

梨小食心虫性外激素的一种实用合成方法与田间诱蛾活性

梨小食心虫 [*Grapholitha molesta* (Busck)], 又名东方果蠹, 简称梨小, 是一种世界性的果树大害虫。在我国北方地区一年发生四、五代, 南方地区六、七代, 严重危害梨、桃、李、杏和苹果等。以往防治这种害虫主要依靠化学农药, 而害虫的抗药性不断增强, 农药用量有增无减, 环境和果品污染则逐渐加重。探索防治梨小食心虫等果树害虫的新方法、新途径已成为一项紧迫的任务。近年来, 国内外都在大力开展无污染防治方法的研究, 其中利用性外激素防治梨小食心虫是一种很有希望的方法。

梨小食心虫性外激素是雌蛾分泌到体外以引诱雄蛾前去交尾的一种化学通讯物质, 也叫性信息素或性引诱剂, 其主要成分为顺-8-十二碳烯-1-基醋酸酯 [参阅: Roelofs, W. L., Comeau, A. and Selle, R., *Nature*, 224, 723 (1969)]。1975 年我们曾用经典的由炔化物制备烯烃的方法, 从戊二醇出发, 经八步反应合成了这种性外激素 [参阅: 中国科学院动物研究所药剂毒理室杀虫剂组, 化学学报, 35 (3, 4), 221 (1977)], 并通过硝酸银浸渍硅胶薄层板层析和柱层析分离方法, 分别制得纯的顺式和反式两种异构体。田间试验结果表明, 纯顺-8-十二碳烯-1-基醋酸酯有一定诱蛾活性, 但不很高, 纯反-8-十二碳烯-1-基醋酸酯没有活性。而在顺式异构体中加入 10% 左右反式异构体能显著提高诱蛾活性。那么, 能不能使合成产物中含有适当比例的反式异构体, 不必经过层析分离和混合

就有良好的诱蛾活性呢? 1976 年以来我们开展了这方面的研究, 并找到了一种有实用价值的合成方法。

近些年来, Wittig 反应在立体选择方面有很大进展, 因此越来越多地用于昆虫性外激素的合成。Ковалева 等曾以 ω -卤代羧酸为原料用 Wittig 反应合成了一系列不饱和醇的醋酸酯, 反应产物中顺式异构体的最高含量可达 88—95%, 但没有报导它们的生物活性。我们以己二醇或辛二醇为原料, 分别经六步和三步反应合成了梨小食心虫性外激素与炔化物路线比较, 这种方法原料易得, 步骤较少, 反应条件温和, 总收率也高。更重要的是, 产物中顺、反异构体比例适中, 在田间有很高的诱蛾活性, 这就省去了炔化物路线产物所需要的色层分离、混配等程序, 具有更大实用价值。

ω -溴代正辛酸 (III) 或 ω -溴代正辛醇 (VIII) 与三苯基磷及少量无水苯一起加热回流均可生成磷盐。前者的磷盐为白色结晶, 后者的磷盐为透明玻璃状物。加少量无水苯或甲苯作溶剂有利于提高磷盐的纯度, 但不宜过多, 否则磷盐收率偏低。二甲基亚砜是制备叶立德和进行 Wittig 反应的优良溶剂, 我们用正丁基锂代替甲基亚砷酰甲基钠 (氯化钠溶于二甲基亚砜) 作质子受体, 反应进行顺利, 效果良好, 产物中顺、反异构体的比例约 88:12。用正丁基锂己烷溶液或乙醚溶液均可, 但前者更好一些。

田间诱蛾活性试验是在河南省民权农林

