



# 昆虫之性誘惑 液的收集分 離和鑑定 不退者 直翅類 ORTHOPTERA

本虫之誘惑液可用石油醚在室溫下，從被處女雌虫 (Virgin females) 爬過的濾紙而抽得。此抽取液可用真空蒸餾，在 22 °C 下濃縮之。(註：在冰浴中蒸餾而得的不會吸引雄虫。) 並可保存在冰凍下幾個月不變質。爲了要得到大量的抽取液 Wharton et al 用許多濾紙置於處雌 (Virgin females) 中而後用水抽取，此抽取液爲鹼性，然後酸化至 PH 5.0~5.5，再蒸餾至總量約 60%。此蒸餾液不含脂肪酸，將其重複蒸餾直到蒸出的液體可完全用異戊烷抽取。28ug 的純誘惑液可用 a combination of column and gas chromatography 來完成純化和分離。此抽取液據說爲脂肪族且含 ester carbonyl。

Yamamoto 提出一個收集大量誘惑液的改良法。將處雌 (Virgin females) 放在一個可裝 10 加侖的牛奶罐內並且通入空氣 (2ft<sup>3</sup>/sec) 連一個接收器浸入 alcohol-dry ice bath 中，此器有纖維狀粉末柱可吸附誘惑液，而後再以有機溶媒洗出。同上理由我們可以用一系列之罐子並通入空氣如上所述之法行之。

用 Yamamoto's method 將 10000 隻九個月大的處雌 (Virgin females) 所得之濃縮液以矽酸作色層分析，並用 10% ether in hexane，洗過，再以 hexane, 3% ether in hexane，依此法洗過後可將誘惑液完全從 column 中拿出，此純液再以蒸氣蒸餾則可得 12.2mg 的灰黃色具有香氣的液體。它僅 10<sup>-14</sup>ug 之量即可誘使雄虫產生反應。氣體色層分析顯示此液爲純的，而且與 Wharton's 集團所做出的完全不同。依物理及化學上的資料，此感液已被 Jacobson et al 鑑定其爲 2,2-dimethyl-3-isopropylidene cyclopropyl propionate (圖) 但此結構最近發現不正確，因可藉化學合成 (圖) 之結構，但不具活性之物出來。

Wharton et al 在評論 Jacobson and co-workers 之研究時，指出用抽取濾紙法所得的誘惑液比用空氣收集法所得者多 3~4 倍。他們亦指出 Jacobson's 所得之吸引物質可能不純。Jacobson 及 Beroza 在回覆此評論時增加了一些證據來反駁 Wharton's 的聲

明。

## 半翅類 HEMIPTERA

*Lethocerus indicus*, gaint water bug.

本虫之透明液具有桂皮氣味，由成熟之雄虫所製造。此液對雌虫具催淫作用。此物可由虫體腹脊的白色管壓之再過濾而得。爲透明白色的水樣體，b.P 168~170 °C, N<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4160, 折射率不受蒸餾之影響。紅外光譜顯示其  $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$  基吸收在 5.80μ 之處，且對 hydroxamate test 產生正反應 (註：test 爲測 ester group 用的)。皂化此液體用 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.MgBr 則可得 CH<sub>3</sub>COOH 及 alcohol；並可用 4'-nitroazobenzene carboxylic acid chloride 生成具有 mP 128~129 °C 之 ester 氧化此吸引液之雙鍵及前述之數據，顯示此吸引液爲 trans-2-hexen-1-yl acetate (圖)。若合成此物時顯示合成物之 b.P 165~166 °C 及 1.4173 而紅外光譜少了 2 個 band (8.50 及 9.25μ)，而此 2 band 自然物中存在，由此可知其爲不純物的影響。

Derakul 及 Maarse 繼承上述的探討，從 "Meng Da" (泰國語) 分離出腺體液，藉氣體色層分析得 (圖) 之成分和 trans-2-hexen-1-yl-butyrate

由此探討，兩個近似之化合物 trans-2-octen-1-yl-acetate (圖) 及 trans-2-decen-1-yl acetate (圖) 可由蒸餾 *Rhoe cocoris sulciventris* 和 *Biprorulus bibax* 之液，再藉色層分析而得性吸引液。

## 鱗翅類

## LEPIDOPTERA

*Bombyx mori*, silkworm moth

Butenandt 從 7000 隻處雌的腹尖得到 1.5g 的苯抽取液。此具活性的中性部份是同琥珀酸酯化而成，此脂可被皂化，在 60~70 °C 高真空下可昇華。由 100mg 不純的、臘狀的結晶物分析其碳氫和氧，其可能爲 diol 之結構，類似 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>。

Makino et al. 用 alc 抽取 60,000 隻的已受精之雌虫得到一個部分中性物，它通過 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可得 4.5g 橘色的蠟。其內不含 Sterols (bom-

bicsterol) 爲棕色糖漿狀，在 100~110 °C (0.06mm) 下蒸餾則可得濃稠狀洋黃色油，此物若僅用 0.0005μg 則可使雄虫團團轉，若用 0.00025μg 則可使雄虫之翼振動。(以上皆"動情之現象") 在濾紙上以 butanol-acetic acid-H<sub>2</sub>O, 85% phenol, benzene-methanol (6:4) 當溶媒，作此油之色層分析時則分別可得點 (spots) 如右: R<sub>f</sub> 1.0, 0.98, 和 0.82。此吸引液記爲 "bombixin" 是從濾紙上之點洗下的，它顯示 86.41% C 及 12.05% H，在紫外線光譜下不吸收，並且含一個初級的 OH 基 (依其紅外光譜而知)。此物在 2~4 × 10<sup>-12</sup> μg 以上時皆具有活性。一九五六年 Hecker 提出報告說：從 313,000 隻雌虫腹部腺體，可得到 4-(p-nitrophenylazo)-benzoate 的吸引液。皂化此脂而得在 "少於 10<sup>-12</sup> μg/ml" 以下具有活性的物質，此被認爲低於純 bombykol (10<sup>-12</sup> μg/ml) 之量。(bombykol 爲 Butenandt & Hecker 於一九六一年所發現。) 此吸引液被假設爲雙共軛的 alcohol (對具有 12-15 carbon aton 之 alcohol 而言)。

用石油醚抽取 3428 隻雌性的 sacculi laterales, Amin 其到 13.5mg 的 P,P'-nitrophenylazobenzoate (m.P 78°)，其水解所得的溶液對雄虫具高度吸引力。依據對 N,N-dimethyl-P,P'-nitrophenyl benzamide 的混合熔點，Amin 決定了此 silkworm moth 的性吸引液爲 dimethyl amine 此證據被 Butenandt & Hecker 有力地否認了。因其提出此 dimethylamine 要具最低活性時其量必爲 10ug/ml，然而天然的性吸引液是對雄虫具有高度活性。

在一九五九年純的吸引液被記做 "bombykol" 其爲 4-nitroazobenzene carboxylic acid 的脂類。並且鑑定其爲 10,12-hexadecadien-1-ol (圖)。此抽取液從 500,000 隻處雌的腹尖部用 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-OH-ether (3:1) 抽取，並被酯化過，此活性的中性物不含 Sterols，且由與無水琥珀酸酯化而得；當用 4'-nitroazobenzene carboxylic acid chloride 皂化琥珀基並以色層分析可得 12mg 的



衍生物—從結構 的皂化而得。

雖然 bombykol 的空間結構最初被認為有 cis, trans 但以合成法知 bombykol 屬於 trans-10, cis-12 form. Anders & Bayer 不以氣體色層分析而得雌虫 Silk worm 的抽取液, 而在其報告中說: 存在的三種吸引雌虫物質中, 只有一種具高度活性。

Schneider & Hecker 曾述及有七種不飽和的 alcohol 可對雄虫具有不同程度的吸引力, 其中最強者僅有中性吸引液的  $10^{-6}$  倍。

油酸、亞麻仁油酸及 14-methyl-9, 12-pentadecadienoic acid 在一九六三年被 Butenandt et al. 從雌虫的分泌吸引液腺體中分離出。

*Euproctis chryorrhoea*, gold-tail moth  
將 8000 隻雌虫放在容器內, 接到一個 4-liter 的 flasks (內含乾燥劑並再連接到幾個含玻璃珠的玻璃管內) 此 flask 沉入于含 liquid air 之 Dewar cold flask 內。而另一方連接的玻璃管引導至一個充滿活性碳未冷卻的管內, 最後連到 oil pump (每小時可抽  $2.5m^3$  之空氣)。此 pump 每天開動 16 小時, 從 7 月 2 日到 7 月 24 日。第一支管中含大部分未被乾燥劑吸去的水, 中間的管含 100ml 滑動的並可立刻溶于石油醚的液體, 其可能含一些 2-hexenal. Inhoffen 總結說此吸引液必為一種氣體 (在  $20^\circ C$  時), 在  $-5^\circ C$  時可凝成安定的液體。

*Lasiocampa quercus*, oak egg moth  
此雌虫的氣味可用下法收集得: 通入過濾過的空氣於雌虫上, 此氣體再進入 U 形管, 此 U tube 沉入液體氧中, 之後將其密封並保存在氮氣中。

*Pectinophora gossypiella*, pink bollworm moth.  
用  $CH_2Cl_2$  抽取 1000 隻雌虫的腹尖可得約 30mg 的粗吸引液, 雖然, 大量的 Sterols triglycerides 能被 acetone 移去, 而有人用此吸引液溶于 acetone 想凝結出不純 (在  $-15^\circ C$ ) 却無成功。若想得俱有活性的製劑可用蒸氣蒸餾而得, 但有些吸引液不被此蒸氣蒸餾帶出。一些純化物可藉色層分析而得到 (用 Column of sili-

cic acid), 繼之以 thin-layer chromatography (用同一個吸附劑或用  $Al_2O_3$ )。氣體色層分析此物質顯示內有幾種成分存在, 但又只有一種成分對雄虫具吸引力, 依據此類的幾種脂類比較, 其保留時間來看, 當它從儀器上顯示出時, 此具活性的成分可能為具 18 個碳的脂類。此抽取物同酸、鹼或  $Br_2$  在  $CCl_4$  煮時會失去其活性。其若用  $SO_2$  處理後仍具有活性。

*Plodia interpunctella*, Indian meal moth  
Barth 總結說: 此性吸引物必具有很高的揮發性, 因其產生之腺體, 用含有 Os 之試藥處理時會變成黑色, 並且必具有天然性的酸性油; 它的氣味人類不能覺察出。

*Porthetria dispar*, gypsy moth  
依 Collins & Potts 之化學上的研究而得結論, 謂此原於一九二五年由 Bloor 抽取雌虫的腹部尖端的抽取液是相當安定, 不能皂化的物質, 其可溶于脂肪性溶劑中, 並且稍溶于水。Fiske 在一九二六年假設此物質為一個醜類, 但是沒有辦法分離出; 翌年, Sonther 總結說: 此吸引液為一個飽和脂肪、蛋白質和脂類, 此物可被酸或鹼破壞並且繼續被雌虫經水解一個很複雜的化合物而產生。

一九三七年 Prüffer 發現 85% 之  $C_2H_5OH$  為抽取雌虫的吸引液的最佳溶媒。其方法為讓雌虫平坦置于溶媒中 12 小時則可得一個非常具有活性之抽取液, 然而若放置 24 小時則得到一個較弱之抽取液, 此可能由於抽出不具活性的抑制物質。抽出液貯于玻璃蓋的容器內放在暗處則可保存吸引力至少三年, 若置于有光線處一年後即失去其活性, 其顏色亦由有活性的黃色變成灰棕色。

一九四二年 Von Zehmen 用石油醚 95~100%  $C_2H_5OH$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_3-C(=O)-CH_3$  或 ether 抽出有活性之吸引液, 若用  $CCl_4$  抽取之物則對雌虫不具吸引力。雌虫對於沒有蓋緊的石油醚抽出液的瓶子聚集。同樣地, 褲袋內若帶一瓶此溶液至森林內則打開時, 則雌虫將「聞氣而至」。醚的抽出液灰綠色, 其他溶媒之抽取液皆為無色。若將溶劑除掉則剩下像胡瓜味的物質。

一九四二 Haller et al 謂: 苯可能是雌虫

腹尖抽出吸引液的溶媒。抽出的吸引液若再氫化則誘惑力更強。此吸引液若與 Phthalic anhydride 反應則只剩中性的部份, 此剩下的部分可藉皂化而回復原狀。由此方法所得的吸引液, Acree 將其命名為 "gyptol", Acree 用 Column chromatography on  $MgCO_3$  及  $MgC$  得到高純度的此物及其脂類的衍生物。Acree 總結謂: gypsy moth 具活性吸引物, 以 2 或 3 種的脂肪脂存在, 並且它至少由 2 種不同的 alcohol 衍生而得。Stefanovic 用 hydrogenated benzene 抽取 500,000 隻雌虫的腹尖, 再以蒸氣蒸餾則到具高度吸引力的具螢光、黃色狀油, 並具特殊氣味。此油狀物被分成 246 個部分, 其中的 19 種在野外試驗得知仍具吸引力。此 19 部分合起來則可得 100mg 的黃紅色狀油。

經過 30 年的研究, 美國農業部的化學家於一九六〇年完成分離, 定其特性並且合成了性吸引物。要分離此物需要將雌虫的腹部最後兩節剪下, 並且用苯抽取, 則可得中性部分的物質, 而後繼之以一連串的煩雜的色層分析或以較好的方法——將此中性部分的物質溶于 acetone 中沉澱出不具活性的固體, 再將其他剩餘黃色油物以 Paper chromatography 分離之, 則可得 5 點 (Spots) 但僅有一個點 (Spot) 的洗液對雄虫具吸引力, 此可分離出具有高度吸引力的無色液體 (主成分) 及具低活性的固體。從 500000 隻雌虫中可分離出 20mg 的主成分及 3.4mg 的次成分。此主成分。此主成分的結構依化學上分析及用合成法得知其為 d-10-acetoxy-cis-7-hexadecen-1-ol (六)

*Porthetria monacha*, nun moth

用石油醚、醚、丙酮、氯仿和 95~100% 的酒精則可得本雌虫的抽取液。此溶媒的氣味不可掩蓋其對雄性的吸引力。用 85%  $C_2H_5OH$  或 xylene 對雌虫及其腹部所作的抽取液在田野中試驗的結果仍對雌虫很具吸引力, 但是 xylene 之抽取液若置于暗處 (室溫) 在一年之間則變成不具活性, 而 alc. 的抽取液却不會失去其活性。

*Prodenia litura*, Egyptian cotton leafworm

Flaschenträger 發現從雌虫腹部部分所分離出的吸引物在真空時會失去其吸引力, 若再移到空氣中, 立刻可恢復對雄虫的吸引力。此吸引物可用 ether 抽取其腹部腺體而得, 或藉蒸氣蒸餾, 再以空氣流冷凝, 復用不同的溶媒抽取。

在一九六三年 Zayed et al. 從 23,000 隻雌虫的腹部用 homogenized and lyophilized 法所得出之物, 以 ethanol-ether (3:1) 抽取之。此抽取物不皂化的中性成分物不含 Sterols 及 Carbonyl group, 使用無水琥珀酸對它亦無作用。此中性物的另一半脂的部分若以 4'-nitroazobenzene Carboxylic acid Chloride 來皂化則可得 alcohol。用上述皂化後所得的產物可用 acetone 抽取, 若皂化 100mg 的 acetone-soluble 物質, 所得產物只要  $10^{-8}$   $\mu g/ml$  即可對雄虫產生吸引力。此吸引物至今仍未被鑑定出, 可能是一種 alcohol 類物。

*Synanthedon pictipes*, lesser peach borer

本吸引物可用一小塊的棉花輕拭雌虫的腹部或用  $C_2H_5OH$  將其移出而得, 但不可用 benzene,  $CH_2Cl_2$ , ether, hexane, dist  $H_2O$ 。用棉花擦取後的腹部就不會再吸引雌虫了, 而此棉花却具有高度的吸引雌虫的誘惑力。

*Tineola biselliella*, webbing clothes moth

將雌虫所爬過的濾紙放在冰箱一年而後以石油醚抽取, 所得之物對雌虫仍具吸引力。此具活性的吸引物亦可用人造絲濾紙或以洗淨而未織過的羊毛置于有雌虫的瓶中吸取; 此抽取物在  $70^\circ C$  濃縮, 可保存一年以上仍具有吸引力。用石油醚抽取 1000 隻雌虫, 可得濃稠狀黃色油, 此油可用 ether 再抽取。此抽取液若以 ether 稀釋 50 萬倍仍可引誘雌虫來求愛。

*Trichoplusia ni*, cabbage looper

本品雌虫之腹尖可用  $CH_2Cl_2$  抽取吸引液, 再以氣體色層分析, 其示標器顯示在 methyl laurate 及 methyl myristate 之間有加強的尖形曲線圖, 此抽取液對雌虫是特具吸引力, 由實驗顯示此吸引液為一種低分子量而且易揮發之物



