

Síntese e caracterização de novos piretróides da classe dos éteres de oxima com potencial atividade inseticida

Rodney Santos* (PG), Natalia Drumond Lopes (IC), Marco Edilson F. de Lima (PQ)

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
 rodneysantos@ufrj.br; marco@ufrj.br

Palavras Chave: piretróides, inseticidas, éteres de oxima.

Introdução

As piretrinas naturais são conhecidas por possuírem qualidades essenciais às substâncias utilizadas no controle de pragas, devido a sua elevada atividade inseticida (AI) e baixa toxicidade para mamíferos, aves e peixes. Devido a fatores estruturais, são instáveis a luz e ao ar, inviabilizando a sua aplicação no controle de pragas,¹ o que motivou a pesquisa de análogos sintéticos mais estáveis. Esses piretróides naturais ou sintéticos são relevantes por apresentarem um mecanismo de ação diferente de outros inseticidas, conforme tabela abaixo.²

Tabela 1. Dados comparativos de AI de diferente classe de compostos.

Inseticida	Insetos (mg.Kg-1)	Ratos (mg.Kg-1)	FS ^{*a}	MA ^{*b}
Carbamatos	2,8	45	16	IA
Organofosforados	2,0	67	33	IA
Organoclorados	2,6	230	91	ASN
Piretróides	0,45	2000	4500	ASN

a- Relação entre as DL₅₀ de ratos e insetos. b- Modo de Ação

IA= Inibição da Acetilcolinesterase ASN= Ação no sistema nervoso.

Bull e colaboradores relataram a síntese e avaliação da AI de um novo piretróide não ester **1**, que possui como principal função um éter de oxima (**Figura 1**), que apresentou relevante perfil de atividade². Motivados pelos resultados de Bull, neste trabalho encontram-se descritas a preparação, caracterização e avaliação da AI de novos derivados cíclicos, do tipo éter de oxima, tendo como precursor o safrol **2**.

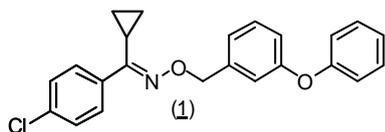
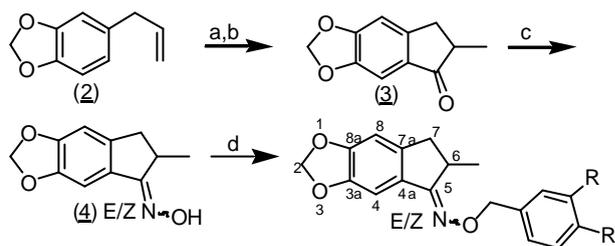


Figura 1. Piretróide da classe dos éteres de oxima

Resultados e Discussão

Partindo do alilbenzeno **2**, foram realizadas as transformações químicas mostradas no **Esquema 1**. A oxima **4**, foi obtida a partir do safrol **2** em 3 etapas com bons rendimentos, sendo o intermediário chave para a preparação dos novos análogos propostos. Os

haletos de benzila utilizados como eletrófilos na etapa de O-alkilação foram preparados em 2 ou 3 etapas, a partir dos benzaldeídos comerciais correspondentes.



(6) R= H ;R₁=H

(7) R= CH₂C₆H₅(3,4-[OCH₃]₂);R₁=H

(8) R= CH₂C₆H₅(3-OCH₃, 4-i-C₃H₇);R₁=H

(9) R= CH₂C₆H₅(3-OCH₃, 4-i-C₃H₇);R₁=H

(10) R, R₁=O-CH₂-O

Reagentes : a. KOH, n-butanol, refluxo (95%); b. DMF, POCl₃, NaOH (EtOH/H₂O)

c. NH₂O.H.Cl, NaOH, EtOH/H₂O (90%); d. DMF, NaH, Haleto de benzila (85%)

Esquema 1. Rota sintética.

Os produtos finais foram obtidos como mistura de diastereoisômeros e foram separados através de cromatografia em coluna. Os derivados obtidos foram devidamente caracterizados através dos métodos convencionais de análise (RMN ¹H, ¹³C, IV e EM). A geometria da dupla ligação da função oxima do derivado **6** foi determinada por análise de RMN ¹H, através do deslocamento químico do hidrogênio ligado ao carbono 4. Para o isômero *E* observou-se um deslocamento a d 7,09 ppm, enquanto para o isômero *Z* a d 7,74 ppm, indicando o efeito anisotrópico de desproteção causado pelos pares eletrônicos do oxigênio. Outra técnica usada foi NOE diferencial, que confirmou a atribuição.

Conclusões

A rota sintética permitiu a obtenção de novos piretróides em rendimentos globais ca. 30%. As técnicas convencionais de determinação estrutural permitiram evidenciar a geometria da dupla ligação. Os derivados obtidos encontram-se em fase de avaliação sobre insetos de interesse veterinário e larvas de *Aedes aegypti*.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ

¹ Hirata, R *Química Nova* **1995**, 1, 368.

² Katsuda, Y. *Pestic. Sci.* **1999**, 55, 775.

³ Bull, M.J.; Davies, J.H.; Searle, R.J.G.; Henry, A.C. *Pestic. Sci.* **1980**, 11, 249.