

甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua* Hübner)

性費洛蒙之合成及其誘蟲效果

顏耀平¹ 黃振聲² 洪巧珍² 陳浩祺² 賴貞秀¹

1. 靜宜文理學院應用化學系，臺中縣，沙鹿鎮；

2. 臺灣省農業藥物毒物試驗所，臺中縣，霧峯鄉

(接受日期：77年5月17日)

摘 要

顏耀平、黃振聲、洪巧珍、陳浩祺、賴貞秀 1988 甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua* Hübner) 性費洛蒙之合成及其誘蟲效果 植保會刊 30 : 303—309.

甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua* Hübner) 為本省園藝、雜糧及特用等多種作物的重要害蟲，其性費洛蒙主要成分為乙酸 (順、反)-9,12-十四烯酯及 (順)-9-十四烯醇。由於傳統的 Wittig 合成方法較為繁複，本文提供一種新的簡便合成方法，以製備前述性費洛蒙成分化合物。將性費洛蒙合成品乙酸 (順、反)-9,12-十四烯酯及 (順)-9-十四烯醇，以十比一之比率裝填於塑膠微管內，在田間進行誘蟲試驗，結果顯示自行合成的產品配方之誘蟲效力與國外產品相當，其持效性可達 2 個月。

(關鍵字：甜菜夜蛾、性費洛蒙、合成法、誘蟲效果)

緒 言

長期依賴及超量使用化學殺蟲劑，可能引致害蟲抗藥性的不斷增加，並且會造成嚴重的環境污染問題。因此，近年來世界各國都在努力尋求其他安全、可靠的害蟲防治方法，其中以昆蟲性費洛蒙的利用頗具潛力。甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua* Hübner) 為世界性分佈，且其幼蟲屬雜食性的重要害蟲，在臺灣自蔬菜、雜糧、苗圃，乃至特用作物皆受其害。甜菜夜蛾的繁殖率高，每年在臺灣可發生十一次之多，施藥防治困難，且易產生抗藥性^(7,13)，目前是本省嚴重的農業害蟲之一。1972年 Brady 和 Ganyard 首次嘗試研究甜菜夜蛾的性費洛蒙組成分⁽⁴⁾，至 1981年 Persoons *et*

al. 始成功地分離鑑定出五種組成分⁽⁹⁾，而 Mitchell *et al.* 更將其中之兩個主成分⁽⁸⁾，即乙酸 (順、反)-9,12-十四烯酯 [(Z,E)-9,12-tetradecadien-1-yl acetate, 簡稱 (Z,E)-9,12-TDDA] (圖一之(1)) 和 (順)-9-十四烯醇 [(Z)-9-tetradecenol, 簡稱 (Z)-9-TDOL] (圖一之(2))，二者以 10:1 混合，作誘蟲試驗，結果效果頗佳，此配方成為今日甜菜夜蛾最佳之誘引劑⁽¹⁾。(Z,E)-9,12-TDDA 同時亦為斜紋夜盜蟲 (*Spodoptera litura* (F)) 性費洛蒙主要成分之一⁽¹¹⁾。將來欲利用性費洛蒙進行甜菜夜蛾的防治，則需大量合成前述化合物，因此我們研究出一種新的簡便合成方法，以合成前述甜菜夜蛾之二種性費洛蒙，再進行田間誘蟲活性試驗，僅將研究試驗結果簡

要報告於後。

材料與方法

供試藥品及分析儀器

本試驗所用之藥品：甲醯胺 (Formamide) 和戊醛 (Pentanal) 係美國 Aldrich 公司出品，1,4-二氧陸園 (Dioxane) 係西德 E. Merck 公司出品，碳酸鉀 (Potassium carbonate) 係日本和光公司出品。(反)-3-戊烯-1-溴三苯磷 [(E-3-Pentenyl) triphenylphosphonium bromide]，9-乙酰氧壬醛 (9-acetoxy-1-nonanal)，9-溴壬醇三苯磷鹽 [(9-hydroxynonyl)-triphenylphosphonium bromide] 等皆係自己合成。

鑑定合成產物所使用之儀器：紅外線光譜儀 (Infrared Spectrophotometer, 簡稱 IR) 係採用日本 JASCO A-302，核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, 簡稱 ^1H NMR) 採用日本 JEOL JNM-FX 60，質譜儀 (Mass Spectrometer, 簡稱 MS) 採用美國 Hewlett Packard 公司的氣相層析/質譜儀 (Gas Chromatograph/Mass Spectrometer) HP-5890 A 和 HP-5970 B MSD。氣相層析儀 (Gas Chromatograph) 為美國 Hewlett Packard HP-5890，檢出器為 Flame Ionization Detector；分離管有二種：(A) 為 18m \times 2mm 之 15% OV-275 on 80/100 mesh Chromosorb W，(B) 為 30m \times 0.53mm 之 Methyl silicon fused silica capillary column HP-1。

乙酸 (順、反)-9,12-十四烯酯之製備

將 8.22g (0.02 mole) 之 (反)-3-戊烯-1-溴三苯磷⁽²⁾ (圖一之(3))，4.01g (0.02 mole) 之 9-乙酰氧壬醛⁽²⁾ (圖一之(4))，3.30g (0.024 mole) 之碳酸鉀，1 毫升之甲醯胺及 20 毫升之 1,4-二氧陸園，逐一加入附有冷凝管的圓底反應瓶中，然後經攪拌，加熱至 95°C 並維持 4 小時，冷卻後，在室溫下過濾除去固體；將所收集之過濾液，使用減壓濃縮法除去溶劑，然後再將乙醚慢慢滴入濃縮液中，此時副產物 Triphenylphosphine oxide 會慢慢沈澱出來。經過過濾除去副產物，所剩之粗

產物經減壓真空蒸餾，可得產物 2.74g (54% 產率)，其沸點為 115-120°C/0.08 mmHg (文獻上為 110-112°C/0.04 mmHg⁽¹⁰⁾)。此產物再經矽膠管柱純化 (沖提劑為乙酸乙酯/正己烷=1:20) 即得 (Z,E)-9,12-TDDA，該合成產物經氣相層析分離管 (A) 分析得二種產物，順式異構物之滯留時間 (Retention time) 為 4.94 min (83%)，反式異構物為 5.28 min (17%)。

(順)-9-十四烯醇之製備

將 16.5g (0.034 mole) 之 9-溴壬醇三苯磷鹽 (圖一之(5))⁽⁵⁾，2.93g (0.034 mole) 之戊醛 (圖一之(6))，5.70g (0.041 mole) 之碳酸鉀，1 ml 之甲醯胺及 33 ml 之 1,4-二氧陸園逐一加入反應瓶中，應用上述相同方法可得 2.30g 之產物 (Z)-9-TDOL (32% 產率) 其沸點為 125-127°C/1.2 mmHg (文獻上為 89-95°C/0.06 mmHg⁽¹²⁾)。

性費洛蒙合成劑於田間之誘蟲試驗

將自行合成及由 Sigma 公司購得之 (Z,E)-9,12-TDDA 及自行合成之 (Z)-9-TDOL 二種甜菜夜蛾性費洛蒙主成分，調配成 (Z,E)-9,12-TDDA : (Z)-9-TDOL = 10 : 1，合計 550 μg ，裝載於塑膠微管內，再與臺北市甲富公司出品的粘膠捕蟲盒組成誘捕器。誘蟲試驗係於臺中縣大安鄉約二分地的葱田內進行。將誘捕器置於離蔥生長點約 30 公分高處，誘捕器間則相距約 10 公尺，同時以含甜菜夜蛾雌蛾及僅含正己烷 (n-Hexane) 的誘捕器為對照或空白組，每處理作 3~4 重覆。試驗開始後，每隔 3~4 日記錄所誘捕之蟲類及蟲數，並以順時鐘方向輪換誘捕器位置，遇處女蛾死亡或粘膠失效則更新之。

結果與討論

乙酸 (順、反)-9,12-十四烯酯及 (順)-9-十四烯醇之合成

自行合成的 (Z,E)-9,12-TDDA 與自 Sigma 公司購得之合成品，二者的 IR, NMR, MS 之光譜性質完全相同。其 IR (film): 3010, 2930, 2860, 1745 ($-\text{C}=\text{O}$), 1450, 1435, 1365, 1240, 1035, 965 ($=\text{C}-\text{H}$ trans

), 725 cm^{-1} (=C-H cis)。其 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.8—1.8 (aliph. H), 1.96 (s, 3H, CH_3CO), 3.97 (t, 2H, $J=6\text{ Hz}$, $-\text{OCH}_2$), 5.30 (m, br., 4 Olef. H)。經 15% AgNO_3 純化後其質譜 m/e : 252.3(19.5), 192.3 (5.9), 135.2 (12.7), 121.2 (17.5), 110.2 (16.5), 107.2 (15.4), 96.2 (23.4), 95.2(30.3), 94.2(30.3), 93.2(26.5), 82.2 (46.4), 81.2(100), 80.2 (35.2), 79.2 (74), 77.2 (23.8), 69.2 (17.3), 68.2 (72.8), 67.2(61.6), 55.2(37.3)。其氣相層析之滯留時間在 (A) 分離管為 4.94 min, 在 (B) 分離管為 13.27 min。

自行合成的 (Z)-9-TDOL, 其 IR(film): 3370(-OH), 2925, 2860, 1742, 1740, 1242, 1050, 965, 720 cm^{-1} 。其 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.06-1.73 (br, 22H), 2.03 (H, -OH), 3.60 (t, 2H, $J=6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O-}$), 5.33 (t, 2H, $J=5\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH-}$)。質譜 m/e : 212.4 (0.2), 194.3(4.2), 110.2(11.6), 109.2 (13.2), 96.2(33.9), 95.2(31.6), 83.2(15.2), 82.2(55), 81.2(52.8), 69.2(34.6), 68.2 (37.6), 67.2(60.4), 55.2(100)。其氣相層析之滯留時間在 (A) 分離管為 4.98 min, 在 (B) 分離管為 12.61 min。

早期 Jacobson *et al.*⁽⁶⁾, Su *et al.*⁽¹⁰⁾ 和 Bestmann *et al.*⁽²⁾, 都曾以不同的方法來合

成 (Z,E)-9,12-TDDA, 前二者所使用的合成方法比第三者的方法還要複雜。Bestmann *et al.*⁽²⁾ 首次使用 Wittig 方法來合成此化合物, 他們利用 (反)-3-戊烯-1-溴三苯磷鹽 (圖一之(3)) 和 9-乙醯氧壬醛 (圖一之(4)) 兩個中間體 (Intermediates), 藉著強碱金屬鉀在 Hexamethyl phosphoric trimide 中, 或藉著氫化鈉在二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, 簡稱 DMSO) 溶劑中進行反應 (圖一 a), 可合成 (Z,E)-9,12-TDDA。前述反應中所使用之金屬鉀或氫化鈉, 遇空氣不穩定, 遇水則有爆炸可能, 頗具危險性, 致操作較為困難。

本文改用甲醯胺作為轉移相的催化劑 (Phase transfer catalyst)⁽³⁾, 並以碳酸鉀和 1,4-二氧陸圓代替氫化鈉和二甲基亞砜 (圖一 b)。此種操作方法既簡單又安全, 除可合成 (Z,E)-9,12-TDDA, 其產率為 54%, 不亞於 Bestmann *et al.*⁽²⁾ 所使用之傳統 Wittig 方法 (產率 40%); 同時利用相對應的磷鹽 (圖一之(5)) 和戊醛 (圖一之(6)), 在前述方法相同的條件下進行反應, 也可很容易合成 (Z)-9-TDOL, 其產率為 32% (圖一 c)。今後在大量合成此類似化學結構的昆蟲性費洛蒙時, 本文提出的合成方法頗可參考應用。

性費洛蒙合成劑於田間之誘蟲效果

甜菜夜蛾性費洛蒙自行合成成品及外購品之配方與處女蛾的誘蟲效果比較結果如表一。在

表一、甜菜夜蛾合成性費洛蒙及處女蛾於葱田之誘蟲效果

Table 1. Number of *Spodoptera exigua* males captured in traps baited with synthetic sex pheromone and virgin female in scallion field at Ta-an

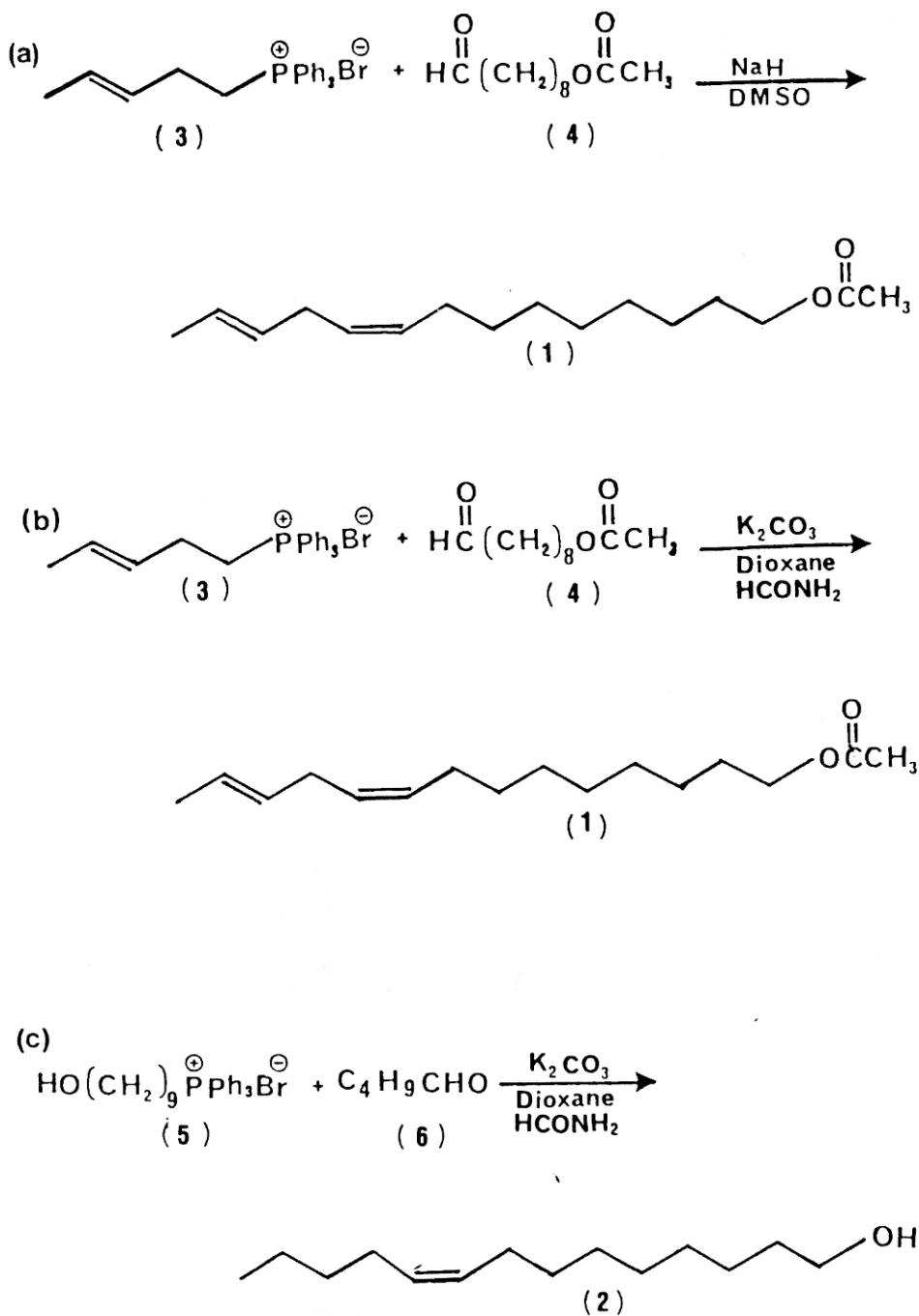
Treatment	No. of males captured on indicated date ⁴⁾												Total ave. per trap	
	'86, Dec.		'87, Jan.				Feb.							
	30	6	8	12	15	19	22	26	3	7	10	17	25	
A ¹⁾	193	187	77	106	39	102	48	42	104	44	61	201	161	341
B ²⁾	157	140	40	52	27	38	16	14	91	68	76	183	215	279
C ³⁾	—	—	0	8	1	0	3	0	1	1	1	—	—	—

1) A = 500 μg (Z,E)-9,12-TDDA + 50 μg (Z)-9-TDOL. Both components were synthesized.

2) B = 500 μg (Z,E)-9,12-TDDA, purchased from Sigma Company + 50 μg (Z)-9-TDOL, synthesized.

3) C = One-female-baited trap was used as control during Jan. 6 to Feb. 10, 1987.

4) Values were total numbers collected in 4 traps.



圖一、甜菜夜蛾性費洛蒙的合成圖解。(a): Bestmann *et al.*⁽²⁾ 方法, (b) 及 (c): 本文使用方法。

Fig. 1. Synthetic schemes of the sex pheromone of *Spodoptera exigua*. (a): method reported by Bestmann *et al.*⁽²⁾, (b) and (c): methods used in this study.

表二、甜菜夜蛾合成性費洛蒙(曾曝露田野3個月)及處女蛾於葱田之誘蟲效果

Table 2. Number of *Spodoptera exigua* males captured in traps baited with synthetic sex pheromone exposed in the field for 3 months and virgin females in scallion field at Ta-an

Treatment	No. of males captured on indicated date ⁴⁾							Total ave. per trap
	'87, Apr. 4	8	11	15	18	22	25	
A ¹⁾	11	13	17	4	0	3	0	16
B ²⁾	13	30	13	1	2	4	1	16
C ³⁾	12	4	21	0	5	13	13	17

1) A = 500 μ g (Z,E)-9,12-TDDA + 50 μ g (Z)-9-TDOL. Both components were synthesized.2) B = 500 μ g (Z,E)-9,12-TDDA, purchased from Sigma Company + 50 μ g (Z)-9-TDOL, synthesized.

3) C = Two-female-baited trap was used as control throughout test.

4) Values were total number collected in 4 traps for B and C treatments, and 3 traps for A treatment.

長達二個月的誘蟲期間，二種合成成品之配方的誘雄蟲數均較單隻處女蛾者高數十倍以上，而自行合成成品之配方的誘蟲效果不亞於外購品者(表一)。性費洛蒙誘餌經曝露室外三個月後，再持往葱田進行誘蟲試驗之結果見表二。在近一個月的誘蟲期間，二種合成成品之配方的誘雄效果約相當於二隻處女蛾的誘引力。

綜合上述試驗結果顯示，自製的甜菜夜蛾性費洛蒙合成劑對雄蛾的誘引效果，較處女蛾的誘引力為優，且不亞於購自國外合成成品者；同時，其誘蟲效果可維持二個月以上。Mitchell *et al.*⁽⁸⁾ 亦認為甜菜夜蛾合成性費洛蒙裝載於橡皮帽內，於田間之誘蟲效果可達七週。因此，將來若能利用本文所述簡易、安全的合成方法，於本省自行大量合成，再配製成甜菜夜蛾的性費洛蒙，以提供研究及推廣應用，將可建立國內自主的性費洛蒙合成技術並可節省外匯且易控制貨源。

謝 辭

本研究承農委會補助部分經費(計畫編號: 76農建-8.1-糧-21(2))，謹致謝忱。

引 用 文 獻

1. 鄭允、林端方、高靜華、陳先明、王雪香

、李新傳 1985 甜菜夜蛾合成性費洛蒙之研究 I Mitchell 配方效能檢定 中華農業研究 34:315-322。

- Bestmann, H. J., Vostrowsky, O., and Plenchette, A. 1974. Stereoselektive synthese von (Z)-9,(E)-12-tetradecadienyl-1-acetate. Tetrahedron Letters 9:779-780.
- Bigot, Y. L., Hajjaji, N., Rico, I., Lattes, A., Delmas, M., and Gaset, A. 1985. A simplified Wittig synthesis using a solid liquid transfer process: V-the use of formamide as catalyst for the synthesis of alkenes from carbonyl compounds. Synth. Commun. 15:495-497.
- Brady, U. E., and Ganyard, Jr. M. C. 1972. Identification of a sex pheromone of the female beet armyworm *Spodoptera exigua*. Ann. Entomol. Soc. Amer. 65:898-899.
- Horiike, M., Tanouchi, M., and Hirano, C. 1980. A convenient method for synthesizing (Z)-alkenols and their acetates. Agric. Biol. Chem. 44:

- 257-261.
6. Jacobson, M., Redfern, R. E., Jones, W. A., and Aldridge, M. H. 1970. Sex pheromones of southern armyworm moth: isolation, identification and synthesis. *Science* 170:542-544.
 7. Meinke, L. J., and Ware, G. W. 1978. Tolerance of three beet armyworm strains in Arizona to methomyl. *J. Econ. Entomol.* 71:645-646.
 8. Mitchell, E. R., Sugie, H., and Tumlinson, J. H. 1983. *Spodoptera exigua*: capture of females in traps baited with blends of pheromone components. *J. Chem. Ecol.* 9:95-104.
 9. Persoons, C. J., van der Kraan, C., Nooijen, W. J., Ritter, F.J., Voerman, S., and Baker, T. C. 1981. Sex pheromone of the beet armyworm *Spodoptera exigua*: isolation, identification and preliminary field evaluation. *Entomol. Exp. Appl.* 30:98-99.
 10. Su, H. C. F., Manhsny, P. G., and Brady, U. E. 1973. Synthesis and bioassay of the Indian meal moth sex pheromone. *J. Econ. Entomol.* 66:845-846.
 11. Tamaki, Y. 1985. Sex pheromone, *in* Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology (G. A. Kerkut and L. I. Gilbert, eds.), Vol. 9, p. 145-191. Pergamon Press, New York.
 12. Warthen, D. 1968. Synthesis of *cis*-9-tetradecen-1-ol acetate, the sex pheromone of the fall armyworm. *J. Med. Chem.* 11:371-373.
 13. Yoshida, H. A., and Parrella, M. P. 1987. The beet armyworm in floricultural crops. *Calif. Agric.* March-April, p. 13-15.

**Synthesis and Field Evaluation of Sex Pheromone of
Beet Armyworm (*Spodoptera exigua* Hübner)**

Yao-Pin Yen¹, Jenn-Sheng Hwang², Chau-Chin Hung²,
Hao-Chi Chen² and Jeng-Shiow Lai¹

1. Department of Chemistry, Providence College,
Taichung; 2. Taiwan Agricultural Chemicals and
Toxic Substances Research Institute, Taichung,
Taiwan, R.O.C.

(Accepted for publication: May 17, 1988)

ABSTRACT

Yen, Y. P., Hwang, J. S., Hung, C. C., Chen, H. C., and Lai, J. S. 1988.
Synthesis and field evaluation of sex pheromone of beet armyworm
(*Spodoptera exigua* Hübner). Plant Prot. Bull. 30:303—309.

Beet armyworm (*Spodoptera exigua* Hübner) is a serious insect pest in Taiwan. The two main components of its sex pheromone have been identified to be (Z,E)-9,12-tetradecadien-1-yl acetate [(Z,E)-9,12-TDDA] and (Z)-9-tetradecenol [(Z)-9-TDOL]. This paper reports a new method to synthesize these two compounds, which is simpler and more efficient than the conventional Wittig method. A total of 550 μg of the synthesized products, (Z,E)-9,12-TDDA and (Z)-9-TDOL, in 10:1 ratio, injected into a PE microtube, was tested in the field for its trapping effectiveness for male moths. The results showed that this combination of the synthesized components was equally effective as the combination of (Z,E)-9,12-TDDA purchased from Sigma Company and the synthesized (Z)-9-TDOL, and its effectiveness could persist up to two months in the field.

(Key words: *Spodoptera exigua*, sex pheromone, synthesis, field evaluation)