

来晓倩, 闫祺, 韦卫, 等. 春尺蠖性信息素类似物的合成及活性成分筛选[J]. 农药, 2013, 52(3): 165-170.

## 春尺蠖性信息素类似物的合成及活性成分筛选

来晓倩<sup>1,2</sup>, 闫祺<sup>1</sup>, 韦卫<sup>3</sup>, 侯雪玲<sup>1</sup>, 马纪萱<sup>1</sup>

(1.中国科学院新疆理化技术研究所,中国科学院干旱区植物资源化学重点实验室,乌鲁木齐 830011;

2.中国科学院大学,北京 100049;3.中国科学院动物研究所,农业虫鼠害综合治理国家重点实验室,北京 100080)

**摘要:** [目的]确定春尺蠖性信息素的有效成分及结构,为进一步的田间诱引试验提供方向并为利用春尺蠖性信息素进行害虫无公害防治奠定基础。[方法]已初步鉴定春尺蠖性信息素的有效成分为单烯十四碳烯醇乙酸酯,但双键位置和顺反构型都不确定,通过合成双键在不同位置的十四碳烯醇乙酸酯,用GC-EAD筛选活性成分。[结果]根据GC-EAD测试结果,化合物Z4-14 OAc和Z6-14 OAc能引起春尺蠖雄蛾触角电位的明显变化。[结论]Z4-14 OAc和Z6-14 OAc是春尺蠖雌蛾性信息素的有效活性成分。

**关键词:** 春尺蠖; 性信息素; 活性成分; 筛选

中图分类号: TQ460.3 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2013)03-0165-06

## Synthesis of Sex Pheromone Candidates of *Apocheima cinerarius* Erschoff and Screening of the Activity

LAI Xiao-qian<sup>1,2</sup>, YAN Qi<sup>1</sup>, WEI Wei<sup>3</sup>, HOU Xue-ling<sup>1</sup>, MA Ji-xuan<sup>1</sup>

(1.The Key Laboratory of Chemistry of Plant Resources in Arid Regions, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Ürümqi 830011, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3.State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** [Aims] The paper aims to further determine active ingredients of the sex pheromone and chemical structures thereof of *Apocheima cinerarius* by screening the analogues of *A. cinerarius*, which is significant for the future elicitation experiments and is helpful for non-pollution control of diseases and insect pests. [Methods] According to the previous research, the active ingredients of the sex pheromone of *A. cinerarius* have been proved to be tetradecenyl acetate. By synthesizing a series of tetradecenyl acetates and using GC-EAD method, the position of double bond and configuration were determined. [Results] The GC-EAD spectrogram indicated that sensitive reaction of male moth antenna was detected to Z4-14 OAc and Z6-14 OAc. [Conclusions] Z4-14 OAc and Z6-14 OAc are the active ingredients of the sex pheromone of *A. cinerarius*.

**Key words:** *Apocheima cinerarius* Erschoff; sex pheromone; active ingredients; screening

春尺蠖又名沙枣尺蠖、榆尺蠖、杨尺蠖、桑尺蠖、柳尺蠖,属鳞翅目尺蠖科。国外主要分布于中亚细亚地区,国内广泛分布于新疆、宁夏、甘肃、内蒙古、山西、河南、山东等省区。危害尤以新疆为最严重,主要危害胡杨林、沙枣树、榆树。是一种危险性食叶害虫,此虫发生期早,食量大,常暴食成灾,会将树木叶片在很短的时间内吃光,形成“夏树冬景”,严重影响树木的生长发育和经济价值。从2000年起,春尺蠖在塔里木河流域胡杨防护林树上零星发生,由于其危害了解不深,没有采取行之有效的防治措施,致使春尺蠖的虫口基数逐年增加,危害加重<sup>[1]</sup>,严重降低了胡杨林的防风固沙的作用。新疆主要树种之一的榆树,每到春天,树叶刚发芽时就被春尺蠖啃食,轻者叶片大孔小洞,重者叶片被蚕食殆尽,仅留枝干,严重威胁树木的生长和生存。鉴于春尺蠖在新疆的危害十分严重以及目前的防治措施所带

来的环境和生态问题,考虑到昆虫性信息素技术在农林害虫防治中具有专一性、高效性和环保性等优点和春尺蠖雌成虫无翅<sup>[2]</sup>,相对于其他雌成虫具有飞行能力的昆虫种类来说,利用性信息素进行防治具有较好的效果。因此,鉴定春尺蠖性信息素成分,并对其进行化学合成,对于利用性信息素进行害虫综合治理具有重要意义。

20世纪50年代以来,对春尺蠖的研究多停留在其生物学特性<sup>[3]</sup>和传统防治方法<sup>[4]</sup>上。闫祺等<sup>[5]</sup>对春尺蠖雌蛾性信息素腺体提取物进行了GC-EAD和GC-MS分析,确定其性信息素的主要成分为单烯十四碳烯醇乙酸酯类。由于没有确定双键的位置及构型,因此需要进一步研究来确定。本文报道了一系列双键处于不同位置及构型的十四碳烯醇乙酸酯的合成,并对其进行了GC-EAD分析,确定了春尺蠖性信息素的2种主要有效成分,为田间诱引试验奠定理论基础。

收稿日期: 2012-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(31201567);中国科学院“西部之光”人才培养计划项目资助(O729361401);中国科学院、国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划资助

作者简介: 来晓倩(1987—),女,安徽阜阳人,硕士研究生在读,主要研究方向是昆虫信息素的合成。E-mail: laixubing@yeah.net.

通讯作者: 侯雪玲。E-mail: xlhou@ms.xjb.ac.cn.

## 1 实验部分

## 1.1 试剂和仪器

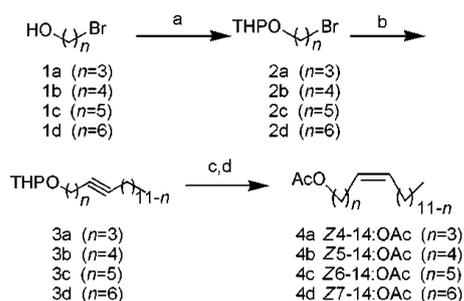
仪器 :NMR使用VARIAN公司400-MR型核磁共振仪测定 ,TMS作内标 , $\text{CDCl}_3$ 作溶剂 ,熔点采用日本YANAGIMOTO MFG, CO.制造YANO型熔点仪测定 ,温度计未校正 ;低温恒温搅拌反应浴使用郑州长城科工贸公司DHJF-4002型低温反应器。试剂 :所用试剂和溶剂为化学纯和分析纯 ;无水四氢吡喃是加入钠丝和二苯甲酮 ,回流至溶液变蓝色后蒸出收集。

THP 四氢吡喃 ;DHP 3,4-二氢吡喃。

## 1.2 合成路线

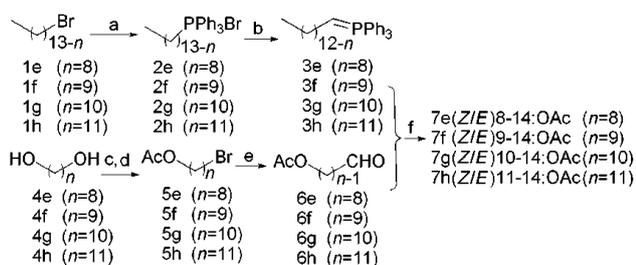
设计如下3条路线合成了10个十四碳烯醇乙酸酯同分异构体4a~4d、7e~7h、6i和6j。

线路1 :



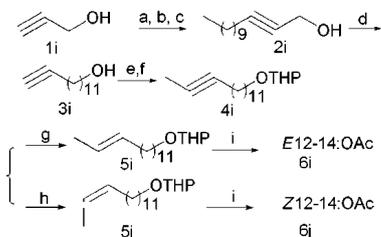
注 a. DHP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; b.  $n\text{-BuLi}$ /HMPA/THF ; c.  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NaBH}_4/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ; d.  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 。

线路2 :



注 : a.  $\text{PhCH}_3/\text{PPh}_3$  ; b.  $n\text{-BuLi}$ /THF ; c.  $\text{HBr}(40\%)/\text{PhCH}_3$  ; d.  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; e.  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; f.  $n\text{-BuLi}$ /THF。

线路3 :



注 a. DHP/PTS/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; b.  $n\text{-BuLi}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}/\text{HMPA}/\text{N}_2$  ; c. PTS/ $\text{CH}_3\text{OH}$  ; d.  $\text{NaH}/1,3\text{-丙二胺}$  ; e. DHP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; f.  $\text{BuLi}/\text{CH}_3\text{I}/\text{N}_2/-20$  ; g.  $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{liquid})/-78$  ; h.  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ; i.  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 。

## 1.2.1 化合物4a~4d的合成(以化合物4c的合成为例)

## 1) 2-(5-溴戊氧基)-四氢吡喃(2c)的合成

于圆底烧瓶中将1.5 g 5-溴-1-戊醇和0.02 g PTS溶于20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中 ,冰浴搅拌 ,缓慢滴加含0.75 g DHP的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液10 mL ,滴加完毕后缓慢升至室温 ,TLC监控反应进度 ,反应完毕后 ,将反应液浓缩后用10 mL乙醚溶解 ,然后依次用1% NaOH溶液和水洗涤 ,无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥 ,浓缩 ,硅胶柱层析分离得到1.85 g淡黄色液体2-(5-溴戊氧基)-四氢吡喃(2c) ,产率82%。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  :1.66~1.43(m ,8H , $A\text{-CH}_2\text{-}$ ) ,1.72~1.68(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ) ,1.89~1.74(m ,3H , $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  , $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ) ,3.39(m ,3H , $\text{-OCH}_2\text{-}$  , $\text{-CH}_2\text{Br}$ ) ,3.44(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,3.77(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,3.87(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,4.58(m ,1H , $\text{-OCHO-}$ ) ; $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  :99.11 ( $\text{-OCHO-}$ ) ,67.42( $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,62.58( $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,33.96( $\text{-CH}_2\text{Br}$ ) ,32.82( $\text{C}_4$ ) ,30.95( $\text{-OCHCH}_2\text{-}$ ) ,29.09 ,25.68 ,25.19 ,19.88。

## 2) 2-(6-炔-十四氧基)-四氢吡喃(3c)的合成

在氮气保护下 ,体系温度-20 ,于单口烧瓶中将正丁基锂的正己烷溶液2.4 mL缓慢滴加到含有0.63 g的1-壬炔的四氢吡喃溶液中 ,反应1 h后滴加5 mL含1 g化合物2c的HMPA溶液 ,滴加完毕后升至室温。反应完毕 ,将反应液浓缩后 ,用10 mL乙醚溶解 ,用水洗2次 ,无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥 ,硅胶柱层析分离得0.966 g 2-(6-炔-十四氧基)-四氢吡喃(3c) ,产率83%。

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  :0.88(t , $J=6.8$  Hz ,3H , $\text{-CH}_3$ ) ,1.33~1.28(m ,6H , $\beta\text{-CH}_2\text{-}$ ) ,1.50~1.34(m ,8H , $A\text{-CH}_2\text{-}$ ) ,1.64~1.52(m ,8H , $A\text{-CH}_2\text{-}$ ) ,1.70(m ,1H , $\text{-OCHCH}_2\text{-}$ ) ,1.84(m ,1H , $\text{-OCHCH}_2\text{-}$ ) ,2.08(m ,1H , $\text{-C CCH}_2\text{-}$ ) ,2.31(m ,1H , $\text{-C CCH}_2\text{-}$ ) ,3.39(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,3.49(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,3.86(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,3.73(m ,1H , $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,4.56(m ,1H , $\text{-OCHO-}$ ) ; $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  :99.05( $\text{-OCHOH-}$ ) ,88.42( $\text{-C C-}$ ) ,69.17( $\text{-C C-}$ ) ,67.78( $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,62.54( $\text{-OCH}_2\text{-}$ ) ,35.19( $\text{C}_{12}$ ) ,35.12 ,31.99 ,31.68 ,30.99 ,29.88 ,29.37 ,27.43 ,27.30 ,26.35 ,25.72 ,22.84 ,19.89( $\text{C}_8$ ) ,14.29( $\text{C}_{14}$ )。

## 3) Z-6-14 OAc(4c)的合成

于单口烧瓶中将0.65 g乙酸镍溶于无水乙醇中 ,搅拌溶解将反应体系抽成真空 ,充入 $\text{H}_2$  ,向反应体系中注射15 mL含有0.16 g  $\text{NaBH}_4$ 的无水乙醇溶液 ,反应8 min后 ,加入0.8 mL乙二胺 ,继续搅拌10 min ,滴加含有0.8 g化合物3c的乙醇溶液 ,反应完全后用乙醚和水萃取 ,干燥浓缩得0.77 g淡黄色油状液体2-(Z-6-十四氧基)-四氢吡喃 ,产物未经纯化直接进入下一步反应。

于单口烧瓶中依次加入0.77 g 2-(Z-6-十四氧基)-四氢

吡喃, 15 mL乙酸和0.68 g乙酰氯, 回流约5 h, 反应完毕后, 反应液依次用乙醚和5%碳酸钠溶液萃取, 硅胶柱层析分离得到0.5 g无色液体Z6-14 OAc(4c), 产率76%。化合物4a、4b、4d的合成方法同化合物4c。

4a 无色油状液体, 产率70%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.87(t, *J*=6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.43~1.22(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.69~1.65(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.05~1.98(m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-), 2.06(s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 4.07(t, *J*=6.8 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.29~5.45(m, 2H, -CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.38(C=O), 131.42(C=C), 128.30(C=C), 64.24(-OCH<sub>2</sub>-), 32.12(C<sub>12</sub>), 29.90, 29.73, 29.56, 29.25, 28.82, 27.43, 27.15, 23.77(C<sub>3</sub>), 22.92(C<sub>13</sub>), 21.22, 14.33。

4b 无色油状液体, 产率72%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.88(t, *J*=6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.35~1.23(m, 12H, 6-CH<sub>2</sub>-), 1.46(m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.67(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.03~1.97(m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-), 2.06(s, 3H, -CH<sub>3</sub>-), 4.07(t, *J*=6.8 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.32~5.43(m, 2H, -CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.32(C=O), 131.38(C=C), 128.26(C=C), 64.20(C<sub>1</sub>), 32.11(C<sub>12</sub>), 29.87, 29.75, 29.70, 29.53, 28.79, 27.40, 27.28, 26.03, 22.85(C<sub>3</sub>), 21.16(C<sub>13</sub>), 14.29(-CH<sub>3</sub>)。

4c 无色油状液体, 产率76%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.89(t, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.37~1.28(m, 12H), 1.43~1.39(m, 2H), 1.63~1.55(m, 2H), 2.03~1.98(m, 4H, -CH=CHCH<sub>2</sub>-), 2.05(s, 3H, -CH<sub>3</sub>-), 4.06(t, *J*=6.8 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.33~5.39(m, 2H, -CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.43(C=O), 130.50(C=C), 129.57(C=C), 64.81(C<sub>1</sub>), 32.08(C<sub>12</sub>), 29.96, 29.58, 29.49, 29.43, 28.75, 27.44, 27.26, 25.78, 22.89, 21.23, 14.32(-CH<sub>3</sub>)。

4d: 无色油状液体, 产率77%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.87(t, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.43~1.28(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.64(m, 2H), 2.03~1.88(m, 4H, -2CH=CHCH<sub>2</sub>-), 2.05(s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 4.07(t, *J*=6.8 Hz, 2H), 5.32~5.40(m, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.45(C=O), 130.35(C=C), 129.82(C=C), 64.85(C<sub>1</sub>), 32.12(C<sub>12</sub>), 29.95, 29.83, 29.59, 29.25, 28.81, 27.31(C<sub>6</sub>), 27.14(C<sub>9</sub>), 26.06(C<sub>3</sub>), 22.92, 21.23, 14.32。

## 1.2.2 化合物7e~7h的合成(以化合物7g的合成为例)

### 1) 正丁基三苯基溴化磷(2g)的制备

于单口烧瓶中将1.35 g 1-溴丁烷、3.96 g PPh<sub>3</sub>溶于30 mL甲苯中, 回流反应约8 h, 减压蒸去甲苯, 浓缩物溶于少量的乙酸乙酯后, 在搅拌下迅速倒入10 mL正己烷中, 析出白色固体, 干燥得固体4.035 g正丁基三苯基溴化磷(2g), m.p. 241~243, 产率76%。

### 2) 10-溴-癸醇乙酸酯(5g)的合成

于三口烧瓶中将4.5 g 1,10-癸二醇溶于100 mL甲苯中, 搅拌并缓慢升温, 在温度升至100 前, 缓慢滴加4 mL氢溴酸(40%), 滴加完毕后升温至110 反应6 h, 温度降至90 左右后再次滴加2 mL的氢溴酸(40%), 反应完毕后, 反应液直接旋蒸浓缩后得4.722 g无色油状物10-溴-1-癸醇, 产品未经纯化, 直接进行下步反应。

于100 mL单口烧瓶中加入2.64 g的10-溴-1-癸醇、25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、1.31 g三乙胺, 冰水浴磁力搅拌, 2.10 g乙酸酐溶于5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中, 缓慢滴加到上述体系, 滴加完毕后缓慢升至室温。反应6 h后补加溶有1 mL乙酸酐的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液5 mL。反应完全后, 依次用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液和饱和NaCl溶液洗涤, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 浓缩, 硅胶柱层析分离得到2.708 g化合物10-溴-癸醇乙酸酯(5g), 产率91.7%。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.38~1.21(m, 12H, 6-CH<sub>2</sub>-), 1.58(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.85(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 2.05(s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.41(t, *J*=6.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>Br), 4.05(t, *J*=6.8 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.44(C=O), 64.84(-OCH<sub>2</sub>-), 33.01(-CH<sub>2</sub>Br), 31.80, 29.58, 29.65, 29.42, 28.94, 28.65, 28.36, 26.10, 21.22(-CH<sub>3</sub>)。

### 3) 10-氧代乙酸癸酯(6g)的合成

氮气保护下, 于50 mL单口烧瓶依次加入1.013 g的化合物5g、0.812 g氧化吡啶、0.712 g NaHCO<sub>3</sub>和20 mL甲苯中, 搅拌回流8 h, 减压蒸去甲苯, 经硅胶柱层析分离得到0.255 g化合物6g, 收率27.6%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.30(m, 10H, 5-CH<sub>2</sub>-), 1.60(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1.62(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO), 2.04(s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.42(t, *J*=7.2 Hz, 2H), 4.05(t, *J*=7.2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 9.76(t, *J*=1.2 Hz, 1H, -CHO); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 202.80(-CHO), 171.19(-COCH<sub>3</sub>), 64.55(-OCH<sub>2</sub>), 44.05(-CH<sub>2</sub>CHO), 29.47, 29.37, 29.33, 28.79, 26.08, 22.92, 19.12。

### 4) (Z/E)10-14 OAc(7g)的合成

氮气保护下, 圆底烧瓶中加入10 mL无水THF, 0.52 g化合物2g, 冰水浴中搅拌使季磷盐溶解, 然后缓慢滴加0.8 mL正丁基锂的正己烷溶液, 继续反应1 h。将含有0.2 g化合物6g的3 mL无水THF溶液缓慢滴加到上述反应体系中, TLC检测反应完全后, 加入乙醚萃取, 依次饱和NH<sub>4</sub>Cl溶液和饱和NaCl溶液洗涤, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 浓缩, 硅胶柱层析分离得0.152 g化合物(Z/E)10-14 OAc(7g), 产率71.8%。化合物7e、7f、7h的合成方法同化合物7g。由GC-MS得知: 7e *Z/E* 99/1, 7f *Z/E* 99/1, 7g *Z/E* 93/2, 7h *Z/E* 19/61。

7e: 无色油状液体, 产率69%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.87(t, *J*=6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.37~1.18(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.60(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.02~1.85(m,

4H, *r*-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-) 2.04(s, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>) 4.05(t, *J*=6.8 Hz, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 5.35(m, 2H, *r*-CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.45(C=O), 130.27(C=C), 129.95, 64.87(C<sub>1</sub>), 31.75(C<sub>12</sub>), 29.92, 29.75, 29.55, 29.37, 28.83, 27.41(C<sub>7</sub>), 27.37(C<sub>10</sub>), 26.12, 22.79, 21.23, 14.39(C<sub>14</sub>).

7f: 无色油状液体, 产率75%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.87(t, *J*=7.4 Hz, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>), 1.38~1.21(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.61(m, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.03~1.92(m, 4H, *r*-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-) 2.04(s, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>) 4.05(t, *J*=6.8 Hz, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 5.36(m, 2H, *r*-CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.43(C=O), 130.15(C=C), 130.03, 64.87(C<sub>1</sub>), 32.10, 29.93, 29.57, 29.44, 29.40, 28.84, 27.34(C<sub>8</sub>), 27.14(C<sub>11</sub>), 26.12(C<sub>3</sub>), 22.83, 21.21, 14.32(C<sub>14</sub>).

7g: 无色油状液体, 产率72%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.91(t, *J*=7.4 Hz, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>), 1.38~1.18(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.57(m, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.04~1.97(m, 4H, *r*-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-), 2.05(s, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>), 4.06(t, *J*=6.8 Hz, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 5.36~5.38(m, 2H, *r*-CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.45(C=O), 130.27(C=C), 129.89, 64.88, 34.98(C<sub>9</sub>), 32.50, 29.97, 29.71, 29.34, 27.66, 27.32, 27.06, 26.98, 23.12, 21.24(-CH<sub>3</sub>C=O), 14.39.

7h: 无色油状液体, 产率71%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.95(t, *J*=7.4 Hz, 3H), 1.34~1.20(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.61(m, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.08~1.92(m, 4H, *r*-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-), 2.05(s, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>), 4.06(t, *J*=6.8 Hz, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 5.43~5.34(m, 2H, *r*-CH=CH-); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.48(C=O), 131.75(C=C), 129.54, 64.90(C<sub>1</sub>), 32.57(C<sub>6</sub>), 31.15, 29.98, 29.92, 29.72, 29.37, 28.82, 27.31, 26.12, 21.25, 20.72, 14.61(C<sub>14</sub>).

### 1.2.3 化合物6i、6j的合成

#### 1) 1-十三醇-2-炔(2i)的合成

将1.88 g的丙炔醇和溶于15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中的0.02 g PTS加入三口圆底烧瓶, 冰水浴搅拌, 向体系中滴加含2.8 g DHP的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液5 mL, 滴加完毕后升至室温。反应完毕后, 减压浓缩, 用10 mL乙醚溶解浓缩液, 然后依次用5 mL 1% NaOH溶液、5 mL水洗涤, 合并有机层, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 浓缩, 硅胶柱层析分离得到4.13 g淡黄色液体2-(2-丙炔氧基)-四氢吡喃, 产率88%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.62~1.47(m, 4H, *r*-2CH<sub>2</sub>-), 1.91~1.65(m, 2H, *r*-CH<sub>2</sub>-), 2.42(t, *J*=2.4 Hz, 1H, *r*-C-CH), 3.54(m, 1H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 3.85(m, 1H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 4.32~4.21(m, 2H, *r*-OCH<sub>2</sub>-), 4.83(t, *J*=3.2 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 105.7, 76.4(-C-CH), 75.57, 62.74(-OCH<sub>2</sub>-), 56.43(-CH<sub>2</sub>C-CH), 30.60, 24.82, 19.65.

在氮气保护下, 于100 mL三口烧瓶中加入15 mL无水THF和1.8 g 2-(2-丙炔氧基)-四氢吡喃, 搅拌下将反应体系冷却到-30。于反应体系中注射6 mL正丁基锂的正

己烷溶液, 加完后温度升至-20, 反应1.5 h, 然后滴加含2.88 g 1-溴癸烷的HMPA溶液10 mL, 滴加完毕后反应0.5 h, 将反应液升至室温, 搅拌过夜。次日将反应液置于冰水浴中滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl溶液, 水层用乙醚萃取, 合并有机层, 干燥, 浓缩, 得3.4 g淡黄色液体2-(2-炔-十三氧基)-四氢吡喃, 产物未经纯化, 直接进入下一步反应。

将3.4 g上述所得产物, 溶于20 mL甲醇0.5 g PTS加入三口烧瓶中, 室温搅拌, 反应3 h。然后将反应液浓缩后溶于乙醚中, 分别用15 mL NaHCO<sub>3</sub>(5%)溶液、15 mL水洗涤, 合并有机层, 干燥浓缩, 硅胶柱层析得1.975 g淡黄色液体1-十三醇-2-炔(2i), 产率83%。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.88(t, *J*=6.8 Hz, 3H, *r*-CH<sub>3</sub>), 1.30~1.21(m, 12H, 6-CH<sub>2</sub>-), 1.36(m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.57(s, 1H, *r*-OH), 1.45~1.52(m, 2H, *r*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C-), 2.22~1.21(m, 2H, *r*-C-CH<sub>2</sub>-), 4.25(t, *J*=1.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 86.73(C<sub>3</sub>), 78.31(C<sub>2</sub>), 51.48(C<sub>1</sub>), 31.91(C<sub>11</sub>), 29.59, 29.53, 29.32, 29.15, 29.09, 28.90, 22.68, 18.76(C<sub>4</sub>), 14.09(C<sub>13</sub>).

#### 2) 1-十三醇-12-炔(3i)的合成

氮气保护, 三口烧瓶中加入2 g NaH, 再向其滴加20 mL乙二胺, 油浴搅拌升温至70, 反应3 h, 滴加含1.975 g化合物2i的乙二胺溶液15 mL, 继续反应3 h, 冷却至室温, 乙醚萃取, 将有机层分别用饱和NaHCO<sub>3</sub>、水依次洗涤, 干燥, 浓缩, 硅胶柱层析得1.226 g无色油状液体1-十三醇-12-炔(3i), 反应产率62.1%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.43~1.25(m, 14H, 7-CH<sub>2</sub>-), 1.56~1.45(m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>-), 1.90(t, *J*=1.6 Hz, 1H, *r*-C-CH), 2.16(s, 1H, *r*-OH), 2.41~2.22(m, 2H, *r*-CH<sub>2</sub>C-CH), 3.64(t, *J*=6.8 Hz, 2H, *r*-CH<sub>2</sub>OH); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 84.80(-C-CH), 68.04(-C-CH), 63.11(-CH<sub>2</sub>OH), 32.84(C<sub>2</sub>), 29.58, 29.52, 29.48, 29.43, 29.10, 28.77, 28.52, 25.76(C<sub>3</sub>), 18.42(C<sub>11</sub>).

#### 3) 2-(12-炔-十四氧基)-四氢吡喃(4i)的合成

氮气保护, 将溶于10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的1.226 g化合物3i中和0.02 g催化量的PTS加入50 mL单口烧瓶中, 反应液于冰水浴中搅拌, 滴加0.53 g DHP的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液, 滴加完毕于室温下反应约1.5 h, 反应液用10 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(5%)溶液、10 mL水依次洗涤, 干燥浓缩, 硅胶柱层析得1.54 g无色油状液体2-(12-炔-十三氧基)-四氢吡喃, 产率88%。产物直接进入下一步反应。

氮气保护, 于250 mL单口烧瓶中加入20 mL无水THF、1.54 g 2-(12-炔-十三氧基)-四氢吡喃, 将反应体系搅拌并冷却到-35, 滴加2.5 mL正丁基锂的正己烷溶液, 升温至-20, 反应1.5 h, 缓慢滴加0.9 g CH<sub>3</sub>I的THF溶液10 mL, 反应0.5 h, 将反应液自然升至室温反应3 h, 然后置于冰水浴中滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl溶液, 分层, 水层用乙醚萃取, 干燥, 过滤, 浓缩。硅胶柱层析分析得纯品1.55 g无色油状液体4i, 产率96%。

## 4) 2-(E12-十四氧基)-四氢吡喃(5i)的合成

于250 mL单口烧瓶中,在-78 °C条件下收集液氨20 mL,将0.5 g钠切成碎薄片,加入液氨中,反应1 h,向反应液中滴加有0.612 g化合物4i的无水THF溶液3 mL,继续反应约1 h,转入冰盐浴自然升至室温,搅拌过夜,次日过滤出剩余钠粒,于滤液中加入饱和NH<sub>4</sub>Cl溶液,乙醚萃取,干燥,浓缩,硅胶柱层析得0.586 g 2-(E12-十四氧基)-四氢吡喃(5i),产率97%。

## 5) 2-(Z12-十四氧基)-四氢吡喃(5j)的合成

将0.62 g溶于20 mL无水乙醇的乙酸镍加入到圆底烧瓶,搅拌溶解后,将反应体系抽成真空,充入H<sub>2</sub>,于反应体系中注射含0.15 g NaBH<sub>4</sub>的无水乙醇溶液5 mL,反应8 min后,加入乙二醇0.65 mL,反应10 min,滴加0.603 g化合物4i的无水乙醇溶液5 mL,室温搅拌过夜,将反应液浓缩,用乙醚萃取,饱和食盐水洗涤,干燥,浓缩。硅胶柱层析得0.580 g淡黄色油状液体2-(Z12-十四氧基)-四氢吡喃(5j),产率96%。

## 6) E12-14 OAc(6i)和Z12-14 OAc(6j)的合成

分别将0.586 g化合物5i和0.580 g化合物5j的浓缩液转移至2个50 mL单口烧瓶中,并分别于烧瓶中加入15 mL乙酸和2 mL乙酰氯,于60 °C的油浴锅中回流5 h,然后降至室温,浓缩反应液,将浓缩液用乙醚溶解后,加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(5%)溶液萃取至不再有气泡产生,无水MgSO<sub>4</sub>干燥,浓缩,硅胶柱层析分别得0.423 g无色油状液体E12-14 OAc(6i)和0.40 g无色油状液体Z12-14 OAc(6j),产率80%。

6i 无色油状液体,产率80%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

δ 5.40(m, 2H, -CH=CH-), 4.07(t, J=6.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>OAc), 2.05(s, 3H, -COCH<sub>3</sub>), 1.95(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH=CH-), 1.64(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1.62(d, J=6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.38~1.20(m, 16H, δ-CH<sub>2</sub>-), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.22(C=O), 131.64(-HC=CH-), 124.50(-HC=CH-), 64.64(C<sub>1</sub>), 32.59(C<sub>11</sub>), 29.60, 29.57, 29.54, 29.49, 29.23, 29.18, 29.10, 28.58, 25.89, 21.23, 17.91(C<sub>14</sub>)。

6j 无色油状液体,产率80%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

δ 5.41(m, 2H, -CH=CH-), 4.05(t, J=6.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>OAc), 2.04(s, 3H, -COCH<sub>3</sub>), 2.03(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH=CH-), 1.65(d, J=6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.61(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1.35~1.21(m, 16H, δ-CH<sub>2</sub>-), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 171.16(-C=O), 130.82(-HC=CH-), 123.54(-HC=CH-), 64.60(C<sub>1</sub>), 29.58, 29.54, 29.49, 29.26, 29.23, 28.57, 26.79(C<sub>11</sub>), 25.88(C<sub>3</sub>), 20.96, 12.70(C<sub>14</sub>)。

## 2 春尺蠖雌蛾性信息素类似物的活性筛选

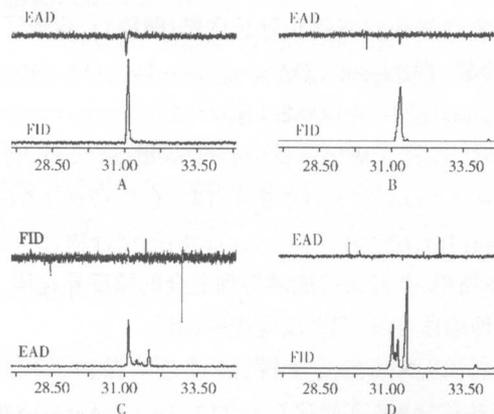
仪器:美国Agilent Technologies 7890A气相色谱仪-荷兰Syntech触角电位联用仪(GC-EAD)。

方法:将羽化后2~3 d的春尺蠖雄蛾触角用解剖剪剪下,将触角顶端剪除约0.5 mm,处理后触角长度约10 mm,

用导电硅胶将触角与EAG探头(PRG-2)叉状触角固定器的2个银电极联接,然后将电极插入EAG探头中。分离提取物的毛细柱为HP-5毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, J&W Scientific, Folsom, CA),出口端接分流器(OSS-2, SGE, 澳大利亚),分流比1:2,分流的化合物一部分导入FID氢火焰离子检测器,另一部分经过加热套吹向触角(EAD),用GC-EAD软件(Syntech, The Netherlands)同步记录气相色谱和触角电位图。

按照与腺体提取物同样的GC-EAD分析条件,对合成化合物做了GC-EAD分析,每次测试均采用不同个体的春尺蠖雄蛾触角,每个样品均重复3次。

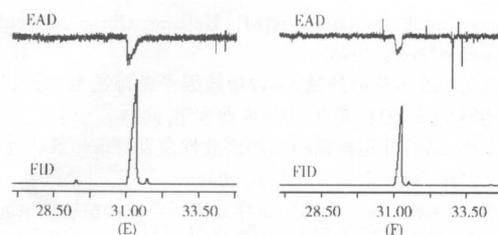
将合成化合物按照以下方式分为3组混合物:A组为化合物4a、4b、4c;B组为化合物4d、7e、7f;C组为化合物7g、7h、6i、6j,然后对这3组混合物分别采用同样的仪器条件做GC-EAD分析,每组重复3次见图1。



注:图A为A组化合物4a、4b、4c的GC-EAD图;图B为B组化合物4d、7e、7f的GC-EAD图;图C为C组化合物7g、7h、6i、6j的GC-EAD图;图D为B组和C组化合物4d、7e、7f、7g、7h、6i、6j的GC-EAD图。

图1 春尺蠖雄蛾触角对合成化合物的GC-EAD反应

GC-EAD图谱结果显示A组混合物可引起明显的雄蛾触角电生理反应,且具有很好的重复性;B组和C组虽出现一些微弱的EAD峰,但因不具有可重复性而视为干扰峰,所以B组和C组混合物组分不能引起明显的雄蛾触角电生理反应。由此将目标锁定于A组混合物,分别对该组Z4-14 OAc、Z5-14 OAc、Z6-14 OAc等化合物作了GC-EAD分析,得到图谱见图2。



注:(E)为化合物Z4-14 OAc(4a)的GC-EAD图谱;(F)为化合物Z6-14 OAc(4c)的GC-EAD图谱。

图2 春尺蠖雄蛾触角对合成化合物的GC-EAD反应

从图1、2中可以发现合成化合物Z4-14 OAc(4a)和Z6-14 OAc(4c)均能引起雌蛾触角电生理反应,而化合物Z5-14 OAc(4b)没有引起雌蛾触角电位反应。通过与雌蛾性信息素腺体提取物的GC-EAD图谱<sup>[5]</sup>对比可知,这两个化合物为春尺蠖性信息素的主要有效成分。

### 3 结果与讨论

合成的过程中考虑到原料成本、双键的位置和大多数TypeI<sup>[6-7]</sup>昆虫性信息素的主要成分结构多为顺式结构,优先考虑顺式结构。本论文合成了双键位置从4号碳到12号碳的一系列十四碳烯乙酸酯。

拟采用Wittig反应得到不同比例的顺反异构体,满足筛选要求。但是当制备季磷盐的原料卤代烃的碳原子数增加时,季磷盐的产率降低,当链长增至7个碳原子时制备季磷盐较困难。所以采用了末端炔烃和相应的卤代烃偶联的方法来构建双键和延长碳链(路线1),合成了以下4个化合物,即Z4-14 OAc(4a)、Z5-14 OAc(4b)、Z6-14 OAc(4c)、Z7-14 OAc(4d)。

同时,选择了Wittig反应构建双键(路线2),合成了(Z/E)8-14 OAc(7e)、(Z/E)9-14 OAc(7f)、(Z/E)10-14 OAc(7g)、(Z/E)11-14 OAc(7h)等化合物,此路线简短,操作简单,并且最终能够得到混合的顺反异构体,能够满足活性筛选要求,但总反应产率偏低。

最后,以丙炔醇为原料,经过羟基保护、溴代和末端三键转移等8步合成化合物Z12-14 OAc(6i)和E12-14 OAc(6j)(路线3),此路线最大优点是分别得到高纯度的顺反异构体,但路线较长,成本高且合成周期较长,不宜进行大量合成目标化合物。

在GC-EAD图谱中,在保留时间为31.15 min时,化合物Z4-14 OAc和Z6-14 OAc均能引起明显的雄蛾触角电生理反应,通过与雌蛾性信息素腺体提取物的GC-EAD

图谱对比可知,这两个化合物和提取物中的有效成分具有相同的保留时间,因此,可以确定春尺蠖性信息素的有效成分为Z4-14 OAc和Z6-14 OAc,为进一步的田间诱引试验提供了理论基础。

### 4 结论

根据闫祺等<sup>[5]</sup>的工作基础,确定春尺蠖性信息素的主要成分为十四碳烯乙酸酯类,但通过GC-MS不能确定其双键的位置,根据目前鳞翅目昆虫性信息素已有的结构类型<sup>[8]</sup>,考虑到春尺蠖性信息素双键可能的位置及其结构特点,合成双键从4号碳到12号碳的一系列的十四碳烯乙酸酯的同分异构体,得到的化合物均能满足活性筛选要求。通过GC-EAD对合成的化合物进行活性筛选,结果显示Z4-14 OAc和Z6-14 OAc为春尺蠖性信息素的主要活性成分,为春尺蠖田间诱蛾试验提供了理论基础。

### 参考文献:

- [1] 白彬, 陈蜀江, 耿庆龙, 等. 塔里木河流域春尺蠖发生空间分布与生境关系研究[J]. 江西农业学报, 2008, 20(5): 56-58.
- [2] 萧刚柔. 中国森林昆虫[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 890-892.
- [3] 马建军, 姚虹, 齐志利. 春尺蠖越冬蛹羽化特性及幼虫空间分布研究[J]. 中国森林病虫, 2010, 29(1): 10-12.
- [4] 张涛, 孙建华. 飞机喷洒Bt粉剂防治天然胡杨林春尺蠖技术[J]. 中国森林病虫, 2006, 25(3): 38-40.
- [5] 闫祺, 韦卫, 侯雪玲, 等. 春尺蠖性信息素活性成分的提取和GC-MS鉴定[J]. 昆虫学报, 2011, 54(3): 368-372.
- [6] ANDO T. Sex Pheromones of Moths[BD/OL]. (2012-08-18) [2012-09-20]. <http://www.tuat.ac.jp/~antetsu/LepiPheroList.htm>.
- [7] HO H Y, HUNG C C, CHUANG T H, et al. Identification and Synthesis of the Sex Pheromone of the Passionvine Mealybug, *Planococcus Minor*(Maskell)[J]. J Chem Ecol, 2007, 33(10): 1986-1996.
- [8] ANDO T, YAMAKAWA R. Analyses of Lepidopteran Sex Pheromones by Mass Spectrometry[J]. Trends Analytical Chemistry, 2011, 30(7): 990-1001.

责任编辑 赵平

(上接第164页)

- [22] 杨大旗, 胡义文, 刘灼均, 等. 小麦丰收菌*Bacillus cereus* W2-6的代谢产物分析[J]. 西南农业学报, 1998, 11(3): 50-54.
- [23] TANG Wen-hua. Advances in Biological Control of Plant Diseases: Proceeding of the International Workshop on Biological Control of Plant Diseases[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1996.
- [24] 焦文沁. 蜡芽孢杆菌A-47增效因子的筛选及增效机制初探(硕士论文)[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [25] 王东明. 蜡芽孢杆菌6371的多效性及发酵条件的研究(硕士论文)[D]. 南京: 南京师范大学, 2004.
- [26] 管璐, 胡永红, 杨文革, 等. 蜡芽孢杆菌防治植物病虫害的研究进展[J]. 现代农药, 2007, 6(4): 7-10.
- [27] 颜思齐, 杨大齐, 肖建国. 植物有益微生物的研究和应用——水稻丰收菌[M]. 北京: 科学技术出版社, 1992.
- [28] 裴炎, 李先碧, 彭红卫, 等. 抗真菌多APS-1的分离纯化与特

性[J]. 微生物学报, 1999, 39(4): 348-349.

- [29] 张亚, 廖晓兰, 黄璜. 鸭粪中拮抗水稻纹枯病菌的细菌筛选及其防效测定[C]. 植物病理学会2009年学术年会论文集, 2009: 616-622.
- [30] 赵秀香, 吴元华, 李晔. 拮抗细菌B8对烟草黑胫病菌的抑制作用及其菌株鉴定[J]. 中国生物防治, 2007, 23(1): 54-59.
- [31] 郭坚华, 潘登明, 任欣正. 抗青枯生防菌拮抗物性质的初步研究[J]. 南京农业大学学报, 1994, 18(2): 59-62.
- [32] 车建美, 刘波, 张彦, 等. 青枯病生防菌蜡芽孢杆菌(ANTI-8098A)的绿色荧光蛋白基因(gfp)转导及其生物学特性的变化[J]. 农业生物技术学报, 2010, 18(2): 337-345.
- [33] 何亮. 蜡芽孢杆菌C332的鉴定、发酵及其抗菌物质的分离纯化与性质研究(硕士论文)[D]. 陕西省: 西北农林科技大学, 2007.

责任编辑 赵平