

Mary C. Montaña Castañeda; Ismael Navarro Fuertes; Nuria Cabedo Escrig; Jaime Primo Millo

Programa de Doctorado en Química
Centro de Ecología Química Agrícola (CEQA)

INTRODUCCIÓN

El piojo blanco *Aspidiotus nerii* (Bouché, 1833) es una plaga cosmopolita y polífaga que ataca a más de 100 familias de plantas, causando importantes daños estéticos [1]. El uso de su feromona sexual permitiría llevar a cabo un tratamiento ecológico de la misma. Sin embargo, las rutas sintéticas descritas para obtener la feromona sexual de este insecto presentan un elevado número de etapas sintéticas y un rendimiento global bajo, [2,3] que hacen que el coste de este tratamiento sea difícilmente asumible.



Hembra adulta de *A. nerii*



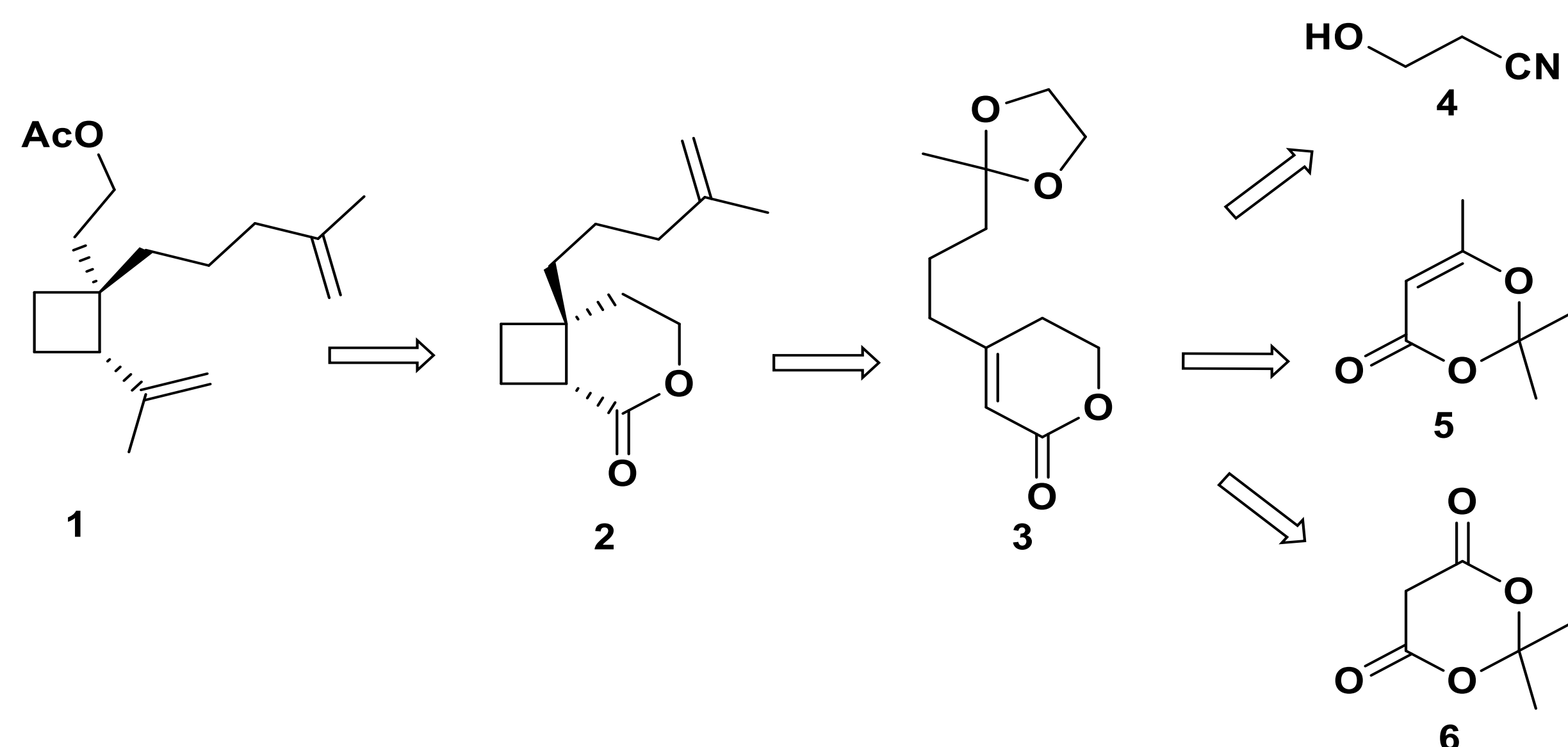
Fruto con daños de piojo blanco (hembras y machos) [4].

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y optimizar una ruta sintética con el menor número de etapas que se pueda adaptar a escala multigramo a partir de materias primas comerciales de bajo coste para obtener la feromona del piojo blanco del limón *Aspidiotus nerii*.

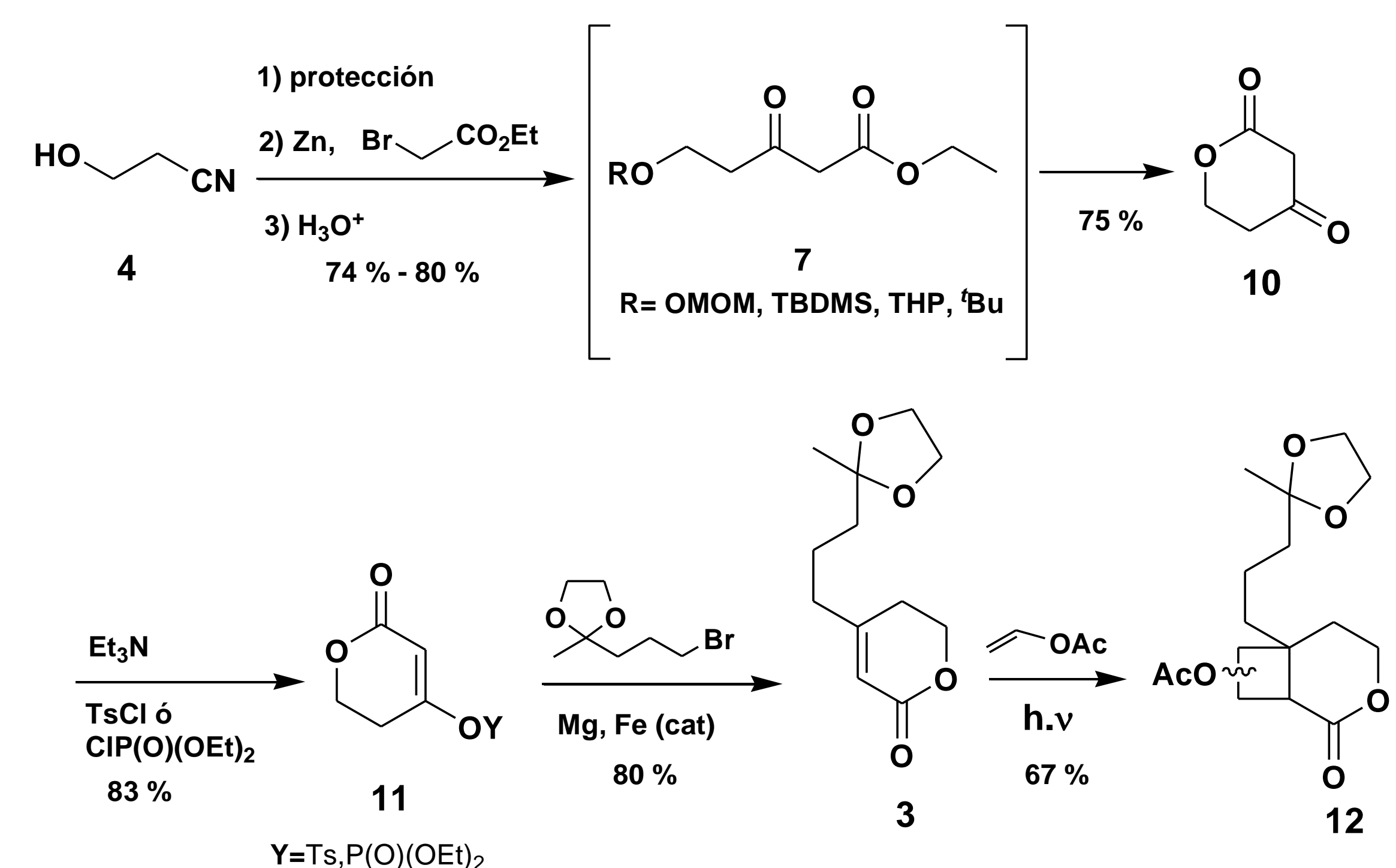
METODOLOGÍA

La feromona sexual de *A. nerii* ha sido identificada como acetato de 2-[(1*R*,2*S*)-*cis*-2-isopropenil-1-(4'-metil-4'-pentenil)-ciclobutano]etilo **1**. [2] La síntesis propuesta tiene como intermedio clave la lactona α,β insaturada **3** (esquema 1), que puede ser preparada a partir de reactivos comerciales de bajo coste como el 3-hidroxiopropanonitrilo **4**, la dioxinona **5** o el ácido de Meldrum **6**.



Esquema 1. Esquema retrosintético de la feromona sexual de *A. nerii*

La reacción de lactonización (esquema 2) en medios ácidos condujo en todos los casos a la desprotección parcial o total de la cetona presente en la cadena alquílica introducida en el acoplamiento. La inversión de las etapas de lactonización y acoplamiento permitió obtener la ceto-lactona **10** y la lactona **3** con buenos rendimientos (esquema 3).



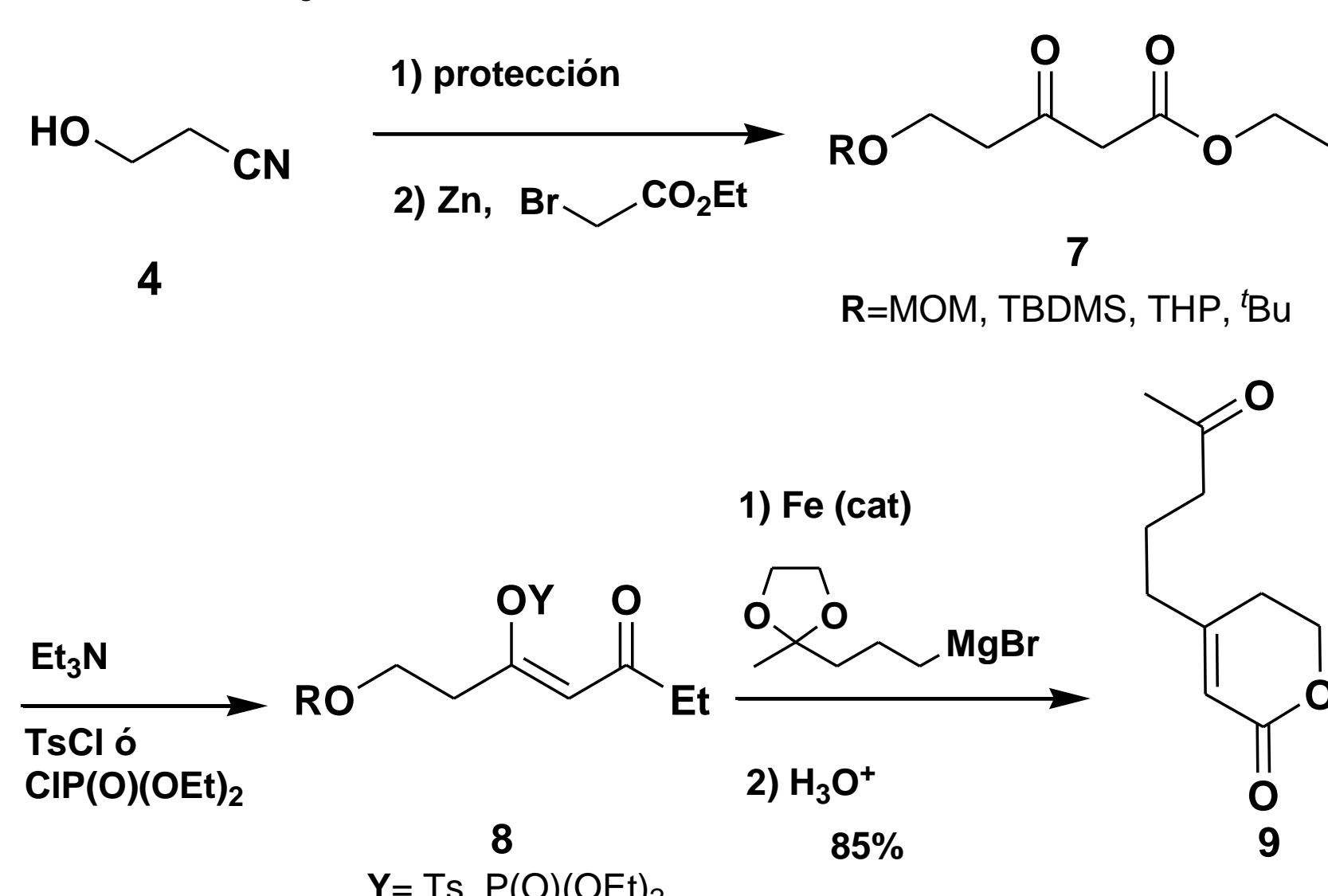
Esquema 3. Obtención de la lactona **3** a partir del 3-hidroxiopropanonitrilo e intermedios cíclicos.

Una reacción de tipo 2+2 de la lactona **3** con etileno o compuestos de tipo vinil-OR o vinil-SR podría conducir al intermedio ciclobutánico **2**, bien por una reacción fotoquímica o catalizada por ácidos de Lewis. La apertura de la lactona, y una conversión adecuada de los grupos funcionales presentes conduciría al compuesto objetivo **1**.

Resultados preliminares confirman que esta lactona reacciona con buenos rendimientos con vinil acetato mediante una reacción fotoquímica para dar el intermedio ciclobutánico **12**.

RESULTADOS PARCIALES

La reacción del 3-hidroxiopropanonitrilo **4**, convenientemente protegido, con etil bromo acetato y zinc condujo al enol ester **8** con un rendimiento global del 70% (esquema 2). Una reacción de acoplamiento catalizada por hierro y una posterior ciclación en medio ácido condujeron a la lactona **9** con buen rendimiento.



Esquema 2. Obtención de la lactona **3** a partir del 3-hidroxiopropanonitrilo e intermedios de cadena abierta.

RESULTADOS PREVISTOS Y POSIBLES UTILIDADES

Una vez obtenido este intermedio **2**, el siguiente objetivo será la transformación de este compuesto en la feromona de interés mediante 3 etapas. Una vez obtenida una cantidad suficiente de la feromona de *A. nerii*, se planteará la realización de las pruebas en campo para hacer ensayos de confusión sexual.

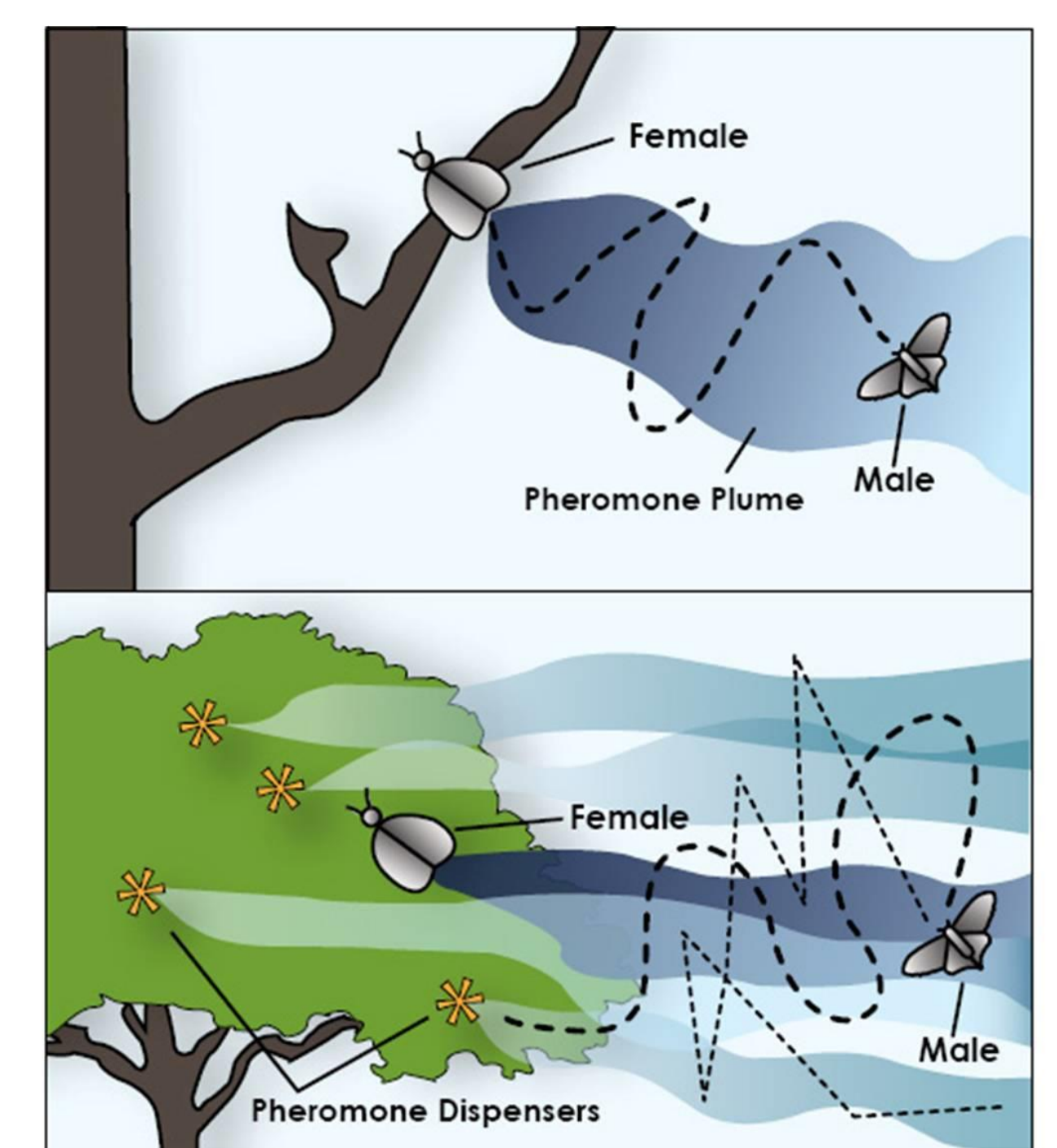


Imagen disponible en: <http://utahpests.usu.edu/ipm/htm/fruits/fruit-insect-disease/codling-moth-md10>

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Provencher, L.M., *et al.* (2005). *Ann. Entomol. Soc. Am.*, 9: 629-634.
- [2]. Einhorn, J., *et al.* (1998). *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 95: 9867-9872.
- [3]. Boyer, F-D.; Ducrot, P-H. (1999). *Eur. J. Org. Chem.*, 5: 1201-1211.
- [4]. Villalba-Buendía, D. (2001). Capítulo 3. Cochinillas (Coccidos).- Generalidades. Ed. GENERALITAT VALENCIANA. *En: Plagas de los cítricos más importantes en la Comunidad Valenciana*: 57 pp.