and Yang Minghua (52)
- The features of chorionic surface structures of *Antheraea yamamai* and *Heliothis assulta*..... Liu Yubin (58)
- Reproduction of ratlike hamster (*Cricetulus triton*) and its role in population regulation Yang Hefang, Wang Shuqing, Hao Shoushen, Cao Xiaoping, Wang Fusheng, and Xu Tongqing (80)
- Studies on mercury poisoning in marten (*Mustela vison*) Zhao Zhongxian (86)
- Comparative studies of the scales of *Onychostoma* (Pisces: Cyprinidae, Barbinae) by scanning electron microscope... Zhang Chunguang, Chen Suzhi and Gan Yaling (91)
- A study on medical crabs and their harboring metacercariae of lung flukes in Sanxia Reservoir area..... Dai Aiyun (101)
- A new species of the family Liocranidae (Araneae) of China Song Daxiang and Zheng Shaoxiong (105)
- A new species of the genus *Castianeira* (Araneae: Corinnidae) from Hubei, China Song Daxiang and Zhu Mingsheng (109)
- Notes on six species of the genus *Leucauge* (Araneae: Tetragnathidae) of China Song Daxiang and Zhu Mingsheng (116)
- Investigation on land snails in Sanxia Reservoir and Neighboring area, China Chen Deniu (131)
- A study on snails as the first intermediate hosts of lung flukes in Sanxia Rese-

- ivoir area..... Wang Yaoxian (137)
- A study on radula of some freshwater snails from China..... Wang Yaoxian (147)
- A discussion on outgroup analysis in cladistics..... Huang Dawei (156)
- A new species of *Axelsonia* (Collembola: Isotomidae).....
.....Huang Fusheng and Liang Yueling (161)
- A checklist of Chinese *Forficula* L., with descriptions of five new species (Dermaptera: Forficulidae).....Zhang Xiaochun and Yang Jikun (Yang Chi-kun) (169)
- The genus *Cosmicula* Hincks, with a new species from Tibet (Dermaptera: Forficulidae).....Zhang Xiaochun and Yang Jikun (Yang Chi-kun) (173)
- Two new species of leaf beetles from Wuling Mountain of China (Coleoptera: Chrysomelidae)..... Wang Shuyong (177)
- On the Chinese species of *Catascopus* Kirby (Coleoptera: Carabidae).....
..... Xie Weiping and Yu Peiyu (186)
- The Chinese species of the genus *Sitobiderus* (Coleoptera: Chrysomelidae, Galerucinae)..... Yang Xingke (189)
- A new feature of the eighth tergite of male in Coleoptera and its function.....
..... Yang Xingke (196)
- On the genus *Endrödia* Mikšić from China with two new species (Coleoptera: Scarabaeoides, Cetoniidae)..... Ma Wenzhen (199)
- A new species of *Sympiezomias* from Yunnan, China (Coleoptera: Curculionidae)
..... Zhang Runzhi (202)
- The Thyrididae (Lepidoptera) of China III. Siculinae 1. *Camptochilus* Hampson
2. *Herdonia* Walker
..... Zhu Hongfu (H. F. Chu) and Wang Linyao (212)
- The Thyrididae (Lepidoptera) of China III. Siculinae 3. *Rhodoneura* Guenée.....
..... Zhu Hongfu (H. F. Chu) and Wang Linyao (243)
- Two new species of Laspeyresiini damaged cones and seeds of forest (Lepidoptera: Tortricidae).....Liu Youqiao (251)
- Studies on the genus *Cyana* Walker of China (Lepidoptera: Arctiidae, Lithosiinae)..... Fang Chenglai (265)
- A study on the tribe Trichopterygini Warren of China (Lepidoptera: Geometridae, Larentiinae).....Xue Dayong (294)
- Study on the Chinese *Stenodes* Guenée (Lepidoptera: Cochylidae) with descriptions of new speciesGe Xiaosong (305)
- Notes on the genus *Rhyssella* Rohwer in China (Hymenoptera: Ichneumonidae)
.....Wang Shufang and Hu Jianguo (311)
- A new species on the genus *Myllenyx* (Ichneumonidae: Pimplinae)
.....Wang Shufang and Hu Jianguo (315)
- Study on the genus *Triancyra* Baltaiar from China (Hymenoptera: Ichneumonidae, Pimplinae).....Wang Shufang and Hu Jianguo (325)
- Notes on the genus *Silvius* Meigen of China and a new species (Diptera: Tabanidae)..... Wang Zunming (329)
- A new species of *Zenilliana* from China (Diptera: Tachinidae)
.....Sun Xuekui and Zhao Jianming (Chao Chien-ming) (333)
- Notes on the genus *Norellia* from China (Diptera: Scathophagidae).....
..... Sun Xuekui (338)

Notes on the Chinese species of the genus <i>Trigonomima</i> Enderlein (Diptera: Asilidae).....	Shi Yongshan (343)
New records of Tetranychidae from China, with description of a new species of <i>Petrobia</i>	Wang Huifu and Cui Yunqi (347)

Review

The progress of the ornithology in China (from 1927 to 1989)	Shang Xiaotong (357)
--	----------------------

金纹细蛾性信息素及其类似物的合成 和田间诱蛾试验

苏荣辉 刘孟英 邱同铎 陈汉杰
(中国科学院动物研究所) (中国农业科学院郑州果树研究所)

摘 要

金纹细蛾 *Phyllonorycter ringoniella* Matsumura 性信息素是由 Z-10-十四碳烯乙酸酯和 E-4,Z-10-十四碳二烯乙酸酯所组成。本文叙述了利用决化物路线的高立体选择性,合成了 E-4,Z-10-十四碳二烯乙酸酯及其顺反异构体和类似物;用 Wittig 反应法,以 10-溴代癸酸为原料合成了 Z-10-十四碳烯乙酸酯及其类似物。本文报道了15种化合物的合成,进行了合成方法的研究。其中6个双烯醛未见文献报道。田间诱蛾试验表明,Z-10-十四碳烯乙酸酯与 E-4,Z-10-十四碳二烯乙酸酯的比例在 7:3 和 6:4 之间的混合物诱蛾活性最高。

关键词 金纹细蛾;性信息素;Z-10-十四碳烯乙酸酯;E-4,Z-10-十四碳二烯乙酸酯;
田间诱蛾活性

金纹细蛾属于鳞翅目细蛾科。在我国,金纹细蛾主要危害苹果、山楂、沙果等的叶子。在幼虫阶段钻进叶表皮下取食叶肉,使得叶子变枯黄卷曲而脱落,影响果树的正常生长、开花和坐果等。危害最严重时,一片叶子上就可以发现十多个幼虫的危害处。金纹细蛾在我国分布很广,特别是在华北和东北苹果产区更是时有发生。金纹细蛾每年繁殖4—6代,越冬代在3月下旬或4月上旬就开始羽化,以后约每月一代(视气候而定),最后一代在落叶中结茧越冬。近几年来,我国各地金纹细蛾的危害日趋严重,有的苹果产区已成为主要害虫之一,开始引起人们的关注。

金纹细蛾性信息素由 Z-10-十四碳烯乙酸酯(14)和 E-4,Z-10-十四碳二烯乙酸酯(2a)两种组分组成(Ujiye 等,1986; Sugie 等,1986),为了使金纹细蛾性信息素能用于虫情测报和防治,我们进行了金纹细蛾性信息素及其异构体和类似物(图1)的合成。自1987年起,先后在河南、辽宁、山东、河北及北京等地进行了诱蛾活性和测报应用试验。本文将报道合成方法及部分田间试验结果。

本文于1990年6月收到。

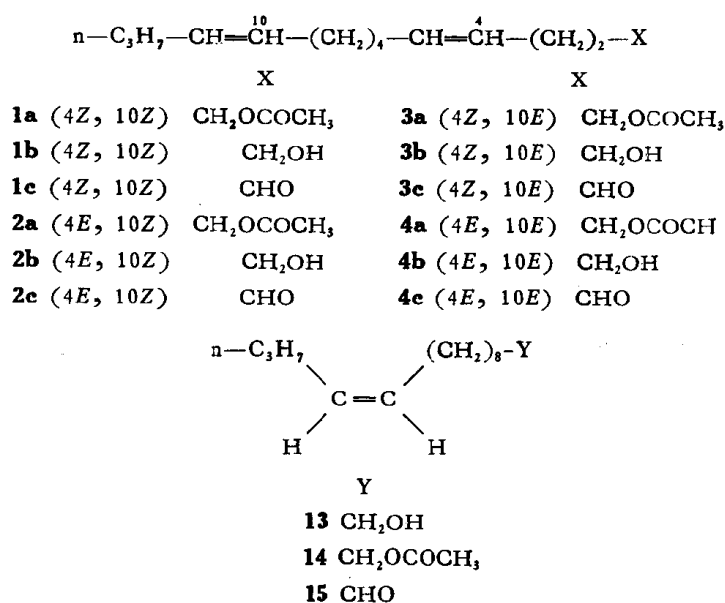


图1 金纹细蛾性信息素及其异构体和类似物

一、材料与方 法

(一) 化合物的合成

E-4, *Z*-10-十四碳二烯乙酸酯及其顺反异构体和类似物的合成路线如图2。

Z-10-十四碳烯乙酸酯及其类似物的合成路线如图3。

实验操作：沸点均未经校正。合成反应中间体及产物的检测用 SQ-204 型（北京分析仪器厂）气相色谱仪，载气为氮气，柱前压 108 kPa，FID，分析柱 I：3% CARBOWAX-20M 固定液，内径 4mm，柱长 1m；顺反异构体分析用 HP-5890A 型（Hewlett-Packard）气相色谱，分析柱 II：CPsil-88，内径 0.22mm，柱长 50m 弹性石英毛细管柱，载气为氮气，柱前压 100kPa。红外谱的测定用 PE-783 型（Perkin-Elmer 公司）红外光谱仪，固体样品用 KBr 压片法，液体样品用 NaCl 片薄膜法。氢核磁共振谱（¹HNMR）的测定用 XL-200 型 250 MHz（Varian 公司）核磁共振仪；以 TMS 为内标，氘代氯仿为溶剂。

反应完成均用 GC 检测得知，“常法处理”为：分出有机层，水层用乙醚萃取三次，合并有机相，用 5% 碳酸氢钠水溶液、饱和盐水、水等洗至中性，无水硫酸钠或无水硫酸镁干燥。

2-(5-己炔氧基)-乙醚(5)

46g 钠、2 000ml 液氨、乙炔制成乙炔钠与 271g 2-(4-氯丁氧基)-乙醚（从氯丁醇和乙烯基乙醚制备）反应，制得 (5) (154g)，产率 69.4%，沸程：76—84℃/4—5mmHg¹⁾。IR_{ν_{max}} (cm⁻¹): 3320(C≡CH), 2125(C≡C, 末端)。

5-壬炔-1-醇(6)

115g(5)加入 200ml 无水四氢呋喃中，用冰盐浴降至零度，搅拌下慢慢滴入 600ml 丁

1) 1mmHg = 133.322Pa。

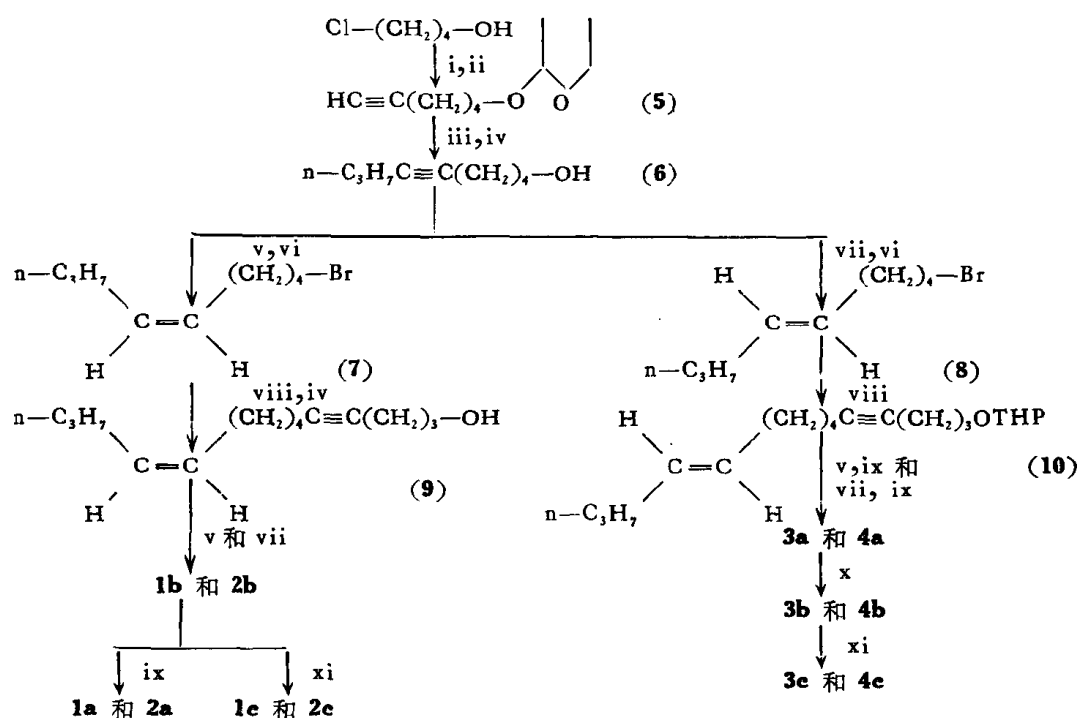


图2 二烯类化合物的合成

i: $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$, TsOH; ii: $\text{HC}\equiv\text{CNa}$, liq- NH_3 ; iii: n-BuLi, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; iv: MeOH, TsOH; v: H_2 , Pd/CaCO₃, 喹啉; vi: PBr_3 ; vii: LiAlH_4 , 2甲基2缩乙二醚; viii: $\text{LiC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{OTHP}$; ix: MeCOCl, MeCOOH; x: LiAlH_4 ; xi: $\text{CrO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$.

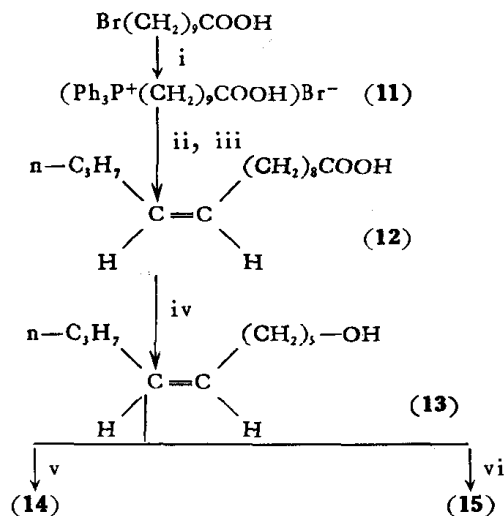


图3 单烯类化合物的合成

i: Ph_3P ; ii: NaH, CH_3SOCH_3 ; iii: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$; iv: LiAlH_4 ; v: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; vi: $\text{CrO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$.

基锂(1.21N)¹⁾, 搅 0.5 小时后, 滴加 90g 溴丙烷的 300ml 六甲基磷酰三胺的混合溶液, 整个过程在干燥和氮气保护条件下进行。反应完成后倒入 800ml 冰水中, 常法处理后减压蒸馏, 得中间产物 124g, 产率 86.5%。取产物 101g, 在甲醇和酸存在下水解得(6)(61.2g), 产率: 91.8%, 沸程: 94—96°C/3mmHg。GC 柱 1, 120°C, 保留时间为 2 分 48 秒。

1) $1N \triangleq (1\text{mol/L}) \times \text{离子价数}$ 。

IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 355(OH)。

Z-5-壬烯基-1-溴(7)

用 1.5g Lindlar 催化剂 (Lindlar, 1952) 加入(6)(14.0g), 进行氢化, 所得产物加入 100ml 乙醚和 1ml 吡啶, 冰盐浴冷却和氮气保护下加入 9.1g 三溴化磷, 移去冰浴, 回馏 2 小时, 反应完成后小心加入 200ml 水, 常法处理得(7)(11.02g), 产率: 76.3%。GC 柱 I, 120℃, 保留时间为 36 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 720(顺式烯氢), 650(Br)。

E-5-壬烯基-1-溴(8)

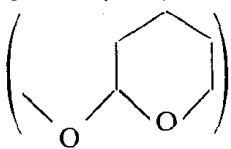
5.6g(6) 按文献方法 (Rossi 等, 1977) 进行反式还原, 得 E-5-壬烯基醇, 按制备(7)的方法溴化, 得(8)(4.7g), 产率: 62.0%。GC 柱 II, 保留时间为 11 分 20 秒, Z:E=0:100。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 015(烯氢), 975(反式烯氢), 650(Br)。

(10Z)-4-炔-十四碳烯-1-醇(9)

和制备(6)相似, 8.4g 2-(4-戊炔氧基)-四氢吡喃(由 4-戊炔醇及二氢吡喃制得)、35ml 丁基锂(约 50mmol) 和 10.25g(7) 进行反应, 经水解得(9)(8.0g), 产率: 76.9%, 沸程: 116—122℃/0.015mmHg。GC 柱 I, 190℃, 保留时间为 1 分 31 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 340(OH), 3 010(烯氢), 710(顺式烯氢)。

2-[(10E)-4-炔-十四碳烯氧基]-四氢吡喃(10)

和制备(6)相似, 由 4.4g 2-(4-戊炔氧基)-四氢吡喃、16.2ml 丁基锂(22.6mmol) 和 3.8g(7) 制得(10)(4.8g), 产率: 76.6%。GC 柱 I, 190℃, 保留时间为 2 分 46 秒。IR $\nu_{\max}$

(cm^{-1}): 3 020(烯氢), 1 000—1 200 , 970(反式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.26—2.31(22H, m), 3.40—3.55(2H, m), 3.70—3.90(2H, m), 4.60(1H, t, $J = 6\text{Hz}$), 5.37—5.40(2H, m)。

Z-4,Z-10-十四碳二烯-1-醇(1b)

1.0g(9) 和 Lindlar 催化剂进行顺式氢化, 得(1b)(0.95g), 产率 94.1%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 1 分 30 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 350(OH), 3 015(烯氢), 722(顺式烯氢); ¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.17—2.22(17H, m, 重水交换后减少 1H), 3.65(2H, t, $J = 6.5\text{Hz}$), 5.35—5.39(4H, m)。

E-4,Z-10-十四碳二烯-1-醇(2b)

1.0g(9) 经反式还原 (Rossi 等) 得(2b)(1.0g), 产率: 99.5%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 1 分 25 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 360(OH), 3 010(烯氢), 972(反式烯氢), 720(顺式烯氢); ¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.5\text{Hz}$), 1.17—2.32(17H, m, 重水交换后减少 1H), 3.64(2H, t, $J = 6.6\text{Hz}$), 5.35—5.45(4H, m)。

Z-4,Z-10-十四碳二烯乙酸酯(1a)

取 0.65g(1b) 加 50ml 干燥乙醚和 5ml 吡啶, 滴加 5ml 乙酰氯, 反应完成后常法处理, 得(1a)(0.68g), 产率: 86.5%。GC 柱 II, 保留时间为 25 分 42 秒, ZZ/ZE=96.4:3.6。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 020(烯氢), 1 752(C=O), 1 240, 1 050, 722(顺式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.06—2.18(16H, m), 2.05(3H, s), 4.05(2H, t, $J = 6.7\text{Hz}$), 5.35—5.39(4H, m)。

E-4,*Z*-10-十四碳二烯乙酸酯(**2a**)

取 0.60g(**1b**)乙酰化,得(**2a**)(0.615g),产率 85.4%。GC 柱 II, 保留时间为 25 分 35 秒, *EZ/EE* = 95.0:5.0。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 1 747(C=O), 1 245, 1 045, 975(反式烯氢), 725(顺式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.12—2.14(16H, m), 2.04(3H, s), 4.05(2H, t, $J = 6.6\text{Hz}$), 5.33—5.41(4H, m)。

Z-4,*Z*-10-十四碳二烯醛(**1c**)

0.10g(**1b**)按文献方法(Corey, 1975)氧化,得(**1c**)(0.09g),产率 91.8%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 42 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 2 660(CHO), 1 731(C=O), 720(顺式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.21—2.55(16H, m), 5.33—5.38(4H, m), 9.77(1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$)。

E-4,*Z*-10-十四碳二烯醛(**2c**)

0.10g(**2b**)进行氧化,得(**2c**)(0.085g),产率: 85.7%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 41 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 2 662(CHO), 1 730(C=O), 973(反式烯氢), 725(顺式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.21—2.55(16H, m), 5.34—5.44(4H, m), 9.77(1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$)。

Z-4,*E*-10-十四碳二烯乙酸酯(**3a**)

和制备(**1b**)相似, 1.50g(**10**)顺式氢化, 反应完成后滤除催化剂, 蒸去溶剂, 加入 2ml 乙酰氯和 20ml 冰乙酸, 于 60℃加热 4 小时, 反应混合物常法处理, 得(**3a**)(1.24g), 产率: 89.5%。GC 柱 II, 保留时间为 25 分 7 秒, GC 未检测出有其他异构体的存在。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 1 745(C=O), 1 240, 1 042, 972(反式烯氢), 722(顺式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.0\text{Hz}$), 1.22—2.18(16H, m), 2.05(3H, s), 4.06(2H, t, $J = 6.7\text{Hz}$), 5.35—5.40(4H, m)。

E-4,*E*-10-十四碳二烯乙酸酯(**4a**)

和制备(**2b**)相似, 1.50g(**10**)反式还原(Rossi 等, 1977)后乙酰化,得(**4a**)(1.10g),产率: 85.0%。GC 柱 II, 保留时间为 24 分 54 秒, GC 未检测出其它异构体的存在。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 1 750(C=O), 1 240, 1 045, 972(反式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.14—2.13(16H, m), 2.04(3H, s), 4.05(2H, t, $J = 6.6\text{Hz}$), 5.36—5.41(4H, m)。

Z-4,*E*-10-十四碳二烯-1-醇(**3b**)

0.30g(**3a**)经 LiAlH_4 还原得(**3b**)(0.24g),产率: 96.0%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 1 分 30 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 350(OH), 3 012(烯氢), 972(反式烯氢), 720(顺式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.25—2.16(17H, m, 重水交换后减少 1H), 3.65(2H, t, $J = 6.5\text{Hz}$), 5.36—5.40(4H, m)。

E-4,*E*-10-十四碳二烯-1-醇(**4b**)

0.30g(**4a**)经 LiAlH_4 还原得(**4b**)(0.25g),产率: 100%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 1 分 25 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 360(OH), 3 015(烯氢), 972(反式烯氢)。¹HNMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.4\text{Hz}$), 1.15—2.13(17H, m, 重水交换后减少 1H), 3.62(2H, t, $J = 6.5\text{Hz}$), 5.38—5.41(4H, m)。

Z-4,*E*-10-十四碳二烯醛(**3c**)

0.10g(**3b**)经氧化得(**3c**)(0.09g),产率: 90.8%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 41 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 2 660(CHO), 1 732(C=O), 974(反式烯氢), 725(顺式烯氢)。 ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.19—2.55(16H, m), 5.35—5.38(4H, m); 9.77(1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$)。

E-4, E-10-十四碳二烯醛(**4c**)

0.10g(**4b**)经氧化得(**4c**)(0.095g),产率: 95.8%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 40 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 2663(CHO), 1 732(C=O), 975(反式烯氢)。 ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 0.88(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.17—2.55(16H, m), 5.36—5.44(4H, m), 9.65(1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$)。

10-癸酸基三苯基膦溴化物(**11**)

将 179g 10-溴代癸酸(甲苯重结晶, 熔点: 42—43℃)和 188.8g 三苯膦于 500ml 圆底瓶中, 加 75ml 苯, 油浴(90—95℃)中回流 24 小时, 反应物成粘稠状透明物, 倾出溶剂, 无水乙醚洗涤三次, 真空干燥(P_2O_5)得(**11**), 为白色粉末状物质。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 400(OH), 3 010, 1 718(C=O), 1 580, 1 480。

Z-10-十四碳烯酸(**12**)

12.5g NaH (80% 于白蜡中)经干燥石油醚洗涤四次, 氮气保护下加入 200ml 二甲基亚砜, 混合液在 60—70℃下搅拌加热, 到变至透明为止。冷至室温, 加入 89.93g(**11**)和 1.2 升干燥四氢呋喃, 然后滴加 21.73g 正丁醛, 搅拌 4 小时, 放置过夜。加酸酸化, 用乙醚萃取, 蒸除乙醚再用石油醚萃取, 用 Kugelrohr 蒸馏器蒸馏, 浴温: 170—180℃/0.1 mmHg, 得(**12**)(22.0g), 产率 56%。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 600—2 400(OH, 酸羟基), 1 740(C=O), 730(顺式烯氢)。

Z-10-十四碳烯-1-醇(**13**)

18.0g(**12**)经 LiAlH_4 还原得(**13**)(14.4g), 沸程: 120—130℃/0.1mmHg [lit. 103—105/0.01mmHg (Bestmann 等, 1979)], 产率: 86.0%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 1 分 36 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 360(OH), 3 015(烯氢), 725(顺式烯氢)。 ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.30—1.57(16H, m), 1.77(1H, s, 重水交换后消失), 1.90—2.05(4H, m), 3.63(2H, t, $J = 6.6\text{Hz}$), 5.35(2H, br. t, $J = 6\text{Hz}$)。

Z-10-十四碳烯乙酸酯(**14**)

10.0g(**13**)经乙酸酯化得(**14**)(10.0g), 沸程: 160—180℃/8—9mm Hg [lit. 100—102/0.01mmHg (Bestmann 等, 1979)], 产率: 84.0%。GC 柱 II, 保留时间为 17 分 57 秒。Z:E = 93.0:7.0。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 1 750(C=O), 1 240, 725(顺式烯氢)。 ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.4\text{Hz}$), 1.19—1.43(16H, m), 1.60—1.80(2H, m), 1.90—2.10(4H, m), 2.04(3H, s), 4.05(2H, t, $J = 6.6\text{Hz}$), 5.34(2H, br. t, $J = 6\text{Hz}$)。

Z-10-十四碳烯醛(**15**)

0.10g(**13**)经氧化得(**15**)(0.095g), 产率: 95.9%。GC 柱 I, 180℃, 保留时间为 42 秒。IR $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3 010(烯氢), 2 660(CHO), 1 730(C=O), 720(顺式烯氢)。 ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 0.90(3H, t, $J = 7.3\text{Hz}$), 1.30—1.63(14H, m), 1.95—2.05(4H, m), 2.42(2H, dt, $J = 2.0, 7.3\text{Hz}$), 5.35(2H, br. t, $J = 6\text{Hz}$), 9.76(1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$)。

(二) 田间试验

1987—1989 年先后在河南省郑州、辽宁省盖县、山东省临沂等地区进行。

1. 诱芯制作 以小反口天然橡胶塞(高 14mm, 大头直径 10mm, 小头直径 5mm, 壁厚 1mm)作为载体, 将合成的化合物按比例配制, 溶于石油醚中(30—60℃), 定量地滴于大头的空心内, 待溶剂挥发后, 即得诱芯。剂量为 100 μg 和 200 μg 。

2. 诱捕器 水碗诱捕器(A): 直径为 15.5cm 的瓷碗内, 放清水及少量洗衣粉, 水面距碗口约 1cm。诱芯用铁丝贯穿后, 横放在碗口上, 两端固定, 诱芯距水面约 1cm。三角形粘胶诱捕器(B): 由硬质塑料制成, 底面积为 280 cm^2 , 内涂非干性粘虫胶(西安获寨昆虫诱捕器厂), 诱芯悬挂于诱捕器中央。

3. 试验设计 诱捕器挂于果树侧枝, 距地面 1.5—1.8m。每种处理重复 3—4 次。设对照组。顺序排列, 诱捕器相距 24m, 每日查诱蛾量, 并依次将诱捕器移位, 试验数据经邓肯氏新复级差检验。

二、结果与讨论

(一) 合成

金纹细蛾性信息素主要组分之一的 Z-10-十四碳烯乙酸酯的合成曾采用炔键位移法(Brown 等, 1975)和 9-氯代壬醇法(刘孟英等, 1986)。本文采用了 10-溴代癸酸的 Wittig 反应法(刘孟英等, 1987)。三种方法的总产率分别为: 50.9% (从 2-十一碳炔-1-醇), 43.2% 和 40.55%。其中利用 Wittig 反应路线来合成, 从 10-溴代癸酸开始只需四步, 而且每一步反应的产率还有提高的潜力, 其缺点是立体选择性较差(含反式异构体 7%), 但从田间生物活性来看, 反式异构体的存在不影响诱蛾活性。

金纹细蛾性诱剂另一组分 E-4, Z-10-十四碳二烯乙酸酯的合成, 日本报道(Sujie 等, 1986)是通过两次 Wittig 反应, 合成路线虽较短, 但立体选择性差, 故需两次硝酸银硅胶柱的分离纯化, 在实验中大量分离纯化有一定的困难。本实验采用炔化物路线, 可获得立体异构体纯度高(相对纯度 99% 以上)的产品, 但在合成 Z-5-壬烯-1-醇(中间体)时, 由于氢化条件未掌握好, 使反式产物占 3%。据报道用 Lindlar 催化剂半氢化时, 反式异构体的比例随反应物和催化剂接触的时间成正比(Chisholm 等, 1978), 而且反应系统的温度等均可影响其顺反异构体的比例。所以, 在后来的反应中, 注意了这些问题, 顺式比例均达到 99.5% 以上。

(二) 田间试验

1987 年 5 月至 9 月在河南省郑州市, 进行了不同配比、不同剂量、与活雌蛾对比等的试验。

1. 配比试验的结果 表 1 给出的结果可以看出, Z-10-十四碳烯乙酸酯(单烯酯)和 E-4, Z-10-十四碳二烯乙酸酯(双烯酯)之比在 75:25 与 55:45 之间差异不显著, 但以 70:30 到 60:40 的比例为最佳诱蛾活性范围。应当指出的是, 文献报道(Sujie 等, 1986)在日本采用单烯酯与双烯酯的比例在 90:10 时, 有诱蛾效果, 但未作优化比较。

表 1 单烯酯与双烯酯最佳配比试验(河南郑州,1987)¹⁾

配比 ²⁾	第一次 ³⁾ 5月 18—22日	第二次 ³⁾ 5月 23—28日	第三次 ⁴⁾ 6月 16—25日	第四次 ⁴⁾ 8月 18—23日
55:45	— ⁵⁾	—	2 861.3ab ⁶⁾	—
60:40	—	625.0a	3 255.0ab	2 679.3a
70:30	—	467.3a	3 759.3a	2 324.3a
75:25	—	—	2 869.7ab	—
80:20	533.0a	619.7a	2 260.0bc	1 728.3b
85:15	—	—	1 291.3c	—
90:10	208.7b	219.7b	—	—
95:5	69.3c	36.7c	—	—
100:0	0.7d	—	—	—
空白	3.3d	3.0	—	38.3c

1) 诱蛾量为三个诱捕器的平均诱捕量;诱芯剂量:第一次至第三次为 100 μ g/个,第四次为 200 μ g/个。

2) 配比值表示单烯酯和双烯酯的比例。

3) 采用诱捕器 A。

4) 采用诱捕器 B。

5) 未进行试验。

6) 每次经邓肯氏新复级差检验,相同字母表示无显著差异($P>0.05$)。

2. 剂量的试验结果 从表 2 给出的数据,可以看出,在单烯酯和双烯酯的比例为 80:20 的条件下,诱芯剂量在 600 μ g, 400 μ g 和单烯酯未经纯化的 200 μ g 的三个处理诱蛾量差异不显著。

表 2 金纹细蛾性信息素不同剂量诱蛾效果¹⁾(河南郑州,1987 年 8 月 18—23 日)

剂量 (μ g) ²⁾	诱蛾总数(头)	平均诱蛾量(头/个)
600	6 838	2 279.3a ³⁾
400	6 506	2 168.7a
200	5 111	1 703.7b
200 ⁴⁾	7 059	2 353.0a

1) 三个诱捕器进行试验。

2) 单烯酯和双烯酯的比例为 80:20。

3) 经邓肯氏新复级差检验,相同字母表示无显著差异 ($P>0.05$)。

4) 为单烯酯 (Z:E = 93:7) 未经纯化直接配制的诱芯。

3. 性信息素诱芯与活雌蛾诱蛾效果 表 3 给出了性信息素诱芯和活雌蛾的诱蛾结果,可以看出,当单烯酯:双烯酯 = 80:20 时,50 μ g 剂量的诱芯与 3 头未交尾的活雌蛾的诱蛾量相当。

表 3 金纹细蛾性信息素诱芯与活雌蛾诱蛾效果比较(河南郑州,1987 年 6 月 19—24 日)

性信息素	诱芯剂量 (μ g) ¹⁾			活雌蛾 (3 头)
	50	100	200	
诱蛾量(头) ²⁾	1 647b ³⁾	2 366a	2 547a	1 631b

1) 单烯酯:双烯酯为 80:20。

2) 诱蛾量为三个诱捕器的平均诱捕量。

3) 经邓肯氏新复级差检验,相同字母表示无显著差异 ($P>0.05$)。

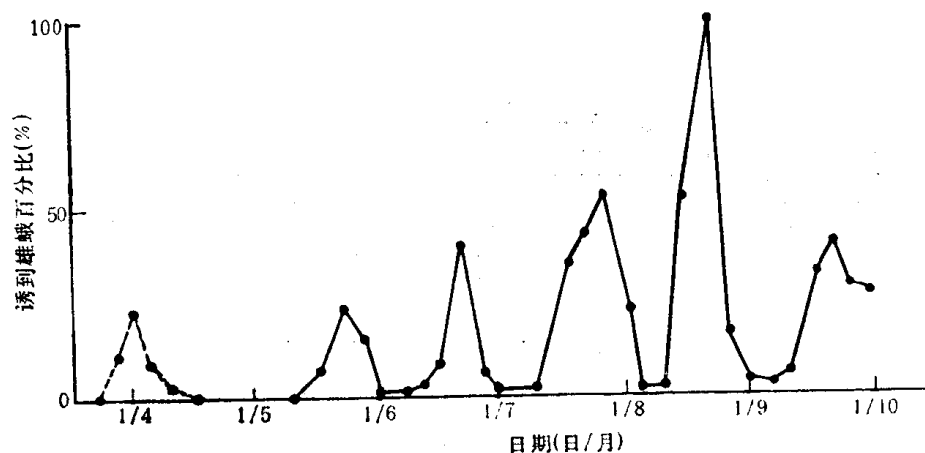


图4 金纹细蛾成虫发生曲线(河南郑州, 1987年)

4. 测报应用结果 图4中所示的曲线是用性诱剂测出郑州地区1987年的金纹细蛾发生的消长曲线图,可以看出郑州地区金纹细蛾每年发生6代,除越冬代虫盛期在4月初以外,其余5代均在5—9月的中、下旬,各代发生较整齐,有利于适期药剂防治。

从实验结果可以得出金纹细蛾性诱剂完全可以用于田间虫情测报,并可以继续探索防治的可能性。

参 考 文 献

- 刘孟英、孟宪佐、苏荣辉、阎忠诚,1986: 桃蛀螟性信息素反-10-十六烯醛及其顺式异构体的合成。动物学集刊, 4: 1—8。
- 刘孟英、阎忠诚,1987: 甘蔗二点螟性信息素顺-11-十六烯醛的简便合成。动物学集刊, 5: 21—24。
- 邱同铎、陈汉杰、刘孟英、苏荣辉,1988: 金纹细蛾性信息素的活性试验及测报应用。中国果树, 1: 32—33。
- Bestmann, H. J. and O. Vostrowsky, 1979: Synthesis of the pheromones by stereoselective carbonyl olefination: A unitised construction principle. *Chemistry and Physics of Lipids*, 24: 335—389.
- 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.
- Chisholm, M. D., W. F. Steck and E. W. Underhill, 1978: Geometrical and positional isomerization of alkenyl acetates produced by hydrogenation of alkynyl acetates over palladium metal catalysts. *J. Chem. Ecol.*, 4: 657—663.
- 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.*, 31: 2647—2648.
- Lindlar, H., 1952: Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen. *Helv. Chem. Acta.*, 35: 446—450.
- Rossi, R. and A. Carpita, 1977: Insect sex pheromone: Stereoselective reduction of β - or ω -alkynols to corresponding (*E*)-alkanols by lithium tetrahydroaluminate. *Synthesis*, 561—562.
- Sugie, H., Tamaki, Y. K., Kawasawa, M., Wakou, T., Oku, C., Hirano and M. Horike, 1986: Sex pheromone of apple leafminer moth, *Phyllonorycter ringoniella* Matsumura (Lepidoptera: Gracillariidae): Activity of geometric isomers of tetradecadienyl acetates. *Appl. Ent. Zool.*, 21: 578—581.
- Ujiye, T., M. Wakou, T. Oku, K. Kawasaki, Y. Tamaki and H. Sugie, 1986: Sex pheromone of the apple leafminer moth (*Phyllonorycter ringoniella* Matsumura). *Jap. J. Appl. Ent. and Zool.*, 30(4): 268—271 (in Japanese with English summary).

SYNTHESES OF THE SEX PHEROMONE COMPONENTS AND ANALOGS OF THE APPLE LEAFMINER MOTH (*PHYLLONORYCTER RINGONIELLA*) AND FIELD TRIALS

Su Ronghui and Liu Mengying

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

Qiu Tongduo and Chen Hanjie

(Zhengzhou Institute of Pomology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract

Syntheses of (Z)-10-tetradecenyl acetate [(Z)-10-14:Ac] and (E, Z)-4, 10-tetradecadienyl acetate [(E, Z)-4, 10-14:Ac], the sex pheromone components of apple leafminer, *Phyllonorycter ringoniella*, are described.

(E, Z)-4, 10-tetradecadienyl acetate, as well as its analogs, was synthesized by a high stereoselective route via acetylenic intermediates. The main feature for (Z)-10-14:Ac was a Wittig reaction between the yield derived from triphenyl-(10-carboxynonyl)-phosphonium bromide and n-hexanal, followed by reduction and acetylation.

Field trials showed the best catches when the (Z)-10-14:Ac and (E,Z)-4, 10-14:Ac in the blends were at the ratio between 7:3 and 6:4.

Key words *Phyllonorycter ringoniella*; Sex pheromone; (Z)-10-tetradecenyl acetate; (E, Z)-4, 10-tetradecadienyl acetate; Field trial