

## 배추좀나방의 성 페로몬의 합성과 생물활성시험<sup>1</sup>

姜錫久<sup>1</sup> · 李赫喜 · 金正漢\* · 李正云\*\*

성균관대학교 이과대학 화학과

\*연세대학교 공과대학 식품공학과

\*\*농촌진흥청 농업기술연구소 곤충과

(1987. 9. 14 접수)

## Synthesis and Biological Activity Test of the Sex Pheromone of the Diamond Back Moth<sup>1</sup>

Suk-Ku Kang<sup>1</sup>, Chul-Hee Lee, Jung Han Kim\*, and Jeong-Oon Lee\*\*

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 170, Korea

\*Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 130, Korea

\*\*Department of Entomology, Institute of Agricultural Sciences, Suwon 170, Korea

(Received September 14, 1987)

**요약.** 배추좀나방의 성 유인물질인 (Z)-11-헥사데센-1-올, (Z)-11-헥사데센-1-알, (Z)-11-헥사데센-1-일 아세테이트를 합성하여 생물활성 시험을 수행하였다. 1-헥신의 리튬음이온을 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르와 반응시켜 11-헥사데신-1-올 THP 에테르를 얻었다. 이를 수소환원시킨 후 (Z)-11-헥사데센-1-올 THP 에테르를 생성시킨 다음 보호기를 제거시켜 (Z)-11-헥사데센-1-올을 합성하였다. 아세틸화시켜 (Z)-11-헥사데센-1-일 아세테이트를 산화시켜 (Z)-11-헥사데센-1-알을 각각 합성하였다. 합성된 성 페로몬에 대한 배추좀나방 숫컷의 성 유인력을 시험해 본 결과 활성이 있음이 밝혀졌다.

**ABSTRACT.** Synthesis and biological activity test are described for the (Z)-11-hexadecen-1-ol, (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate, and (Z)-11-hexadecen-1-al, the sex pheromone of the diamond back moth, *Plutella xylostella* L.. Lithium acetylide was alkylated with 10-bromodecan-1-ol THP ether to give 11-hexadecyn-1-ol THP ether. 11-Hexadecyn-1-ol THP ether was stereoselectively reduced over Pd/BaSO<sub>4</sub> to yield (Z)-11-hexadecen-1-ol THP ether, which was in turn deprotected to provide (Z)-11-hexadecen-1-ol. (Z)-11-Hexadecen-1-ol was acetylated and oxidized to afford (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate and (Z)-11-hexadecen-1-al, respectively. Biological activity test of the synthetic compounds, (Z)-11-hexadecen-1-ol, (Z)-11-hexadecen-1-yl acetate, and (Z)-11-hexadecen-1-al in the ratio of 0.1 : 5 : 5 was tested in the field using polyethylene capsules as containers. The numbers of moth trapped with pheromone vials were counted.

### 서 론

배추나 양배추 등의 농작물에 큰 피해를 주는 배추좀나방 (the diamond back moth, *Plutella xylostella* L.)의 성 페로몬은 (Z)-11-헥사데센

-1-일 아세테이트(1), (Z)-11-헥사데센-1-알(2) (Fig. 1)로 구성되어 있음이 1977년 일본의 Tamaki 등<sup>2</sup>에 의해 분리 및 확인 되었다. 또한 대만의 Chow 등<sup>3</sup>에 의해서도 분리 및 확인된 바 있다. 그 후 일본의 Koshihara<sup>4</sup>에 의해 화합물

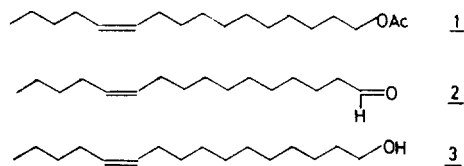


Fig. 1.

1, 2의에 (Z)-11-헥사데센-1-올(3)이 1~10% 함유인력을 증가시키며 1:2:3 그 비가 5:5:0.1일 때 가장 활성이 크다고 보고하였다.

성 페로몬의 활성은 장소, 기후 등에 따라 다르므로 배추좀나방의 성 페로몬이 우리나라에도 활성이 있는지 여부를 시험하기 위해 본 연구에서는 이의 성 페로몬을 화학적으로 합성하여 농촌 진흥청 곤충과와 공동으로 생물활성을 수행하였다.

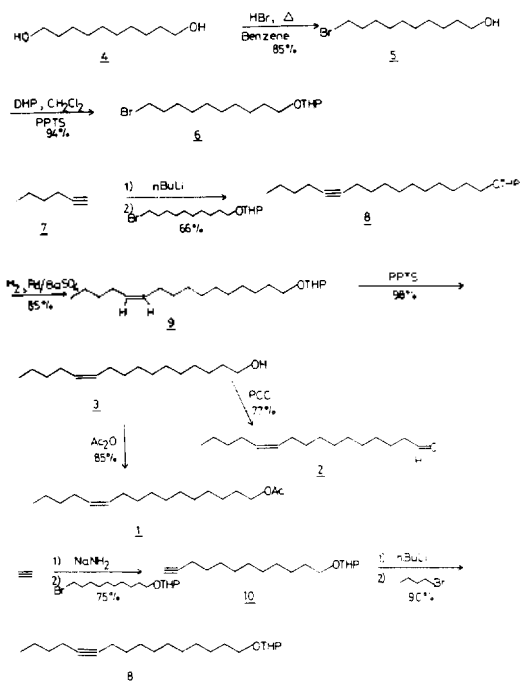
### 결과 및 고찰

**화학적 합성.** (Z)-11-헥사데센-1-알은 벼의 이화명충의 성페로몬의 한 성분으로 알려졌으며<sup>5</sup> (Z)-11-헥사 데센-1-일 아세테이트는 담배나방 등의 성 페로몬으로도 알려져 있다<sup>6</sup>.

문헌을 살펴보면 이중결합을 Wittig 반응을 이용하여 (Z)-알켄을 구축한 합성으로서는 Horiike 등의 방법<sup>7,8</sup>, Dzhemilev의 합성<sup>9</sup>, Bestmann의 방법<sup>10</sup>이 알려져 있다.

본 연구에서는 통상적으로 페로몬 합성에 많이 쓰이는 아세틸렌 경로의 합성방법을 이용하였다.

1,10-데칸디올(4)을 브롬산으로 처리하여<sup>12</sup> 모노브롬화된 10-브로모데칸-1-올(5)로 전환시켰다. 이를 디히드로피란과 PPTS로 알콜부분을 보호시켜 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)를 만들었다. 1-헥신(7)을 *n*-BuLi로 처리하여 1-헥실리튬음이온을 형성시킨 다음 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)와 알킬화시켜<sup>13</sup> 11-헥사데센-1-올 THP 에테르(8)을 얻었다. 이를 Pd/BaSO<sub>4</sub>를 사용하여 수소 첨가반응<sup>14</sup>을 시켜서 삼중결합을 시스(Z)-이중결합으로 환원시킨 다음, PPTS 촉매로 보호기를 제거시켜 (Z)-11-헥사데센-1-올(3)을 합성하였다. 이를 아세트산무수물로 아세틸화시켜 (Z)-11-헥사데



Scheme 1

센-1-일 아세테이트(1)를 얻고, PCC로 산화시켜<sup>15</sup> (Z)-11-헥사데센-1-알(2)을 얻었다(Scheme 1). 한편 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)를 아세틸렌음이온과 치환시켜 11-도데칸-1-올 THP 에테르(10)를 얻고, 이를 다시 *n*-BuLi으로 처리한 후 브로모부탄과 알킬화시켜 11-헥사데센-1-올 THP 에테르(8)를 얻었다(Scheme 1).

**생물활성시험.** 문헌에 일본, 대만, 캐나다, 헝가리 등지에서 배추좀나방의 성 유인시험과 교미교란 시험이 수행되었음이 보고되어 있다<sup>16</sup>.

배추나방의 성 유인물질에 대한 생물활성시험은 1987년 5월 15일부터 6월 15일까지 1개월 동안 원예시험장 나주지장 배추밭에서 수행하였다. 그 이후는 배추출하로 시험하지 못하였다. 성 유인물질인 (Z)-11-헥사데센-1-올(3), (Z)-11-헥사데센-1-일 아세테이트(1), (Z)-11-헥사데센-1-알(2)은 0.5 : 1 : 1로 1 vial 당 0.001 mg, 0.05mg, 0.05mg을 각각 사용하였다. 트

Table 1. The Attractant Effect of the Males of the Diamond Back Moth for the Synthetic Pheromone

Date	The numbers of males which were caught
5.15	0
5.20	0
5.25	1
5.30	1
6. 5	4
6.10	12
6.15	14

\*The trap without pheromone vial showed no catches of the male moth.

랩으로서는 일본계 끈끈이 트랩을 사용하였으며 폴리에틸렌 캡슐을 끈끈이 트랩의 중간에 부착시켰다. 이 한개의 트랩에 잡힌 곤충 수를 매 5일 마다 기록했으며 그 결과는 Table 1에 표시하였다. 문헌에서는 살충제의 방제지역보다는 살충제를 사용하지 않는 지역이 훨씬 유인력이 세다고 알려져 있는데<sup>17</sup>, 본 연구에서 실시한 원예 시험장 나누지방은 살충제 방제지역으로 많은 곤충이 살상된 상태에서 유인이 되었다는 점에서 큰 의의가 있다.

### 실 험

IR 스펙트럼은 Shimadzu IR-440으로 NMR 스펙트럼은 기준물질을 TMS로 사용하여 Bruker WP 80 SY[80MHz] 분광기기로 측정하였으며 모든 시약과 용매들은 사용하기 전에 증류 건조시켰으며, 기구들은 완전히 건조시켜 사용하였다.

#### 10-브로모데칸-1-올(5)의 합성. 1, 10-데칸디

올(4)(0.95g,  $5.5 \times 10^{-3}$ mol)에 브롬산(0.93ml, 0.014mol)을 가하고 벤젠을 용매로 21시간 동안 90~100°C에서 Dean-Stark 장치를 이용하여 환류시켰다. 반응이 끝난 후 반응 용기에 에테르를 가하고 에테르 층을 6N 수산화나트륨용액, 10% 염산용액, 포화 염화나트륨용액과 물의 순서로 씻어주고, 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 감압 증류하였다(1.1g, 85%): IR(NaCl, neat) 3300, 2900, 1460, 1350, 1260, 1050, 720,  $640\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$

1.2~2.1(m, 17H), 3.4(t, 2H,  $J=7\text{Hz}$ ), 3.6(t, 2H,  $J=7\text{Hz}$ ).

#### 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)의 합성.

10-브로모데칸-1-올(5)(1.1g,  $3.4 \times 10^{-3}$ mol)을 디클로모메탄(3ml)에 녹인 다음, PPTS(촉매량)와 디히드로피란(0.51ml,  $5.6 \times 10^{-3}$ mol)을 가하고 상온에서 5시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 반응 용액에 에테르를 가해 추출하고 물과 포화 염화나트륨용액으로 씻어준 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후 용매를 날리고 Kugelrohr로 증류( $115^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$ )하여 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)(1.4g, 94%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1740, 1460, 1360, 1260, 1200, 1040, 820, 720,  $640\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  1.2~2.1(m, 22H), 3.3~3.8(m, 6H), 4.6(s, 1H).

#### 11-헥사데신-1-올 THP 에테르(8)의 합성.

질소 하에서 1-헥신(7)(1.1ml,  $9.6 \times 10^{-3}$ mol)을 테트라히드로푸란(THF)(3ml) 용매에 녹인 다음 헥산에 들어 있는 1.55M *n*-BuLi(5.6ml)의 교반 용액에  $-18^\circ\text{C}$ 에서 천천히 가한 다음 반응 용액에 HMPA(3ml) 용매에 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)(1.4g,  $4.4 \times 10^{-3}$ mol)을 녹인 용액을 천천히 부가하여  $0^\circ\text{C}$ 에서 7시간 동안 교반시켰다. 반응용액을 *n*-헥산으로 추출한 후, 물과 포화 염화나트륨용액으로 씻어주고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후 용매를 날리고 Kugelrohr로 증류( $135^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$ )하여 11-헥사데신-1-올 THP 에테르(8)(0.93g, 66%)을 얻었다: IR(neat) 2900, 1460, 1350, 1260, 1200, 1100, 900, 860,  $800\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  0.9(t, 3H), 1.1~2.2(m, 30H), 3.1~3.9(m, 4H), 4.6(s, 1H).

(Z)-11-헥사데신-1-올 THP 에테르(9)의 합성. 11-헥사데신-1-올 THP 에테르(8)(1.4g,  $4.3 \times 10^{-3}$ mol)를 메탄올(5ml) 용매에 녹인 용액에 5% Pd/BaSO<sub>4</sub>(0.028g)와 퀴놀린(2방울)을 가하고 수소를 통과시키면서 16시간 반응시킨 후, florisol에 통과시켜 거른 다음, 감압하에서 용매를 제거하고 에테르로 추출한 다음, 물과 6N-염산용액, 포화 염화나트륨용액으로 씻어준 다음,

무수 황산마그네슘으로 건조시켜 용매를 날리고 Kugelrohr 로 증류(130°C/4mmHg)하여 (Z)-11-헥사데센-1-올 THP 에테르(9)(1.2g, 85%)를 얻었다; IR(neat) 2900, 1460, 1360, 1200, 1020, 980, 720cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.9(t, 3H), 0.9-1.9(m, 30H), 3.3-3.8(m, 4H), 4.6(s, 1H), 5.4(t, 2H).

(Z)-11-헥사데센-1-알(2)의 합성. PCC(0.27g)을 디클로로메탄(2ml)에 녹인 용액에 (Z)-11-헥사데센-1-올(3)(0.35g, 1.5×10<sup>-3</sup>mol)을 천천히 가한 다음, 2시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 용액을 floril 에 시용과시켜 여과한 후, 용매를 제거하고 Kugelrohr 로 증류(128°C/4mmHg)하여 (Z)-11-헥사데센-1-알(2)(0.27g, 77%)을 얻었다: IR(neat) 2900, 2700, 1720, 1460, 1230, 970, 720cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.98(t, 3H), 1.2~2.2(m, 24H), 2.4(m, 2H), 9, 7(s, 1H).

#### (Z)-11-헥사데센-1-일 아세테이트(1)의 합성.

(Z)-11-헥사데센-1-올(0.35g, 1.5×10<sup>-3</sup>mol)을 건조시킨 피리딘(1ml) 용매에 녹인 다음, 초산 무수물(0.16ml)을 가하여 상온에서 30시간 반응시킨 후, 에테르로 추출하고 5%염산용액, 탄산수소나트륨용액, 물, 포화 염화나트륨용액으로 씻어주고 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 용매를 날리고 Kugelrohr 로 증류(132°C/4 mmHg)하여 (Z)-11-헥사데센-1-일 아세테이트(1)(0.35g, 85%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1740, 1460, 1360, 1240, 1040, 970, 720, 600 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.92(t, 3H), 1.1~1.7(m, 24H), 2.1(s, 3H), 4.1(t, 2H), 5.4(t, 2H).

11-도데신-1-올 THP 에테르(10)의 합성. 우선 삼구플라스크에 Dewar 냉각기(드라이 아이스-아세톤 함유)를 장치하고 건조한 암모니아가스(수산화칼륨판 통과)를 30ml 정도 액화시켰다. 여기에 진한 황산과 수산화칼륨 건조관을 통과시켜 건조한 아세틸렌 가스를 주입시키면서 금속 나트륨(0.059g, 2.5×10<sup>-3</sup>mol)을 그 속에 녹인다. 이 때 bath의 온도를 60°C 정도로 하고 한시간 동안 계속 아세틸렌 가스를 주입시켰

다. Bath 제거 후, 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(6)(0.55g, 1.7×10<sup>-3</sup>mol)을 테트라히드로푸란(3ml)에 녹인 후 HMPA(3ml)을 즉시 첨가해주고 -20°C에서 2시간 반응시키고 실온에서 1시간 교반시켜 암모니아를 완전히 날려보낸 후, 유기층을 에테르로 추출하고, 암모니아수(10ml)와 물(30ml) 혼합액, 6N 염산용액, 탄산수소나트륨용액을 물로 씻어준 다음, 무수 탄산칼슘으로 건조시켜 용매를 날리고 Kugelrohr 로 증류(122°C/4mmHg)하여 11-도데신-1-올 THP 에테르(10)을 얻었다; IR(neat) 3300, 2900, 1450cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 1.2-2.4(m, 25H), 3.2-4.1(m, 4H), 4.6(s, 1H).

#### 11-헥사데신-1-올 THP 에테르(8)의 합성

겔소하에서 테트라히드로푸란(2ml)에 11-도데신-1-올 THP 에테르(10)(0.31g, 1.2×10<sup>-3</sup>mol)을 녹인 용액에 1.55m n-부틸리튬 헥산 용액(1.5ml)을 -18°C에서 천천히 첨가했다. 상온에서 30분 동안 교반한 후, 온도를 -18°C로 낮추고 HMPA(2ml)에 녹인 브로모부탄(0.21ml)을 천천히 가했다. 온도를 0°C로 유지하면서 4시간 동안 교반한 후, 얼음물을 넣어 10분 동안 교반하고 유기층을 에테르로 추출하여 물, 포화 염화나트륨용액으로 씻어주고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 날리고 Kugelrohr 증류(135°C/4mmHg)하여 11-헥사데신-1-올 THP 에테르(8)(0.34g, 90%)를 얻었다; IR(neat) 2900, 1460, 1350, 1260, 1200, 1120, 1100, 900, 860, 800cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.9(t, 3H), 1.1~2.2(m, 30H), 3.1~3.9(m, 4H), 4.6(t, 1H).

이 연구는 1987년도(제 1 차년도) 과학재단 목적기초연구 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 본 논문은 이철희(서울 보인상고 교사)의 교육대학원논문의 내용을 발췌한 것임.
2. Y. Tamaki, K. Kawasaki, H. Yamada, T. Koshihara, N. Osaki, T. Ando, S. Yoshida, and H. Kakinohana, *Appl. Entomol. Zool.*, 12

- (2), 208 (1977).
3. Y. S. Chow, Y. M. Lin, and C. L. Hsu, *Bull. Inst. Sool., Acad. Sin.*, **16**, 99 (1977) (CA 89; 104144d).
  4. T. Koshihara and H. Yamada, *Nippon Oyo Dobutsu Konchu Gakkaishi*, **24**, 6 (1980) (CA 93; 164806p).
  5. (a) B. F. Nesbitt, P. S. Beevor, D. R. Hall, R. Lester, and V. A. Dyck, *J. Inst. Physical.*, **21**, 1883 (1975); (b) K. S. Ohta, K. Tatsuki, M. Uchiumi, M. Kurihara, and J. Fukami, *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 1897 (1976).
  6. (a) B. F. Nesbitt, P. S. Beevor, D. R. Hall, R. Lester, and V. A. Dyck, *Insect Biochem.*, **6**, 105 (1976); (b) H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, K. H. Koschatzky, H. Platz, A. Szymanska, and W. Knauf, *Tetrahedron Letters*, 605 (1978); (c) M. D. Chisholm, W. F. Steck, A. P. Auther, and E. W. Underhill, *Can. Ent.*, **107**, 361 (1975).
  7. M. Horiike, M. Tanouchi, and C. Hirano, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 257 (1980).
  8. M. Horiike, M. Tanouchi, and C. Hirano, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1963 (1978).
  9. U. M. Dzhemilev, G. G. Balezina, L. A. Volkova, V. P. Krinogov, and G. A. Tolstikov, *Khim. Prir. Soedin.*, 97 (1980) (CA 93; 45922p).
  10. H. J. Bestmann, I. Kantardjiew, P. Roesel, W. Stransky, and O. Vostrowsky, *Chem. Ber.*, **111**, 248 (1978).
  11. L. I. Zakharkin and V. V. Guseva, *Khim. Prir. Soedin.*, 776 (1984) (CA 102; 203564j).
  12. S-K. Kalg, W-S. Kim, and B-H. Moon, *Synthesis*, 1161 (1985).
  13. (a) M. Uchida, K. Mori, and M. Matsui, *J. Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1067 (1978); (b) P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.*, **39**, 3793 (1974).
  14. (a) D. J. Cram and N. C. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2518 (1956); (b) N. A. Dobson, G. Eglinton, M. Krishnamurti, R. A. Raphael, and R. G. Willis, *Tetrahedron.*, **16**, 16 (1961); (c) E. N. Marvell and J. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **30**, 3991 (1965).
  15. E. J. Corey and J. W. Suggs, *Tetrahedron Letters*, **31**, 2647 (1975).
  16. (a) T. Koshihara, H. Yamamoto, Y. Tamaki, and T. Ando, *Appl. Entomol. Zool.*, **13**, 138 (1978); (b) M. D. Chisholm, E. W. Underhill, P. Palaniswamy, and V. J. Gerwing, *J. Econ. Entomol.*, **77**, 157 (1984); (c) Y. S. Chow, Y. M. Lin, N. S. Lee, and H. J. Teng, *Bull. Inst. Zool. Acad. Sin.*, **23**, 119 (1984); (d) N. Fujiyoshi, K. Miyashita, and K. Kawasaki, *Nippon Oyo Dobutsu Konchu Gokkaishi*, **23**, 235 (1979) (CA 92; 141747k); (e) Y. H. Chow, C. L. Hsu, and Y. M. Lin, *Ko Hsueh Fa Chum Yueh K'an*, **6**, 651 (1978); (f) L. Novak, M. Toth, J. Balla, and C. Sxautay, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **102**, 135 (1979); (g) M. D. Chisholm, E. W. Underhill, and W. F. Steck, *Environ. Entomol.*, **8**, 516 (1979).
  17. W. C. J. Maa, Y. M. Lin, and T. S. Chow, *Chung Yan Yen Chiu Yuan Chih Wu Yen Chiu So Chuan K'an*, 157 (1983).