

Síntese de uma nova piranilcetona constituinte de secreções odoríferas de Opiliões (Arachnida, Opiliones) via hetero Diels-Alder

Daniele F. O. Rocha (PG)^{1*}, Caroline C. S. Gonçalves (PQ)¹, Glauco Machado (PQ)², Anita J. Marsaioli (PQ)¹. *drocha@iqm.unicamp.br

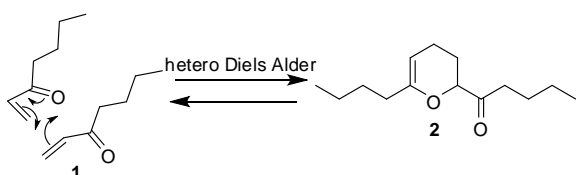
¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (IQ-UNICAMP) 6154, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

² Departamento de Biologia, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil

Palavras Chave: Hetero Diels-Alder, Opiliões, RMN 2D, Defesa química.

Introdução

Opiliões são aracnídeos que liberam substâncias voláteis, com diversas atividades biológicas. Mais de 100 espécies foram estudadas quimicamente, mas poucas com os componentes totalmente caracterizados e testados quanto a sua atividade.¹ A síntese destes voláteis é de extrema importância para a completa caracterização estrutural de novos compostos e a viabilização de bioensaios em campo ou laboratório, já que muitas espécies produzem uma quantidade mínima de secreção. Recentemente, analisamos as secreções dos opiliões *Iporangaia pustulosa* e *Neosadocus maximus* por CG-EM e RMN de ¹H e de ¹³C, e nossos resultados mostram **1** e **2** como compostos majoritários (Esquema 1).² Estes compostos foram imediatamente relacionados com o monômero e o aduto de uma reação de Hetero Diels-Alder (HDA). Apesar de serem encontrados diversos dímeros naturais obtidos por HDA, a síntese química por esta abordagem exige condições especiais, como catalisadores e alta pressão.³ Este trabalho obteve **2** por uma HDA (Esquema 1) o que permitiu a total caracterização do novo produto natural.



Esquema 1. Hetero Diels-Alder de **1** gerando **2**.

Resultados e Discussão

A identificação do produto natural considerou os espectros de EM e RMN de ¹H e de ¹³C. Apesar de fornecer os 14 sinais no espectro de RMN de ¹³C (2 CH₃, 8 CH₂, 1 CH, 2 HC=C e 1 C=O), a amostra natural não tinha pureza suficiente para a elucidação de todos os sinais de RMN de ¹H. A amostra sintética de 1-(6-butil-3,4-di-hidro-2H-piran-2-il)pentanona (**2**) foi obtida da cetona **1** em ampola selada, aquecida a 180 °C na presença de 1% de hidroquinona. A completa atribuição dos sinais de RMN de ¹H e de ¹³C do composto natural só foi possível com o padrão sintético purificado, baseada em correlações homonucleares (RMN de ¹³C DEPT-

135 e DEPT-90 e ¹H,¹H gCOSY) e heteronucleares (RMN de ¹H, de ¹³C ¹J HSQC). A síntese química via HDA só foi obtida após várias tentativas com condições especiais e livre de umidade. Por isso, lançamos a hipótese de uma enzima hetero Diels-Alderase que possibilite a obtenção do aduto **2** dentro da glândula odorífera dos opiliões com alta predominância de um enantiômero. A amostra sintética de **2** permitiu a otimização das condições cromatográficas para a resolução dos dois enantiômeros em coluna quiral Lipodex E. Quando analisado nas mesmas condições, o dímero natural mostrou-se racêmico, o que pode ser justificado por uma racemização espontânea do mesmo. A biossíntese de **2** poderá ser melhor compreendida através de testes com compostos isotopicamente marcados, que serão realizados futuramente em nosso laboratório.

Conclusões

Pela primeira vez uma piranil cetona como **2** foi reportada na secreção odorífera de opiliões e completamente caracterizada. O desenvolvimento deste método de síntese permite a obtenção de quantidades suficientes do composto puro para a posterior realização de testes de atividade biológica contra predadores naturais, tais como aranhas e formigas. Esses testes permitirão avaliar qual dos compostos (**1** ou **2**) tem maior efeito biológico e compreender a estratégia de defesa química das duas espécies estudadas. Outros estudos no nosso grupo de pesquisa indicam que a dimerização ocorre em outras espécies de opiliões que liberam secreção contendo vinil-cetonas, demonstrando a importância do método sintético desenvolvido neste projeto. Além disso, a metodologia aqui desenvolvida poderá ser aplicada na obtenção de adutos heterocíclicos com outras atividades biológicas.

Agradecimentos

CNPq, Petrobras e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (GM 02/00381-0).

¹ Gnaspini, P.; Hara, M.R. Defense mechanisms, in: Pinto-da-Rocha, R.; Machado, G.; Giribet, G. (Eds.) *Harvestmen: The Biology of Opiliones*; Harvard University Press: Cambridge, 2007, p. 374-399.

² Trabalho submetido para publicação.

³ Lyan, G.; Yu, B. *Chem. Biodiv.* 2010, 7, 2660; Jørgensen, K.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2004, 10, 2093.