

Die photoredoxkatalysierte Meerwein-Addition: intermolekulare Aminoarylierung von Alkenen**

Durga Prasad Hari, Thea Hering und Burkhard König*

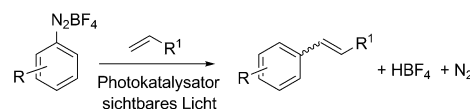
Abstract: Eine Vielzahl von Amiden ist unter milden Bedingungen durch intermolekulare Aminoarylierung unter Verwendung einer photokatalytischen Meerwein-Addition mit sichtbarem Licht erhältlich. Das Syntheseprotokoll erlaubt einen breiten Substratbereich, toleriert eine Bandbreite von funktionellen Gruppen und wurde auf die Synthese eines Isochinolidalkaloids angewendet.

Die Meerwein-Arylierung nutzt die Chemie der Arylradi-kale für synthetisch wertvolle Reaktionen.^[1] Die klassische Meerwein-Arylierung kennt dabei zwei Reaktionsarten: a) die eliminierende Meerwein-Arylierung, die ausschließlich zum Aryl-Alken-Kreuzkupplungsprodukt führt, und b) die additive Meerwein-Arylierung, in der sowohl das Arylradikal als auch ein Halogenatom an das Olefin addieren.^[1b] Die Addition anderer Atome anstelle des Halogens wurde ebenfalls beschrieben.^[1b] In der photokatalysierten Meerwein-Arylierung wurde bisher jedoch nur das Aryl-Alken-Kreuzkupplungsprodukt beobachtet – das synthetisch interessante Alken-Additionsprodukt,^[2] wie es unter den klassischen Bedingungen der Meerwein-Arylierung^[3] zu beobachten ist, konnte bislang nicht erhalten werden. Die Problematik der Meerwein-Addition liegt in der störenden Nebenreaktion des nucleophilen Reaktionspartners mit dem Diazoniumsalz, welche zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führt (Schema 1).^[1b]

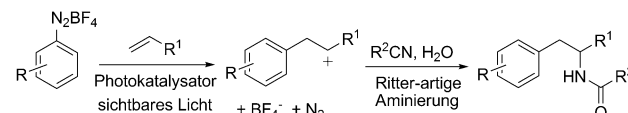
Die Ritter-Reaktion ist eine äußerst nützliche Aminierung zur Bildung von C-N-Bindungen und findet unter anderem Anwendung in der industriellen Erzeugung des HIV-Medikaments Crixivan, des Alkaloids Aristotelon sowie Amantadin.^[2d,4] Wir nutzen die Bedingungen der Ritter-Reaktion, um das in der Photo-Meerwein-Arylierung intermediär entstehende Carbeniumion abzufangen und so das Arylierungs-Additionsprodukt mittels einer intermolekularen Aminoarylierung von Alkenen mit sichtbarem Licht zu erhalten.

Unsere ersten Versuche gingen von einer Reaktion des Diazoniumsalzes **1a** (0.25 mmol) mit 5 Äquivalenten Styrol **2a** unter Verwendung von 2 Mol-% [Ru(bpy)₃]Cl₂ in 1.0 mL CH₃CN und 10 Äquivalenten Wasser bei 20°C aus. Nach

(a) eliminierende Photo-Meerwein-Arylierung



(b) additive Photo-Meerwein-Arylierung



Schema 1. Reaktionstypen der Photo-Meerwein-Arylierung: a) eliminierende Photo-Meerwein-Arylierung, b) additive Photo-Meerwein-Arylierung.

Bestrahlung mit sichtbarem Licht für 4 h wurde das erwartete Produkt **3a** in 42 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1) zusammen mit 1,2-Diphenylethanol als Nebenprodukt erhalten. Daraufhin wurde der Einfluss des Wassergehaltes, der verwendeten Menge an Katalysator sowie der eingesetzten Äquivalente an Styrol auf die Mehrkomponenten-Photoreaktion untersucht. Erfreulicherweise lieferte die Reaktion des Diazoniumsalzes

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.

Nr.	Reaktionsbedingung	Ausb. [%] ^[a]
1	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (2 Mol-%), 2a (5 Äquiv.)	42 ^[b]
2	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (2 Mol-%), 2a (5 Äquiv.)	75
3	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (2 Mol-%), 2a (5 Äquiv.)	65 ^[c]
4	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (2 Mol-%), 2a (5 Äquiv.)	74 ^[d]
5	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (0.5 Mol-%), 2a (5 Äquiv.)	75
6	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.)	88
7	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (0.5 Mol-%), 2a (1.1 Äquiv.)	72
9	Eosin Y (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.)	38
10	Ir(ppy) ₃ (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.)	76
11	Rhodamin B (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.)	5
12	Bengalrosa (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.)	37
13	C ₅₀ H ₄₀ CuF ₆ N ₂ OP ₃ (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.)	21
14	kein Photokatalysator, 2a (2 Äquiv.)	5
15	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (0.5 Mol-%), 2a (2 Äquiv.), kein Licht	0

[a] GC-Ausbeuten unter Verwendung eines internen Standards zur Kalibrierung. [b] Für die Reaktionen wurden 10 Äquiv. H₂O eingesetzt. [c] Die Reaktion wurde in 0.5 mL CH₃CN durchgeführt. [d] Die Reaktion wurde in 2.0 mL CH₃CN durchgeführt. Sofern nicht anders erwähnt wurde alle anderen Reaktionen in 1.0 mL CH₃CN mit 1 Äquiv. H₂O durchgeführt.

[*] M. Sc. D. Prasad Hari, M. Sc. T. Hering, Prof. Dr. B. König
Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: burkhard.koenig@ur.de

[**] Diese Arbeit wurde vom GRK 1626 (Chemische Photokatalyse) der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. T.H. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307051> zu finden.

1a (0.25 mmol) mit 0.5 Mol-% $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, 2 Äquivalenten Styrol **2a** und einem Äquivalent Wasser in 1.0 mL CH_3CN das gewünschte Produkt **3a** in 88 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 6). Die Bildung des Produkts **3a** wird empfindlich durch den Wassergehalt beeinflusst: Eine größere Menge an zugesetztem Wasser führt zur Bildung von 1,2-Diphenylethanol (Tabelle 1, Nr. 1 vs. 2).

Nachdem die optimalen Reaktionsbedingungen gefunden waren, untersuchten wir verschiedene Photokatalysatoren auf ihre Aktivität in dieser Photoreaktion (Tabelle 1, Nr. 6, 9–13). Dabei erwies sich $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ als am besten geeignet.

Des Weiteren wurden Kontrollexperimente sowohl ohne Licht als auch ohne den Photokatalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ durchgeführt. Wie erwartet, wurde keine oder lediglich sehr geringe ($\approx 5\%$) Produktbildung beobachtet (Tabelle 1, Nr. 15 und 14). Wird statt Acetonitril Dichlormethan mit 10 Äquiv. Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt, kann das Produkt **3a** in 70 % Ausbeute isoliert werden.^[5] Daraus kann geschlossen werden, dass es für die vorliegende Photoreaktion nicht zwingend notwendig ist, das organische Nitril als Lösungsmittel zu verwenden. Zusätzlich durchgeführte Experimente konnten zeigen, dass die Reaktion mit keinem der in der klassischen Meerwein-Arylierung gängigen Kupferkatalysatoren abläuft. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutung der photochemischen Variante der Meerwein-Arylierung.^[5]

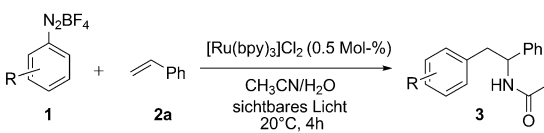
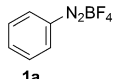
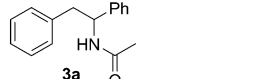
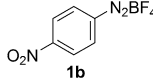
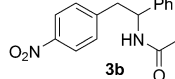
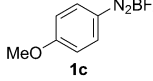
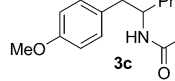
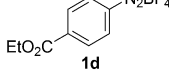
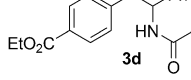
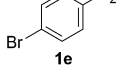
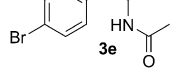
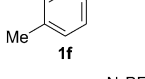
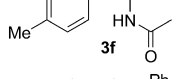
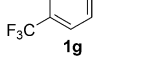
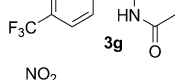
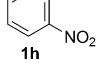
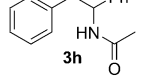
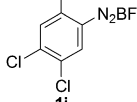
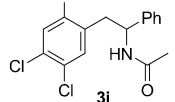
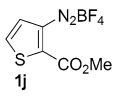
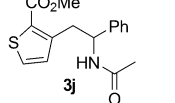
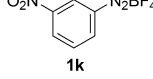
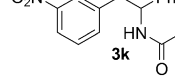
Durch Variation des Diazoniumsalzes wurde die Substratbreite der Photoreaktion ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Aryldiazoniumsalze mit elektronenziehenden, neutralen sowie elektronenschiebenden Substituenten reagieren in guten bis sehr guten Ausbeuten zu dem jeweiligen Produkt. Dabei werden verschiedenste funktionelle Gruppen, wie Ester, Nitrogruppen, Halogene, Ether und Alkylgruppen, toleriert. Zusätzlich zu den erwähnten Aryldiazoniumsalzen wurde auch das Heteroaryldiazoniumsalz **1j** auf seine Reaktivität untersucht; das entsprechende Produkt **3j** konnte in 75 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 2, Nr. 10).

Da Kohlenstoff-Halogen-Bindungen bei dieser Umsetzung nicht angegriffen werden, bietet sie die Möglichkeit, in einem einzigen Syntheseschritt zu halogensubstituierten Amiden zu gelangen (Tabelle 2, Nr. 5 und 9), welche wichtige Ausgangsmaterialien für Übergangmetallkatalysen oder den Einsatz von organometallischen Reagentien darstellen.

Um die Anwendungsmöglichkeiten der Reaktion weiter zu untersuchen, wurde das eingesetzte Nitril variiert. Verschiedenste organische Nitrile können verwendet werden. Die Ergebnisse der Reaktion von Diazoniumsalz **1b** und Styrol **2a** mit unterschiedlichen Nitrilen sind in Tabelle 3 dargestellt. Primäre, sekundäre und tertiäre Alkylnitrile reagieren in einer sauberen Reaktion mit guten bis sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Produkten. Bemerkenswerterweise kann auch Cyclopropancarbonitril durch vierstündige Bestrahlung mit blauem Licht bei Raumtemperatur zu dem erwarteten Produkt **3m** in einer Ausbeute von 65 % umgesetzt werden (Tabelle 3, Nr. 3).

Nachdem wir zeigen konnten, dass die Reaktion eine breite Anwendbarkeit in Bezug auf Diazoniumsalze und Nitrile besitzt, haben wir sie auf ihre Toleranz gegenüber un-

Tabelle 2: Variationsbreite an einsetzbaren Diazoniumsalzen.^[a]

			
Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
1			82
2			92
3			70
4			82
5			76
6			70
7			73
8			87
9			50
10			75
11			70

[a] Für die Reaktionen wurde **1** (0.25 mmol), Styrol **2a** (2 Äquiv.), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (0.005 Äquiv.) und 1 Äquiv. Wasser in 1.0 mL CH_3CN eingesetzt. [b] Ausbeute des isolierten Produkts nach Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie mit Silicagel als Säulenmaterial.

terschiedlichen Alkenen untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. *para*-Substituierte Styrole mit elektronenziehenden, neutralen sowie elektronenschiebenden Gruppen gaben nach vierstündiger Belichtung durchgehend das erwünschte Produkt in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 4, Nr. 1, 3, 6 und 7). Die Anwendungsbreite der Photoreaktion schließt interne Alkene ein, wie die Reaktion des Diazoniumsalzes **1b** mit *trans*- β -Me-

Tabelle 3: Reaktivität gegenüber verschiedenen Nitrilen.^[a]

Nr.	Nitril	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	
1	CH ₃ CN		92	
2			84	
3			65	
4			71	
5			80	
6			72	
7			60	

[a] Für die Reaktionen wurde **1** (0.25 mmol), Styrol **2a** (2 Äquiv.), [Ru(bpy)₃]Cl₂ (0.005 Äquiv.) und 1 Äquiv. Wasser in 1.0 mL des entsprechenden Nitrils eingesetzt. [b] Ausbeute des isolierten Produkts nach Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie mit Silicagel als Säulenmaterial.

thylstyrol zeigt, die regioselektiv das Produkt **3u** in 75 % Ausbeute (d.r. 65:35) liefert.^[2d] Interessanterweise können auch *trans*-Stilben, Zimtsäureester und Benzalaceton in der Mehrkomponentenreaktion eingesetzt werden. Die entsprechenden Produkte werden regioselektiv in moderaten Ausbeuten erhalten (Tabelle 4, Nr. 2, 4 und 8).

Um den präparativen Nutzen der Photo-Meerwein-Additionsreaktion zu demonstrieren, haben wir sie mit einer bekannten Synthese von Larsen und Mitarbeitern kombiniert, um 3-Aryl-3,4-dihydroisochinoline zu erhalten (Schema 2).^[6] Die Reaktion des Diazoniumsalzes **1a** mit Styrol **2a** ergab unter Standardbedingungen der Photoreaktion Produkt **3a**, welches im Folgeschritt mit Oxalylchlorid und FeCl₃ zu 3-Aryl-3,4-dihydroisochinolin **4** umgesetzt wurde.^[6a]

Der in Schema 3 dargestellte mechanistische Vorschlag für die Photo-Meerwein-Additionsreaktion basiert auf abgefangenen postulierten Radikalintermediaten und Literaturberichten.^[2d, 3a, 7] Zunächst wird durch Einelektronenübertragung aus dem angeregten Zustand des Photokatalysators

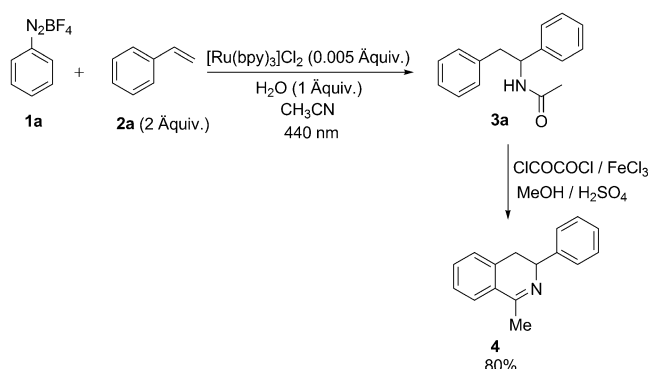
Tabelle 4: Variation des Alkens.^[a]

Nr.	R ¹	R ²	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
1	H	H		92
2	Ph	H		53
3	H	Cl		87
4	COOMe	H		20
5	Me	H		75 ^[c]
6	H	COOH		97
7	H	Me		55
8	COMe	H		43

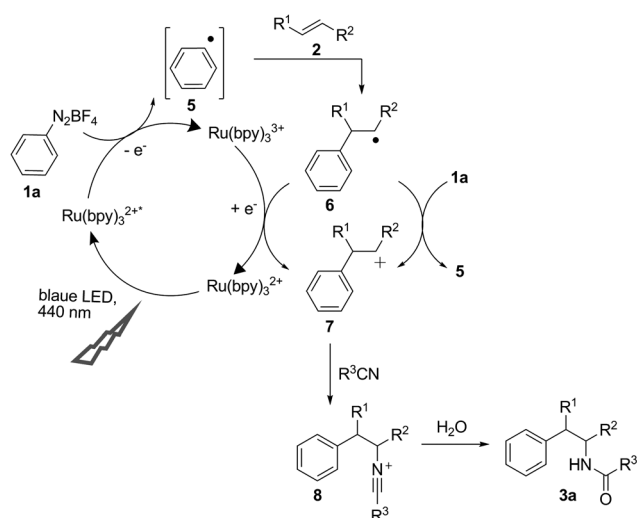
[a] Für die Reaktionen wurde **1** (0.25 mmol), Styrol **2a** (2 Äquiv.), [Ru(bpy)₃]Cl₂ (0.005 Äquiv.) und 1 Äquiv. Wasser in 1.0 mL CH₃CN eingesetzt. [b] Ausbeute des isolierten Produkts nach Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie mit Silicagel als Säulenmaterial. [c] d.r. (65:35).

[Ru(bpy)₃]^{2+*} auf das Diazoniumsalz **1a** ein Arylradikal **5** erzeugt, welches im Folgenden an das Alken **2** addiert. Das hierbei entstehende radikalische Intermediat **6** wird zum Carbenium-Ion **7** oxidiert.^[3e] Das kationische Intermediat wird nun durch das Nitril (R³CN) nucleophil angegriffen, und durch Hydrolyse entsteht schließlich das Produkt der Aminoaurylierung **3a**.^[2d]

Das radikalische Intermediat **6** wird entweder durch das starke Oxidationsmittel [Ru(bpy)₃]³⁺ oxidiert, wodurch der katalytische Zyklus geschlossen wird, oder es reagiert in einer Radikalkettenübertragung mit dem Diazoniumsalz **1a**. Die



Scheme 2. Anwendung der Photoreaktion auf die Synthese von 3-Aryl-3,4-dihydroisochinolin.



Scheme 3. Postulierter Mechanismus der additiven Photo-Meerwein-Reaktion.

postulierten radikalischen Intermediate **5** und **6** wurden durch Abfangreaktionen mit TEMPO nachgewiesen.^[3c-e,5] Zusätzlich zu der Reaktion mit Nitrilen konnte das Carbenium-Ion **7** auch mit Wasser und Methanol abgefangen werden, weshalb die Existenz von **7** als wahrscheinlich angesehen werden kann.^[5]

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Knüpfung von C_{Alkyl}-N-Bindungen mittels einer intermolekularen, durch sichtbares Licht vermittelten Aminoarylierung von Alkenen möglich ist. Dabei handelt es sich, nach unserem Wissen, um das erste Beispiel einer photokatalytischen Meerwein-Addition. Die Mehrkomponentenreaktion liefert unterschiedliche Amide effizient unter milden Bedingungen und mit einer hohen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen. Die Variationsbreite einsetzbarer Diazoniumsalze, Nitrile und Alkene ist dabei groß. Viele der so erhaltenen Produkte sind auf anderem Wege nur schwer herzustellen und sind aufgrund der Halogensubstituenten wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere synthetische Modifikationen. Exemplarisch wurde eines der Produkte zur Synthese von 3-Aryl-3,4-dihydroisochinolin genutzt. Die Aufklärung des postulierten Mecha-

nismus und mögliche Anwendungen der Reaktion in der Synthese biologisch aktiver Substanzen werden derzeit in unserem Labor untersucht.

Eingegangen am 11. August 2013,
veränderte Fassung am 17. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 4. Dezember 2013

Stichwörter: Aminoarylierung · Arylradikale · Meerwein-Addition · Photokatalyse · Sichtbares Licht

- [1] a) H. Meerwein, E. Büchner, K. van Emster, *J. Prakt. Chem.* **1939**, 152, 237–266; b) M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 820–833; c) M. R. Heinrich, O. Blank, D. Ullrich, M. Kirschstein, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9609–9616; d) M. R. Heinrich, O. Blank, S. Wölfel, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3323–3325; e) S. B. Höfling, A. L. Bartuschat, M. R. Heinrich, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9963–9966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9769–9772; f) M. R. Heinrich, A. Wetzel, M. Kirschstein, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3833–3835; g) G. Pratsch, C. A. Anger, K. Ritter, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4104–4108; h) G. Pratsch, M. Heinrich in *Radicals in Synthesis III*, Vol. 320 (Hrsg.: M. Heinrich, A. Gansäuer), Springer, Berlin, **2012**, S. 33–59; i) A. Wetzel, G. Pratsch, R. Kolb, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2547–2556; j) H. Zollinger, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 335–341; k) M. K. Staples, R. L. Grange, J. A. Angus, J. Ziogas, N. P. H. Tan, M. K. Taylor, C. H. Schiesser, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 473–479; l) R. Leardini, G. F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1390–1391; m) M. Mahesh, J. A. Murphy, F. LeStrat, H. P. Wessel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, DOI: 10.3762/bjoc.5.1.
- [2] Aktuelle Beispiele zur Funktionalisierung von Alkenen mit sichtbarem Licht: a) S. Donck, A. Baroudi, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, C. Ollivier, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1477–1482; b) G. Fumagalli, S. Boyd, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2013**, 15, 4398–4401; c) Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3414–3420; d) Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Org. Lett.* **2013**, 15, 2136–2139.
- [3] a) D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4832–4842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4734–4743; b) D. P. Hari, T. Hering, B. König, *Chim. Oggi* **2013**, 31, 59–62; c) D. P. Hari, T. Hering, B. König, *Org. Lett.* **2012**, 14, 5334–5337; d) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2958–2961; e) P. Schroll, D. P. Hari, B. König, *ChemistryOpen* **2012**, 1, 130–133; f) T. Hering, D. P. Hari, B. König, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10347–10352; g) F. Mo, G. Dong, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 1582–1593; h) D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18566–18569.
- [4] a) J. J. Ritter, P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 4045–4048; b) J. J. Ritter, J. Kalish, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 4048–4050; c) J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford Press, New York, **2011**; d) R. Vardanyan, V. J. Hruby, *Synthesis of Essential Drugs*, Elsevier, Amsterdam, **2006**; e) L. Kurti, B. Czako, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier/Academic Press, Burlington, **2005**; f) M. Y. Lebedev, M. B. Erman, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1397–1399; g) H. Fernholz, H. J. Schmidt, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 496–496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 521–521; h) L. I. Krimen, D. J. Cota, *Organic Reactions*, Wiley, Hoboken, **2004**; i) A. García Martínez, R. Martínez Alvarez, E. Teso Vilar, A. García Fraile, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 581–582.
- [5] Für weitere Details siehe Hintergrundinformationen.

- [6] a) R. D. Larsen, R. A. Reamer, E. G. Corley, P. Davis, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, I. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6034–6038; b) M. Movassaghi, M. D. Hill, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3485–3488.
- [7] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; b) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; c) J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6934–6944; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828–6838; d) J. Yu, L. Zhang, G. Yan, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2625–2628; e) Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9705–9709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9567–9571; f) E. Kim, S. Choi, H. Kim, E. J. Cho, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6209–6212; g) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5517–5520; h) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1093–1098; i) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 479–485.
-