

und unter oxidativen Bedingungen mit Olefinen gekuppelt.<sup>[7]</sup> Ähnlich wie Friedel-Crafts-Reaktionen verlaufen solche Umsetzungen aber nur bei wenigen Substraten positionsselektiv; in der Regel werden Produktgemische erhalten, deren Auftrennung Probleme bereitet. Allgemeiner anwendbar ist die zweite Methode, bei der aromatische Carbonsäuren als Arylquellen dienen.<sup>[8–10]</sup> Diese werden zunächst in Anhydride oder *p*-Nitrophenylester überführt und dann in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren unter Decarbonylierung olefiniert. Das Substitutionsmuster am Aren ist dabei durch die Position der Carboxylatgruppen vorgegeben. Als Koppelprodukte werden Carbonsäuren bzw. *p*-Nitrophenol erzeugt, die mit aromatischen Carbonsäuren wieder in die Ausgangsmaterialien überführt werden können, sodass im Gesamtprozess nur CO und Wasser freigesetzt werden. Die technische Umsetzung solcher Kreislaufprozesse wäre allerdings überaus aufwändig, und es ist zu befürchten, dass der ökologische Vorteil der Salzfreiheit durch den hohen Energiebedarf für Abtrennung und Rückführung der Koppelprodukte wieder verloren geht.

Sowohl unter ökonomischen als auch aus ökologischen Gesichtspunkten besteht daher weiterhin ein hoher Bedarf an alternativen Prozessen, die von umweltfreundlichen Startmaterialien ausgehen und weder Abfallsalze erzeugen noch energieaufwändige Stoffkreisläufe erfordern.

Im Folgenden berichten wir über eine neue Strategie zur Einführung von Seitenketten in aromatische Systeme, die diese Anforderungen hervorragend erfüllt (Schema 1). Dabei werden aromatische Carbonsäuren **1** zunächst durch Umset-

### Pd-katalysierte Kupplungen

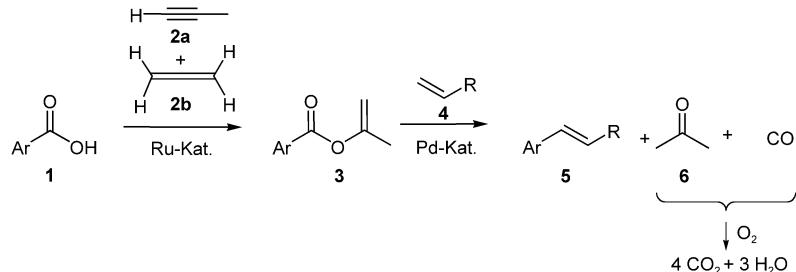
## Decarbonylierende Heck-Olefinition von Enolestern: ein salzfreier und umweltfreundlicher Zugang zu Vinylarenen\*\*

Lukas J. Goosßen\* und Jens Paetzold

Professor Manfred Reetz zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Mizoroki-Heck-Reaktion hat als eine der elegantesten Methoden zur Kupplung einer Seitenkette an einen aromatischen Ring sowohl in Forschungs- als auch in Industrielabors vielfältige Anwendungen gefunden.<sup>[1]</sup> Die traditionellen Varianten, bei denen Arylhalogenide,<sup>[2]</sup> Aryl triflate,<sup>[3]</sup> Diazoniumsalze,<sup>[4]</sup> Aroyl-<sup>[5]</sup> oder Sulfonylhalogenide<sup>[6]</sup> als Arylierungsmittel eingesetzt werden, erfordern allerdings stets stöchiometrische Mengen einer Base, um die bei der Reaktion freigesetzte Säure zu neutralisieren. Entsprechend ist dabei die Bildung großer Salzmengen unvermeidbar, deren Abtrennung und umweltgerechte Entsorgung besonders im industriellen Maßstab einen erheblichen Aufwand verursachen.

Bisher sind zwei unterschiedliche Methoden angewandt worden, um diese Salzfracht zu vermindern: Bei einem Verfahren werden Arene als Arylierungsmittel eingesetzt



**Schema 1.** Salzfreie Synthese von Vinylarenen aus Carbonsäuren.

zung mit Propin (**2a**) oder Allen (**2b**), die als Nebenprodukte in der C<sub>3</sub>-Fraktion beim Steamcracken anfallen,<sup>[11a]</sup> abfallfrei und atomökonomisch in die Isopropenylester **3** überführt. Diese Zwischenstufen werden in einer neu entwickelten decarbonylierenden Heck-Olefinition zu den Vinylarenen **5** umgesetzt. Als Koppelprodukte entweichen CO und Aceton (**6**), mit deren umweltneutraler Verbrennung der Energiebedarf der Reaktion teilweise gedeckt werden könnte.

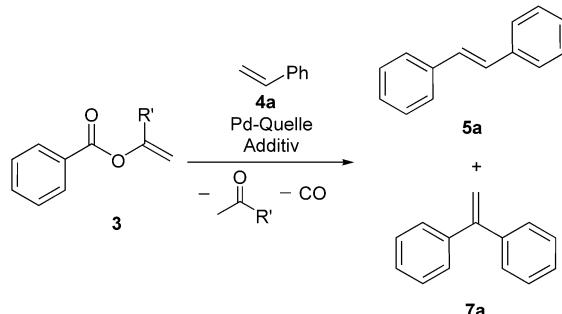
Während für den ersten Reaktionsschritt verschiedene aktive Katalysatorsysteme zur Verfügung stehen,<sup>[11]</sup> sind metallkatalysierte Kupplungsreaktionen von Enolestern noch gänzlich unbekannt. Für den zweiten Verfahrensschritt mussten daher zunächst Metallkomplexe gefunden werden, die aktiv genug sind, um in die C–O-Bindung der reaktionsfähigen Enolester zu inserieren. Mit solchen Katalysatoren ist ein Zyklus aus oxidativer Addition der Enolester unter

[\*] Dr. L. J. Goosßen, J. Paetzold  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2985  
E-mail: goossen@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. M. T. Reetz für steten Rat und großzügige Unterstützung unserer Arbeiten, Herrn D. Neis für die Durchführung von Reihenversuchen und der DFG, dem FCI und dem BMBF für finanzielle Förderung.

Bildung eines Acyl-Metall-Enolats, Decarbonylierung zum Arylkomplex, Insertion des Olefins in die Metall-Aryl-Bindung,  $\beta$ -Hydrideliminierung und Protonierung des Enolats unter Freisetzung des entsprechenden Ketons denkbar.<sup>[12]</sup>

Mit der Umsetzung von Benzoesäureisopropenylester (**3a**, R' = Me) mit Styrol (**4a**) zu *trans*-Stilben (**5a**) als Modellreaktion (Schema 2) wurden verschiedene Kombinationen aus Palladiumverbindungen, Additiven und Liganden



**Schema 2.** Decarbonylierende Heck-Olefinierung von Benzoesäure-enoestern.

hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht (Tabelle 1). Während mit Palladiumacetat oder [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] kaum Umsatz beobachtet wurde, zeigten Palladium(II)-halogenide bescheidene katalytische Aktivitäten für die gewünschte Reaktion (Nr. 1–4). Wie auch bei decarbonylierenden Olefinierungen von Anhydriden und *p*-Nitrophenylestern wurden die Umsätze durch den Zusatz von Alkalimetallhalogeniden gesteigert (Nr. 5, 8–11), ein vorzeitiges Ausfallen von Palladiummetall konnte durch diese Additive jedoch nicht gänzlich verhindert werden. Liganden wie Amine oder Phosphane stabilisierten die Pd-Zwischenstufen zwar in Lösung, senkten aber die katalytische Aktivität deutlich (Nr. 6, 7). Aus diesen Gründen wurden mit den besten Systemen für die Umsetzung von Anhydriden<sup>[8d]</sup> oder *p*-Nitrophenylestern<sup>[8b]</sup> bei Reaktionen mit Isopropenylestern nur unbefriedigende Ausbeuten erzielt (Nr. 5 und 6).

Systeme aus PdBr<sub>2</sub> und Tetraalkylammonium- oder Tetraphosphoniumbromiden erwiesen sich als aktive und selektive Katalysatoren für diese Substrate (Nr. 12 und 13). Erst die hydroxyfunktionalisierten Ammoniumsalze *N*-Dodecyl-*N*-methylphedriniumbromid (**8a**) und Tributyl(2-hydroxyethyl)-

**Tabelle 1:** Optimierung des Katalysatorsystems für die Reaktion in Schema 2.<sup>[a]</sup>

Nr.	Pd-Quelle	Additiv	R'	Solvans	Umsatz	Sel. <sup>[b]</sup>
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	–	Me	NMP	0	n. b. <sup>[c]</sup>
2	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	–	Me	NMP	0	n. b. <sup>[c]</sup>
3	PdCl <sub>2</sub>	–	Me	NMP	45	80
4	PdBr <sub>2</sub>	–	Me	NMP	50	90
5	PdCl <sub>2</sub>	LiCl	Me	NMP	60	>95
6 <sup>[d]</sup>	PdCl <sub>2</sub>	LiCl	Me	NMP	38	95
7 <sup>[e]</sup>	PdCl <sub>2</sub>	LiCl	Me	NMP	10	n. b. <sup>[c]</sup>
8	PdCl <sub>2</sub>	LiBr	Me	NMP	70	>95
9	PdBr <sub>2</sub>	NaBr	Me	NMP	75	70
10	PdBr <sub>2</sub>	KBr	Me	NMP	80	>95
11	PdBr <sub>2</sub>	LiBr	Me	NMP	70	>95
12	PdBr <sub>2</sub>	( <i>n</i> Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>–</sup>	Me	NMP	100	90
13	PdBr <sub>2</sub>	( <i>n</i> Oct) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Br <sup>–</sup>	Me	NMP	95	90
14	PdBr <sub>2</sub>	<b>8a</b>	Me	NMP	100	>95
15	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Me	NMP	100	>95
16	PdBr <sub>2</sub>	<b>8c</b>	Me	NMP	100	75
17 <sup>[f]</sup>	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Me	NMP	100	95
18	PdBr <sub>2</sub> /Celite	<b>8b</b>	Me	NMP	100	95
19 <sup>[g]</sup>	PdBr <sub>2</sub> /Celite	<b>8b</b>	Me	NMP	100	95
20	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Me	DMF	35	50 <sup>[h]</sup>
21	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Me	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	40	55
22	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Me	Sulfolan	90	50
23	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Me	–	90	80
24	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	H	NMP	40	80
25	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	tBu	NMP	80	90
26	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	Ph	NMP	90	90
27	PdBr <sub>2</sub>	<b>8b</b>	<i>n</i> Bu	NMP	100	<10 <sup>[i]</sup>

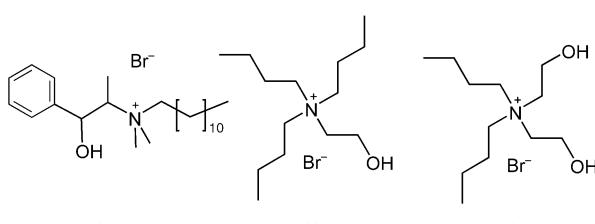
[a] Reaktionsbedingungen: 1 mmol Benzoesäureenolester **3**, 2 mmol Styrol (**4a**), 0.03 mmol Pd-Quelle, 0.03 mmol Additiv, 0.03 mmol Ligand, 4 mL Solvens, 16 h, 160°C. Umsätze und Selektivitäten (jeweils in % angegeben) wurden durch GC-Analyse mit *n*-Tetradecan als internem Standard bestimmt. Das Verhältnis **5a**:**7a** betrug bei allen Umsetzungen etwa 10:1. [b] Wichtige Nebenprodukte: Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid. [c] n. b.: nicht bestimmt. [d] Mit Ligand Isochinolin. [e] Mit Ligand PPh<sub>3</sub>. [f] 0.5 mL Solvens, 0.005 mmol PdBr<sub>2</sub> und Additiv. [g] Wiederholung mit regeneriertem Katalysator. [h] Nebenprodukt: *N,N*-Dimethylbenzoesäureamid. [i] Isomerisierung zum inneren Olefin.

menge konnte mit diesen Additiven ohne Ausbeuteverlust auf 0.5 Mol-% reduziert werden (Nr. 17).

Es gelang auch, den Katalysator nach der Methode von de Vries wiederzuverwenden (Nr. 18 und 19).<sup>[14]</sup> Dabei wurde dem Reaktionsgemisch Kieselgur zugesetzt, auf dem sich im Lauf der Reaktion das reduzierte Palladium abschied. Nach der Reaktion wurde der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt und mit NMP-Lösungen äquivalenter Mengen Br<sub>2</sub> und **8b** versetzt. So erhielten wir ein Gemisch, das die gleiche Aktivität wie der ursprüngliche Katalysator zeigte.

NMP erwies sich als ein besonders gutes Lösungsmittel (Nr. 15, 20–22). Bei diesen Reaktionen genügen deutlich geringere Lösungsmittelmengen als bei traditionellen Heck-Olefinierungen, da keine stöchiometrischen Mengen anorganischer Salze gelöst werden müssen (Nr. 17). Sogar ganz ohne Lösungsmittel wurden noch beachtliche Ausbeuten erzielt – aus ökologischer Sicht ein großer Vorteil des neuen Verfahrens (Nr. 23).

Nicht nur Isopropenylester, sondern auch andere Enol-ester mit terminalen Doppelbindungen, z. B. Benzoesäure-vinylester (**3b**, R' = H), Benzoesäure-1-(*tert*-butyl)vinylester



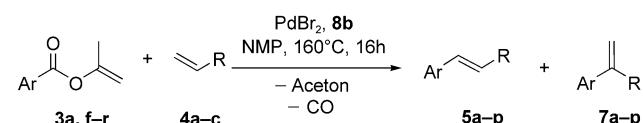
ammoniumbromid (**8b**) konnten die Pd-Verbindungen lange genug in Lösung halten, um quantitative Umsätze bei hohen Selektivitäten zu erzielen (Nr. 14–16).<sup>[13]</sup> Die Katalysator-

(**3c**, R' = *t*Bu) und Benzoësäure-1-phenylvinylester (**3d**, R' = Ph) wurden erfolgreich olefiniert (Nr. 24–26). Bei der Umsetzung von Benzoësäure-2-hex-1-enylester (**3e**, R' = *n*Bu) tritt allerdings überwiegend Isomerisierung zu einem Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-Benzoësäure-2-hex-2-enylester auf (Nr. 27).

In der Modellreaktion mit dem vergleichsweise reaktionsfähigen Styrol erhielten wir erwartungsgemäß vorwiegend *trans*-Stilben (**5a**), der Anteil von 1,1-Diphenylethen (**7a**) lag mit optimierten Versuchsbedingungen unter 10 %. Als einziges Nebenprodukt wurde Triphenylethen gebildet (ca. 2 %). Wie auch bei traditionellen Heck-Olefinierungen ergaben aktivierte Olefine wie Acrylsäurederivate (z.B. **5p** in Tabelle 2), noch weitaus höhere Selektivitäten.

Um die Anwendungsbreite der neuen Reaktion zu ermitteln, wurden die Carbonsäureisopropenylester **3a,f–r** aus den Carbonsäuren und gasförmigem Propin hergestellt<sup>[11c]</sup> und mit den Olefinen **4a–c** gemäß Schema 3 umgesetzt. Tabelle 2 bestätigt die breite Anwendbarkeit der neuen Heck-Olefinierung. Sowohl elektronenreiche als auch elek-

tronenarme aromatische, heteroaromatische und vinyllische Carbonsäureisopropenylester lassen sich in guten Ausbeuten mit verschiedenen Olefinen umsetzen. Dabei bereiten viele Funktionalitäten, einschließlich Nitro-, Ester-, Ether-, Keto-,



**Schema 3.** Decarbonylierende Heck-Olefinierung von Carbonsäure-isopropenylestern.

Trifluormethyl- und sogar Formylgruppen, keinerlei Probleme.

Da ausschließlich flüchtige Koppelprodukte gebildet werden, ist die Aufarbeitung der Reaktionen denkbar einfach: Nach Filtrieren oder Zentrifugieren und Entfernen von

**Tabelle 2:** Umsetzung verschiedener Carbonsäureisopropenylester mit Olefinen (Schema 3).<sup>[a]</sup>

Verbindung	Struktur	Ausb. <sup>[b]</sup>	5: <b>7</b> <sup>[c]</sup>	Verbindung	Struktur	Ausb. <sup>[b]</sup>	5: <b>7</b> <sup>[c]</sup>
5a		95	10:1	5i		92	8:1
5b		85	9:1	5j		75	9:1
5c		78	13:1	5k		98	9:1
5d		92	13:1	5l		77	9:1
5e		96	10:1	5m		95	15:1
5f		75	10:1	5n		87	15:1
5g		99	15:1	5o		67	5:1 <sup>[d]</sup>
5h		63	9:1	5p		98	> 50:1

[a] Reaktionsbedingungen: 1 mmol Carbonsäureisopropenylester, 2 mmol Olefin, 0.03 mmol PdBr<sub>2</sub>, 0.03 mmol **8b**, 4 mL NMP, 160°C, 16 h.

[b] Gesamtausbeute [%] an Vinylarenen (isolierte Produkte). [c] Die Verhältnisse von 1,2- zu 1,1-substituierten Vinylarenen wurden durch GC-Analyse ermittelt. [d] Mischung verschiedener Doppelbindungsisomere.

Lösungsmittel und Olefinresten im Hochvakuum wird das Vinylaren destillativ gereinigt.

Somit ist erstmals ein effizientes Katalysatorsystem für die decarbonylierende Heck-Olefinierung von Enolestern entwickelt worden. Im Unterschied zu traditionellen Heck-Reaktionen kann bei dieser Variante auf den Zusatz von Base und auch von Lösungsmittel verzichtet werden, und anstelle von Salzabfällen werden lediglich flüchtige, brennbare Koppelprodukte gebildet. In Kombination mit einer abfallfreien Synthese der Isopropenylester durch Addition von Carbonsäuren an Propin ergibt sich ein salzfreier, umweltfreundlicher Gesamtprozess zur Erzeugung von Vinylarenen aus der Vielfalt verfügbarer aromatischer Carbonsäuren. Dieses erste Beispiel einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion von reaktionsträgen Enolestern könnte auch für verwandte Reaktionen wie Ketonsynthesen oder Reduktionen neue Perspektiven eröffnen.<sup>[15]</sup>

## Experimentelles

**5p:** In einen 20-mL-Kolben werden  $\text{PdBr}_2$  (8.00 mg, 0.03 mmol), **8b** (9.30 mg, 0.03 mmol) und Kieselgur (200 mg) vorgelegt. Das Gefäß wird 15 Minuten bei 140°C im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Anschließend werden mit einer Spritze unter Argon **3a** (162 mg, 1.00 mmol), **4c** (175  $\mu\text{L}$ , 1.20 mmol) und NMP (4.00 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Argon 16 h bei 160°C gerührt. Anschließend wird vom Pd/Kieselgur-Gemisch abfiltriert, die flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt, und das Produkt wird durch fraktionierende Destillation gereinigt. So erhält man **5p** (195 mg, 95 %) als farblose Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmen mit denen von (*E*)-3-Phenylprop-2-ensäure-1-butylesterüberein (CAS-Nr. [538-65-8]). Das Pd/Kieselgur-Gemisch wird im Vakuum getrocknet, anschließend mit  $\text{Br}_2$  (2.00  $\mu\text{L}$ , 0.037 mmol) in 1 mL NMP versetzt und 15 Minuten gerührt. Nach dem Zusatz von **8b** (9.30 mg, 0.03 mmol) kann das Gemisch erneut als Katalysator eingesetzt werden.

Die Versuche in Tabelle 2 wurden analog durchgeführt. Die Produkte wurden säulenchromatographisch gereinigt und durch NMR-Spektroskopie, MS und HR-MS charakterisiert.

Eingegangen am 11. Juli 2003,  
veränderte Fassung am 27. Oktober 2003 [Z52357]  
Online veröffentlicht am 29. Januar 2004

**Stichwörter:** Alkene · Enolester · Heck-Reaktion ·  
Homogene Katalyse · Palladium

- [1] a) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*–390; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; c) C. E. Tucker, J. G. de Vries, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 111–118.
- [2] Beispiele für besonders aktive Katalysatoren: a) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *103*, 133–146; b) K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132; c) A. F. Little, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211; d) A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *Synlett* **2000**, *11*, 1589–1592; e) M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 170–173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165–168.
- [3] a) S. Cacchi, E. Moreau, G. Ortal, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2271–2274; b) W. J. Scott, G. T. Crisp, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4630–4632.

- [4] a) K. Kikukawa, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1977**, 159–162; b) K. Kikukawa, K. Ikenaga, K. Kono, K. Toritani, F. Wada, T. Matsuda, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 277–282.
- [5] M. Miura, H. Hashimoto, K. Itoh, M. Nomura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, *8*, 2207–2211.
- [6] H. U. Blaser, A. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 267–274.
- [7] a) T. Yokota, M. Tani, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1476–1477; b) M. Dams, D. E. De Vos, S. Celen, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3636–3639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3512–3515.
- [8] a) M. S. Stephan, A. J. J. M. Teunissen, G. K. M. Verzijl, J. G. de Vries, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 688–690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 662–664; b) L. J. Gooßen, J. Paetzold, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1285–1289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1237–1241; c) L. J. Gooßen, J. Paetzold, L. Winkel, *Synlett* **2002**, 1721–1723; d) A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, *Kinet. Catal.* **2000**, *41*, 743–744.
- [9] Eine direkte, aber nicht salzfreie Olefinierung von Carbonsäuren: A. G. Myers, D. Tanaka, M. R. Mannion, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11250–11251.
- [10] Für ein alternatives Konzept siehe: T. Sugihara, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4820–4822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4672–4674.
- [11] a) C. Bruneau, M. Neveux-Duflos, P. H. Dixneuf, *Green Chem.* **1999**, *1*, 183–185, zit. Lit.; b) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2230–2239; c) L. J. Gooßen, J. Paetzold, D. Koley, *Chem. Commun.* **2003**, 706–707.
- [12] Mechanistische Untersuchungen Pd-katalysierter Reaktionen: C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [13] **8a** ist kommerziell verfügbar; **8b,c** wurden durch Alkylierung der entsprechenden Amine mit 2-Bromethanol hergestellt.
- [14] A. H. M. de Vries, F. J. Parlevliet, L. Schmieder-van de Vondervoort, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, M. A. M. Walet, J. G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 996–1002.
- [15] a) L. J. Gooßen, K. Ghosh, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3566–3568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3458–3460; b) K. Nagayama, F. Kawata, M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 367–368; c) L. J. Gooßen, K. Ghosh, *Chem. Commun.* **2002**, 836–837.