

烟草甲虫雌性信息素的合成及应用*

毛若云 宋纪真 李 云

中国烟草总公司郑州烟草研究院

摘 要

本试验合成出了两种烟草甲虫雌性信息素的有效成份: 4,6-二甲基-7-羟基-壬烷-酮-3(A)和 2,6-二乙基-3,5-二甲基-2,3-二氢吡喃(B)。利用 GC-MS 对产物进行结构定性, 并作了各项合成条件试验, 用合成产物和甲虫食物引诱剂制成了烟草甲虫诱捕板, 经过活性试验, B 的诱捕能力较 A 的好, 与进口产品相同。这种诱捕板无毒, 无残留、无污染, 可用作虫情预测、预报, 对虫口的繁殖也有一定的控制作用。

1 前言

天然的烟草甲虫雌性信息素是日本烟草专卖公社中央研究所的 T. Chuman 等人从雌性甲虫中分离出来的, 并确定其有效成份为: (6s, 7s) 4, 6-二甲基-7-羟基-壬烷-酮-3 (Serricornine), 此后, 他们通过人工合成的方法合成了该化合物 (旋光异构体的混合物)^[3, 7]。1981 年日本加藤邦雄等人发现并合成了 4, 6-二甲基-壬烷-3, 7-二酮和 4, 6-二甲基-壬烷-3, 7-二醇, 经过试验证明比 Serricornine 具有更为有效的诱引活性。德国的 Vonwitlko Franche 等人于 1982 年发现并合成了烟草甲虫雌性信息素的另一有效成份: 环化-Serricornine。1983 年德国的 BTA 的 V. Heermann 等人又合成了另一种有效成份: 脱水-Serricornine^[3, 5]。

在甲虫雌性信息素 Serricornine 的分子结构中, 有三个手性碳原子(C^3 , C^6 , C^7), 使该化合物存在 8 种旋光异构体, 其中只有 (4s, 6s, 7s) 4, 6-二甲基-7-羟基-壬烷-酮-3 才具有较强的引诱活性, 因此给合成工作带来了一定的难度。经过近两年的合成试验, 取得了大量的数据, 并于 1989 合成了一种混合物 (产物 C), 1990 年对合成路线进行更深入的研究, 合成了产物 A 和产物 B, 制成诱捕板后, 以进口商品板为对照, 在常德卷烟厂烟叶仓库中进行了活性对比试验, 取得满意的效果。

2 雌性信息素的合成

2.1 仪器及使用条件

本试验采用甲基丙烯腈和戊酮-3 为起始原料, 经过 michael 反应、还原反应、烷基化反应及脱水反应等四步, 合成出 Serricornine (A) 和 Serricornine (B) 等目的产物, 对各步反应的投料比、催化剂的选择、反应时间、反应温度、合成产物的纯度等, 用 GC 进行了分析, 确定最佳合成条件。用 GC-MS 对各步合成产物的结构进行了鉴定。所用

* 本文作者还有: 钱发成 余校芳 肖本言。

仪器和条件如下:

(1) 日本岛津 GC-9A 气相色谱仪; OV-101 石英毛细管柱, $0.2\text{mm} \times 25\text{m}$; 程序升温: $3^\circ\text{C}/\text{min}$; 柱温: $70-230^\circ\text{C}$; 进样口温度: 300°C ; 载气: 氧气 ($55\text{ml}/\text{min}$); 氢气: $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$; 空气: $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$; FID 检测器; 数据处理机。

(2) 美国惠普 HP-5890 气相色谱仪; HP-101 石英毛细管柱, $0.2\text{mm} \times 25\text{m}$; 程序升温: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; 柱温: $70-230^\circ\text{C}$; 进样口温度: 300°C ; 载气: H_2 或 He , (H_2 : $60\text{ml}/\text{min}$, He : $35\text{ml}/\text{min}$); 接口温度: 280°C 。

(3) 美国惠普 HP-5988 质谱仪:

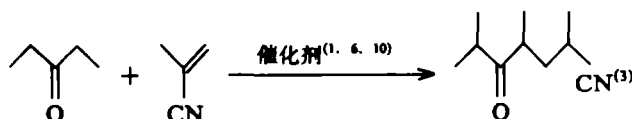
① EI 源 离子源温度: 200°C ; 离子源压力: 26.66Pa ; 电子能量: 70eV ; 扫描方式: SCAN; 扫描范围: $20-250\text{amu}$ 。

② CI 源 反应气: 甲烷; 离子源温度: 200°C ; 离子源压力: 66.66Pa ; 电子能量: 150eV ; 扫描方式: SCAN; 扫描范围: $20-250\text{amu}$ 。

2.2 合成步骤

2.2.1 4,6-二甲基-7-羟基-壬烷-酮-3 的合成

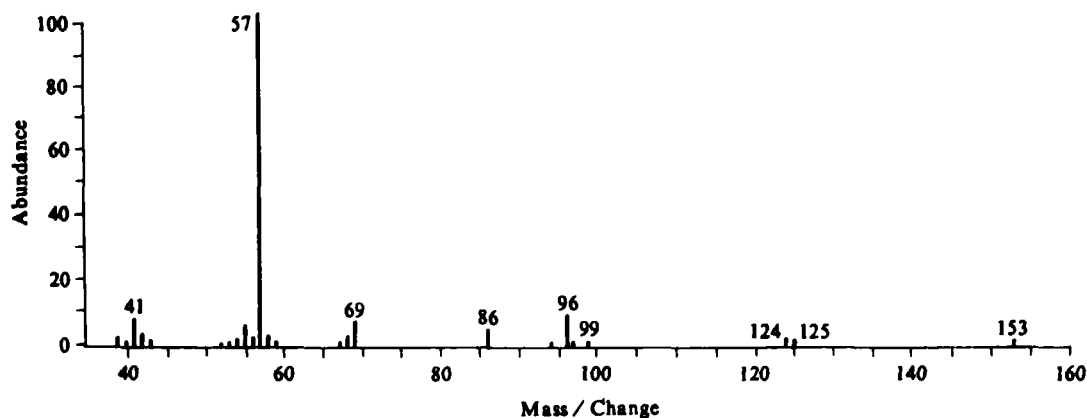
a. 4,6-二甲基-庚腈-酮-3 的合成:



$98-102^\circ\text{C} / 6\text{mmHg}$

得率: 29%

s(542-508) Scan 7.991min. of DATA: MAO-K2.D



MS 图谱及主要参数^[3]

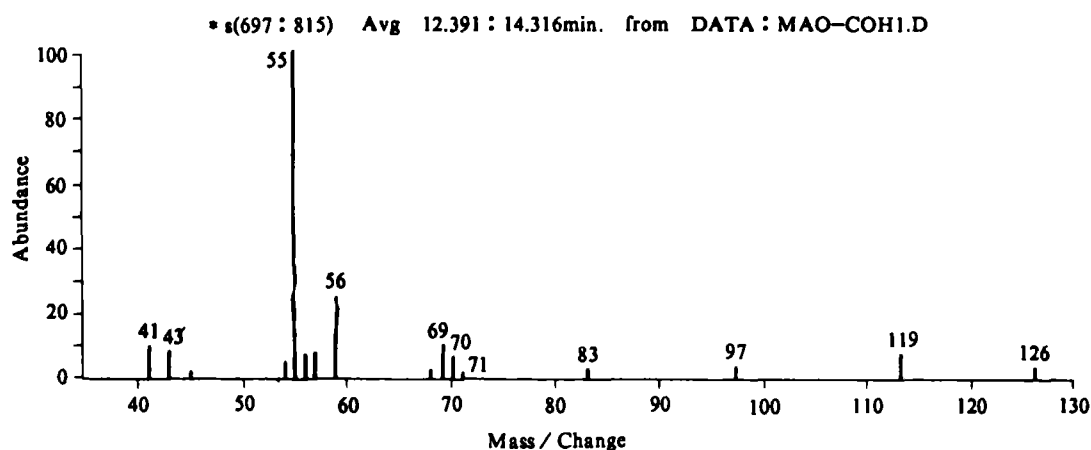
$153(\text{M}^+, 1)$; $57(100)$; $41(7)$; $55(6)$; $69(6)$; $86(4)$; $96(4)$; $124(1)$; $125(2)$

b. 4,6-二甲基-庚腈-醇-3 的合成:



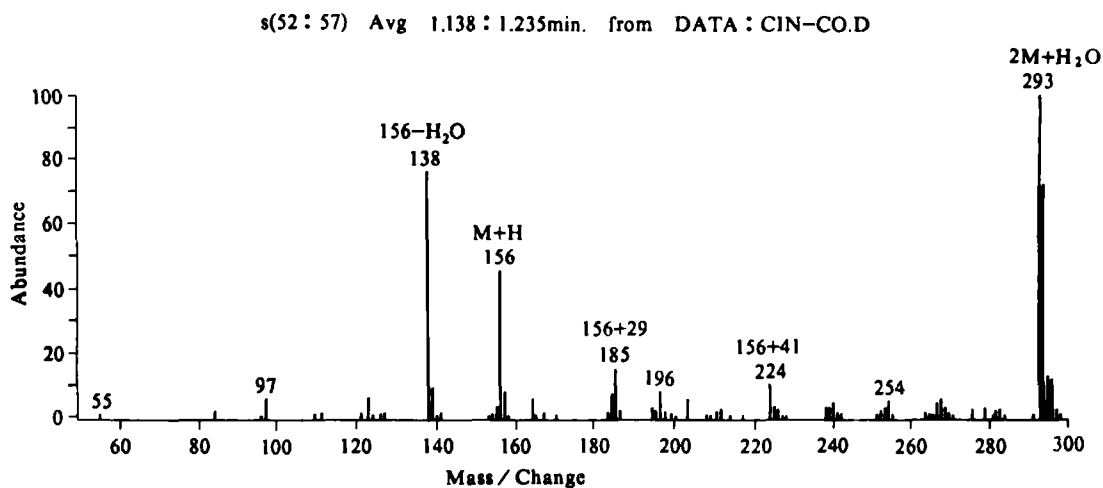
$128-132^\circ\text{C} / 15\text{mmHg}$

得率: 77%

MS 图谱及主要参数^[3](EI 源)

55(100); 41(11); 43(9); 59(26); 69(13); 70(7); 113(8); 126(4)

EI 源未捕捉到该化合物的分子离子峰(155, M^+), 为了进一步地确认该化合物的分子离子峰, 用 CI 源进行了测定, 其 MS 图谱如下:

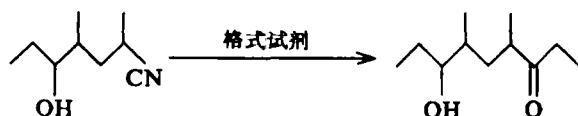


MS 图谱及主要参数

138($MH-H_2O$)⁺; 156($M+H$)⁺; 185($MH+C_2H_5$)⁺; 196($MH+C_3H_7$)⁺; 293($2M+H-H_2O$)⁺

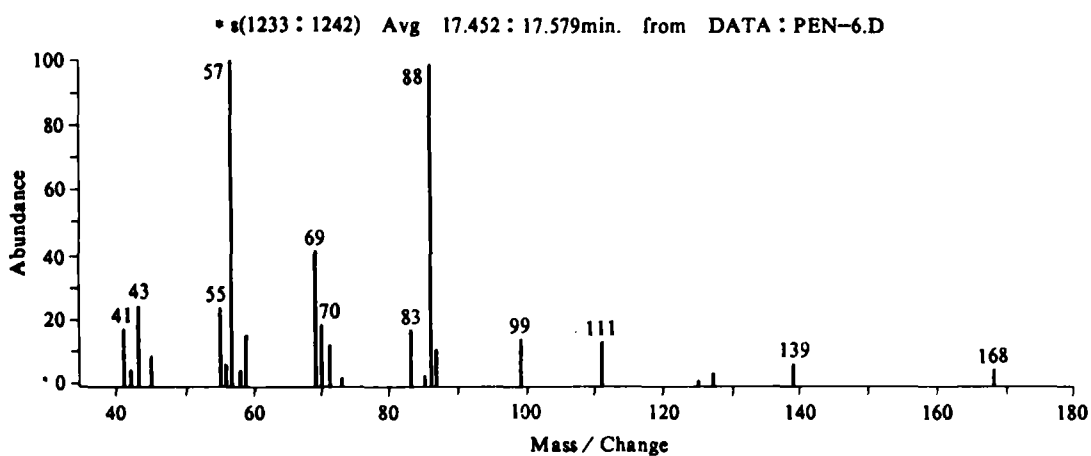
该化合物的化学电离谱所显示的准分子离子($M+H$)⁺和烷基离子($MH-H_2O$)⁺以及质子化二聚体脱水离子($2M+H-H_2O$)⁺弥补了其电子电离谱的不足, 这两种谱正好互相补充, 进一步确定所合成的产物为 4, 6-二甲基-庚烯-醇-3。

c. 2, 4-二甲基-7-羟基-壬烷-酮-3 的合成:



112—114 / 6mmHg

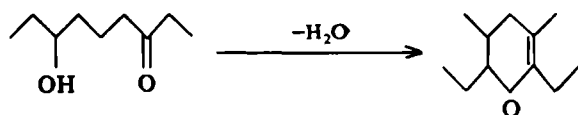
得率: 78%



MS 图谱及主要参数^[3]

168($M^+ - H_2O$, 4); 57(100); 41(17); 43(25); 55(24);
69(42); 70(19); 83(18); 86(98); 99(14); 111(14); 139(6)

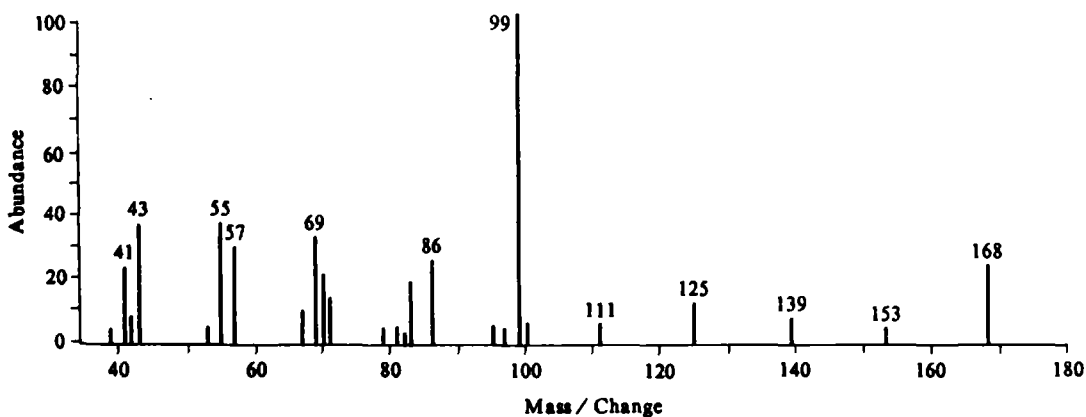
2.2.2 2, 6-二乙基-3, 5-二甲基-2, 3-二氢吡喃的合成



89-93°C / 20mmHg

得率: 34.7%

* s(264-248) Scan 7.846min. of DATA : CO-COH3.D



MS 图谱及主要参数^[5]

168(M^+ , 24); 41(23); 43(38); 55(38); 57(30); 69(33); 86(26);
99(100); 111(6); 125(12); 139(7); 153(4)

3 合成产物的诱捕活性试验

3.1 材料和方法

将合成的两种不同雌性信息素 A 和 B 连同 1989 年合成的一种混合物 C 及食物引诱

剂 D 制成诱捕板, 与进口的商品诱捕板分别于 1989 年和 1990 年在湖南常德卷烟厂烟叶仓库进行了两个虫情期的活性诱捕对比试验。

诱捕板的制法: 用纸板制成尺寸 16cm×6cm 的诱捕板, 在板上涂甲类胶粘剂, 两块对折成狭缝状, 诱捕板中心各放一滤嘴棒, 并切成 0.7cm 高的园柱体作为诱芯。上述 4 种产物 (A、B、C、D) 分别溶于三醋酸甘油酯、丙二醇、苯乙醇、二缩三乙二醇、乙醇等 5 种固定相中, 每种溶液配 3 种浓度, 诱芯上分别滴加 4 种诱捕剂的溶液, 随机分布于烟垛中, 离地约 1.5m, 每个诱捕板相距约 1.5m。

1989 年供试烟样为湖南机烤中三烟叶, 做了 13 个处理; 1990 年对不同产地, 不同等级的烟叶和不同的虫口密度进行了诱捕试验, 共做了 21 个处理。每个处理设 3 个重复, 采用随机区组排列。挂板后, 每日统计温、湿度及板上甲虫数。

3.2 试验结果及分析

3.2.1 雌性信息素 C 的活性试验 1989 年 9 月 24 日至 10 月 13 日在常德卷烟厂进行诱捕甲虫的试验。雌性信息素 C 以三醋酸甘油酯、丙二醇、二缩三乙二醇和苯乙醇 4 种固定相分别配制成 10%、1%、0.1% 浓度的溶液, 对烟草甲虫的诱捕试验的结果表明, 同一批湖南机烤中三烟叶在区组间 (即重复间) 诱捕的甲虫数无显著差异, 而不同固定相和浓度之间则差异极为显著。固定相中以三醋酸甘油酯和丙二醇的效果较好, 二缩三乙二醇和苯乙醇均较差。不同浓度的溶液以 10% 效果最好, 随着浓度的下降, 诱捕甲虫数随之相应减少, 有显著的差异性。

2.2.2 雌性信息素 A、B、C 的活性试验 雌性信息素 A、B、C 分别以三醋酸甘油酯、乙醇配制成 10%、1%、0.1% 3 个浓度, 并设日本诱捕板、空白板 (分别滴加三醋酸甘油酯、乙醇) 3 个对照, 共 21 个处理, 对甲虫的诱捕活性试验结果见表 1, 表 2。

由表 2 结果说明:

a. 区组间(重复间)具有极显著差异, 这主要是因为供试的烟叶产地和等级不一致, 3 次重复间的虫口密度不同造成的。

b. 3 种结构、3 种浓度之间存在极显著差异, 结构与固定相的互作达显著水平。

c. 2 种固定相之间无显著差异, 1989 年试验证明三醋酸甘油酯是较好的固定相, 由于三醋酸甘油酯价格较贵, 且对诱芯有溶解作用, 而乙醇价格便宜, 对诱芯亦无其他副作用, 因此可用乙醇代替三醋酸甘油酯作固定相。

3 种结构诱捕活性存在极显著差异 (表 3), 这 3 种结构中, 以 B 结构活性最强, C 次之, A 最差。

3 种浓度对诱捕活性的影响存在极显著差异 (表 4), 以 10% 最好, 1% 次之, 0.1% 最差。

对 18 个处理诱捕板和 3 个对照板进行多重比较, 结果见表 5。表 5 说明: 结构 B+乙醇 (10%), 结构 B+乙醇 (1%), 结构 C+乙醇 (10%), 结构 B+三醋酸甘油酯 (10%) 4 个处理, 引诱甲虫的效果与日本诱捕板无显著差异; 其余处理皆与日本板有明显差异, 而与空白对照无显著差异。

2.2.3 雌性信息素 B 与食物引诱剂对比试验 为弄清雌性信息素和食物引诱剂 D 各自的诱虫效果, 1990 年在常德卷烟厂又进行了雌性信息素 B 和食物引诱剂 D 诱虫活性的对比试验。试验设 3 个处理: 2 片诱芯均为食物引诱剂 D; 一片为食物引诱剂 D, 一片为雌性

信息素 B; 2 片均为雌性信息素 B, 重复 3 次, 随机排列, 布板情况同前面所述, 试验结果见表 6。

表 1 雌性信息素 A, B, C 的诱捕活性试验

处	理 (%)	诱捕甲虫数量				总和	平均值
结构 A	乙醇	10	57	97	177	331	110
	乙醇	1	47	105	234	386	129
	乙醇	0.1	3.6	28	90	154	51
	三醋酸甘油酯	10	209	273	723	1205	402
	三醋酸甘油酯	1	145	151	302	598	199
	三醋酸甘油酯	0.1	63	15	126	204	68
结构 B	乙醇	10	733	1041	1403	3177	1059
	乙醇	1	599	535	1285	2419	806
	乙醇	0.1	152	164	363	679	226
	三醋酸甘油酯	10	897	422	899	2218	739
	三醋酸甘油酯	1	336	297	393	1026	342
	三醋酸甘油酯	0.1	381	249	210	840	280
结构 C	乙醇	10	559	223	1530	2312	771
	乙醇	1	181	114	592	887	296
	乙醇	0.1	103	42	106	251	84
	三醋酸甘油酯	10	560	245	578	1383	461
	三醋酸甘油酯	1	211	92	321	624	208
	三醋酸甘油酯	0.1	220	148	288	656	219
对照	日本诱捕板		902	655	1599	3156	1052
空白	乙醇		39	61	113	213	71
	三醋酸甘油酯		136	43	238	417	139

注: 1990.9.26—1990.10.14 于常德卷烟厂。

表 2 结构、固定相、浓度 3 因素的方差分析表

变异来源	DF	平方和 SS	方差 MS	F	F 0.05	F 0.01
整个试验	53					
区组间	2	880672.3	440336.2	12.3 ^{**}	3.28	5.29
处理	17	4447838	261637.5	7.31	1.89	2.47
结构	2	1564057.4	782028.7	21.86 ^{**}	3.28	5.29
固定相	1	62832.7	62832.7	1.76	4.13	7.44
浓度	2	1729924	864962	24.17 ^{**}	3.28	5.29
结构×固定相	2	309964.2	154982.2	4.33 ^{**}	3.28	5.29
结构×浓度	4	354922.2	88730.6	2.48	2.65	3.93
固定相×浓度	2	131211	65605.5	1.83	3.28	5.29
结构×固定相×浓度	4	294926.4	73656.6	2.06	2.65	3.93
误差	34	1216503.7	35779.5			

表3 A、B、C 3种结构雌性信息素诱捕活性的新复极差测验

结 构	平均诱捕甲虫数	差异显著性	
		5%	1%
B	576	a	A
C	340	b	B
A	160	c	C

表4 浓度对诱捕活性影响的新复极差测验

浓 度	平均诱捕甲虫数	差异显著性	
		5%	1%
10%	590	a	A
1%	330	b	B
0.1%	155	c	C

表5 18个处理诱捕板与3个对照诱捕活性的新复极差测验

处 理	结 构	浓度 (%)	平均诱捕甲虫 头 数	差异显著性	
				5%	1%
乙醇	B	10	1059	a	A
日本板	—	—	1052	a	A
乙醇	B	1	806	ab	AB
乙醇	C	10	771	ab	ABC
三醋酸甘油酯	B	10	739	abc	ABCD
三醋酸甘油酯	C	10	461	bcd	BCDE
三醋酸甘油酯	A	10	402	cde	BCDE
三醋酸甘油酯	B	1	342	de	BCDE
乙醇	C	1	296	de	CDE
三醋酸甘油酯	B	0.1	280	de	DE
乙醇	B	0.1	226	de	E
三醋酸甘油酯	C	0.1	219	de	E
三醋酸甘油酯	C	1	208	de	E
三醋酸甘油酯	A	1	199	de	E
三醋酸甘油酯	空白	—	139	de	E
乙醇	A	1	129	de	E
乙醇	A	10	110	de	E
乙醇	C	0.1	84	de	E
乙醇	空白	—	71	e	E
三醋酸甘油酯	A	0.1	68	e	E
乙醇	A	0.1	51	e	E

表 6 雌性信息素 B 和食物引诱剂 D 诱虫效果比较

处 理	诱捕甲虫头数			总和(头)	平均值(头)
一片雌性信息素 B, 一片食物引诱剂 D	1407	972	1787	4166	1389
二片雌性信息素 B	1421	1193	1103	3723	1241
二片食物引诱剂 D	105	92	61	258	86

对表 6 进行方差分析: 3 个处理间具有极显著差异, 对 3 个处理进行新复极差测验, 结果见表 7。

表 7 雌性信息素 B 和食物引诱剂 D 诱虫效果的新复极差测验

处理	平均诱捕甲虫数	差异显著性	
		5%	1%
一片雌性信息素 B, 一片食物引诱剂 D	1389	a	A
二片雌性信息素 B	1241	a	A
二片食物引诱剂 D	86	b	B

表 7 说明: 一片食物引诱剂 D, 一片雌性信息素 B 和二片均为雌性信息素 B, 诱虫效果无明显差异, 但两者与两片均为食物引诱剂 D 的诱捕板的诱虫效果有明显差异。由此可以推断, 雌性信息素 B 的诱虫效果大大高于食物引诱剂 D。

3.2.4 雌性信息素 B 对雄性烟草甲虫的引诱活性 合成产物 B 与自然界雌性烟草甲虫性诱发物质中的成份相似, 天然的结构 B 是通过未交配的雌性烟草甲虫的外激素(信息素)的萃取液分离出来的^[8], 结构 B 对烟草雄性甲虫的诱捕活性比结构 A 大 1000 倍。为了弄清合成产物 B 对雄性烟草甲虫的诱引效果, 我们就诱捕板上诱捕甲虫的性别问题, 根据文献资料所报道的烟草甲虫的外形, 对部分诱捕板进行了实物鉴别, 结果见表 8。

表 8 合成产物 B 对雄性烟草甲虫的诱捕活性

诱捕板	诱捕烟草甲虫雌、雄性(头数)		雌性烟草甲虫 烟草甲虫总数 %
	雄性甲虫	雌性甲虫	
一片雌性信息素 B, 一片食物引诱剂 D	967	5	99.5
二片雌性信息素 B	1419	2	99.9
二片食物引诱剂 D	49	12	80.3
日本商售板	652	3	99.5
空白对照	27	9	75

由表 8 看出, 产物 B 对雄性烟草甲虫具有很强的诱捕活性, 其效果与日本板相同。

4 总结

4.1 研究了合成路线和条件, 在我国首次成功地合成了烟草甲虫雌性信息素 Srricornine (A) 和脱水-Serricornine (B) 和一种混合物 (C), 并用 GC-MS 确定了它们的化学结构。

4.2 通过诱捕试验, 确定 B 结构的活性最强, 乙醇为较好的固定相。在有效成份为 10% 浓度下, 试制的诱捕板与进口商品诱捕板具有相同的诱捕效果。

4.3 自制的诱捕板无毒、无残留、无污染,使用方便,有利于预测、预报虫情,并起到部分杀虫效果,对减少甲虫危害起到重要作用。

4.4 用合成的产物制成的诱捕板成本低廉,仅为进口商品的 1/15, 有较高的实用价值。

参考文献

- 1 Bergmann. E. D. The michael reaction. Organic Reactions, 1959, 10: 179.
- 2 Chuman, T et al. Agric. Biol. Chem, 1979, 43(9): 2005—2009.
- 3 Chuman, T et al. Agric. Biol. Chem, 1980, 44(9): 2259—2260.
- 4 Chuman, T et al. Agric. Biol. Chem, 1982, 46(2): 593—595.
- 5 Chuman, T et al. Agric. Biol. Chem, 1982, 46(12): 3109—3112.
- 6 Gore, Pearce and silverstein. J. Org. Chem, 1975, 40. 12.
- 7 Tetrahedron letter. 1979, 75: 2361—2364.
- 8 Ger. Offen • DE, 3045909.
- 9 J. P. 58: 21631.(83, 21531).
- 10 王葆仁. 有机合成反应. 129—131.
- 11 兰州大学、复旦大学化学系有机教研室, 有机化学实验.

Synthesis and Application of the Sex Pheromone of Female Cigarette Beetle

Mao Ruoyun Song Jizhen Li Yun

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC

Abstract

Two effective components of female cigarette beetle's sex pheromone, 4, 6-dimethyl-7-hydroxy-3-nonanone(A) and 2, 6-diethyl-3, 5-dimethyl-2, 3-dihydro-2H-pyran(B) are synthesised. Their structures are determined by GC-MS and the reaction conditions for each synthetic step are also selected by experiments. The activities of cigarette beetle traps that are made of above compounds and the cigarette beetle's food attractant are tested. It is found that the trap effect of compound(B) is better than that of compound(A), and the home-made trap has the same effect as that of imported trap. This kind of trap has the characteristics of non-toxicity, non-residue and non-pollution. It can be used for forecasting cigarette beetle population, and controlling the breeding of cigarette beetle to a certain degree.

Note: The authors of this article include also: Qian Facheng Yu Xiaofang Xiao Benyan