

2-브로모-3-(프로프-2-인-1-일옥시)피리딘과 1-클로로-1,1,2,2,2-펜타메틸디실란의 그리냐르 반응

신흥희 · 박승기*

수원대학교 공과대학 바이오화학산업학부
(접수 2018. 4. 25; 게재확정 2018. 5. 19)

The Grignard Reaction of 2-Bromo-3-(Prop-2-yn-1-yloxy)pyridine with 1-Chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane

Hong Hee Shin and Seung Ki Park*

Department of Bio and Chemical Industry, College of Engineering, The University of Suwon, Hwaseong,
Gyeonggi 18323, Korea. *E-mail: skpark@suwon.ac.kr
(Received April 25, 2018; Accepted May 19, 2018)

Key words: 2-Bromo-3-(Prop-2-yn-1-yloxy)pyridine, 1-Chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane, Grignard Reaction

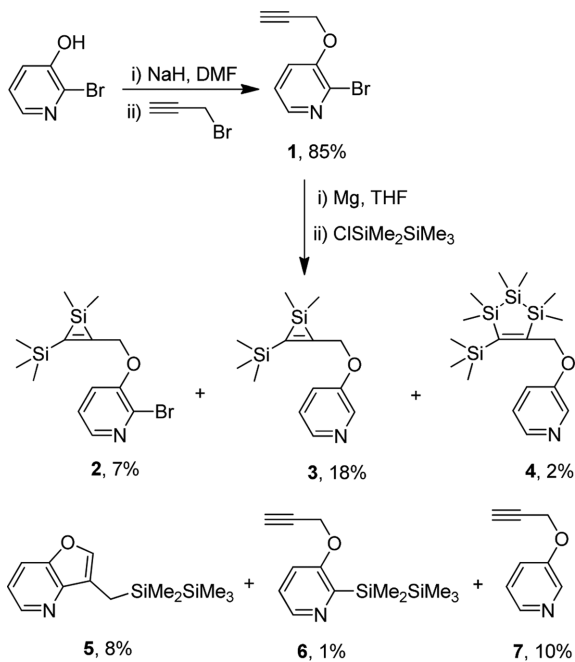
서 론

Ishikawa 연구진에 의해 1,1,1,2,2-pentamethyl-2-phenyl disilane¹과 1,1,1,2,2-pentamethyl-2-(phenylethynyl)disilane²의 광반응들로부터 불안한 구조를 가진 silene과 1,1-dimethyl-1H-silirene 중간체가 합성됨이 알려진 이후로, 이 화합물 유도체들의 광반응들이 현재까지도 많이 연구되어 왔다.³⁻⁶ 그런데 연구된 반응들 중에 분자내 광반응을 통하여 실리콘이 포함된 새로운 고리화합물들의 합성에 관한 연구가 없어서, 저자는 1998년에 1-((2-(allyloxy)phenyl)ethynyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane⁷의 광반응 연구를 시작한 이후 많은 관련 연구를 계속하여 왔다.⁸ 가장 최근에는 1,1,1,2,2-pentamethyl-2-(2-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl)disilane⁹의 광반응으로부터 기대하지 않았던 전혀 새로운 광반응물들을 얻을 수 있었다. 그래서 계속된 연구로서 방향족 고리를 벤젠에서 피리딘으로 바꾼 화합물을 합성하여 광반응을 연구하고자 하였다. 광반응에 필요한 2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)-3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **6**를 합성하고자, 2-bromo-3-pyridinol 화합물로부터 2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)-3-pyridinol 화합물을 얻고자 시도하였는데 전혀 반응이 진행되지 않았다. 방향족 고리가 벤젠인 2-iodophenol로부터 2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenol의 합성은 저자가 그리냐르 반응을 통하여 20여년간 수행한 반응이었다.¹⁰ 그래서 이번에는 2-bromo-3-pyridinol 화합물로부터 2-bromo-3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **1**을 합성한 후, 원하는 화합물 **6**를 합성하고자 하였다. 그런데 화합물 **1**로부터 화합물 **6**를 얻고자 하는

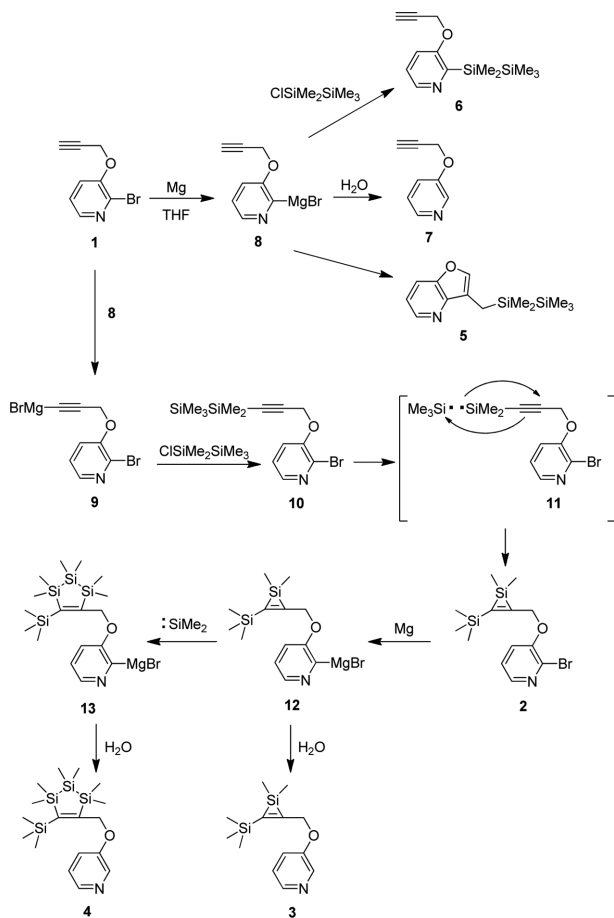
그리냐르 반응에서 전혀 예상치 못한 실험결과들이 많이 나와서 이 연구내용들을 본 논문에서 보고하고자 한다.

결과 및 고찰

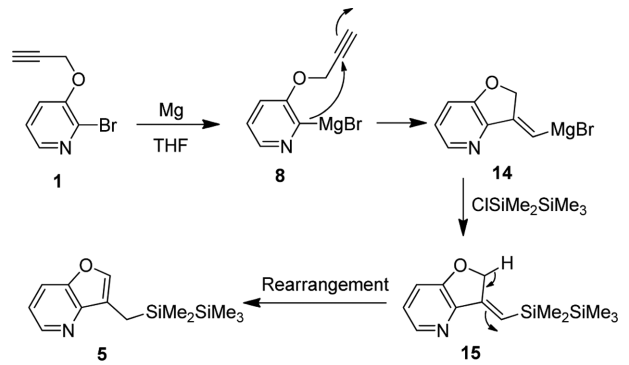
화합물 **1**의 합성은 반응 용매로 *N,N*-dimethylformamide (DMF)을 사용하고, 염기로 sodium hydride (NaH)를 사용하여 2-bromo-3-pyridinol과 propargyl bromide의 반응으로부터 85%의 수율로 합성하였다. 화합물 **6**를 얻고자 하는 반응으로, 용매로는 tetrahydrofuran (THF)를 사용하고 magnesium을 사용하여 화합물 **1**을 그리냐르 화합물 **8**로 바꾼 후, 1-chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane과 반응시키는 순서로 반응을 한 결과 Scheme 1에서 보여지는 바와 같이 화합물 **2** (7% 수율), **3** (18% 수율), **4** (2% 수율), **5** (8% 수율), **6** (1% 수율), 그리고 **7** (10% 수율)이 얻어졌다. Scheme 2에서 보여지는 바와 같이 화합물 **1**이 magnesium과 반응하여 그리냐르 시약인 화합물 **8**이 된 후, 1-chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane과 반응하면 화합물 **6**이 되고, 물과 반응하면 화합물 **7**이 된다. 화합물 **5**의 합성은 Scheme 3에 보여지는데, 화합물 **8**이 고리화 반응을 통하여 화합물 **14**가 된 후, 1-chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane과 반응하여 화합물 **15**가 된 후, *exo* 이중결합에서 좀더 안정한 *endo* 이중결합을 가진 화합물 **5**로의 재배치가 일어나면 화합물 **5**가 합성되게 된다. 화합물 **2, 3**, 그리고 **4**의 합성은 Scheme 2에서 보여지는데, 화합물 **1**이 그리냐르 시약 **8**과 반응하여 화합물 **9**를 만들고 이 화합물이 1-chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane



Scheme 1. 화합물 1의 합성과 그리냐르 반응 생성물들.



Scheme 2. 화합물 2, 3, 4, 5, 6, 그리고 7의 합성.



Scheme 3. 화합물 5의 합성.

과 반응하여 화합물 **10**을 만든다. 이 화합물 **10**에서 실리콘과 실리콘사이의 결합이 끊어져서 실리콘 라디칼이 생긴 후, 화합물 **11**에서와 같이 재배치가 일어나면 화합물 **2**가 된다. 화합물 **2**는 magnesium과 반응하여 그리냐르 시약인 화합물 **12**가 되고, 이 화합물이 물과 반응하면 화합물 **3**이 되고, 디메틸실릴(dimethylsilyl)기와 반응하면 화합물 **13**이 되며, 이 화합물 **13**이 물과 반응하면 화합물 **4**가 된다. 화합물 **2**, **3**, **4**, 그리고 **5**의 구조를 규명하기 위해서, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV, FT-IR, MS 스펙트럼들을 얻었으며, 좀더 확실한 구조 규명을 위해서 화합물 **3**과 **5**의 2D NMR 스펙트럼들을 얻어서 해석하였다. 화합물 **3**에 대한 ¹H-¹³C COSY와 HMBC 스펙트럼들로부터 얻은 결과를 Table 1에 정리하였으며, Fig. 1에 HMBC 스펙트럼으로부터 얻어진 결과 중 중요한 것을 표시하였다. Fig. 1에서 특히 탄소(4)와 탄소(6)에 연결된 수소, 탄소(7)과 탄소(9)에 연결된 수소, 그리고 탄소(8)과 탄소(6), (9), 그리고 (10)에 연결된 수소들사이의 이웃자리 짝지움(vicinal coupling)을 나타내는 교차 피크(cross peak)가 화합물 **3**의 HMBC 스펙트럼에 나타남으로써 화합물 **3**의 구조를 확정하게 되었다. 화합물 **5**에 대한 ¹H-¹³C COSY와 HMBC 스펙트럼들로부터 얻은 결과는 Table 2에 정리하였으며, Fig. 2에 HMBC 스펙트럼으로부터 얻어진 결과 중 중요한 것을 표시하였다.

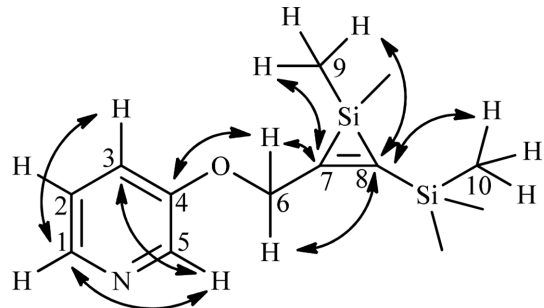


Figure 1. 화합물 3의 HMBC 스펙트럼에서 중요한 관계들.

Table 1. 화합물 3의 ^1H NMR(500 MHz), ^{13}C NMR(125 MHz), 그리고 HMBC 자료^a

위치	δ_c (ppm)	δ_H (ppm)	I ^b	M ^c	J_{H-H} (Hz)	HMBC ^d
1	142.7	8.19	1H	dd	4.5(J_{1H-2H}), 1.0(J_{1H-3H})	H3, H5
2	123.6	7.16	1H	dd	8.5(J_{2H-3H}), 4.5(J_{2H-1H})	H1
3	121.8	7.25	1H	ddd	8.5(J_{3H-2H}), 2.5(J_{3H-5H}), 1.0(J_{3H-1H})	H1, H5
4	153.8					H2, H6 ^e
5	138.6	8.32	1H	d	2.5(J_{5H-3H}),	H1, H3
6	56.9	4.69	2H	s		
7	101.0					H6 ^e , H9 ^e
8	93.0					H6 ^e , H9 ^e , H10 ^e
9	-3.35	0.12	6H	s		
10	-2.72	0.00	9H	s		

^a모든 지정은 ^1H - ^{13}C COSY와 HMBC 스펙트럼들에 의하여 확정되었다. ^b적분 값. ^c다중도. ^d ^{13}C 열에 관계된 양성자들. ^eHMBC 스펙트럼에서 중요한 관계들.

Table 2. 화합물 5의 ^1H NMR(500 MHz), ^{13}C NMR(125 MHz), 그리고 HMBC 자료^a

위치	δ_c (ppm)	δ_H (ppm)	I ^b	M ^c	J_{H-H} (Hz)	HMBC ^d
1	147.3	8.53	1H	d	4.5(J_{1H-2H})	H2, H3
2	120.7	7.18	1H	dd	8.5(J_{2H-3H}), 4.5(J_{2H-1H})	
3	120.1	7.68	1H	d	8.5(J_{3H-2H})	H1
4	150.0					H2, H6 ^e
5	149.9					H1, H3, H6 ^e , H8 ^e
6	145.7	7.52	1H	s		H8 ^e
7	121.6					H8 ^e
8	10.5	2.21	2H	s		H6 ^e , H9 ^e
9	-1.77	0.07	6H	s		H8 ^e
10	0.00	0.00	9H	s		

^a모든 지정은 ^1H - ^{13}C COSY와 HMBC 스펙트럼들에 의하여 확정되었다. ^b적분 값. ^c다중도. ^d ^{13}C 열에 관계된 양성자들. ^eHMBC 스펙트럼에서 중요한 관계들.

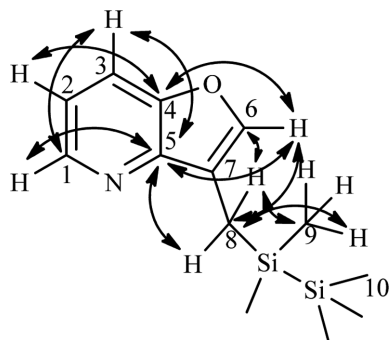
**Figure 2.** 화합물 5의 HMBC 스펙트럼에서 중요한 관계들.

Fig. 2에서 특히 탄소(4)와 탄소(6)에 연결된 수소, 탄소(5)와 탄소(6)과 탄소(8)에 연결된 수소들, 탄소(6)과 탄소(8)에 연결된 수소, 탄소(8)과 탄소(6)과 탄소(9)에 연결된 수소들, 그리고 탄소(9)과 탄소(8)에 연결된 수소사이의 이웃자리 짝지움을 나타내는 교차 피크가 화합물 5의 HMBC 스펙트럼에 나타남으로써 화합물 5의 구조를 확정하게 되었다. 화합물 2의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼들이 구조에서

브롬원자가 피리딘 고리에 연결된 것 외에는 화합물 3의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼들과 거의 비슷하여 화합물 2의 구조를 확정할 수 있었다. 마찬가지로, 화합물 4의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼들이 구조에서 디메틸실릴부분이 고리에 2개 더 있는 것 외에는 화합물 3의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼들과 거의 비슷하여 화합물 4의 구조를 확정할 수 있었다. 또한, 화합물 7의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼들이 구조에서 1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl부분이 방향족 고리에 연결 되어 있지 않은 것 외에는 화합물 6의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼들과 거의 비슷하여 화합물 7의 구조를 확정할 수 있었다. 사실 1,1-dimethyl-1H-silirene의 합성은 그동안 광반응을 통하여 이루어져 왔으며,^{11,12} 비교적 안정한 1,1-dimethyl-1H-silirene고리의 합성도 알려져 왔다.^{13,14} 그런데 이번 연구결과에서 나타난 것처럼 광반응이 아닌 반응조건에서 1,1-dimethyl-1H-silirene합성의 예는 찾기가 어렵다. 이번 연구에서 1,1-dimethyl-1H-silirene합성이 에너지원으로써 빛이 아니고, 열을 사용하여 이루어졌다는 것이 새롭다 할 것이다.

결 론

화합물 **1**을 합성하여 그리냐르 반응을 하여 예상치 않았던 화합물 **2**, **3**, **4**, **5**를 얻었고, 이 화합물들의 구조를 ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV, FT-IR, Mass 스펙트럼들뿐만 아니라 2D NMR(^1H - ^{13}C COSY, HMBC)스펙트럼들을 얻어서 확인할 수 있었다. 그러나, 광반응을 위한 출발물질로 사용하려던 화합물 **6**은 거의 얻어지지 않아서 관련된 광반응은 할 수 없었다.

실험 방법

2-Bromo-3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **1**의 합성

2-bromo-3-pyridinol (1 g, 5.74 mmol)을 *N,N*-dimethyl formamide (DMF) (10 mL)에 녹인 용액에, NaH (151.7 mg, 6.31 mmol)를 DMF (5 mL)에 녹인 용액을 질소기류하에서 상온에서 가한다. 이 혼합 용액에 propargyl bromide 용액 (80% in toluene) (0.96 mL, 8.62 mmol)을 방울방울 가한다. 그리고 반응 혼합물을 3시간동안 120 °C에서 교반한다. 반응 용액에 물 (20 mL)을 가한 후, 20 mL의 ethyl acetate를 3번 사용하여 추출한다. 합한 ethyl acetate용액을 물 (20 mL), 소금물 (20 mL)을 사용하여 씻은 후, MgSO_4 를 사용하여 건조한다. 이 용액을 감압 농축한 후, 용매로 n-hexane : ethyl acetate = 3 : 1을 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 하여 원하는 생성물 **1** (1.03 g, 85% yield)을 얻었다. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} 7.99 (1H, d, $J = 4.5$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.22 (1H, dd, $J = 8.5, 4.5$ Hz), 4.78 (2H, d, $J = 2.5$ Hz), 2.58 (1H, t, $J = 2.5$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} 151.0, 142.2, 133.0, 123.4, 120.9, 77.2, 77.0, 56.8; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} 278 nm; FT-IR (NaCl) 3258.1, 3073.9, 2979.4, 2118.4, 1561.0, 1412.6, 1288.2, 1003.7 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 211 (M^+), 213 ($\text{M}+2$); MS m/z (%) 213 ($\text{M}+2$, 100), 211 (M^+ , 100), 185 (2), 183 (2), 145 (2.5), 143 (2.5), 131 (9), 103 (4); HRMS (M^+) calcd for $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrNO}$ 210.9633, found 210.9610.

2-Bromo-3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **1**의 그리냐르 반응

Tetrahydrofuran (THF) (15 mL)에 magnesium (147.9 mg, 6.16 mmol)을 녹인 용액에, THF (10 mL)에 2-Bromo-3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **1** (1 g, 4.74 mmol)을 녹인 용액을 상온에서 질소기류하에서 첨가한다. 이 혼합 용액에 1-chloro-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane (0.95 g, 5.68 mmol)을 방울방울 첨가한 후, 3시간 동안 환류한다. 반응용액을 Celite에 통과시키고, 물 (20 mL)를 가한다. 유기층을 분리하여 보관하고, 물층을 15 mL의 ethyl acetate를 3번 사용하여 추출한다. 모두 합한 유기층을 물 (20 mL)와 소금물 (20 mL)로

씻은 후, MgSO_4 를 사용하여 건조한다. 이 용액을 감압 농축한 후, 용매로 n-hexane : ethyl acetate = 3 : 1을 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 하여 생성물 2-bromo-3-((1,1-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1H-silirene-2-yl)methoxy)pyridine **2** (113 mg, 7% yield), 3-((1,1-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1H-silirene-2-yl)methoxy)pyridine **3** (224 mg, 18% yield), 3-((1,1,2,2,3,3-hexamethyl-5-(trimethylsilyl)-2,3-dihydro-1H-1,2,3-trisilol-4-yl)methoxy)pyridine **4** (36 mg, 2% yield), 3-((1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)methyl)furo[3,2-*b*]pyridine **5** (100 mg, 8% yield), 2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)-3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **6** (12.5 mg, 1% yield), and 3-(prop-2-yn-1-yloxy)pyridine **7** (63 mg, 10% yield)을 얻었다. **2**; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} 7.98 (1H, dd, $J = 4.5, 1.5$ Hz), 7.31 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz), 7.17 (1H, dd, $J = 8.5, 4.5$ Hz), 4.78 (2H, s), 0.12 (6H, s), 0.00 (9H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} 151.2, 142.1, 133.3, 123.1, 121.3, 100.3, 94.1, 57.8, -2.67, -3.39; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} 280 nm; FT-IR (NaCl) 3063.3, 2953.4, 2894.6, 1563.0, 1414.5, 1245.7, 1024.9, 833.0, 797.4 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 341 (M^+), 343 ($\text{M}+2$); MS m/z (%) 343 ($\text{M}+2$, 100), 341 (M^+ , 100), 297 (37), 261 (29), 231 (34), 229 (33), 168 (30), 149 (14), 130 (6), 95 (6), 72 (27); HRMS (M^+) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrNOSi}_2$ 341.0267, found 341.0227. **3**; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} 274 nm; FT-IR (NaCl) 2953.4, 1574.5, 1426.1, 1245.7, 1025.9, 833.0, 797.4 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 263 (M^+); MS m/z (%) 263 (M^+ , 100), 261 (31), 247 (36), 219 (4), 189 (6), 168 (18), 151 (14), 130 (3), 95 (6), 72 (24); HRMS (M^+) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NOSi}_2$ 263.1162, found 263.1101. **4**; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} 8.32 (1H, d, $J = 2.5$ Hz), 8.19 (1H, dd, $J = 4.5, 1$ Hz), 7.26 (1H, ddd, $J = 8.5, 2.5, 1.0$ Hz), 7.18 (1H, dd, $J = 8.5, 4.5$ Hz), 4.69 (2H, s), 0.15 (6H, s), 0.13 (6H, s), 0.10 (6H, s), 0.00 (9H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} 151.9, 140.4, 136.4, 121.7, 119.8, 98.9, 90.1, 54.9, 0.02, -0.19, -4.57, -5.39; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} 275 nm; FT-IR (NaCl) 3024.8, 2969.8, 1549.5, 1474.3, 1216.9, 1047.1, 887.1 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 379 (M^+); MS m/z (%) 379 (M^+ , 27), 321 (100), 300 (3), 263 (3), 247 (3), 72 (4); HRMS (M^+) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NOSi}_4$ 379.1639, found 379.1610. **5**; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} 285 nm; FT-IR (NaCl) 3043.1, 2952.4, 1412.6, 1244.8, 1075.1, 833.0, 799.3 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 263 (M^+); MS m/z (%) 263 (M^+ , 100), 247 (33), 204 (42), 189 (55), 148 (41); HRMS (M^+) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NOSi}_2$ 263.1162, found 263.1102. **6**; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} 8.35 (1H, dd, $J = 4.5, 1.5$ Hz), 7.09 (2H, m), 4.62 (2H, d, $J = 2.5$ Hz), 2.46 (1H, t, $J = 2.5$ Hz), 0.32 (6H, s), 0.00 (9H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} 160.5, 145.1, 140.0, 124.5, 117.7, 79.6, 77.9, 56.9, 0.00, -2.45; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} 276 nm; FT-IR (NaCl) 3297.5, 3024.8, 2969.8, 2125.2, 1455.1, 1446.4, 1228.4, 798.4

cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* 263 (M⁺); MS *m/z* (%) 263(M⁺, 22), 220 (100), 206 (17), 185 (14), 168 (14), 146 (27), 130 (23), 72 (52); HRMS (M⁺) calcd for C₁₃H₂₁NOSi₂ 263.1162, found 263.1110. 7; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H 8.32 (1H, d, *J*= 3 Hz), 8.21 (1H, dd, *J*= 4.5, 1 Hz), 7.25 (1H, ddd, *J*= 8.5, 3, 1 Hz), 7.19 (1H, dd, *J*= 8.5, 4.5 Hz), 4.68 (2H, d, *J*= 2.5 Hz), 2.50 (1H, t, *J*= 2.5 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C 153.8, 142.8, 138.3, 123.9, 121.9, 77.7, 76.5, 56.1; UV (CH₂Cl₂) λ_{max} 275 nm; FT-IR (NaCl) 3294.7, 3044.0, 2960.2, 2119.3, 1575.5, 1427.0, 1220.7, 1042.0 cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* 133 (M⁺); MS *m/z* (%) 133 (M⁺, 100), 132 (9), 131 (11), 104 (4), 95 (3), 88 (3), 77 (2); HRMS (M⁺) calcd for C₈H₇NO 133.0528, found 133.0591.

REFERENCES

1. Ishikawa, M.; Fuchikami, T.; Sugaya, T.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5923.
2. Ishikawa, M.; Fuchikami, T.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 245.
3. Ishikawa, M.; Naka, A.; Kobayashi, H. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *335*, 58.
4. Seyferth, D.; Annarelli, D. C.; Vick, S. C. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 123.
5. Ottosson, H.; Eklof, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1287.
6. Kunai, A.; Mihara, T.; Matsuo, Y.; Ohshita, J.; Naka, A.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 611.
7. Shim, S. C.; Park, S. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6891.
8. Jeong, E. J.; Park, S. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36*, 699.
9. Lee, J. Y.; Park, S. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2017**, *38*, 671.
10. Park, S. K.; Seong, W. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1331.
11. Ishikawa, M.; Sugisawa, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 377.
12. Ishikawa, M.; Nakagawa, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 117.
13. Ishikawa, M.; Nishimura, K.; Sugisawa, H.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 147.
14. Belzner, J.; Ihmels, H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6541.