

研究簡報

甘藷蟻象 (*Cylas formicarius elegantulus* (Summers)) 性費洛蒙之合成改進及活性

顏耀平¹ 黃振聲²

1. 台中縣沙鹿鎮靜宜女子大學應用化學系

2. 台中縣霧峰鄉台灣省農業藥物毒物試驗所

(接受日期：民國 79 年 9 月 30 日)

顏耀平、黃振聲 1990 甘藷蟻象 (*Cylas formicarius elegantulus* (Summers)) 性費洛蒙之合成改進及活性 植保會刊 32:239~241

甘藷是世界上第六大重要作物，在台灣甘藷栽培面積及產量曾僅次於水稻，目前栽培面積亦達二萬一千餘公頃⁽¹⁾。蟻象 (sweet-potato weevil, *Cylas formicarius elegantulus* (Summers)) 多年來一直是甘藷生育與儲藏期間最關鍵的害蟲，因蟻象成蟲多潛藏於甘藷田土壤與葉蔓之間，嚙食莖葉或諸塊，幼蟲則於諸蔓及塊根內蛀食為害，造成諸塊變黑褐色，木質化，發臭而不能食用，自從有機氯殺蟲劑被禁止使用後，目前一般殺蟲劑很難對潛藏土中的蟻象，發揮有效且經濟又安全的防治效果。Heath 等人⁽⁴⁾首次鑑定，並初步合成蟻象性費洛蒙 (順)-3-十二烯-1-醇-(反)-2-丁烯酯 ((Z)-3-dodecen-1-ol(E)-2-butenolate) (圖一之(4))，提供蟻象防治工作嶄新的途徑。Heath 所述的合成方法中須使用多量的 HMPT (hexamethyl phosphoric triamide) 當陽離子錯合劑 (cation complexing agent)，來合成蟻象性費洛蒙之先行物 3-十二炔-1-醇 (3-dodecyn-1-ol) (圖一之(2))，而最近 HMPT 已被證實在低濃度下即為動物的致癌物^(5,6)，由於依照 Heath 方法來大量合成蟻象費洛蒙，則在合成過程中須使用大量的

HMPT，會對合成人員造成很嚴重的致癌危險，另外不用 HMPT 則合成產率會很低，頗不經濟，因此本文提出另一種簡便的合成方法，以不會致癌，安全性高，且與 HMPT 化性相近似的 DMPU (1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-(1H)-pyrimidinone) 來代替 HMPT，並加入一些路易斯酸 BF_3OEt_2 ，則不僅其產率很高而且對合成人員很安全，今後若須大量合成蟻象性費洛蒙，本文所提之方法頗可供參考應用。

蟻象性費洛蒙 (順)-3-十二烯-1-醇-(反)-2-丁烯酯之合成路徑見圖一。(→) 3-十二炔-1-醇 (圖一之(2)) 之新製備方法：在冰浴下，將 3.45 克 (25 毫莫耳) 的 1-decyne，及 36 毫升的 THF，逐一加入反應瓶中，通入氮氣，用針筒打入 12.1 毫升 (2.3M) 之丁基鋰 (n-BuLi)，攪拌，將反應瓶外之冰浴換成乾冰丙酮混合的冷卻液 (-70 °C)，再加入 6.08 毫克的 DMPU；然後利用氣體收集裝置先收集 1.9 毫升的 ethylene oxide，再導入反應瓶中；此後再加入 3.03 毫升 (25 毫莫耳) 的 BF_3OEt_2 ，讓外圍之冷卻液慢慢回溫，並持續攪拌至次日，再加水入反應瓶中，用己烷萃取，萃取液經水洗，乾燥，濃縮及減壓蒸

餾，得到 3.20 克的純產物（70% 產率）。該產物之沸點：74-79°C /0.05mmHg；其 IR 及 ¹HNMR 光譜數據皆與文獻相符合⁽⁴⁾。(C) (順)-3-十二烯-1-醇 (Z)-3-dodecen-1-ol (圖一之(3))之製備：將 9.0 克 (49.4 毫莫耳) 的 3-十二炔-1-醇 (圖一之(2))，90 毫升的戊烷，0.4 克的 5%Pd-CaCO₃ 及 7 滴的 quinoline，逐一放入 150 毫升的氫化反應瓶中，在室溫下通入氫氣，30 小時後反應液經過濾、濃縮、及減壓蒸餾，得 8.3 克產物 (91% 產率)，該產物之 IR 及 ¹HNMR 光譜數據皆與文獻相一致⁽⁴⁾。(D) (順)-3-十二烯-1-醇-(反)-2-丁烯酯 (圖一之(4))之製備方法大致與文獻方法相同，只是若仿照文獻方法，用 CH₂Cl₂ 來萃取最終產物時，會有很嚴重的乳化現象產生，以致很難萃取，所以本文改用乙醚來萃取，操作較方便，所得之粗產物陸續經矽膠管柱及 20% AgNO₃ 矽膠管柱分離後，可得純產物 (純度 >90%)。

蟻象合成性費洛蒙之活性測定，係將合成物以 1mg 劑量，裝填於塑膠微管內，先與自製的漏斗型寶特瓶捕蟲器組合成蟻象性費洛蒙誘蟲器⁽³⁾，再於室內生檢室，以圓形轉盤檢定法進行測試合成性費洛蒙活性⁽²⁾：將含蟻象性費

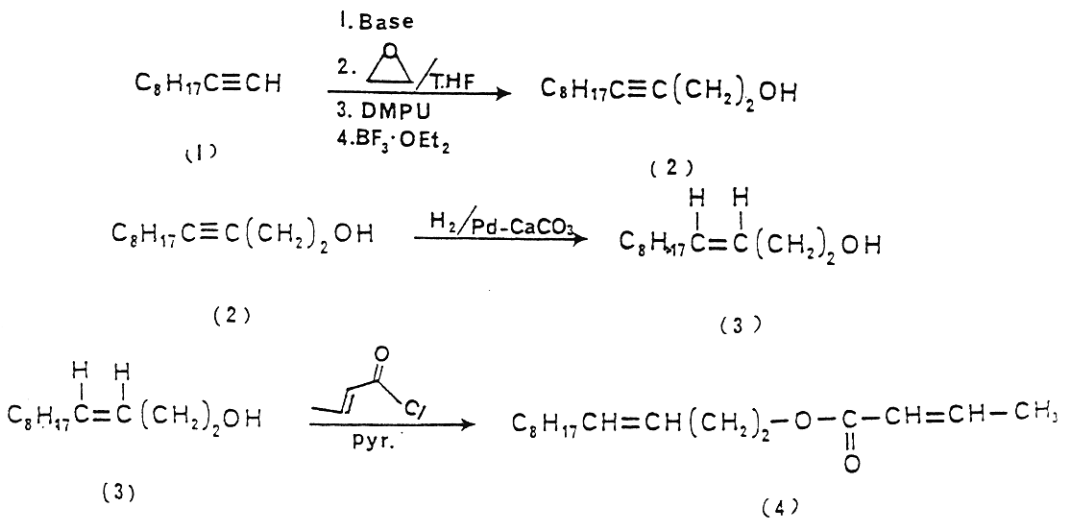
洛蒙誘餌，20 隻處女蟲及僅含小蓆塊的誘蟲器，每種處理各三個，以逢機等距離放置於轉盤圓周上，另於圓心位置釋放 500 隻 10 日齡的雄成蟲，經 24 小時後，檢視並統計不同處理的誘蟲百分率，結果顯示，蟻象合成性費洛蒙誘雄百分率為 82.3%，約為 20 隻處女蟲的 10 倍，顯示前述蟻象性費洛蒙合成品的誘引力極為優異，未來頗具應用潛力。

謝 辭

本研究試驗期間承農委會補助經費，謹致謝忱。

引用文獻

1. 台灣省農林廳 1988 農情報導第 53 期 142 頁。台灣省政府農林廳編印。
2. 黃振聲、朱耀沂 1987 柑桔粉介殼蟲性費洛蒙之生物檢定法。植保會刊 29:307-319。
3. 黃振聲、洪巧珍、顏耀平 1989 甘藷蟻象性費洛蒙配方及誘捕器誘蟲效能之評估。中華昆蟲 9:37-43。
4. Heath, R. R., Coffelt J. A., Sonnet, P. E., Proshlod, F. I., Dueben, B. and Tumlinson J. H. 1986. Identification of sex Phe-



圖一、甘藷蟻象性費洛蒙的合成圖解

Fig 1. Synthetic schemes of the sex pheromone of *C. f. elegantulus*

- romone produced by female sweetpotato weevil, *Cylas formicarius elegantulus* (Summers). J. Chem. Ecol. 12:1489-1503.
5. Mukhopadhyay, T., and Seebach, D. 1982. Substitution of HMPT by the cyclic urea DMPU as a cosolvent for highly reactive nucleophiles and bases. Helv. Chim. Acta. 65:385-391.
6. Spencer, H. 1979. Health and safety in the laboratory. Chem. Ind. 728-733.

ABSTRACT

Yen, Y. P.¹ and Hwang, J. S.². 1990. Improved synthesis method and bioactivity of sex pheromone of sweetpotato weevil (*Cylas formicarius elegantulus* (Summers)). Plant Prot. Bull. 32:239-241. (1. Department of Applied Chemistry, Providence University, Shalu, Taichung, R. O. C. 2. Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Wufeng, Taichung, Taiwan, R. O. C.)

A new secure and modified method for the synthesis of the pheromone of sweetpotato weevil (*Cylas formicarius elegantulus* (Summers)) was reported. This new method was used the safe solvent DMPU instead of the carcinogenic solvent, HMPT, which was used in the conventional method to synthesize this pheromone. The effective bioactivity of the new method synthesized pheromone was also proved.

(Key words: Sweetpotato weevil, *Cylas formicarius elegantulus*, sex pheromone, synthesis, bioactivity)