

**Structures et synthèses de phéromones d'insectes**

**par Annick Rouessac, Francis Rouessac**  
*(Équipe de recherche associée au C.N.R.S.;  
Laboratoire de synthèse totale de produits naturels,  
Centre Universitaire, 72017 Le Mans)*

**et Jean-Pierre Morizur**  
*(Laboratoire de chimie organique structurale,  
Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris)*

*Une revue est faite des principales phéromones secrétées par les insectes. Ces substances sont classées en grandes familles : phéromones sexuelles, d'agrégation ou de rassemblement, de marquage de piste, d'alarme et enfin d'amorçage. Les structures de ces molécules ainsi que les synthèses récentes les plus caractéristiques sont brièvement exposées.*

Au sein du règne animal, la communication entre individus se fait par l'intermédiaire des sens. Dans le monde des insectes, l'olfaction, à la lumière des travaux de plus en plus nombreux, apparaît maintenant comme une forme essentielle de transmission des informations, voire la plus efficace à distance, relayant la perception peu sensible des sons, le toucher incomplet et la vue dont l'acuité est déjà très diminuée au-delà de quelques mètres.

Depuis les travaux de Regnier (1, 2) les composés organiques qui provoquent des réactions sur les individus d'une même espèce ou d'espèces différentes sont globalement appelés substances sémiologiques \*. Lorsque ces substances modifient le comportement des individus d'une autre espèce, on parle d'allomones (favorables à l'espèce qui émet) ou de kairomones (favorables à l'espèce qui reçoit) (3). Par contre, lorsque ces substances ont une action intraspécifique seule on parle de phéromones \*\*.

Étant donné le domaine très vaste que recouvre ce sujet, nous nous limiterons dans cet article à définir d'abord, puis à classer ensuite, à l'aide d'exemples choisis parmi les mieux connus, les substances messagères qui

\* Les substances attractives d'origine végétale ou de synthèse, les phagostimulants, les insectifuges ne font pas partie des composés sémiologiques.

\*\* Du grec *pherein* : porter et *horman* : exciter, stimuler.

permettent, grâce à un code de stimuli chimiques, la communication entre individus d'une même espèce, et qui constituent par conséquent les phéromones.

D'une façon plus précise, on appelle phéromone toute substance produite dans une glande exocrine destinée à provoquer chez un individu de la même espèce une réaction qui modifiera son comportement ou sa physiologie. Ces composés constituent un véritable langage chimique de communication et de signalisation.

Dénommées successivement sociohormones [1932 (4)], ectohormones (5), exohormones [1938 (6) \*], parahormones [1952 (7)] le terme de phéromone a été introduit en 1959 par Karlson et Butenandt (8, 9). Les messages transmis par ces substances intraspécifiques sont perçus soit par voie buccale (ingestion), soit par contact, soit encore par l'intermédiaire d'organes adaptés, les antennes qui jouent le rôle de récepteurs olfactifs très sensibles. La majorité des phéromones agissent selon ce dernier mode. A la différence de ce qui se passe pour les animaux supérieurs où l'information peut être reçue mais non utilisée, chez l'insecte la perception de la phéromone déclenche de façon inexorable la modification prévue. Ainsi, à la fois par leur mode de formation et par leurs propriétés, les phéromones s'apparentent aux hormones, mais si ces dernières peuvent être actives et chimiquement identiques chez des espèces différentes, il n'en est pas de même pour les phéromones qui semblent être principalement intraspécifiques.

Les phéromones affectent le système nerveux de deux manières différentes, aussi distingue-t-on (10) : les phéromones de déclenchement (Releaser pheromones) qui provoquent une réponse immédiate, après réception, en changeant le comportement des autres membres de l'espèce ;

les phéromones d'amorçage (Primer pheromones) qui provoquent à plus ou moins long terme un changement dans le système endocrinien de l'individu récepteur (système reproducteur plus particulièrement). Quelques substances de ce type moins connu, se rencontrent chez les insectes sociaux (abeilles, fourmis, termites, etc...). Les phéromones de déclenchement se subdivisent en plusieurs catégories : phéromones sexuelles, de rassemblement ou d'agrégation, de marquage de piste et d'alarme qui sont examinées ici successivement.

### Phéromones sexuelles

Elles sont de loin les mieux connues par l'abondance des travaux qui s'y rapportent. Émises selon les espèces par les femelles ou par les mâles, elles ont pour rôle de favoriser la rencontre propice à la copulation intraspécifique. Elles préviennent l'hybridation dans la nature (11). Ces composés sont d'importance économique considérable. Leur utilisation (insecticides de la « troisième génération » \*\*) constitue une des nouvelles méthodes de lutte.

La connaissance de la nature chimique de ces substances de communication est importante. Elle permet d'attirer les mâles ou les femelles d'une espèce donnée et de les détruire ensuite par des moyens conventionnels sans porter atteinte aux autres espèces et en réduisant l'usage abusif des insecticides (13, 14).

Les principales phéromones sexuelles connues sont présentées ici par famille d'insectes et classées pour les lépidoptères par nature chimique.

\* Indexées sous ce nom dans les tables des Chemical Abstracts et sous le nom de phéromone dans les « keywords ».

\*\* Les deux premières générations correspondent respectivement à l'arséniate de plomb et au D.T.T. (12).

## Lépidoptères

### Hydrocarbures

Ce sont les composés les plus simples pouvant jouer le rôle d'attracteur sexuel. Le méthyl-1 heptadécane a été caractérisé (15) comme le constituant principal chez neuf espèces de la famille des *artiidae*.

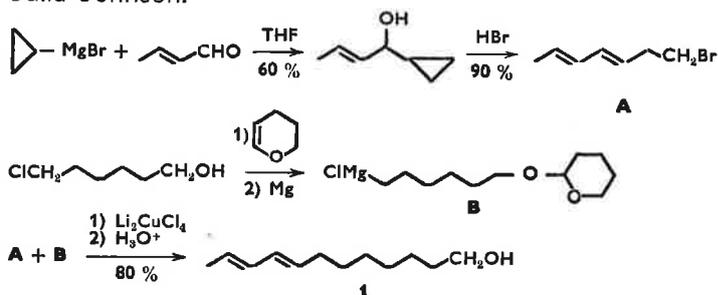
### Alcools

Un des exemples les plus célèbres est celui de l'extraction puis de l'identification d'une phéromone sexuelle chez la femelle du Bombyx du mûrier (*Bombyx mori*) ; Butenandt et coll. (16, 17) obtinrent 12 mg de « bombykol » à partir d'un demi-million d'insectes.

Il leur fallut 20 années d'efforts et de recherches pour établir la structure de ce composé : l'hexadécadiène *trans*-10 *cis*-12 ol-1. La présence des deux insaturations fut prouvée par hydrogénation (alcool cétylique) et leur position, par oxydation permanganique (formation d'acide butyrique, d'acide oxalique et d'acide hydroxy-10 décanoïque). La stéréochimie fut établie en comparant l'activité biologique du bombykol naturel avec celle des divers isomères possibles obtenus par synthèse. Comme toutes les phéromones sexuelles il s'agit d'un composé très actif. Les seuils d'activité déterminés au laboratoire sont donnés quand une réponse positive est observée chez 50 % des insectes mis en présence de leur phéromone sexuelle. Ainsi, le bombykol de synthèse provoque une réponse positive à la dose de 192 molécules vraies par cm<sup>3</sup> d'air [un insecte femelle produit approximativement 10<sup>14</sup> molécules (18)], ce qui

fait supposer à certains auteurs que les organes récepteurs des insectes sont affectés par quelques molécules seulement (19).

Assez ressemblant au bombykol, le dodécadiène *trans*-8 *trans*-10 ol-1 **1** est le « sex-attractant » de la tordeuse des pommes (*Laspeyresia pomonella*) (20), lépidoptère très répandu dans les vergers de pommiers aux États-Unis (codling moth). Une synthèse courte et efficace a été récemment décrite par Descoins et Henrick (21) à partir de composés simples dont une étape consiste en un réarrangement homoallylique de Julia-Johnson.



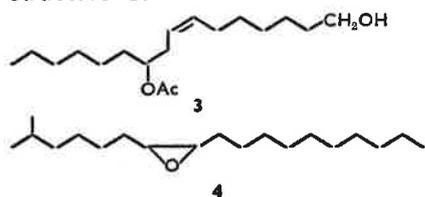
Cet alcool diénique **1** n'est pas l'unique composé de la sécrétion phéromonale. En effet, sept constituants ont été mis en évidence (22a). La structure d'un autre diénol **2a** a été élucidée (22b) mais sa stéréochimie et son activité ont été très récemment controversées (23a, b). La formule **2b** est proposée pour ce nouveau composé naturel.



### Époxydes

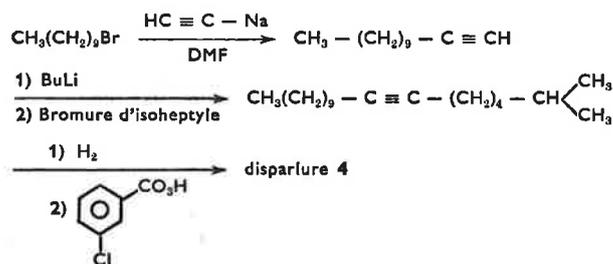
Peu de temps après l'identification du bombykol, Jacobson et coll. (24) en 1961 isolent de la femelle du portherria disparate (*Porthetria dispar*) un composé qu'ils

nomment le gyptol et pour lequel ils proposent la structure 3.



Reprenant ces travaux quelques années plus tard, Beroza et coll. (25, 26) déterminent en 1970, à partir de 78 000 individus, la véritable structure de cette phéromone constituée par le *cis*-époxy-7,8 méthyl-2 octadécane 4 nommé disparlure.

Ce travail mérite quelques commentaires : en effet, ces derniers auteurs n'ont pas isolé en quantité suffisante cette phéromone pour pouvoir en faire une étude structurale complète. Sur la base de quelques résultats analytiques, ils ont supposé que le composé pourrait être un époxyde, hypothèse qui les a conduits à rechercher un hydrocarbure insaturé précurseur. C'est à partir de 10-15 µg d'oléfine que la structure a pu être démontrée. La synthèse la plus récente de ce composé 4 est schématisée ci-dessous (27) :



Cet exemple pour lequel la première structure proposée était fautive, illustre l'extrême difficulté des travaux menés sur de très petites quantités de substance et les progrès accomplis dans les techniques analytiques durant la dernière décennie. A côté des analyses spectrales, ont récemment été décrites (28) quelques réactions simples d'hydrogénation et d'ozonolyse réalisables sur le microgramme et suivies par chromatographie en phase vapeur (couplée ou non à un spectromètre de masse) qui apportent des informations essentielles.

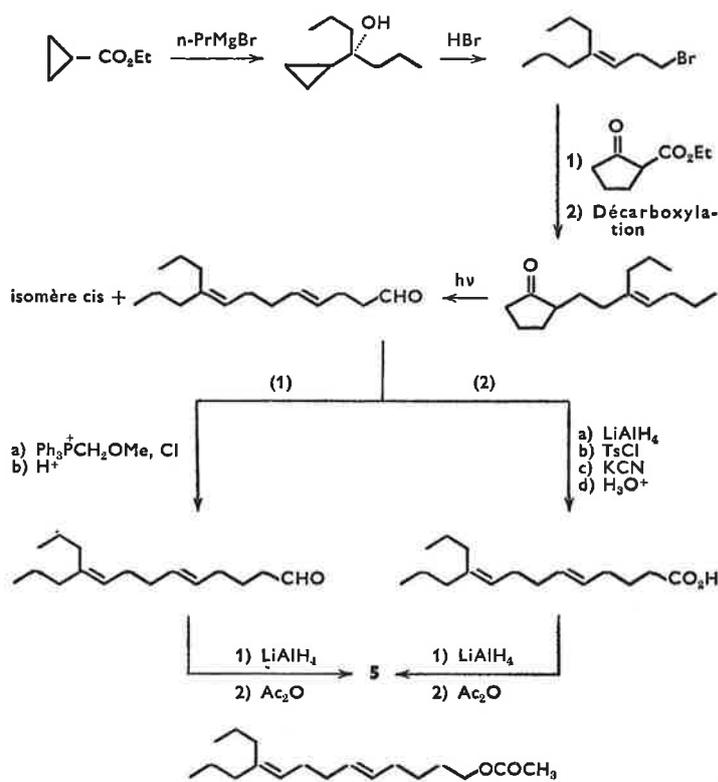
### Esters

Le groupement acétate est la fonction la plus largement rencontrée parmi les attracteurs sexuels. Les principales phéromones de cette classe sont présentées dans le tableau I.

L'analyse de ce tableau montre à la fois que certains composés sont communs à plusieurs insectes et que plusieurs phéromones sexuelles sont parfois décelées chez une même espèce. Ces constatations impliquent que les composés isolés peuvent, dans bien des cas, ne représenter que le ou les constituants principaux des attracteurs sexuels propres à une espèce. Ceci a été aisément prouvé en mettant, en présence d'un mâle, des femelles de son espèce et d'espèce différente secrétant une même phéromone [par exemple, *Plodia interpunctella* (Indian meal moth) et *Cadra cautella* (Almond moth)]. Il a rigoureusement été observé (46) que le mâle était attiré par les seules femelles de son espèce, celles-ci émettant un ensemble de phéromones jouant chacune un rôle différent (attracteur à distance, aphrodisiaque...) et rendant ainsi l'hybridation impossible.

A côté des phéromones de la tordeuse des pommes (*Laspeyresia pomonella*) déjà mentionnées, deux autres exemples de phéromones multiples seront reportés.

Parmi les acétates décrits dans le tableau I, le propylure 5, nom donné à la phéromone sexuelle produite par la femelle du ver rose de la fleur de cotonnier (*Pectinophora gossypiella*) a fait l'objet de nombreuses synthèses (45, 47 à 51) car les larves de ce papillon provoquent des dégâts énormes dans les cultures cotonnières (52). Une nouvelle voie d'approche (53) faisant intervenir une étape photochimique a été proposée et est schématisée ci-dessous :

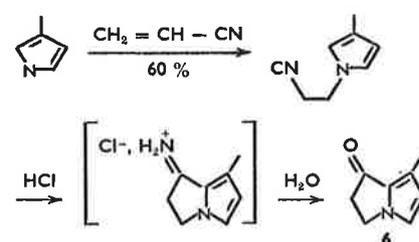


Dans la généralité des cas; la synthèse des acétates ou alcools possédant une double liaison disubstituée est accomplie via un intermédiaire acétylénique dont la réduction dans l'ammoniac par le sodium conduit aux dérivés *trans*-éthyléniques, tandis que l'hydrogénation avec le catalyseur de Lindlar donne le dérivé *cis*. Récemment Schwarz et Waters (54) ont amélioré ce schéma général qui permet d'obtenir de nombreuses phéromones sexuelles de lépidoptères.

### Secrétions phéromonales multiples chez les *danaidae*

Quatre papillons de cette famille ont été étudiés par l'équipe de J. Meinwald. Les mâles présentent la caractéristique de posséder à l'arrière de leur abdomen deux organes glandulaires ressemblant à de petites brosses. Les substances extraites de ces organes sont rassemblées dans le tableau II.

La cétone hétérocyclique 6, commune à trois secrétions phéromonales (tableau II) a été surtout étudiée à partir du *Danaus gilippus* (60, 61). Elle a été synthétisée (55) par cyanoéthylolation du méthyl-3 pyrrole puis cyclisation acido-catalysée suivie de l'hydrolyse du chlorhydrate de l'imine correspondante.



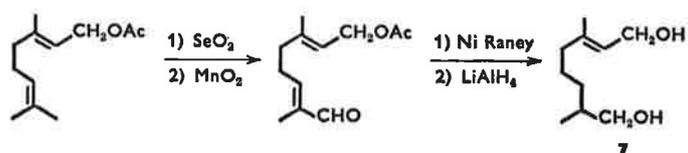
Le *Danaus chrysippus* (59) produit en outre

Tableau I

Composés	Structures	Insectes * et références
Acétate de <i>cis</i> -dodécène-7 yle		( <i>Trichoplusia ni</i> ) (29) Cabbage looper moth
Acétate de <i>trans</i> -dodécène-7 yle		( <i>Argyroplote ni</i> ) (30) False codling moth
Acétate de <i>cis</i> -dodécène-8 yle		( <i>Grapholitha molesta</i> ) (31a) ( <i>Cydia molesta</i> ) (31b) Oriental Fruit moth
Acétate de <i>cis</i> -dodécène-9 yle		( <i>Paralobescia viteana</i> ) (32) Grape berry moth
Acétate de <i>trans</i> -tétradécène-9 yle		( <i>Bryotopha similis</i> ) (33) Galechiid moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		( <i>Bryotopha similis</i> ) (33) Galechiid moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		( <i>Spodoptera frugiperda</i> ) (34) Fall armyworm moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		( <i>Prodenia eridania</i> ) (35) Southern armyworm moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		( <i>Adoxophyes orana</i> ) (36) Summer fruit tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		( <i>Adoxophyes fasciata</i> ) (37) Smaller tea tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-11 yle		( <i>Adoxophyes fasciata</i> ) (37) Smaller tea tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-11 yle		( <i>Adoxophyes orana</i> ) (36) Summer fruit tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-11 yle		( <i>Argyrotaenia velutinana</i> ) (38) Red banded leaf roller moth
Acétate de <i>trans</i> -tétradécène-11 yle		( <i>Zurapha Liniana</i> ) (39) Larch bud moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		( <i>Plodia interpunctella</i> ) (40, 41) Indian meal moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		( <i>Cadra cautella</i> ) (40, 41) Almond moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		( <i>Anagasta kühniella</i> ) (42) Mediterranean flour moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		( <i>Ephestia elutella</i> ) (43) Tobacco moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		( <i>Prodenia eridania</i> ) (35) Southern armyworm moth
<i>Cis</i> -méthyl-3 décène-5 oate de <i>n</i> -butyle		( <i>Nudaurelia cytherea cytherea</i> ) (44) Pine emperor moth
« Propylure »		( <i>Pectinophora gossypiella</i> ) (45) Pink bollworm moth

\* A côté du nom latin de l'insecte, figure son nom anglo-saxon qui, dans la plupart des cas n'a pas d'équivalent français, par suite de l'absence de l'insecte dans la faune de France. La plupart des travaux rapportés ont été effectués aux États-Unis.

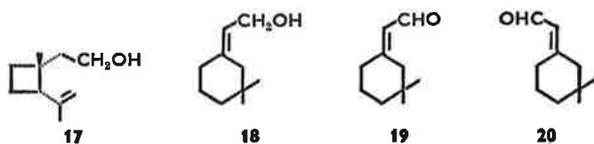
l'hydroxy-10 dihydrogéraniol **7** d'accès rapide à partir de l'acétate de géranyle (Rdt = 16 %).



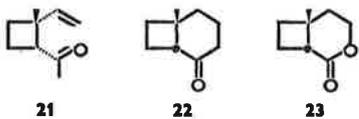
La structure **7** est à rapprocher de l'hydroxy-10 géraniol, intermédiaire admis dans la biosynthèse de la loganine et de certains alcaloïdes stéroïdiques (62, 63).

Afin de compléter ces quelques exemples cités, il est intéressant de rapporter la synthèse du diester **12** précurseur commun à trois phéromones du genre *Danaus* (64) **8a** à **8c** (tableau II).





Il est intéressant de noter que trois d'entre elles font appel à une réaction photochimique pour construire un précurseur cyclobutanique *cis*-disubstitué : Tumlinson et coll. (72, 73) font réagir la méthylvinylcétone sur l'isoprène et réussissent à isoler le composé **21** avec un rendement très faible (1,2 %).

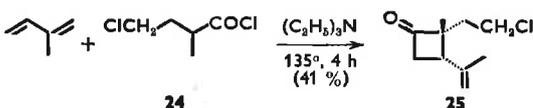


Zurflüh et coll. (74) forment **22** par action de l'éthylène sur la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (Rdt = 55 %).

Enfin Hedin et coll. (75) condensent l'éthylène sur la dihydro-5,6 méthyl-4 2*H*-pyranone-2, ce qui donne **23** avec un rendement de 56 %.

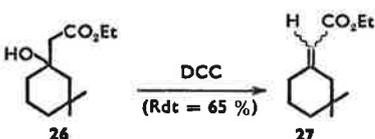
Avec ces deux dernières méthodes, on atteint **17** avec un rendement global voisin de 10 %.

Rouessac et Grandguillot (76) ont obtenu **17** par réaction de l'isoprène sur le chlorure d'acide **24** en autoclave.



L'hydrogénolyse ( $\text{NaBH}_4$ ) de la tosylhydrazone de **25** suivie de la substitution du chlore par un oxhydrile conduit au composé **17** cherché.

Les composés **18**, **19** et **20** sont facilement accessibles par une réaction de Reformatsky classique sur la diméthyl-3,3 cyclohexanone (72, 73). Cependant, la déshydratation subséquente de l'hydroxyester formé **26** ( $\text{PBr}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ou  $\text{SOCl}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) conduit à un mélange d'isomères dont 25 % seulement d'esters conjugués (77). Alexandre et Rouessac (78) ont montré que le rendement en esters conjugués **27** pouvait être amélioré par l'emploi de dicyclohexylcarbodiimide comme agent déshydratant de **26**.



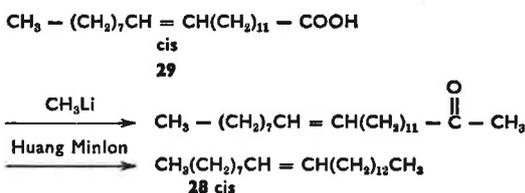
## Diptères

La présence de phéromones sexuelles chez les diptères (*muscidae*) a été mise en évidence assez récemment. Des travaux sont reportés sur quelques-unes de ces espèces sans indication de la structure des composés isolés [*Hippelates collusor* (T) (79); *Dacus tryoni* (F) (80); *Culex tarsalis* (81); *Musca autumnalis* (82)].

Pour la mouche commune (*Musca domestica* L.) quelques années après les premiers travaux de Rogoff (83), deux équipes américaines (84, 85) isolent du cuticule des mouches femelles adultes, un hydrocarbure éthylénique le *cis*-tricosène **28**.

Assez peu active, cette substance peut être synthétisée soit par une réaction de Wittig entre le bromo-1 tétradécane et le nonanal : l'isomère *cis* représente

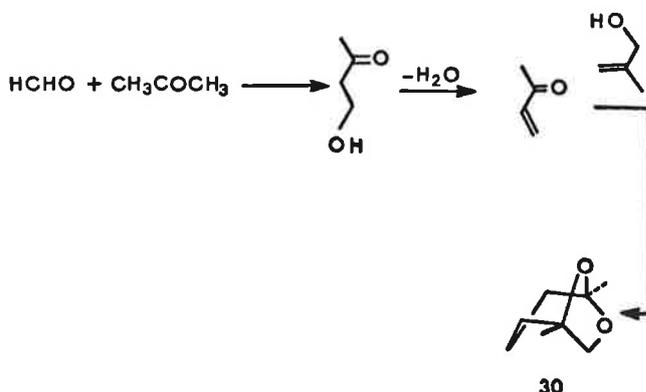
85 % du produit de réaction (84), soit à partir de l'acide érucique naturel **29** selon la séquence ci-après (86) :



## Phéromones de rassemblement ou d'agrégation

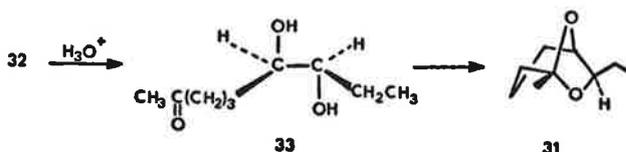
Dans de nombreux cas, les insectes et plus particulièrement les insectes sociaux ont la faculté de se rassembler pour nidifier, hiverner, se protéger mutuellement et maintenir la cohésion permanente du groupe.

Le mécanisme de ces rassemblements est particulièrement compliqué chez les coléoptères de la famille des *scolytidae* (87) qui sont attirés par certaines essences et les attaquent en masse. Les composés terpéniques volatils produits par les arbres sont susceptibles d'attirer ces insectes, mais ils ne suffisent pas à expliquer le phénomène d'agrégation de population. Divers auteurs (87, 88, 89) ont suggéré l'idée d'insectes pionniers qui secréteraient des composés attracteurs secondaires : Ainsi le *Dendroctonus frontalis* femelle (Southern pine beetle) (88, 89), le *Dendroctonus brevicomis* mâle et femelle (Western pine beetle) (87), et le *Dendroctonus pseudotsugae* femelle (Douglas-fir beetle) (90) secrètent en infiniment petites quantités une phéromone d'agrégation extrêmement active appelée frontaline, dont la première synthèse de Kinzer et coll. (89) a été simplifiée très récemment (91) par chauffage en autoclave à 250-275 °C pendant une heure, un mélange de formol, d'acétone et d'alcool méthylique conduit avec un rendement de 40 % à la frontaline ou diméthyl-1,5 dioxo-6,8 bicyclo[3.2.1]octane **30**.



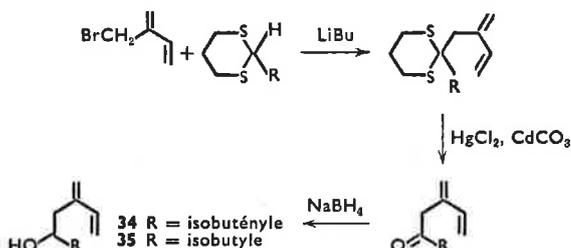
Lors de la réalisation de leurs, Knopf et Pitman (90) constatent que l'effet attractif de la frontaline se trouve accru quand ils ajoutent de l' $\alpha$ -pinène et du camphène.

Un composé de structure analogue à celle de la frontaline, la brévicomine **31** a été isolé chez la femelle *D. brevicomis* (92) et chez le mâle *Dendroctonus ponderosae* (Mountain pine beetle) (87). La synthèse publiée (93) consiste à préparer la *cis*-époxy-6,7 nonanone-2 **32** dont l'hydrolyse acide conduit, par l'intermédiaire du glycol *thréo* **33** à la brévicomine.



Récemment Vité et Renwick (94, 95) ont montré que dans la même famille des *scolytidae*, *Ips calligraphus* (94) sécrète un mélange de méthyl-2 méthylène-6 octadiène-2,7 ol-4 **34** (Ipsdiénol) et de *cis* (+) verbénol alors que *Ips grandicollis* sécrète le méthyl-2 méthylène-6 octène-7 ol-4 **35** (Ipsénol) (95). Or, ces trois substances agrégatives se trouvent être les trois constituants de la phéromone attractive de *Ips confusus* mâle, découverts (96) et obtenus (97) par Silverstein.

L'« ipsénol » et l'« ipsdiénol » ont été synthétisés en utilisant la méthode de Corey (98) selon le schéma suivant :



Le *cis* (+) verbénol est obtenu très simplement par réduction de la (—) verbénone.

Dans le cas de l'abeille domestique (*Apis mellifera*) Barbier et Pain (99) ont montré que la cohésion du groupe est assurée par deux substances présentes chez la reine, l'acide céto-9 décène-2 oïque et l'acide hydroxy-9 décène-2 oïque.

Le premier composé attire les ouvrières essaimantes tandis que le second les maintient groupées et tranquillisées (100).

Il a été montré, dans de nombreux cas, que la présence de composés annexes [par exemple le citronellal pour le genre *Ips* (94)] augmente l'efficacité des phéromones d'agrégation et qu'une même phéromone pouvait être commune à plusieurs espèces, ce qui de prime abord, pourrait être en faveur de l'hybridation, phénomène que l'on n'observe pas. En fait, il faut noter que si l'on reconnaît une ou deux structures dans une sécrétion phéromonale particulière, celle-ci est d'une composition probablement plus complexe. C'est à ce mélange que l'insecte répondra, sans oublier qu'il ne s'agit en définitive que de l'information apportée par l'olfaction qui sera complétée à faible distance par la vision, le son, etc...

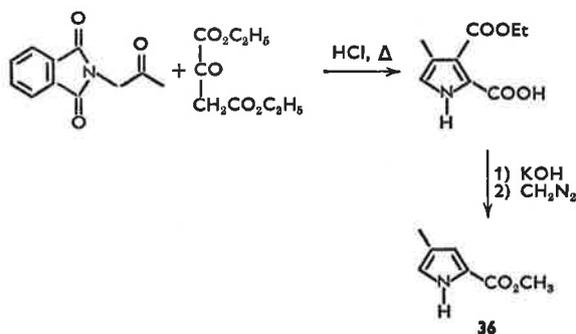
### Phéromones de marquage de piste

Il semble d'après les exemples connus, que ces phéromones soient moins spécifiques que les catégories précédentes. Ceci a été confirmé dans le cas d'*Atta texana* et des termites étudiés (101, 102).

Chez les insectes qui volent, telles les abeilles domestiques (*Apis mellifera*) les sécrétions odorantes sont déposées sur des supports repères. Divers auteurs en ont déterminé les constituants : géraniol, citral, acides gérannique et nérolique (99b). Quelquefois, les substances volatiles subsistent sous forme d'une piste aérienne derrière l'insecte qui les émet. D'autres individus de la même espèce peuvent alors par leurs vols en zig-zag couper la piste, la repérer et ainsi la remonter (103).

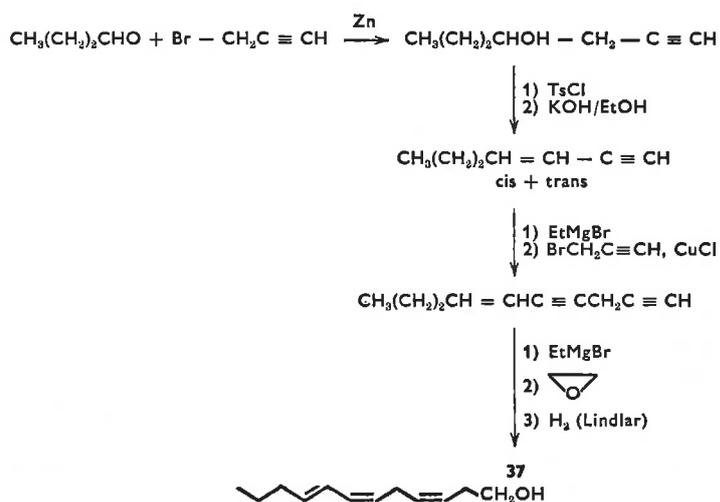
La fourmi coupe-feuilles (*Atta texana*, Buckley) utilise comme substance phéromonale un mélange de deux composés (104) dont l'un, assez volatil, est le carbométhoxy-2 méthyl-4 pyrrole **36** (105) obtenu, par

ailleurs, de la manière suivante (106, 107) :



La structure du second composé, non volatil, n'a pas encore été établie.

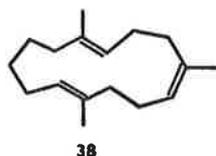
Plusieurs espèces de termites parmi lesquelles le *Reticulitermes virginicus* (108) et le termite de Saintonge (*R. licifugus*) (109) utilisent le dodécatriène *cis*-3 *cis*-6 *trans*-8 ol-1 **37** dont on ne sait encore si l'insecte le synthétise réellement ou s'il le trouve dans le bois en voie de décomposition où cet alcool est présent. **37** a été obtenu par une voie non entièrement stéréospécifique (108, 110).



**37** (isomère *trans*-8) est séparable de son isomère *cis*-8 par chromatographie en phase vapeur.

Enfin, on a trouvé un diterpène nommé par Moore (111) le néocembrène A, **38**, qui est une phéromone de marquage de piste présente chez plusieurs genres de termites (*Nasutitermes exitiosus* ou *N. walkeri* ou *N. gracolus* Hill).

La structure de **38** a été établie tout dernièrement (112) en particulier à l'aide de microozonolyses.



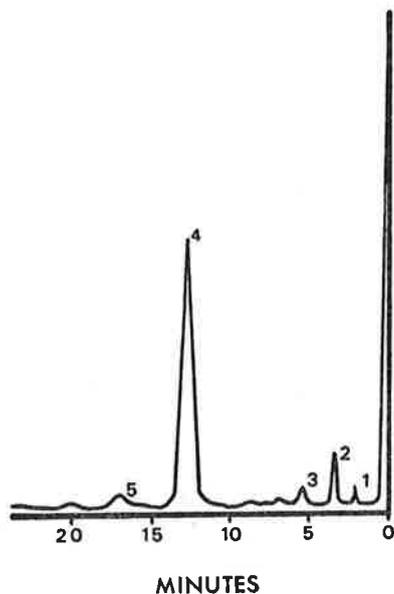
### Phéromones d'alarme

Les phéromones d'alarme se trouvent chez les insectes sociaux. Elles provoquent une réaction immédiate et de courte durée, par suite de la nature volatile des composés de cette catégorie.

Très souvent, sont associées aux phéromones d'alarme, diverses substances de défense qui excitent l'insecte et lui donnent un comportement grégaire (113). Le seuil

d'activité de ces molécules nécessite une concentration bien supérieure à celle des phéromones sexuelles (114) et on sait depuis les travaux de Maschwitz (1964) (115) sur les hyménoptères qu'elles ne sont pas intraspécifiques. Elles peuvent être communes en effet à une sous-famille, ce qui dans le cas des *formicidae* a permis une meilleure connaissance de l'évolution et du classement de certaines espèces (116).

Les phéromones d'alarme les mieux connues sont celles que l'on rencontre chez les fourmis. Les ouvrières de l'espèce *Manica mutica* et *M. bradleyi* (sous-famille des *myrmicinae*) libèrent par leurs glandes mandibulaires plusieurs cétones acycliques dont la diméthyl-4,6 octène-4 one-3 **39** [voir figure (116)].



Chromatogramme de la fraction volatile extraite des glandes mandibulaires des ouvrières *M. mutica* : 1 = méthyl-4 hexanone-3 ; 2 = méthyl-4 heptanone-3 ; 3 = octanone-3 ; 4 = diméthyl-4,6 octène-4 one-3 (manicone) **39** ; 5 = décanone-3.

Cette dernière cétone est d'accès facile par condensation du méthyl-2 butanal sur la pentanone-3. Bien que ne connaissant pas le processus biosynthétique de **39**, les auteurs (116) supposent que l'un des intermédiaires pourrait être ce même aldéhyde.

Une autre fourmi, *Crematogaster africana*, libère le *trans* hexène-2 al.

La fourmi coupe-feuilles (*Atta texana*) utilise la méthyl-4 heptanone-3 (114) et l'heptanone-2. Pour cet insecte la méthyl-4 heptanone-2 est  $10^5$  fois moins active, ce qui une fois encore montre que les organes récepteurs des insectes peuvent distinguer deux isomères de position.

Chez le termite, *Nasutitermes exitiosus*, on a reconnu la présence d' $\alpha$ -pinène (117) et chez l'abeille (*Apis mellifera*) l'acétate d'amyle (118) et l'heptanone-2 (119).

Si l'on ajoute quelques autres terpènes (citrал, citronnellal...), on remarque que toutes ces molécules sont simples, d'accès facile (voire commerciales) pour le chimiste organicien.

### Phéromones d'amorçage

Les substances réunies dans ce groupe font naître des changements physiologiques à long terme. Elles sont encore actuellement bien moins nombreuses et nous ne rapporterons qu'un seul exemple :

Chez les abeilles domestiques, la substance royale contient

l'acide céto-9 décène-2 oïque **40** qui agit à la fois comme une phéromone sexuelle avant la copulation de la reine, et par la suite comme une phéromone d'amorçage en inhibant le développement ovarien des ouvrières, ce qui empêche l'apparition de nouvelles reines (120b).

La structure et la synthèse de cet acide sont dues d'une part à Barbier (120a) et d'autre part à Butler (120b).

L'acide **40** de synthèse est moins actif, ce qui rend là encore évident qu'il existe dans la substance naturelle des substances synergisantes de cet acide (121).

### Conclusion

Des exemples passés en revue, il apparaît que les messages issus des phéromones peuvent être variés et complexes. Leurs rôles dans la vie des insectes sont loin d'être parfaitement connus.

Très souvent l'analyse des substances extraites de l'insecte n'est que partielle par suite des méthodes employées. Ceci explique qu'un même composé puisse être une phéromone commune à plusieurs espèces.

Par exemple, l'acétate de *cis*-dodécène-7 ol-1 attire indifféremment les mâles de deux espèces de la famille des noctuelles : *Pseudoplusia includens* (soybean looper) et *Trichoplusia ni* (cabbage looper) (122) mais les femelles de ces deux espèces enfermées ensemble n'attirent que les mâles *Trichoplusia ni*. La femelle de ce dernier inhibe par conséquent, avec un composé encore inconnu (123) le pouvoir attractif de l'acétate ci-dessus auprès des mâles de l'autre espèce.

Des différences d'activité interviennent également si l'on compare les concentrations nécessaires pour obtenir une activité donnée en laboratoire ou dans la nature : le *trans* verbénol présent chez la femelle *D. pseudotsugae* (Douglas fir beetle) doit être synergisé à l'air libre par de la frontaline (124).

A l'examen de toutes les molécules maintenant connues, il apparaît difficile de dégager le portrait-type d'une phéromone. On peut dire qu'il s'agit en général de composés moyennement volatils (6 à 30 atomes de carbone) souvent de structure acyclique et ramifiée, présentant des insaturations et des fonctions oxygénées (acétate, cétone, alcool \*).

Par suite de l'intérêt grandissant qui se manifeste dans beaucoup de pays, en particulier aux États-Unis et en U.R.S.S. où sont menés des programmes de recherches nationaux de grande envergure ayant pour finalité la destruction de certaines espèces considérées comme nuisibles, il s'agit d'un domaine de la chimie organique qui ira en se développant dans les années à venir.

Dans ce contexte de lutte personnalisée contre tel ou tel insecte particulier, on conçoit que l'effort ait porté principalement sur les phéromones sexuelles. En effet, il est peu probable qu'un insecte cesse de réagir à un leurre constitué par une phéromone sexuelle de synthèse, ce qui mettrait en danger le potentiel de reproduction de son espèce.

### Bibliographie

- (1) F. E. Regnier, *Biology of Reproduction*, 1971, **4**, 309.
- (2) F. E. Regnier, *Biochem. Appl. Mass. Spectrom.*, 1972, p. 723. Edited by Wallen G. R. Willey Interscience N.Y.
- (3) W. Brown, T. Eisner et R. Whittaker, *Bioscience*, 1970, **20**, 21.

\* La présence d'une fonction alcool explique la dénomination triviale de certaines phéromones, telles le bombykol, grandisol, gyptol, noms composés par l'adjonction du suffixe ol à une partie du nom latin de l'insecte.

- (4) A. Pickens, *Diss. Univ.*, California Berkeley, 1932.
- (5) A. Bethe, *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 1932, **20** (11), 177.
- (6) G. Koller, *Hormone bei Wribellosen Tieren*, Leipzig, 1938.
- J. Hrdy et V. J. Novak, *Internat. Kongr. Entomol.* XI, 1960, Wien, 3, 222.
- (7) B. Kullenberg, *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 1952, **43**, 53.
- (8) P. Karlson et A. Butenandt, *Ann. Rev. Entomol.*, 1959, **4**, 39.
- (9) P. Karlson et M. Lüscher, *Nature*, 1959, **183**, 55.
- (10) E. Wilson et W. Bossert, *Recent Prog. Hormone Res.*, 1963, **19**, 673.
- (11) L. Brower, J. Brower et F. Cranston, *Zoologica*, 1965, **50**, 1.
- (12) C. E. Berkoff, *J. Chem. Educ.*, 1971, **48**, 577.
- (13) W. K. Thakare, M. N. Borle et S. A. Nimbalkar, *Pesticides*, 1971, **5**, 12.
- (14) M. Jacobson, *Insect sex Attractants*, Interscience Pub., J. Wiley N.Y., 1967.
- (15) W. L. Roelofs et R. T. Carde, *Science*, 1971, **171**, 684.
- (16) A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm et E. Hecker, *Z. Naturforsch.*, 1959, **14b**, 283.
- (17) A. Butenandt, R. Beckmann et D. Stamm, *Z. physiol. Chem.*, 1961, **324**, 84.
- (18) E. D. Bergmann, *Chem. Tech.*, 1971, p. 740.
- (19) J. Boeckl, K. Kaissling et D. Schneider, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1965, **30**, 263.
- (20) W. Roelofs, A. Comeau, A. Hill and G. Milicevic, *Science*, 1971, **174**, 297.
- (21) C. Descoins et C. Heinrick, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2999.
- (22) a) D. A. George et L. M. McDonough, *Nature*, 1972, **219**, 109.  
b) L. M. McDonough, D. A. George, A. B. Butt, J. M. Ruth et K. R. Hill, *Science*, 1972, **177**, 177.
- (23) a) S. B. Bowlus et J. A. Katzenellenbogen, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1277.  
b) M. P. Cooke, Jr., *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1281.
- (24) M. Jacobson, M. Beroza et W. Jones, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 4819.
- (25) B. Bierl, M. Beroza et C. Collier, *Science*, **170**, 87.
- (26) M. Beroza, *J. of Association of Official Analytical Chemists*, 1971, **54**, 251.
- (27) K. Eiter, *Angew. Chem. Internat.*, Ed. England, 1972, **11**, 60.
- (28) M. Beroza, *Accounts of Chem. Research*, 1970, **3**, 33.
- (29) R. S. Berger, *Ann. Entomol. Soc. Amer.*, 1966, **59**, 767.
- (30) J. S. Read, F. L. Warren et P. H. Hewritt, *Chem. Comm.*, 1968, p. 792.
- (31) a) W. L. Roelofs, A. Comeau et R. Selle, *Nature*, 1969, **224**, 723.  
b) G. Holan et D. O'Keefe, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 673.
- (32) W. L. Roelofs, J. P. Tete, E. F. Taschenberg et A. Comeau *J. Insect. Phys.*, 1971, **17**, 2235.
- (33) W. L. Roelofs et A. Comeau, *Science*, 1969, **165**, 398.
- (34) A. A. Sekul et A. N. Sparks, *J. Econ. Entomol.*, 1967, **60**, 1270.
- (35) J. Jacobson, R. E. Redfern, W. A. Jones et M. H. Aldrige, *Science*, 1970, **170**, 542.
- (36) G. M. Meijer, F. J. Ritter, C. J. Persoons, A. K. Minks et S. Voerman, *Science*, 1972, **175**, 1469.
- (37) Y. Tamuki, H. Noguchi, T. Yashima et C. Hirano, *Appl. Entomol. Zool.*, 1971, **6**, 139.
- (38) W. L. Roelofs et H. Arn, *Nature*, 1968, **219**, 513.
- (39) W. L. Roelofs, R. Carde, G. Beuz et G. Von Salis, *Experientia*, 1971, **27**, 1438.
- (40) U. E. Brady, J. H. Tumlinson, R. G. Brownlee et R. M. Silverstein, *Science*, 1971, **171**, 802.
- (41) Y. Kuwahara, C. Kitamura, S. Takahashi, Y. Hara, S. Iskii et F. Fukami, *Science*, 1971, **171**, 809.
- (42) Y. Kuwahara, H. Hara, S. Iskii et H. Fukami, *Arg. Biol. Chem.*, 1971, **35**, 447.
- (43) U. E. Brady et D. A. Nordlund, *Life Science*, 1971, **10**, 797.
- (44) H. E. Henderson, F. L. Warren, O. P. Augustyn, B. U. Burger, D. F. Schneider, P. R. Boshoff, H. S. C. Spias et H. Geertsema, *Chem. Comm.*, 1972, p. 686.
- (45) W. A. Jones, M. Jacobson et D. F. Martin, *Science*, 1966, **152**, 1516.
- (46) M. C. Ganyard et U. E. Brady, *Nature*, 1971, **234**, 415.
- (47) K. Eiter, E. Truscheit et M. Boness, *Liebigs Ann. Chem.*, 1967, **709**, 29.
- (48) G. Pattenden, *J. chem. Soc.*, (C), 1968, p. 2385.
- (49) M. Stool et I. Flament, *Helv. chem. Acta*, 1969, **52**, 1996.
- (50) J. C. Stowell, *J. org. Chem.*, 1970, **35**, 244.
- (51) A. I. Meyers et E. W. Collington, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 5979.
- (52) J. Le Gall, *Entomologie Appliquée à l'Agriculture*, Tome 2, Vol. 1, 399, Masson et Cie, Paris, 1966.
- (53) J. P. Morizur, B. Furth et J. Kossanyi, *Advanced Study Institute of the Chemistry of Insects*, Varenna, Italie, 1972.
- (54) M. Schwarz et R. M. Waters, *Synthesis*, 1972, p. 567.
- (55) J. Meinwald and Y. Meinwald, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 1305.
- (56) J. Meinwald, Y. Meinwald et P. Mazzocchi, *Science*, 1969, **164**, 1174.
- (57) J. Meinwald, A. M. Chalmers, T. E. Pliske et T. Eisner, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4893.
- (58) J. Meinwald, A. M. Chalmers, T. E. Pliske et T. Eisner, *Chem. Comm.*, 1969, p. 86.
- (59) J. Meinwald, W. Thompson, T. Eisner et D. Owen, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3485.
- (60) D. Schneider et U. Seibt, *Science*, 1969, **164**, 1173.
- (61) T. E. Pliske et T. Eisner, *Science*, 1969, **164**, 1170.
- (62) S. Escher, P. Loew et D. Arigoni, *Chem. Comm.*, 1970, p. 823.
- (63) A. Battersby, A. Burnett et P. Parsons, *Chem. Comm.*, 1970, p. 826.
- (64) D. Miles, P. Loew, W. S. Johnson, A. Kluge et J. Meinwald, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3019.
- (65) R. M. Silverstein, J. O. Rodin, W. E. Burkholder et J. E. Gorman, *Science*, 1967, **157**, 85.
- (66) J. O. Rodin, M. A. Leaffer et R. M. Silverstein, *J. org. Chem.*, 1970, **35**, 3152.
- (67) J. O. Rodin, R. M. Silverstein, W. E. Burkholder et J. E. Gorman, *Science*, 1969, **165**, 904.
- (68) J. I. De Graw et J. O. Rodin, *J. org. Chem.*, 1971, **36**, 2903.
- (69) D. F. Horber, *J. chem. Soc.*, (C), 1970, p. 859.
- (70) P. L. Landor, S. R. Landor et S. Mukasa, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1638.
- (71) J. S. Cowie, P. D. Landor et S. R. Landor, *Chem. Comm.*, 1969, p. 541.
- (72) J. Tumlinson, D. Hardee, R. Gueldner, A. Thompson, P. Hedin et J. Minyard, *Science*, 1969, **166**, 1010.
- (73) J. Tumlinson, D. Hardee, R. Gueldner, A. Thompson, P. Hedin et J. Minyard, *J. org. Chem.*, 1971, **36**, 2616.
- (74) R. Zurflüh, L. Dunham, V. Spain et J. Siddall, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 425.
- (75) R. Gueldner, A. Thompson et P. Hedin, *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 1854.
- (76) F. Rouessac et J. Cl. Grandguillot, *Travaux à paraître*, 1973.
- (77) Cl. Daessle et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 2118.
- (78) C. Alexandre et F. Rouessac, *C. R. Acad. Sci.*, 1972, **274** (C), 1585.

- (79) T. Adams et M. Mulla, *J. Insect. Physiol.*, 1968, **14**, 627.
- (80) B. Fletcher, *Nature*, 1968, **219**, 631.
- (81) C. Gjullin, T. Whitfield et J. Buckley, *Mosquito News*, 1967, **27**, 382.
- (82) M. Chandhury, H. Ball et C. Jones, *Annals Entomol. Soc. of America.*, 1972, **65**, 607.
- (83) W. Rogoff, A. Beltz, J. Johnsen et F. Plapp, *J. Insect. Physiol.*, 1964, **10**, 239.
- (84) D. Carlson, N. Mayer, D. Silhacek, J. James, M. Beroza et B. Bierl, *Science*, 1971, **174**, 76.
- (85) D. Voaden, M. Jacobson, W. Rogoff et G. Gretz, *J. Econ. Entomol.*, 1972, **5**, 358.
- (86) R. Cargill et M. Rosenblum, *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 3971.
- (87) J. A. A. Renwick et J. P. Vité, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 1970, **24**, 283.
- (88) J. P. Vité and G. B. Pitman, *J. Econ. Entomol.*, 1970, **63**, 1132.
- (89) G. Kinzer, A. Fentiman, T. Page, R. L. Foltz, J. P. Vité and G. Pitman, *Nature*, 1969, **221**, 477.
- (90) J. Knopf and G. Pitman, *J. Econ. Entomol.*, 1972, **65**, 723.
- (91) T. D'Silva and D. Peck, *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 1828.
- (92) M. Beroza, *Chemical Controlling Insect Behaviour*, Academic Press, 1970, p. 29.
- (93) T. Bellas, R. Brownlee et R. Silverstein, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 3149.
- (94) J. Renwick et J. P. Vité, *J. Insect. Physiol.*, 1971, **18**, 1215.
- (95) J. Renwick et J. P. Vité, *J. Insect. Physiol.*, 1971, **17**, 1699.
- (96) R. Silverstein, J. Rodin et D. Wood, *Science*, 1966, **154**, 509.
- (97) C. Reece, J. Rodin, R. Brownlee, W. Duncon et R. Silverstein, *Tetrahedron*, 1968, p. 4249.
- (98) E. J. Corey, *Angew. Chem.*, 1965, **4**, 1075.
- (99) a) M. Barbier et J. Pain, *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3740.
- (99) b) J. Pain, *Apidologie*, 1971, **2**, 319.
- (100) C. Butler et J. Simpson, *Proc. r. Entomol. Soc. London*, 1967, **42**, 149.
- (101) R. Smythe, H. Coppel, S. Lipton et F. Strong, *J. Econ. Entomol.*, 1967, **60**, 228.
- (102) F. Matsumara, D. Jewett et H. Coppel, *J. Econ. Entomol.*, 1972, **65**, 600.
- (103) S. Farkas et H. Shorey, *Science.*, 1972, **178**, 67.
- (104) J. Moser et R. Silverstein, *Nature*, 1967, **215**, 206.
- (105) J. Tumlinson, J. Moser, R. Silverstein, R. Brownlee et J. Ruth, *J. Insect. Physiol.*, 1972, **18**, 809.
- (106) R. Lancaster et C. Wanderwerf, *J. org. Chem.*, 1958, **23**, 1208.
- (107) H. Rapoport et J. Bordner, *J. org. Chem.*, 1964, **29**, 2727.
- (108) F. Matsumara, H. Coppel et A. Tai, *Nature*, 1968, **219**, 963.
- (109) F. Ritter et C. Coenen Saraber, *Entomol. Exp. et Appl.*, 1969, **12**, 611.
- (110) A. Tai, F. Matsumara et H. Coppel, *J. org. Chem.*, 1969, **34**, 2180.
- (111) B. Moore, *Nature*, 1966, **211**, 746.
- (112) A. Birch, W. Brown, J. Corrie et B. Moore, *J. chem. Soc. Per. I*, 1972, p. 2653.
- (113) F. Regnier et J. Law, *J. of Lip. research*, 1968, **9**, 541.
- (114) J. Moser, R. Brownlee et R. Silverstein, *J. Insect. Physiol.*, 1968, **14**, 529.
- (115) U. Maschwitz, *Z. vergl. Physiol.*, 1964, **47**, 599.
- (116) H. Fales, R. Blum, R. Grewe et J. Brand, *J. Insect. Physiol.*, 1972, **18**, 1077.
- (117) B. Moore, *J. Insect. Physiol.*, 1964, **10**, 371.
- (118) R. Boch, D. Shearer et B. Stone, *Nature*, 1962, **195**, 1018.
- (119) D. Shearer et R. Boch, *Nature*, 1965, **206**, 530.
- (120) a) M. Barbier et E. Lederer, *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 4467.
- (120) b) C. Butler, R. Callow et N. Johnston, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1961, **155 B**, 417.
- (121) C. Butler, *Biol. Rev.*, 1967, **42**, 42.
- (122) J. Tumlinson, E. Mitchell, S. Browner et D. Linqvist, *Environ Entomol.*, 1972, **1**, 466.
- (123) E. Mitchell, *Environ Entomol.*, 1972, **4**, 444.
- (124) J. Rudinsky, G. Kinzer, A. Fentiman et R. Foltz, *Environ. Entomol.*, 1972, **1**, 485.