



XI ENCONTRO BRASILEIRO DE ECOLOGIA QUÍMICA XI BRAZILIAN MEETING ON CHEMICAL ECOLOGY

October 23-26, 2019

Maceió, Brazil

SÍNTESE DOS FEROMÔNIOS DO BICUDO DO ALGODOEIRO: GRANDILURE II, III E IV.

*Analú Campos Reis**; *Vanderson Barbosa Bernardo*; *Renara Kariny Santos de Moraes*; *Dimas José da Paz Lima*; *Henrique Fonseca Goulart*; *Antônio Euzébio Goulart Santana*.

Universidade Federal de Alagoas; *anarreis@ymail.com.

PALAVRAS-CHAVE: SEMIOQUÍMICOS; SÍNTESE DE FEROMÔNIOS; CONTROLE DE PRAGAS; ALGODOEIRO.

RESUMO: O algodão é a quarta cultura mais importante da agricultura brasileira, depois da soja, cana de açúcar e milho. No ranking mundial, o Brasil ocupa a quinta posição de maior produtor de algodão. Os insetos pragas constituem um fator limitante para o cultivo de algodão e, dentre eles, o *Anthonomus grandis* (Coleoptera: Curculionidae) é a principal praga dos algodoeiros na América do Sul, causando perdas de até 70% da produção. O bicudo do algodoeiro, como é conhecido, na sua fase larval, desenvolve-se no interior dos botões florais e, quando adultos, alimentam-se principalmente de pólen, ocasionando então uma redução na produtividade, devido ao ataque aos botões florais, o que diminui significativamente o número de capulhos na colheita. O principal método de manejo utilizado para o controle do bicudo é o uso de inseticidas. No entanto, além do impacto ambiental causado por estes, já há relatos do surgimento de insetos resistentes. Neste contexto, os semioquímicos se apresentam como método de controle eficiente e sustentável. Estão descritos na literatura, como feromônios do bicudo, quatro compostos: (+)-*cis*-2-isopropenil-1-metil-ciclobutano-etanol, (*Z*)-3,3-dimetilcicloexilideno-etanol, (*E*)-3,3-dimetilcicloexilideno-acetaldeído e (*Z*)-3,3-dimetilcicloexilideno-acetaldeído, conhecidos como grandilure I, II, III e IV, respectivamente. O grandilure I é uma molécula muito estudada e há uma gama de metodologias sintéticas descritas. O presente trabalho visa propor uma via sintética eficiente e rápida para os grandilures II, III e IV. Para a síntese dos três grandilures, primeiramente foi formado o intermediário (*E,Z*)-éster α,β -insaturado [(*E,Z*)-etil 2-(3,3-dimetilciclohexilideno) acetato], contendo uma dupla ligação exocíclica, através da reação de Horner-Wadsworth-Emmons. O grandilure II foi então preparado quantitativamente pela redução deste éster com LiAlH_4 . Os grandilures III e IV foram obtidos através da oxidação do álcool grandilure II, utilizando PCC e DCM. Através da síntese desses feromônios será possível desenvolver armadilhas para o controle do *A. grandis* e assim aumentar a produtividade da cultura algodoeira.

SYNTHESIS OF COTTON BOLL WEEVIL PHEROMONES: GRANDILURE II, III AND IV

KEYWORDS: SEMIOCHEMICALS; PHEROMONE SYNTHESIS; PEST CONTROL; COTTON.

ABSTRACT: Cotton is the fourth most important crop in Brazilian agriculture, after soybeans, sugar cane and corn. In the world ranking, Brazil occupies the fifth position of largest cotton producer. Pest insects are a limiting factor for cotton cultivation and, among them, *Anthonomus grandis* (Coleoptera: Curculionidae) is the main cotton pest in South America, causing losses of up to 70% of production. The cotton boll weevil, as it is known, in its larval phase, develops inside the flower buds and, as adults, feed mainly on pollen, thus causing a reduction in productivity due to the attack on the flower buds, significantly decreasing the number of bolls at harvest. The main management method used for boll weevil control is the use of insecticides. However, in addition to the environmental impact caused by these, there are already reports of the emergence of resistant insects. In this context, semiochemicals appear as an efficient and sustainable control method. Four compounds are described in the literature as pheromones of the boll weevil: (+)-*cis*-2-isopropenyl-1-methyl-cyclobutane-ethanol, (*Z*)-3,3-dimethylcyclohexylidene-ethanol, (*E*)-3,3-dimethylcyclohexylidene acetaldehyde and (*Z*)-3,3-dimethylcyclohexylidene acetaldehyde known as grandilure I, II, III and IV, respectively. Grandilure I is a widely studied molecule and there is a range of synthetic methodologies described. The present work aims to propose an efficient and fast synthetic route for grandilures II, III and IV. For the synthesis of the three grandilures, the intermediate (*E,Z*)- α,β -unsaturated ester [(*E,Z*)-ethyl 2-(3,3-dimethylcyclohexylidene) acetate], containing first an exocyclic double bond, was formed through the Horner-Wadsworth-Emmons reaction. Grandilure II was then quantitatively prepared by reducing this ester with LiAlH_4 . Grandilures III and IV were obtained by oxidation of grandilure II alcohol using PCC and DCM. By synthesizing these pheromones, it will be possible to develop traps for the control of *A. grandis* and thus increase the productivity of the cotton crop.