

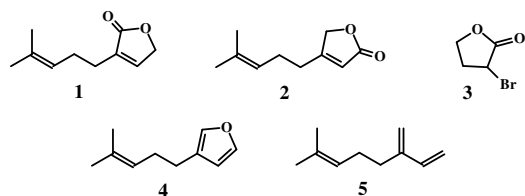
# SÍNTESES DA $\alpha,\alpha$ -ACARIOLIDA, $\alpha,\beta$ -ACARIOLIDA E DO PERILLENTO A PARTIR DO MIRCENO

Maria Cecília K. Amstalden, Prof. Dr. Paulo Mitsuo Imamura

Apoio: CNPq

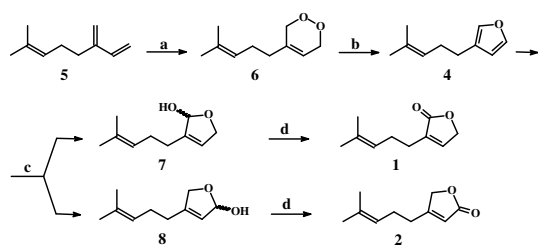
## INTRODUÇÃO

$\alpha,\alpha$ -Acariolida (**1**) e  $\alpha,\beta$ -acariolida (**2**) são feromônios de alarme encontrados em ácaros da espécie *Schwiebia araujoae* e da *Rhizoglyphus* sp.<sup>1</sup> Estes monoterpeno-lactonas foram isolados em 2002 e as suas estruturas foram confirmadas através de síntese, a partir da  $\alpha$ -bromo- $\gamma$ -lactona (**3**). O perilleno (**4**) é um monoterpeno encontrado em várias plantas e devido a sua nota de flor cítrica *fresca*,<sup>3</sup> tem sido usado largamente em indústrias de alimentos, de bebidas e de cosméticos, além do seu uso em formulações de detergentes.<sup>4</sup> Também é feromônio de insetos da espécie *Leeuwenia pasanii*.<sup>5</sup> Como sua abundância natural é escassa (máximo de 0,18% de olho vegetal em folhas frescas de Chinese basil), foi necessário o estudo de rotas sintéticas alternativas para a obtenção deste produto, partindo do mirceno (**5**), um terpeno vendido comercialmente.



## METODOLOGIA

A metodologia inicial consistia em uma série de reações sintéticas a fim de se atingir as substâncias de interesse, conforme mostrado no esquema abaixo:



seqüência de reações - a)  $O_2$ ,  $h\nu$ , sensibilizador; b)  $Me_3S$  ou  $Ph_3P$ ; c)  $O_2$ ,  $h\nu$ , sensibilizador, DIPEA; d) Oxidação (PCC, PDC, etc.)

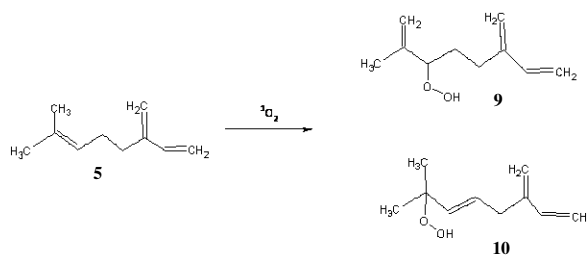
Para o início do experimento, foi realizado um estudo para determinar as condições ótimas para a reação a partir de sintetizadores (entre tetrafenilporfina, azul de metileno e rosa de bengala). A metodologia consistiu na reação do mirceno (escala de ~0,6 g) com oxigênio na presença de sensibilizador e irradiação com lâmpada de halogênio a baixa temperatura (gelo seco/etanol; 4 horas). Também foi realizada a redução de alguns hidroperóxidos com  $Ph_3P$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do estudo com os sintetizadores, foram obtidos os seguintes valores para rendimento da reação:

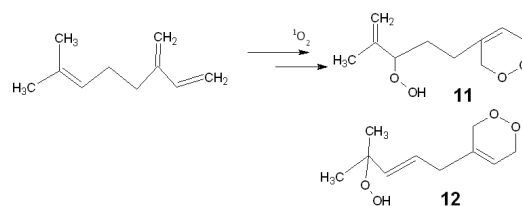
| Meso-tetrafenilporfina | Rosa de Bengala | Azul de Metileno |
|------------------------|-----------------|------------------|
| 8%                     | 19%             | 23%              |

Contudo, análises de RMN  $^1H$  demonstram que não houve a formação do endoperóxido (**6**) e sim dos hidroperóxidos (**9**) e (**10**)



Esta reação se dá pelo fato do oxigênio ativado ter preferência por substratos nucleofílicos. Como a densidade eletrônica da ligação dupla trissubstituída é maior, a reação ocorre preferencialmente nesta posição, em detrimento à reação de cicloadição nas duplas conjugadas.

Para contornar o problema, foram realizadas duas tentativas: reduzir o hidroperóxido a uma hidroxila com  $Ph_3P$  e realizar duas foto-oxigenações seguidas para se obter os compostos (**11**) e (**12**).



Contudo, acompanhando a primeira reação por CCD, verificou-se que a redução não ocorreu, enquanto que a segunda tentativa obteve um rendimento desprezível destas substâncias altamente instáveis, que se degradaram rapidamente.

## CONCLUSÃO

Através do desenvolvimento do projeto, foi constatada a não-viabilidade da síntese de um endoperóxido **6** a partir do mirceno, devido à preferência de reação na dupla ligação isolada e pela alta instabilidade do peróxido, dificultando a sua manipulação.

## APOIO

CNPq – PIBIC

Instituto de Química UNICAMP - IQ