



Síntesis y estudio fotoquímico de los derivados de 3-(*E*)-alquenal-4-metoxifenilacetanilidas y 2-(*E*)-alquenal-4-nitroanisoles

Neudo Urdaneta*, Amalia Franco, Nieves Canudas, Debora Deutsch y Julio Herrera

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Laboratorio de Síntesis Orgánica 210.
Apartado Postal 89000, Caracas, Venezuela.

(*) urdanet@usb.ve

Recibido: 08/11/2012

Revisado: 19/02/2013

Aceptado: 08/03/2013

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y un estudio fotoquímico de 3-(*E*)-alquenal-4-metoxifenilacetanilidas **3a-c** y 2-(*E*)-alquenal-4-nitroanisoles **3d-f**. Estos nuevos compuestos fueron preparados usando la reacción de acoplamiento catalizada por paladio, tipo Suzuki-Miyaura, entre 4-metoxi-2-bromo-fenilacetanilida (**1a**), 2-bromo-4-nitro-anisol (**1b**) y tres ácidos *E*-1-alquenalborónicos (**2a-c**). El estudio fotoquímico mostró que los productos **3a** y **3e** son fotolábiles en 2-propanol. Los coeficientes de absorción molar calculados de **3a** y **3e** fueron $300,7\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (λ_{max} 315nm) y $1505\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (λ_{max} 295nm) respectivamente. En la fotodegradación de **3e** se observó la formación de 2-metoxi-5-nitrobenzaldehído, el cual surgió probablemente por la ruptura oxidativa fotoinducida del doble enlace exocíclico.

Palabras clave: síntesis; estudio fotoquímico; 3-(*E*)-alquenal-4-metoxifenilacetanilidas; 2-(*E*)-alquenal-4-nitroanisoles

Abstract

This work presents the synthesis and photochemical study of 3-(*E*)-alkenyl-4-methoxyphenylacetanilide **3a-c** and 2-(*E*)-alkenyl-4-nitroanisole **3d-f** derivatives. These compounds were prepared using the palladium catalyzed cross-coupling Suzuki-Miyaura type reaction of 4-methoxy-2-bromo-phenylacetanilide (**1a**), 2-bromo-4-nitro-anisol (**1b**) and three *E*-1-alkenylboronic acids (**2a-c**). Compounds **3a** and **3e** were photolabile in 2-propanol. Molar extinction coefficients of **3a** and **3e** were $300.7\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (λ_{max} 315nm) and $1505\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (λ_{max} 295nm), respectively. Photodegradation of **3e** yielded 2-methoxy-5-nitrobenzaldehyde, which was likely produced by oxidative rupture of the exocyclic double bond.

Keywords: Synthesis; photochemical studies; 3-(*E*)-alkenyl-4-methoxyphenylacetanilide; 2-(*E*)-alkenyl-4-nitroanisole

Introducción

Análogos de 2-(*E*)-alquenal-4-nitroanisoles han sido utilizados como bloques de construcción en síntesis orgánica, particularmente, el 2-(*E*)-estiril-4-nitroanisol se ha empleado en la preparación de 3-fenilcumarinas nitroderivadas¹. Estos derivados son intermediarios en la síntesis de las N-aril-N'-alilpiperacinas, las cuales presentan actividad vasodilatadora cerebral² y en la preparación de derivados de oxadiazolidina, cuyas estructuras contienen núcleos de indol, indolina y quinolina, con actividad HT1D antidepressiva³. De igual manera, el 2-(*E*)-estiril-4-nitroanisol se ha utilizado en la preparación y formulación de análogos de inhibidores de la fosfolipasa A2 secretora⁴. Derivados de las 3-(*E*)-alquenal-4-metoxifenilacetanilidas, han sido útiles en la síntesis de polímeros foto-resistentes con función amino-éster⁵ y

también se han empleado como ligandos en la obtención de complejos órgano-metálicos de rutenio, para la reacción de metátesis de olefinas⁶. Malloory y colaboradores⁷ han publicado un estudio relacionado con la fotociclización eliminativa de 2-metoxiestilbenos para la síntesis de antracenos. El anillo bencénico, sustituido con grupos dadores y atractores de electrones, resulta atractivo desde el punto de vista de la reactividad fotoquímica. Son conocidas las reacciones de fotorreducción del grupo nitro aromático y valores importantes de rendimiento cuántico asociados a transferencia de energía y fotoreactividad^{8,9}.

En este trabajo se plantean los objetivos de sintetizar nuevos derivados **3a-f**, que contengan en su estructura una larga cadena hidrocarbonada mono-insaturada *trans* y realizar un estudio de foto-degradación de estos compuestos.

Parte experimental

Para la caracterización de los compuestos se dispuso de los instrumentos siguientes: equipo para medir punto de fusión, Fisher- Johns MELT-TEMP II; espectrómetro de RMN Jeol, modelo Eclipse Plus 400 (400MHz); espectrofotómetro FT-IR Bio-Rad. Serie Excalibur modelo FTS 300; espectrómetro de masas de alta resolución, Jeol JMS-AX505WA; espectrofotómetro UV-Vis Varian, modelo Cary 50, con controlador de velocidad de barrido para muestras fotosensibles y cromatógrafo de gases acoplado a detector de masas, PERKIN ELMER Auto Sistem gas-chromatography-PERKIN ELMER Q-MASS 910 mass spectrum.

La 3-bromo-4-metoxiacetanilida **1a** y el 2-bromo-4-nitroanisol **1b** se prepararon siguiendo el procedimiento descrito por Lauer y colaboradores¹¹, partiendo de la 4-metoxiacetanilida y el 4-nitroanisol disponibles comercialmente. Los ácidos 1-(*E*)-alquenilborónicos **2a-c** se sintetizaron mediante la reacción de hidroboração de los correspondientes alquinos terminales¹².

La estimación del coeficiente de absorción se realizó con base al método de dilución a partir de una solución madre (10^{-2} M) en acetonitrilo y tomando $\lambda_{\max} = 295$ nm para **3e** y $\lambda_{\max} = 310$ nm para **3a** a 24°C. Las irradiaciones de las soluciones de acetonitrilo de **3a** y **3e** fueron realizadas en un foto-reactor de inmersión Ace-Glass partes 3230, 3370, con una lámpara Hanovia de presión media de mercurio, 450W y un filtro Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm). En la ocasión de utilizar soluciones en celdas de cuarzo para irradiar, éstas fueron colocadas a 10 cm de la fuente de luz descrita para un flujo contabilizado de fotones¹³ de $1,9 \times 10^{-4}$ J.s⁻¹.cm⁻². La fotolabilidad de los compuestos **3a** y **3e** se determinó mediante el registro de los espectros UV-Vis de soluciones de los compuestos, observando la modificación en las principales bandas de absorción durante un tiempo de irradiación de 1h y variando el enriquecimiento de las atmósferas (aire, N₂, O₂). La fotolabilidad fue también evaluada en presencia de aditivos inhibidores de radicales (Glutathiona (GSH), Butilhidroxianisol (BHA)) y desactivadores de oxígeno singlete (1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO) y Azida de sodio) en concentración de 10^{-3} M.

El aislamiento de los fotoproductos de la irradiación durante 3 horas, de soluciones 10^{-3} M de **3e** en 2-propanol, se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de capa fina (CCF) sobre gel de sílice (hexano:acetato de etilo, 9:1) y los compuestos aislados se identificaron por la técnica de cromatografía de gases-espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de protones (¹H-RMN). En la detección de especies oxidantes sobre placa de gel de sílice se empleó la solución etanólica de KI¹³.

A una mezcla de 3-bromo-4-metoxiacetanilida **1a-1b** (2,1mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)Pd(0), Pd(PPh₃)₄, (70mg, 0,06mmol), en 8mL de tolueno, colocada en un balón tipo Schlenk, con agitación magnética en atmósfera de Argón, se le adicionó el ácido vinilborónico **2a-c**, (2,2mmol), Na₂CO₃ (4,4mmol) y 2mL de agua desionizada. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 6h. Al culminar la reacción (control CCF) se dejó que llegara a temperatura ambiente y se descompuso con una solución saturada de NaCl (20mL). Se extrajo la mezcla de reacción con diclorometano (3x20mL), la fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. Después de filtrar, se evaporó el solvente a presión reducida, obteniéndose el producto de la reacción como un sólido blanco, el cual fue purificado por cromatografía de columna (CC) con gel de sílice, usándose como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo (6:4).

3-(E)-hexenil-4-metoxiacetanilida (3a): sólido blanco, Rto. 72%, P.F: 96-97°C. IR (KBr, cm⁻¹): 3280(N-H), 1710 (C=O) 1650 (C=C). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ : 0,89 (t, 3H, CH₃); 1,37 (m, 4H, CH₂); 2,12 (s, 3H, O=CCH₃); 2,19 (m, 2H, CH₂); 3,79 (s, 3H, OCH₃); 6,17 (m, 1H, CH); 6,63 (d, 1H, CH, *J trans* = 16,11); 6,75 (d, 1H, =CH, *J* = 8,79); 7,31 (dd, 1H, =CH, *J* = 8,79 2,56 2,56); 7,40 (s ancho, 1H, O=CNH); 7,45 (d, 1H, =CH, *J* = 2,56). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ : 14,03 (CH₃), 22,38 (CH₃), 24,39 (CH₂), 31,62 (CH₂), 33,17 (CH₂), 55,87 (OCH₃), 111,28 (C-Ar), 118,83 (C-Ar), 120,19 (C-Ar), 123,78 (C-Ar), 127,43 (=CH), 131,06 (=CH), 132,64 (C-Ar), 153,30 (C-Ar), 168,43 (C=O). EM-AR, IE: (m/z, M⁺): 247,1574 encontrado 247,1572 calculado para C₁₅H₂₁NO₂

3-(E)-nonenil-4-metoxiacetanilida (3b): sólido blanco, Rto. 74%, P. F: 79-80°C. IR (KBr, cm⁻¹): 3282(N-H), 1710 (C=O) 1650 (C=C). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ : 0,87(t, 3H, CH₃); 1,27(m, 8H, CH₂); 1,42(m, 2H, CH₂); 2,13(s, 3H, O=CCH₃); 2,19(m, 2H, CH₂); 3,84(s, 3H, OCH₃); 6,18(m,1H, CH); 6,63(d, 1H, =CH, *J* = 15,74); 6,77 (d, 1H, =CH, *J* = 8,79); 7,23 (s ancho, 1H, O=CNH); 7,32 (dd, 1H, =CH, *J* = 8,79, 2,56, 2,20); 7,44 (d, 1H, =CH, *J* = 2,56). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ : 14,18 (CH₃), 22,74 (O=CCH₃), 24,44 (CH₂), 29,27 (CH₃), 29,32 (CH₂), 29,50 (CH₂), 31,91 (CH₂), 33,51 (CH₂), 55,87 (OCH₃), 111,29 (C-Ar), 118,81 (C-Ar), 120,17 (C-Ar), 123,74 (C-Ar), 127,46 (=CH), 131,01 (=CH), 132,73(C-Ar), 153,31(C-Ar), 168,50 (C=O). EM-AR, IE: (m/z, M⁺): 289,2040 encontrado, 289,2042 calculado para C₁₈H₂₇NO₂.

3-(E)-estiril-4-metoxiacetanilida (3c): sólido blanco, Rto. 72%, P.F:144-146°C. IR (KBr, ν cm⁻¹): 3280(N-H), 1710 (C=O) 1650 (C=C). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ : 2,15 (s, 3H, CH₃); 3,82 (s, 3H, OCH₃), 6,80 (d, 1H, CH); 7,05 (d, 1H, CH, *J trans* = 16,42); 7,22 (d, 1H, =CH); 7,32 (t, 1H, =CH); 7,37 (m, 3H, =CH); 7,43 (s, 1H, O=CNH);

7,49(d, 2H, =CH); 7,66 (d, 1H, =CH). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ: 24,43 (O=CCH₃), 55,91 (OCH₃), 114,19 (C-Ar), 118,79 (C-Ar), 121,12 (C-Ar), 122,03 (C-Ar), 122,94 (=CH), 126,68 (C-Ar), 127,56 (=CH), 128,66 (C-Ar), 129,69 (C-Ar), 131,16 (C-Ar), 137,77 (C-Ar), 153,97 (C-Ar), 168,57 (C=O). EM-AR, IE: (m/z, M⁺): 267,1256 encontrado, 267,1259 calculado para C₁₇H₁₇NO₂.

2-(E)-nonenil-4-nitroanisol (3d): sólido amarillo, Rto. 77%, P.F: 34-36°C. IR (KBr, cm⁻¹): 1520 (N=O), 1340 (N=O, simétrico), 1650 (C=C). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ: 0,91 (t, 3H, CH₃); 1,40 (m, 4H, 2CH₂); 2,22 (dd, 2H, CH₂); 3,92 (s, 3H, OCH₃); 6,32 (m, 1H, CH); 6,62 (d, 1H, CH, *J trans* = 15,74); 6,86 (d, 1H, =CH, *J* = 9,15); 8,05 (dd, 1H, =CH, *J* = 9,15 2,93 2,56); 8,26 (d, 1H, =CH, *J* = 2,56). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ: 14,01 (CH₃), 22,38 (CH₂), 31,40 (CH₂), 33,14 (CH₂), 56,17 (OCH₃), 110,23 (C-Ar), 121,78 (C-Ar), 122,45 (C-Ar), 123,73 (C-Ar), 127,97 (=CH), 134,94 (=CH), 141,55 (C-Ar), 160,94 (C-Ar). EM-AR, IE: (m/z, M⁺): 235,1202 encontrado, 235,1208 calculado para C₁₃H₁₇NO₃.

2-(E)-nonenil-4-nitroanisol (3e): Sólido amarillo, Rto. 76%, P.F: 45-47°C, IR (KBr, cm⁻¹): 1520 (N=O), 1340(N=O), 1650 (C=C.) RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ: 0,87 (t, 3H, CH₃); 1,30 (m, 8H, 4CH₂); 1,47 (m, 2H, CH₂) 2,23 (dd, 2H, CH₂); 3,93 (s, 3H, OCH₃); 6,34 (m, 1H, CH); 6,63 (d, 1H, CH, *J trans* = 16,11); 6,87 (d, 1H, =CH, *J* = 9,15); 8,07 (dd, 1H, =CH, *J* = 9,15, 2,93, 2,56); 8,28 (d, 1H, =CH, *J* = 2,56). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ: 14,15 (CH₃), 22,67 (CH₂), 22,72 (CH₂), 29,23 (CH₂), 29,28 (CH₂), 31,88 (CH₂), 33,46 (CH₂), 56,16 (OCH₃), 110,23 (C-Ar), 121,86 (C-Ar), 122,45 (C-Ar), 123,73 (C-Ar), 128,04 (=CH), 135,10 (=CH), 141,62 (C-Ar), 160,94 (C-Ar). EM-AR, IE: (m/z, M⁺): 277,2041 encontrado, 277,3590 calculado para C₁₆H₂₃NO₃.

2-(E)-estiril-4-nitroanisol (3f): sólido amarillo, Rto. 76%, P.F: 107-109°C, IR (KBr, cm⁻¹): 1520 (N=O), 1340(N=O), 1650 (C=C). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ: 3,99 (s, 3H, OCH₃), 6,94 (d, 1H, CH); 7,21 (d, 1H, CH, *J trans* =16,48); 7,29 (d, 1H, =CH, *J* =9,15); 7,38 (m, 3H, =CH); 7,55 (d, 2H, H aromáticos); 8,14(dd, 1H, H aromático, *J* = 9,15; 2,93; 2,56); 8,48(d, 1H, =CH, *J* =2,93). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ: 56,32 (OCH₃), 110,51 (C-Ar), 121,17 (C-Ar), 121,80 (C-Ar), 126,33 (C-Ar), 127,48 (C-Ar), 128,28 (C-Ar), 128,81 (=CH), 131,86 (=CH), 136,99 (C-Ar), 141,71 (C-Ar), 153,97 (C-Ar) 161,43 (C-Ar). EM-AR, IE: (m/z, M⁺): 255,0892 encontrado, 255,0895 calculado para C₁₅H₁₃NO₃.

Resultados y discusión

Con el interés de evaluar las propiedades fotoquímicas de una serie de cromóforos nuevos **3a-f**, éstos se prepararon

(ver figura 1) mediante la reacción de acoplamiento catalítico, utilizándose 3% (mol) de Pd(PPh₃)₄ como catalizador, 2equiv. de Na₂CO₃ como base, por cada 1mmol del electrófilo 3-bromo-4-metoxiacetilida **1a** y el 2-bromo-4-nitroanisol **1b** y 1,1mmol del correspondiente ácido 1-(E)-alquenilborónico **2a-c**, en una mezcla de tolueno-agua 9:1. Los productos de partida **1a** y **1b** se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en la literatura¹¹, partiendo de 4-metoxiacetilida y el 4-nitroanisol de fuente comercial, mientras que los ácidos **2a-c** se sintetizaron mediante la reacción de hidroborcación de los correspondientes alquinos terminales¹². La pureza y homogeneidad de los compuestos obtenidos se determinó por análisis de masas de alta resolución. Los rendimientos de **3a-f** fueron de 72-76%, los cuales, pueden considerarse muy buenos tomando en cuenta el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura empleado. La permanencia de la geometría *trans* del doble enlace de la cadena carbonada, unida al anillo aromático, fue corroborada por las constantes de acoplamiento altas para **3a-f** en los espectros de ¹H-RMN (*J* entre 15 a 16Hz).

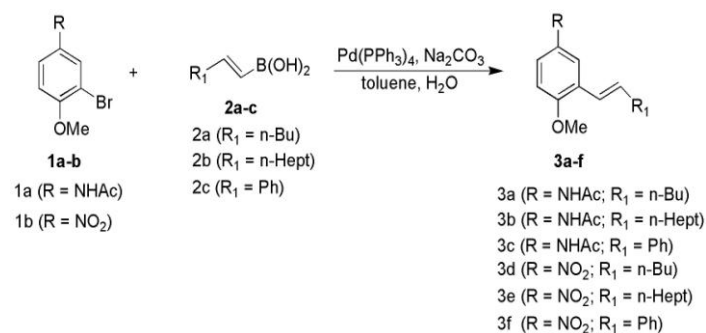


Fig. 1: Esquema general de síntesis

El compuesto **3e** en acetonitrilo mostró dos máximos de absorción a 265nm y 295nm. Se calculó el coeficiente de absorptividad molar a λ_{máx} = 295nm (ε_{λmáx}(295nm) = 1505M⁻¹cm⁻¹), asociado a transiciones π-π*. La fotolabilidad de **3e**, fue observada en acetonitrilo, mediante la disminución de sus máximos de absorción y aparición de un nuevo máximo a λ_{máx} en 400nm, junto a un punto isobéptico en 360nm. La absorbancia de este nuevo máximo disminuye en presencia de los aditivos DABCO y Azida de sodio bajo atmósfera de oxígeno (figura 2). La fotolabilidad de **3e** se ve acentuada bajo atmósfera enriquecida con oxígeno, con respecto a lo observado en aire (figura 3) y no fue afectada por aditivos inhibidores de radicales libres. El efecto observado para DABCO y azida de sodio es indicativo de la presencia de oxígeno singlete probablemente generado durante el proceso de irradiación de **3e**. El acceso al estado triplete excitado de **3e** se plantea como un método de desactivación del primer estado excitado singlete. La mezcla de fotoproductos obtenida luego de 3h de irradiación de **3e** (10⁻³M en 2-propanol) resultó compleja y

positiva en la prueba de oxidación con solución etanólica de KI, sobre placa de sílica. De dicha mezcla fue aislado e identificado un fotoproducto (25% de rendimiento) cuya estructura con base al análisis de CG-EM y RMN- ^1H coincide lo publicado en la literatura para 2-metoxi-5-nitrobenzaldehído (MNB) 15 . La formación de MNB indica un proceso de fotodegradación de **3e**, asociado a un proceso de ruptura oxidativa sobre el doble enlace de la cadena lateral.

posterior de la estructura peroxídica para dar MNB 10 . La prueba positiva con KI de la mezcla de fotoproductos de **3e**, sugiere la presencia de una especie peroxídica intermedia que se descompone para dar el MNB.

Para el compuesto **3a** se observaron dos máximos de absorción a 245nm y 315nm. Se estimó el coeficiente de absorptividad molar a $\lambda_{\text{máx}}=315\text{nm}$ ($\epsilon = 300,7\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a $\lambda_{\text{máx}}$ 315nm) asociado a transiciones $n-\pi^*$.

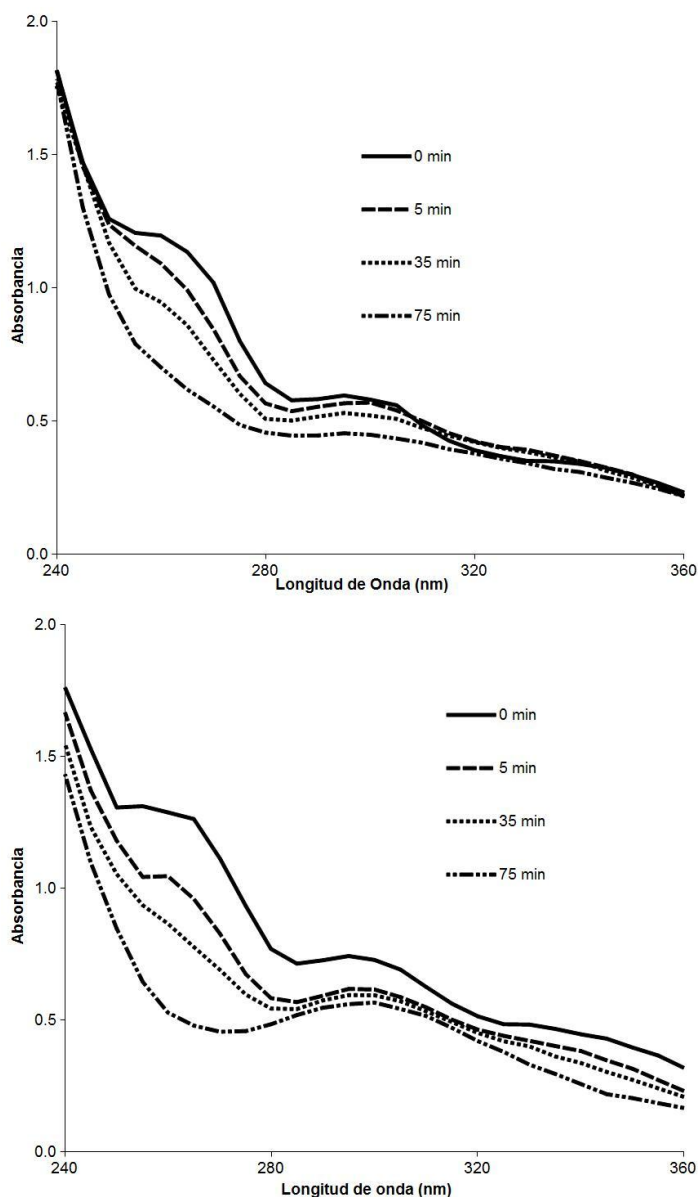


Fig. 2: Fotodegradación del compuesto **3e** en acetonitrilo 10^{-4}M seguida por UV-Vis durante 1 hora de irradiación. (a) [superior] en presencia de aditivo DABCO, (b) en presencia del aditivo azida de sodio.

El efecto de DABCO sobre la fotolabilidad de **3e**, permite proponer el ataque de oxígeno singlete generado desde el estado excitado de **3e**, sobre el doble enlace de la cadena lateral de **3e** en estado fundamental con la descomposición

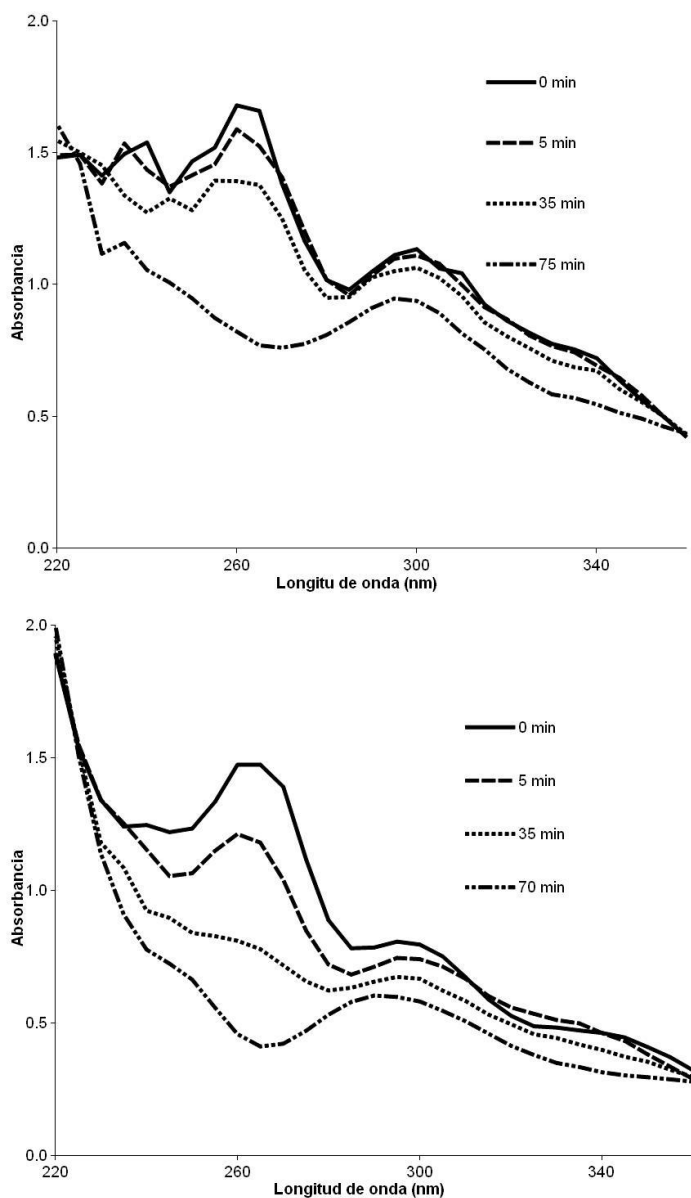


Fig. 3: Fotodegradación del compuesto **3e** en acetonitrilo 10^{-4}M seguida por UV-Vis durante 1 hora de irradiación. (a) [superior] bajo atmósfera de aire; (b) bajo atmósfera de oxígeno

Durante la irradiación de **3a** por 3 h no hubo variación de la absorbancia de los máximos de absorción, lo cual sugiere estabilidad del principal cromóforo. La irradiación de **3a** (10^{-3}M) en 2-propanol resultó en una mezcla de fotoproductos no identificables.

Conclusiones

Se sintetizaron seis compuestos **3a-f** no reportados antes en la literatura, el procedimiento de la síntesis resultó eficiente bajo condiciones suaves de reacción, obteniéndose los compuestos en buenos rendimientos. Los valores de coeficiente de absortividad para **3a** y **3e**, fueron calculados en acetonitrilo y se determinó que ambos compuestos son fotolabiles en solución de 2-propanol bajo irradiación $\lambda \geq 290\text{nm}$. El compuesto **3e** presenta fotodescomposición en solución de 2-propanol, mediante ruptura oxidativa fotoinducida del doble enlace exocíclico, para generar 2-metoxi-5-nitrobenzaldehído

Agradecimientos

Los autores agradecen al Decanato de Investigación y Desarrollo de la USB (DID-USB, Caracas) y al FONACIT-MPPCT (Proyecto Misión Ciencia N°.PG-2007001522) por el financiamiento de este trabajo

Referencias

- NR Krishnaswamy, R Seshadri Tiruvenkata, BR Sharma. Nitro derivatives of 3-phenylcoumarins. **Indian Journal of Chemistry**, **7**, 45-49 (1969).
- T Hiraiwa, K Takeda, J Nakano, M Sudani, K Furuhashi, M Takata, H Kawafuchi, I Watanabe. N-Aryl-N'allyl-piperazines as cerebral vasodilators. **Toyama Chemical Co. Ltd. Japan patent DE 3906920, Ger. Offen** (1989).
- LM Gaster, PA Wyman. Preparation of oxadiazolyl-containing indole, indoline and quinoline derivatives with 5-HT_{1D} (antidepressive) activity. **Patent Smithkline Beecham WO 9517398 PCL, UK** (1995).
- NJ Bach, RD Dillard, SE Draheim, JM Morin. Preparation and formulation of 4-carbamoyltetrahydrocarbazolyloxy-alkanoates and analogs as secretory phospholipase A₂ inhibitors. **Eli Lilly and Co., USA. Patent, WO 9818464, PCT Int. Appl.** (1998).
- AR Sayigh, FA Stuber, H Ulrich. Photoresist compositions light-sensitive ester-amide polymers. **Upjohn Co., Patent US 1970-93447** (1972).
- M Mauduit, I Laurent, H Clavier. Ruthenium-Based Catalytic Complexes and use of such Complexes for Olefin Metathesis. **Fr. Patent WO2008065187** (2008).
- FB Mallory, MJ Rudolph, OM Soon. Photochemistry of stilbenes, Eliminative photocyclization of o-methoxystilbenes. **J Org Chem.**, **54**, 4619-4626 (1989).
- E Galbavy, K Ram, C Anastasio. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry. **J. Photochem. Photobiol.**, **A209**, 186-192 (2010).
- P Sebej, T Solomek, L Hroudna, P Brancova, P Klan. Photochemistry of 2-nitrobenzylidene acetals. **J. Org. Chem.**, **74**, 8647-8658 (2009).
- BH Noriko, W Saori, Y Takahiro, M Mariko, N Akihiko, Y Ryo, T Junji. Participation of singlet oxygen in ultraviolet-A-induced lipid peroxidation in mouse skin and its inhibition by dietary β -carotene: an ex vivo study. **Free Radical Biology and Medicine**, **37(11)**, 1854-1863 (2004).
- WM Lauer, C Rondstedt, RT. Arnold, NL Drake, JV Hook, J Tinker. Some Derivatives of 8-Aminoquinoline. **J. Am. Chem. Soc.**, **68**, 1546-1548 (1946).
- HC Brown, SK Gupta. 1,3,2-Benzodioxaborole (catecholborane) as a new hydroboration reagent for alkenes and alkynes. General synthesis of alkane- and alkene boronic acids and esters via hydroboration. **J. Am. Chem. Soc.**, **97**, 5249 (1975).
- N Canudas, MJ Zamora, A Sánchez. Photosensitizing properties of Nabumetone. **Pharmazie**, **55(4)**, 282-285 (2000).
- N Miyaura, A Suzuki. Stereoselective synthesis of arylated (*E*)- alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of Palladium catalyst. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, **19**, 866-867 (1979).
- J Kuthanapillil, Z Wei. Introducing a Podand Motif to Alkyne Metathesis Catalyst Design: A highly Active Multidentate Molybdenum (VI) Catalyst that Resists Alkyne Polymerization. **Angew. Chem.**, **50**, 3435-3438 (2011).