

Priprava policikličkih sustava fotokemijskom reakcijom u kiselom mediju

Bukač, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:366097>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Bukač

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Bukač

**PRIPRAVA POLIČIKLIČKIH SUSTAVA FOTOKEMIJSKOM REAKCIJOM U
KISELOM MEDIJU**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Dragana Vuk

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Dragana Vuk

Zagreb, rujan 2017.

SAŽETAK

FOTOKEMIJSKE TRANSFORMACIJE β,β' -DISUPSTITUIRANOG 3-FURANSKOG DERIVATA O-DIVENILBENZENA

Početni spoj β,β' -disupstituirani 3-furanski derivat *o*-divinilbenzen **1** sintetiziran je Wittigovom reakcijom. Produkt je dobiven kao smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*-, i *trans,trans*-izomera. Izomeri su izolirani i spektroskopski potpuno okarakterizirani. U svrhu proučavanja utjecaja heteroatoma na strukturu dobivenog produkta provedena je fotokemijska reakcija spoja **1** u kiselom mediju. Tom reakcijom dobiven je novi spoj **2** koji je izoliran i u potpunosti spektroskopski okarakteriziran.

SUMMARY

Starting 3-furyl-derivative *o*-divinylbenzene has been synthesized by Wittig reaction as mixture is made of *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- isomers which has been isolated and spectroscopically characterised. In aim to investigate the influence of photochemical reaction, compound **1** was irradiated in acidic medium. The polycyclic derivate **2** was isolated as main product, and it was spectroscopically characterised.

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc.dr.sc. Dragani Vuk na uloženom trudu i pomoći u izradi završnog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci bez koje sve ovo ne bi bilo moguće.

SADRŽAJ

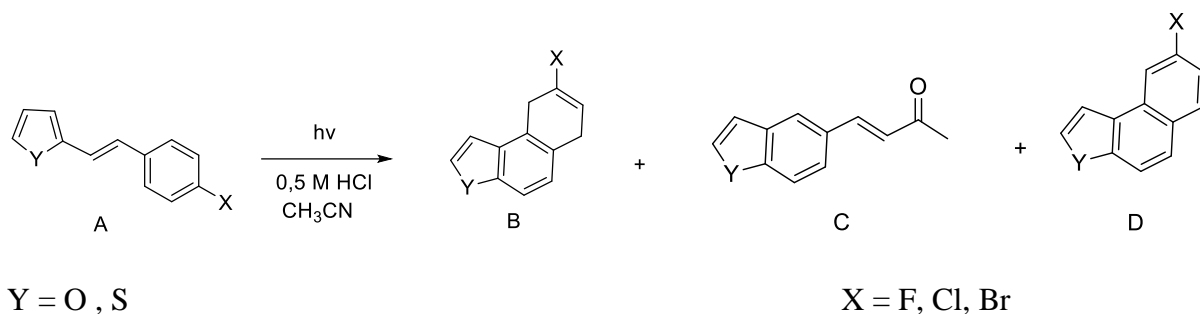
UVOD.....	2
1. OPĆI DIO.....	3
2. REZULTATI I RASPRAVA.....	10
2.1. Uvod.....	10
2.2. Sinteza početnog difuranskog derivata 1	11
2.3. Fotokemijske transformacije difuranskog derivata 1	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Opće napomene.....	19
3.2. Priprava početnog difuranskog spoja 1	20
3.3. Fotokemijska reakcije difuranskog derivata 1	21
4. ZAKLJUČAK.....	22
5. POPIS LITERATURE.....	23
6. ŽIVOTOPIS.....	24

UVOD

Fotokemijske reakcije se odvijaju pod utjecajem vidljivog ili ultraljubičastog svjetla. Elektromagnetsko zračenje odgovarajuće energije omogućava niz novih mogućnosti provođenja reakcija jer upravo elektromagnetsko zračenje omogućava reorganizaciju elektrona u molekuli te na taj način dolazi do nastanka novog spoja. Takav pristup sintezi omogućava dobivanje specifičnih kemijskih struktura spojeva koje klasičnim termičkim putem nije moguće sintetizirati. U ovom radu se provodi fotokemijsko ispitivanje 3-furanskih derivata u kiselom mediju.

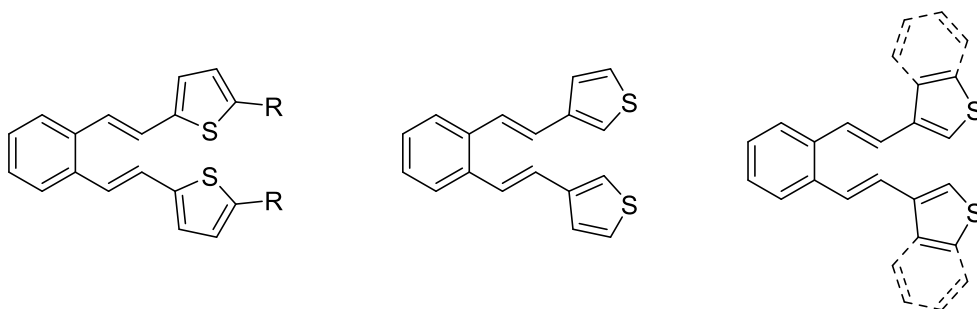
1. OPĆI DIO

Tong-Ing Ho-a i suradnici proučavali su fotokemijsko ponašanje stirilfurana (A, Y=O) i stiriltofena (A, Y=S) u kiselom mediju (shema 1). Istraživanjem su zaključili da isti spojevi daju različite produkte u neutralnom i kiselom mediju. Eksperiment su provodili u deaeriranoj acetonitrilnoj otopini koncentracije $\sim 10^{-3}$ mol dm⁻³ na 350 nm. S obzirom na odabrani supstituent početnog spoja, dobivena su tri različita policiklička spoja.¹⁻⁵



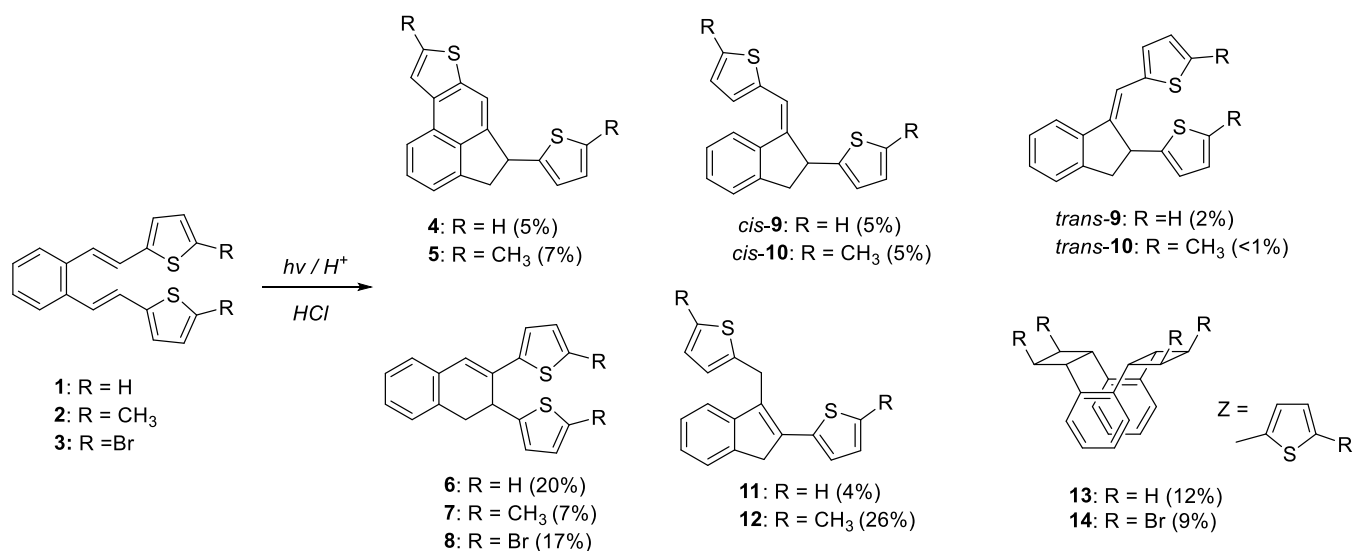
Shema 1.

Daljnja ispitivanja proširena su na ditiofenske derivatie *o*-divinilbenzena. Spojevi su osvijetljivani svjetlošću valne duljine od 300 nm u anaerobnim uvjetima u acetonitrilu koncentracije $\sim 4 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ uz dodatak 36 %-tne otopine solne kiseline. Nakon osvijetljavanja i obrade reakcijske smjese, dobiveno je niz policikličkih produkata u različitim omjerima ovisno o početnom spoju.²



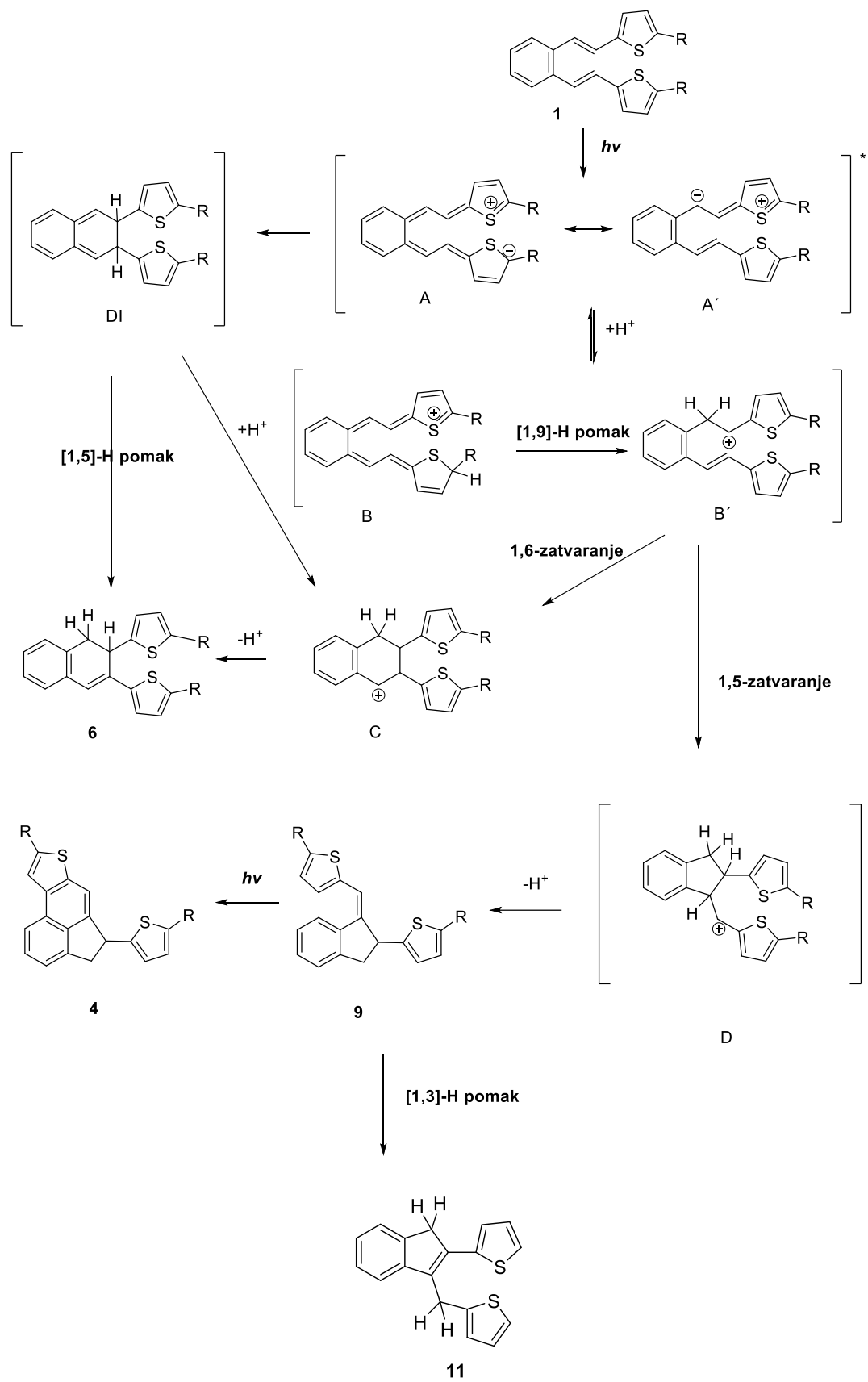
Shema 2.

2- tiofenski derivati supstituirani s -H, -CH₃, -Br daju slične rezultate. Kao produkti dobiveni su dihidronaftalenski, te indenski i indanski spojevi kao posljedica 1,5- ili 1,6- zatvaranja prstena.



Shema: 3

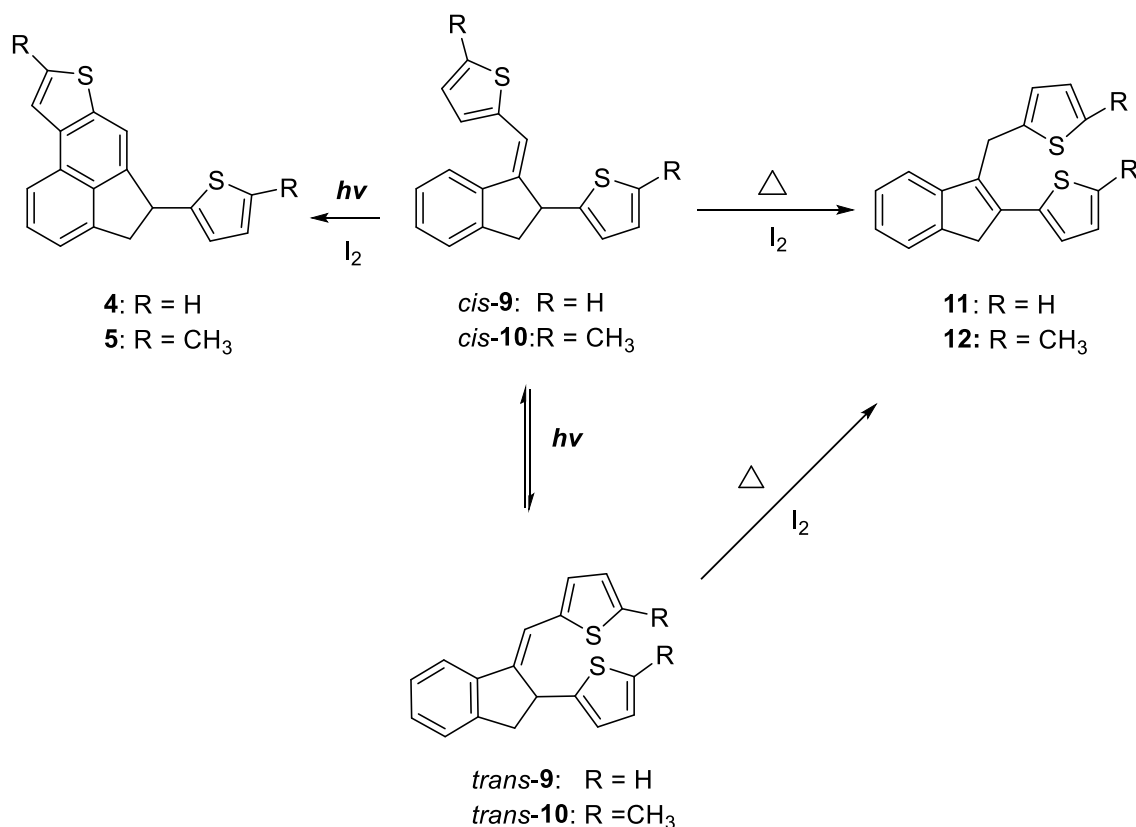
Mehanizam nastajanja fotoproducta dobivenih osvjtljavanjem nesupstituiranog i metil-supstituiranog spoja **1** i **2** prikazan je na shemi 4. Mehanizam nastanka glavnog intramolekularnog fotoproducta **6** u kiselom ima dva moguća puta. Pretpostavlja se da se početni spoj **1** pobuđuje fotokemijskim osvjtljavanjem što dovodi do nastanka intermedijera A, odnosno A'. Njihovim protoniranjem omogućeno je nastajanje intermedijera B. [1,9]-pomakom vodika dolazi do prelaska intermedijera B u intermedijer B' koji je podložan 1,5- ili 1,6- zatvaranju prstena. U slučaju 1,6-zatvaranja nastaje intermedijer C koji deprotoniranjem prelazi u konačni produkt **6**. Drugi put formiranja je intramolekulsko zatvaranje intermedijera A i nastanka dihidro-intermedijera DI. [1,5]-pomakom vodika dolazi do prelaska intermedijera DI u glavni fotoproduct **6**. Točan put nastanka produkta **6** nije utvrđen. Kod 1,5-zatvaranja intermedijera B' dolazi do nastanka novog međuprodukta D koji izlaskom protona daje fotoproduct **9**. Osvjetljavanjem produkta **9** može doći do ciklizacije i nastanka fotoproducta **4**. Ukoliko dođe do [1,3]- pomaka vodika, spoj **9** prelazi u indenski fotoproduct **11**.⁶



Shema 4.

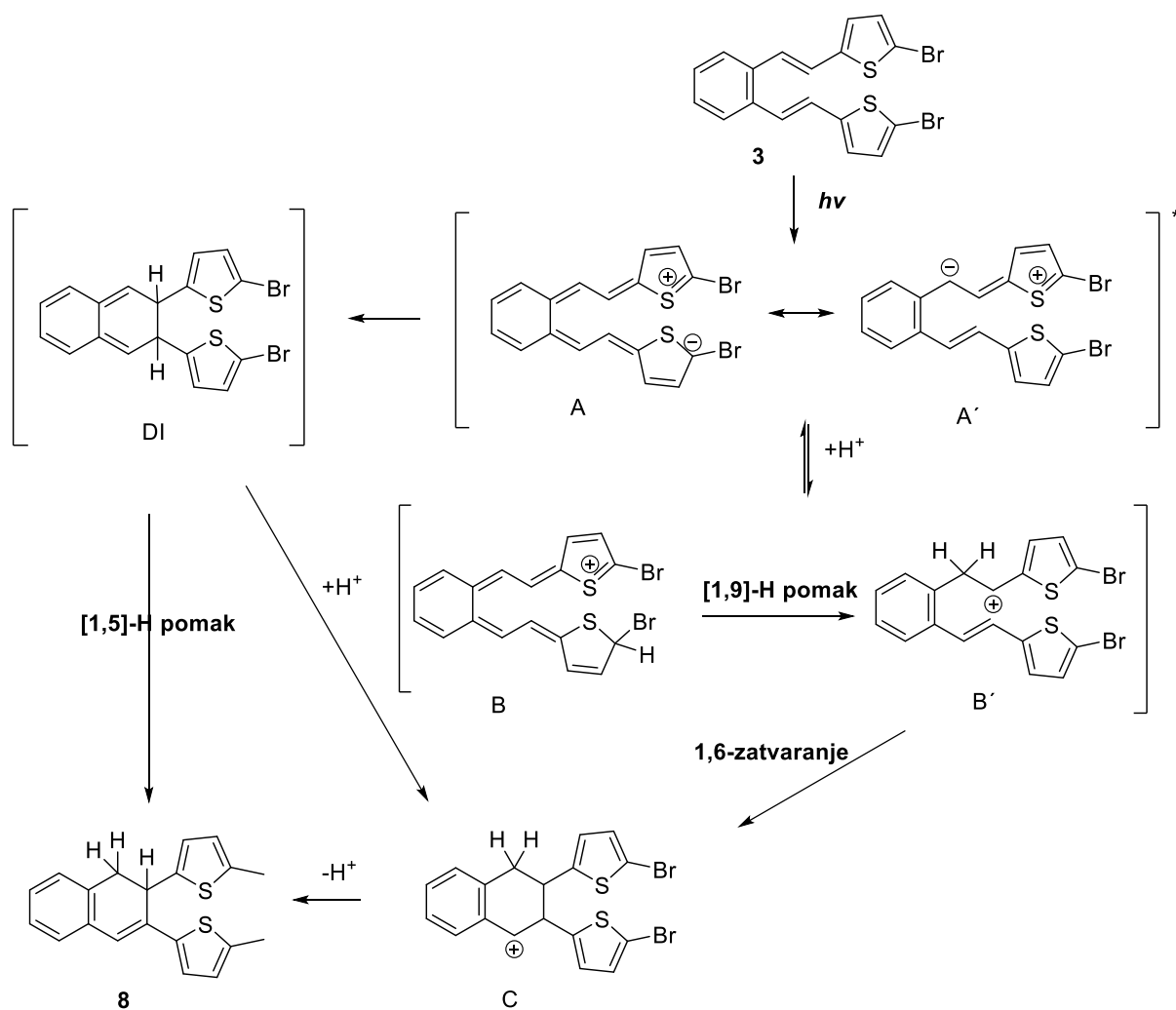
R= -H, -CH₃

Na shemi 5 su prikazani dodatni eksperimenti koji su se proveli radi lakše karakterizacije nastalih fotoprodukata. Fotokemijskim osvjetljavanjem smjese spojeva **4** i *cis*-**9** u acetonitrilnoj otopini uz dodatak joda, spoj *cis*-**9** je preveden u ciklizacijski fotoprodukt **4** koji je na taj način izoliran i okarakteriziran. Osvjetljavanjem smjese spojeva *trans*-**9** i **11**, došlo je do izomeriziranja i prelaska *trans*-**9** u *cis*-**9**. Spoj **11**, odnosno **12** dobiven je zagrijavanjem spojeva *cis*-**9** ili *trans*-**9** u toluenu uz dodatak joda, dok je fotokemijskim osvjetljavanjem spoja *cis*-**9**, odnosno *cis*-**10** dodatno dokazana struktura spoja **4**, tj. **5**.



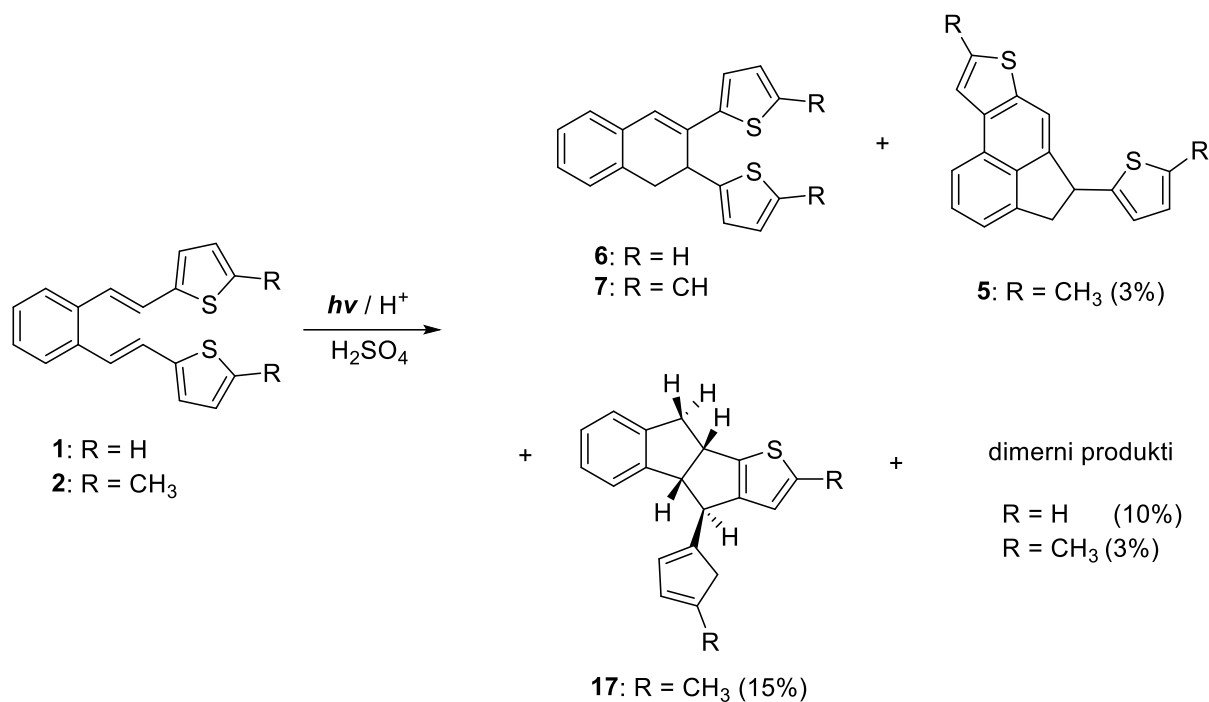
Shema 5.

U slučaju osvjetljivanja brom-derivata **3** u kiselom mediju (HCl), izoliran je dihidronaftalenski produkt **8**. Pretpostavlja se da se mehanizam nastanka spoja **8** također temelji na dva moguća načina. Jedan preko intermedijera DI i [1,5]-pomaka, a drugi preko nastanka i deprotoniranja intermedijera C (shema 6.)



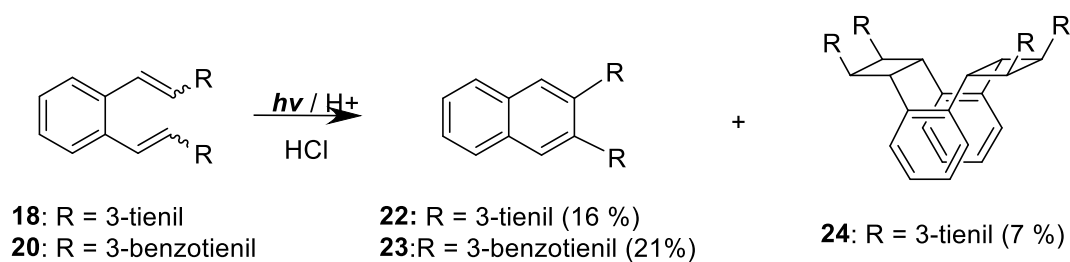
Shema 6.

Osim fotokemijske reakcije uz prisutnost solne kiseline, provedena je reakcija uz 36% sumpornu kiselinu. Osvjetljavanjem tienilnog derivata **1**, kao glavni produkt dobiven je dihidronaftalenski derivat **6** uz ostale neidentificirane dimerne produkte. Osvjetljavanjem metil-tiofenskog derivata dobiveni su različiti produkti u odnosu na eksperiment uz dodatak solne kiseline. Kao produkti osvjetljavanja također su dobiveni spojevi **5** i **7** (odnosno **6**), dimerni produkti, te kao glavni produkt novi spoj pentalenske strukture **17**.



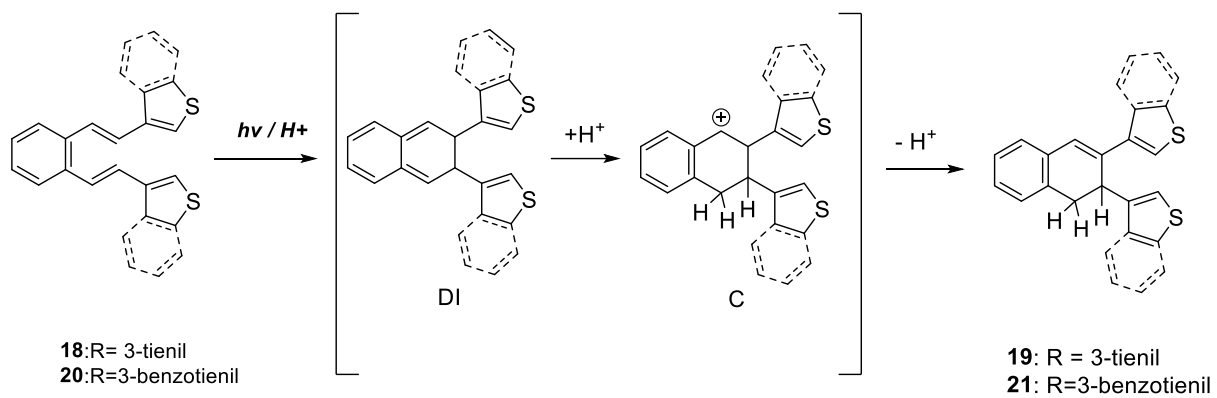
Shema 7.

Dodatna istraživanja fotokemijskih reakcija u kiselom mediju prevedena su na 3-tienilnom derivatu **18**, odnosno 3-benzotienilnom derivatu **20** uz dodatak solne kiseline. Postupak obrade reakcije, te reakcijski uvjeti slični su kao kod osvjetljavanja prethodnih derivata **1** do **3**. Kao glavni produkti osvjetljavanja izolirani su dihidronaftalenski derivati **22**, odnosno **23** uz nešto dimernog ciklofanskog produkta **24**.



Shema 8

Fotokemijskim osvjetljavanjem 3-tienilnog derivata **18** dolazi do nastanka fotoproducta **19** izlaskom protona iz intermedijera C koji nastaje protoniranjem intermedijera DI.



Shema 9.

Svi dobiveni produkti su nastali isključivo fotokemijskom reakcijom u kiselom mediju .⁶

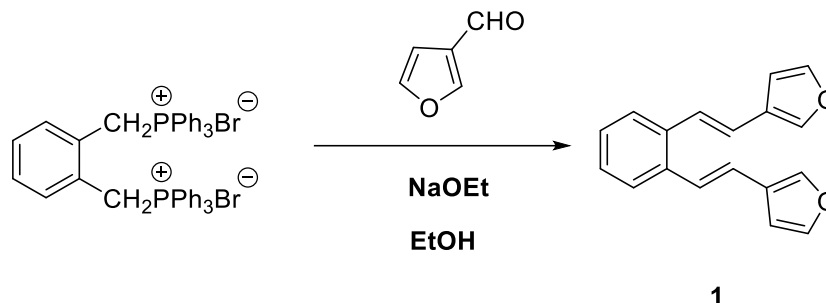
2. REZULTATI I RASPRAVA

2.1 Uvod

U posljednje vrijeme se provode brojna istraživanja na heterocikličkim spojevima zbog njihove biološke aktivnosti i velike primjene u farmaceutskoj industriji.⁷ Upravo zbog svoje aromatičnosti i malog steričkog volumena, dobro stupaju u reakcije s ostalim molekulama. Posebno su proučavane fotokemijske reakcije s pirolom, furanom i tiofenom. Osim u neutralnom mediju, u slučaju tiofenskih spojeva,⁸ istraživana je reaktivnost i u kiselom mediju. Kako bi se ispitaio utjecaj heteroatoma na sami tijek reakcije, u ovom radu ispitana je fotokemijska reaktivnost u kiselom mediju na 3-furanskom derivatu *o*-divinilbenzena.

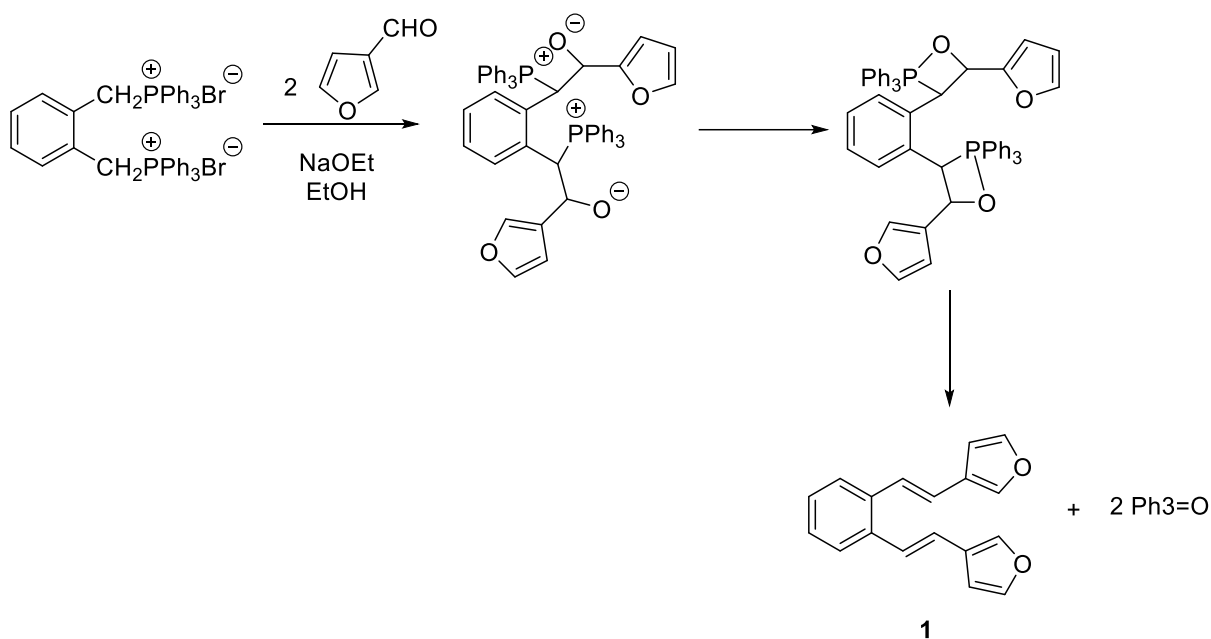
2.2 Sinteza početnog spoja difuranskog derivata 1

Početni spoj **1** sintetiziran je dobro poznatom Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli i furankarbaldehida uz dodatak natrijevog etoksida.



Shema 10. Sinteza difuranskog derivata **1** Wittigovom reakcijom

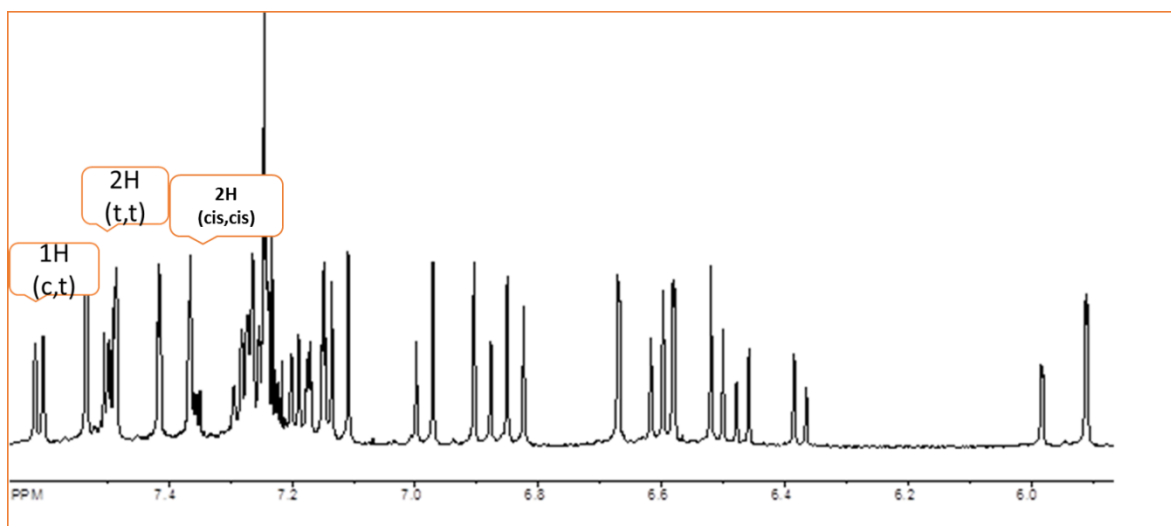
Wittigova reakcija⁹ je izrazito važna u organskoj sintezi jer omogućava dobivanje produkta s točno određenim položajem dvostruke $\text{C}=\text{C}$ veze u molekuli. Također, uz odabir odgovarajućeg ilida i uz kontrolirane uvjete kemijske reakcije, moguće je utjecati na stereokemiju dobivenog produkta. Stabilizirajući ilidi su nešto manje reaktivni te imaju tendenciju da reagiraju s aldehidima dajući (*E*)- izomere. Takav oblik reakcije je pod termodinamičkom kontrolom. Ilidi bez stabilizirajućih skupina reagiraju s aldehidima ili ketonima dajući (*Z*)- izomere te je reakcija pod kinetičkom kontrolom. Vrsta aldehida također može utjecati na stereokemiju dobivenog spoja. Bez obzira koju skupinu aldehidi ili ketoni imaju na sebi, adicija ilida će se uvijek dogoditi na karbonilnoj skupini ($\text{C}=\text{O}$) te ćemo kao glavni produkt dobiti željeni alken i fosfin-oksid. Mehanizam reakcije se opisuje na sljedeći način. Fosfatni ilid nukleofilnom adicijom napada aldehyd pri čemu dolazi do nastanka jednostruke $\text{C}-\text{C}$ veze. Nastali intermedijer betain rotira oko svoje jednostruke $\text{C}-\text{C}$ veze do trenutka dok ne dođe do poklapanja pozitivno nabijenog fosforovog i negativno nabijenog kisikovog atoma. Negativni i pozitivni naboji se spajaju i nastaje oksafosfetan. U zadnjem stupnju reakcije dolazi do nastajanja željenog produkta i trifenilfosfinskog oksida.



Shema 11. Mehanizam dobivanja difuranskog derivata **1** Wittigovom reakcijom

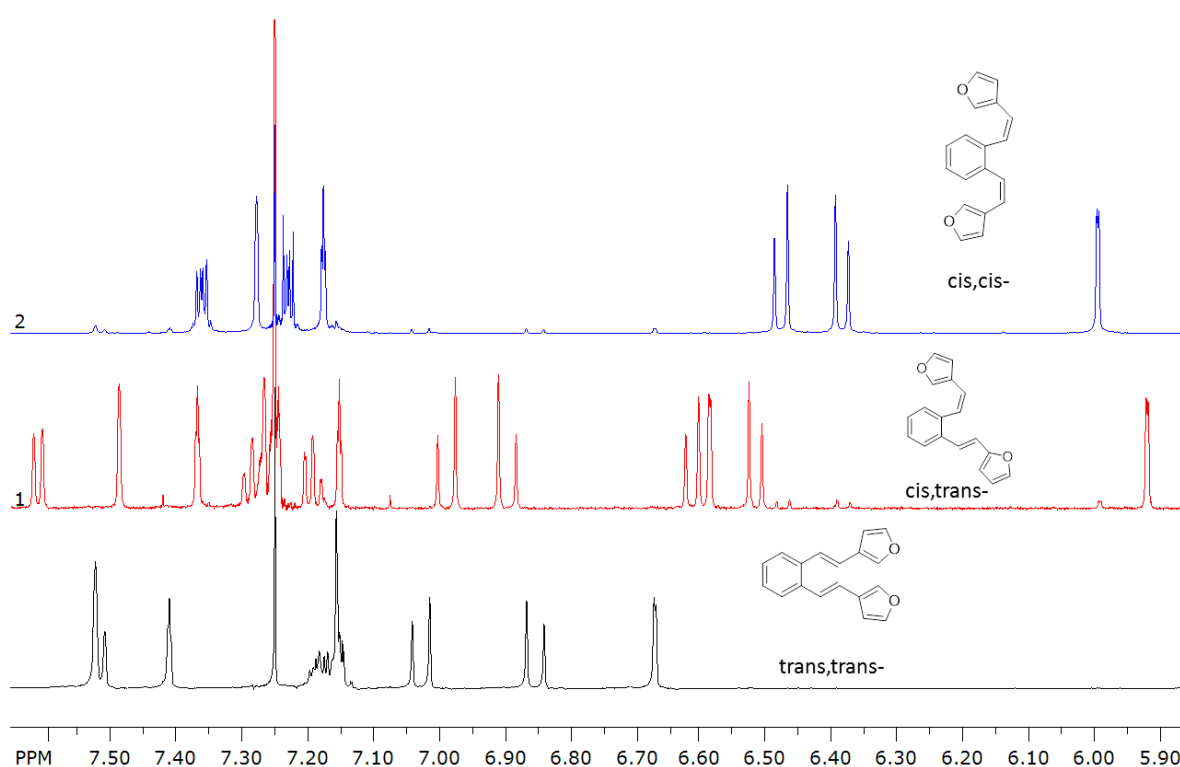
Nastali produkt je dobiveni kao smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera koji su izolirani kolonskom kromatografijom na silikagelu te su u potpunosti okarakterizirani.

Omjer nastalih izomera određen je iz integrala signala određenih protona izomera u ¹H NMR spektru sirove smjese (slika 1.). Omjer izomera *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- je 1:1:3. Zbog svoje simetričnosti *trans,trans*- izomer ima duplo manje signala u ¹H NMR spektru u odnosu na *cis,trans*- izomer. U odnosu na položaj signala *cis,cis*- izomera, signali *trans,trans*- izomere su pomaknut u niže magnetsko polje.



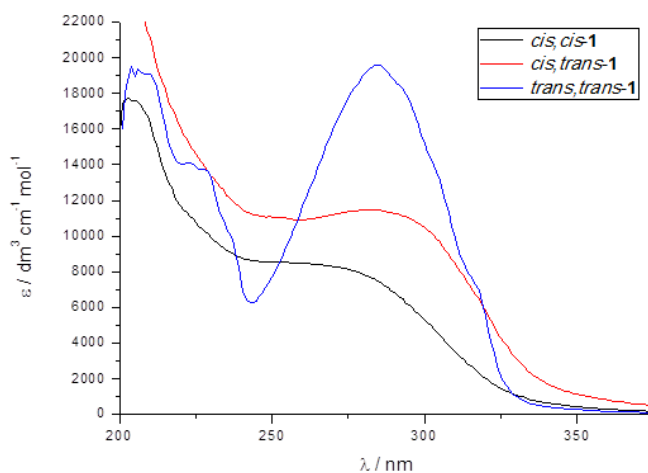
Slika 1: ¹H NMR spektar sirove smjese početnog spoja **1**

Na slici 2 prikazani su izdvojeni spektri dobivenih izomera početnog spoja **1**. Na spektru *cis,cis*- izomera se jasno mogu vidjeti dva etenska dubleta na 6,38 i 6,45 ppm s karakterističnim konstantama za vicinalne *cis*-sprege ($J = 12,0$ Hz). U nižem magnetskom polju se nalaze signali za aromatski dio molekule (7,23 – 7,50 ppm). Za razliku od *cis,cis*- izomera, etenski dubleti *trans,trans*- izomera su znatno pomaknuti u niže magnetsko polje (6,86 – 7,03 ppm) s konstantom sprege od 16,1 Hz. U niže magnetsko polje pomaknuti su i aromatski signali na 7,50-7,55 ppm. Signali za etenske protone *cis,trans*- izomera se nalaze između 6,50 – 6,96 ppm.



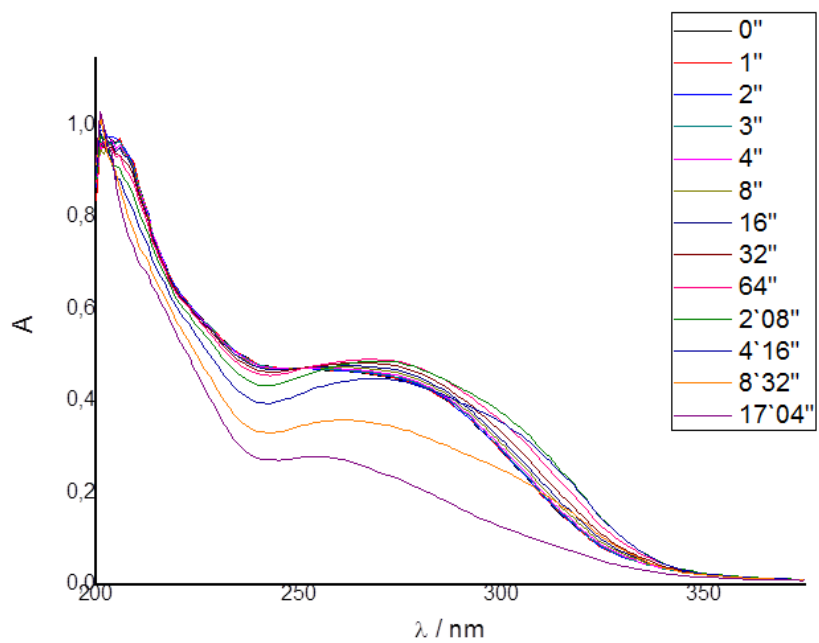
Slika 2. ¹H NMR spektar dobivenih 2) *cis,cis*-, 1) *cis,trans*- i 0) *trans,trans*- izomera početnog spoja **1**

Na slici 3. je prikazana usporedba UV spektara *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera difuranskog derivata **1**. Zbog svoje polarnosti i izražene konjugacije dvostrukih veza, *trans,trans*- izomer ima izražen batokromni pomak maksimuma apsorpcije.

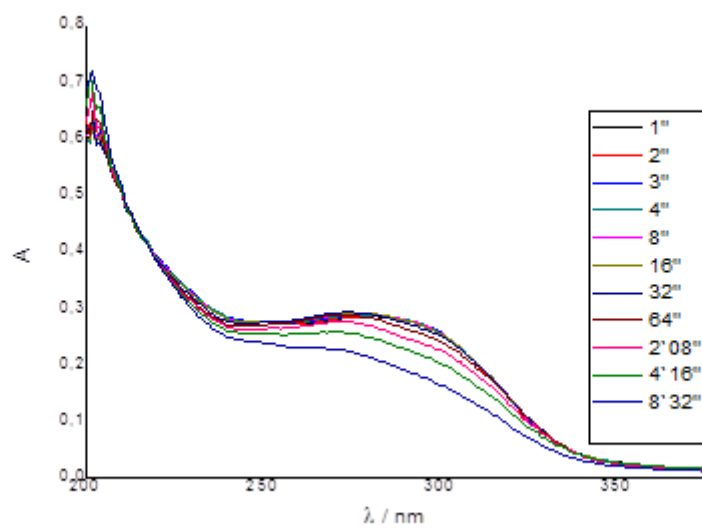


Slika 3. UV spektri *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera difuranskog derivata **1**

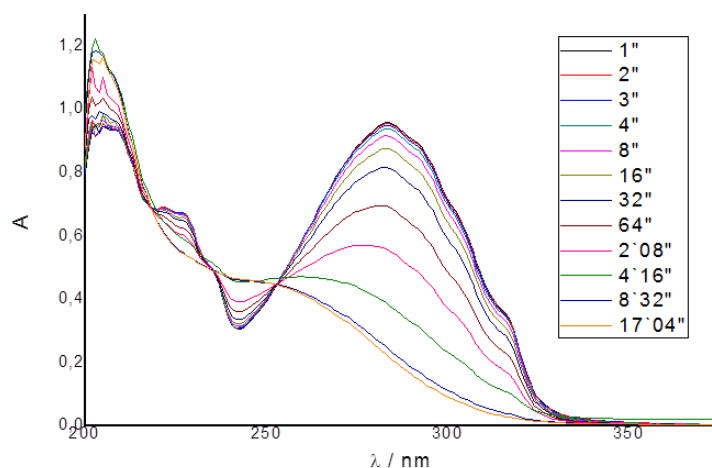
Izomeri su podvrgnuti preliminarnom fotokemijskom ispitivanju pri kojim su osvijetljavani na 350 nm u etanolnoj otopini te su u određenim vremenskim intervalima snimljeni UV spektri (slika 4., 5. i 6.). Iz dobivenih rezultata za *cis,cis*- izomer možemo zaključiti da dolazi do izomerizacije iz *cis,cis*- u *cis,trans*- i *trans,trans*- izomer. S produljenjem vremena osvijetljavanja dolazi do porasta maksimuma apsorpcije i pomaka prema većim valnim duljinama. Osvijetljavanjem *cis,trans*- izomera također dolazi do izomerizacije u *trans,trans*- izomer, dok se u slučaju *trans,trans*- izomera odvija pada maksimuma apsorpcije s vremenom.



Slika 4. Fotoliza *cis,cis*- izomera



Slika 5. Fotoliza *cis,trans*- izomera

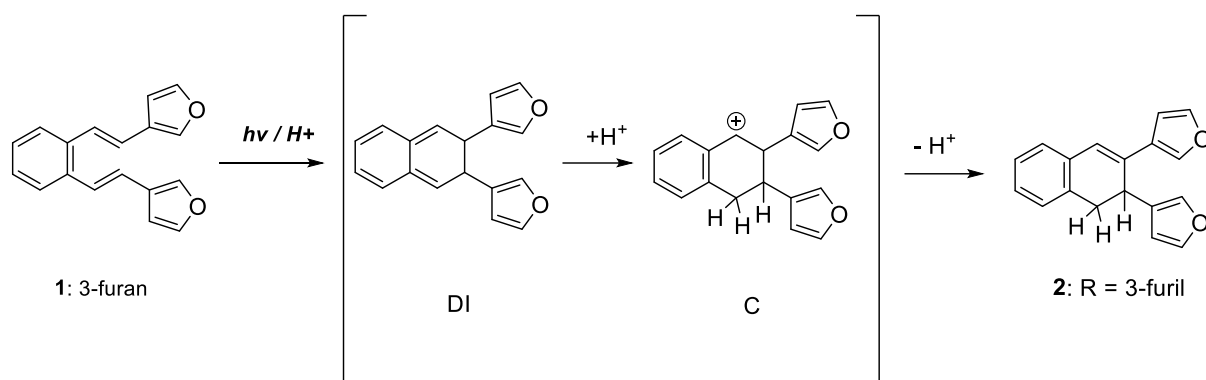


Slika 6. Fotoliza *trans,trans*- izomera

2.3 Fotokemijske transformacije difuranskog derivata 1

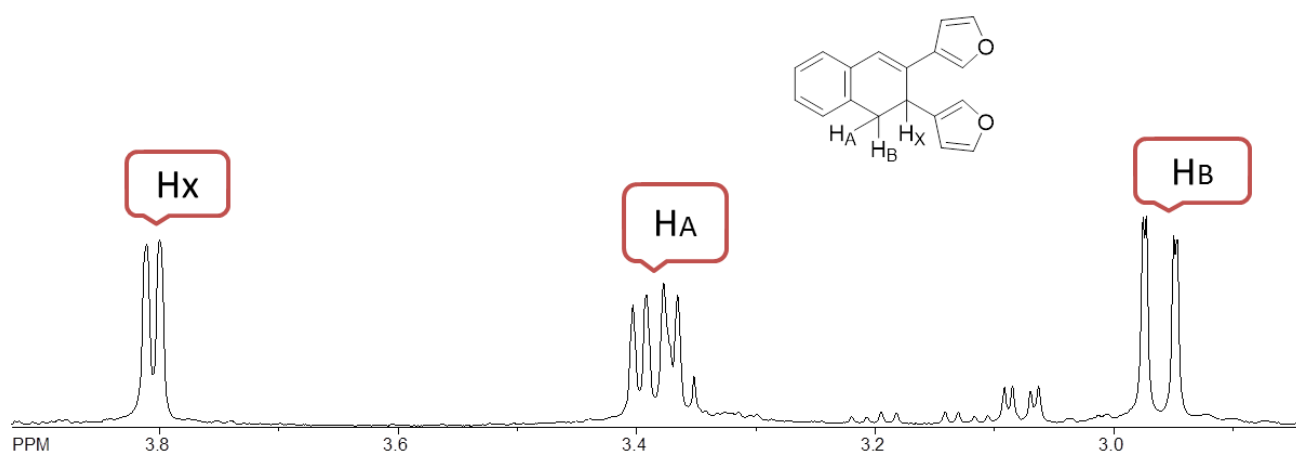
3-furanski derivat je podvrgnut fotokemijskoj reakciji u kiselom mediju. Početni spoj **1** osvjetljava se svjetlošću valne duljine od 350nm u anaerobnim uvjetima u acetonitrilu u trajanju od 2 sata uz dodatak HCl-a. Nakon osvjetljavanja, reakcijska smjesa je neutralizirana natrijevim hidroksidom, ekstrahirana etil-acetatom te osušena pomoću magnezijeva sulfata. Kao glavni produkt dobiven je dihfirnaftalenski derivat **2**, koji je izoliran iz sirove reakcijske smjese kromatografijom na koloni.

Nastajanje fotoproducta **2** se može opisati mehanizmom prikazanim na shemi 11. Glavni proces je reakcija 6π elektrociklizacija pri čemu se formira intermedijer DI koji protoniranjem daje intermedijer C. Deprotoniranjem intermedijera C nastaje konačni produkt **2**. Dobiveni fotoproduct je upotpunosti spektroskopski okarakteriziran.



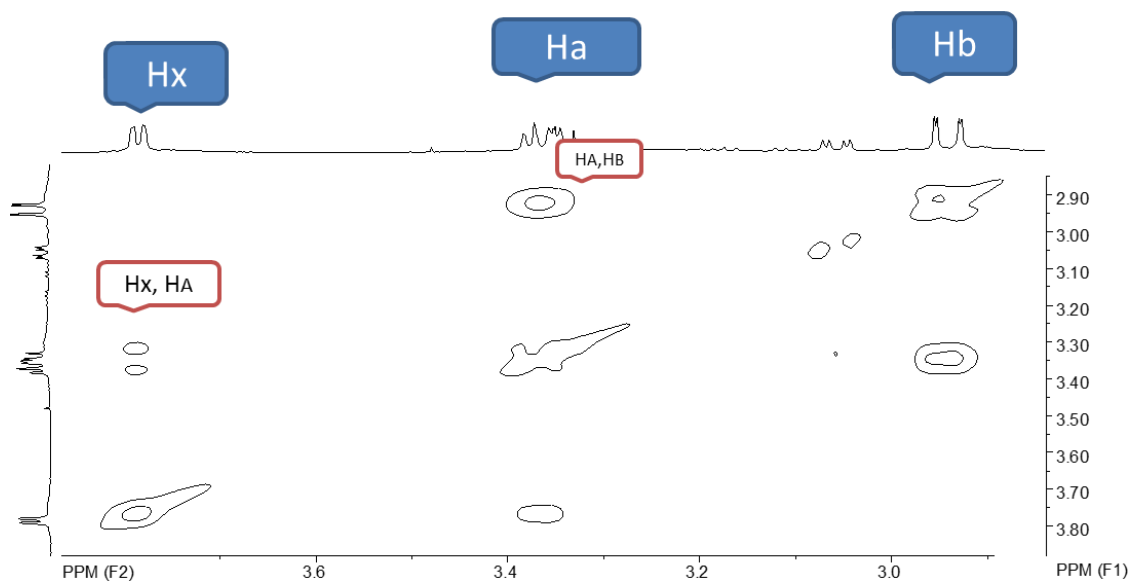
Shema 12.

Na ^1H NMR spektru je prikazan alifatski dio fotoproducta **2** na kojem se jasno može vidjeti karakteristični model "ABX sustava" s tri vodikova atoma.



Slika 7. Alifatski dio ^1H NMR spektara fotoproducta **1**.

Struktura spoja **2** dodatno je potvrđena COSY NMR spektrom na kojem se jasno može vidjeti sprezanje protona H_A s protipnima H_X i H_B , te sprezanje protona H_B s protonom H_A .



Slika 8. Alifatski dio COSY spektra fotoproducta 2.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

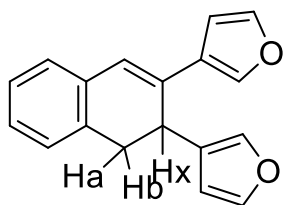
Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenom sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i RPR 350 nm). Kromatografska odjeljivanja provedna su na kolonama punjenim silika-gelom (Fluka 0,063-0,2 nm).

Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija (^1H NMR i ^{13}C NMR), UV-spektrofotometrija, infracrvena spektrofotometrija (IR), masena spektrometrija (MS) i masena spektrometrija visokog razlučivanja (HRMS). ^1H i ^{13}C NMR spektri snimljeni su na spektrometrima Varian Gemini 300 na 300 odnosno 75 MHz, te na instrumentu Bruker AV-600 na 600 odnosno 150 MHz. Svi NMR spektri snimani su u CDCl_3 kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao referencu. IR spektri snimljeni su na Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom, a UV spektri na Varian Cary 50 UV/VIS spektrofotometru. Maseni spektri snimljeni su na vezanom sustavu plinska kromatografija/spektrometrija masa (GC/MS) na instrumentu Varian Saturn 2200 opremljenom kapilarnom kolonom FactorFour VF-5 ms (duljina kolone 50 m x 0,2 mm u.d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 mL min⁻¹) Primijenjeni uvjeti rada plinskog kromatogafa (temperaturni program): delay 2', temperatura injektora 300 °C, u vremenskom periodu od 6' zagrijavanje od 110-250 °C, 250 °C izotermno 6'. HRMS spektri snimljeni su na 4800 MALDI TOF/TOF Analyzer spektrometru.

7,16-7,20 (m, 1H, $J=8,0$ Hz, H-ar), 7,03 (d, 1H, $J=15,9$ Hz, H-et), 6,86 (d, 1H, $J=15,9$ Hz, H-et), 6,67(d, 1H, $J=1,5$ Hz, H-f).

3.3. Fotokemijska reakcija difuranskog derivata 1

Smjesa izomera početnog spoja **18** otopljena je u 100,0 ml acetonitrila i 0,25 ml HCl-a. Reakcijska smjesa propuhuje se 20-ak minuta u struji dušika te je nakon toga osvjetljavana u fotokemijskom reaktoru Rayonetu sa 16 lampi od 350 nm u trajanju od 2 sata. Nakon fotokemijskog osvjetljavanja, reakcijska smjesa neutralizirana je pomoću natrijevog hidroksida te ekstrahira pomoću vode i etil-acetata, a organski sloj sušen je pomoću magnezijevog sulfata. Dobivena smjesa produkata pročišćena je na kolonskoj kromatografiji na silika-gelu uz petroleter kao eluens. Kao glavni produkt izoliran je dihidronaftalenski derivat **2**.



dihifronaftalenski derivat 2: bijeli kristalići, ^1H NMR (CDCl_3 ; 600 MHz) δ/ppm : 7,52 (s, H-f), 7,42 (t, 1H, $J=1,8$ Hz, H-f), 7,07 – 7,16 (m, 6H, 5H-ar, H-f), 6,80 (s, H-f), 6,68 (d, 1H, $J=1,8$ Hz, H-f), 6,11 (d, 1H, $J=1,8$ Hz, H-f), 3,81 (d, 1H, $J=6,7$ Hz, H-X), 3,38 (d.d., 1H, $J=15,6$; 6,7 Hz, H-A), 2,96 (d.d., 1H, $J=15,6$; 1,5 Hz, H-B), ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 136,59 (s), 133,45 (s), 132,40 (s), 132,33 (s), 131,89 (s), 128,49 (d), 128,05 (d), 127,53 (d), 126,95 (d), 126,65 (d), 126,20 (d), 125,60 (d), 125,34 (d), 121,84 (d), 109,61 (d), 107,24 (d), 38,40 (d), 37,16(d), 35,02 (t), 32,59 (d), 29,18(d)

4. ZAKLJUČAK

Početni spoj β,β' -disupstutuirani 3-furanski derivat *o*-divinilbenzena **1** dobiven je Wittigovom reakcijom kao smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera te je podvrgnut fotokemijskom osvjetljavanju u kiselom mediju. Kao glavni produkt izoliran je spoj **2** čije nastajanje se opisuje 6π elektrociklizacijom. Mehanizam dobivenog produkta identičan je mehanizmu analognom tiofenskom derivatu. U oba slučaja heteroatom nema utjecaj na tijek reakcije te u oba slučaja nastaju identični produkti.

5. LITERATURA

- ¹ C.-C. Chen, K. Pan, S.-L. Wang i T.-I. Ho, *J. Lumin.* 71 (1997) 321-328.
- ² S.-L. Wang i T.-I. Ho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 135 (2000) 119-126.
- ³ T.-I. Ho, J.-H. Ho i J.-Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8575-8576.
- ⁴ J.-H. Ho i T.-I. Ho, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4669-4672.
- ⁵ T.-I. Ho i T.-C. Li, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 5665-5667
- ⁶ D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemical and Thermal Transformations of Thiophene *o*-Distyrylbenzene Analogues in Acidic Media, *Croat. Chem Acta* 85 (4) (2012) 425-434
- ⁷ A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in life and society*, John Wiley and sons Inc. Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (1997) 135-164.
- ⁸ D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemical transformation of β,β' -dithienyl substituted *o*-divinylbenzenes leading to 1,2-dihydronaphthalenes or fused pentacyclic compounds: first evidence of electrocyclization process via 2,3-dihydronaphthalene intermediates, *Tetrahedron* 68 (2012) 6873-6880.
- ⁹ M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th edition, John Wiley and Sons, Canada, 2001, str. 1421-1422.

