

4-Dimethylamino-1-trifluoroacetyl-pyridinium-trifluoroacetat: Ein effizientes Reagens zur Synthese von Trifluormethyl-1,3-dicarbonyl-Verbindungen

Gerhard Simchen*, Andreas Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Received 3 August 1996

4-Dimethylamino-1-trifluoroacetylpyridinium Trifluoroacetate: An Efficient Reagent for the Preparation of Trifluoromethyl 1,3-Dicarbonyl Compounds

Enamines **2** and *O*-trimethylsilyl ketene acetals **4** are trifluoroacetylated on reaction with the title reagent to yield trifluoroacetyl enamines **3** and trifluoromethylsilylenol ethers **5**, respectively. Trifluoromethyl 1,3-diketones **6** and trifluoromethyl β -keto esters **7** are obtained by hydrolysis of compounds **3** and **5**.

Organofluor-Verbindungen besitzen heute wegen ihrer vielfältigen Anwendungen immenses industrielles Interesse.¹ Auch Trifluormethylketone, ausgezeichnet durch hohe Carbonylaktivität finden umfangreiche pharmakologische Verwendung.^{2–5} Erst in neuerer Zeit wird über ertragreiche Synthesen von Trifluormethylcarbonyl-Verbindungen berichtet.⁶ Wichtige Methoden bestehen in der Umsetzung von Metallorganen mit Alkalisalzen,^{7–13} ferner Estern und Amiden^{14–19} der Trifluoressigsäure sowie Trifluoressigsäureanhydrid.^{20,21} Auch Verfahren über die Alkylierung von Trifluoroacetessigester,^{22–24} der durch Claisen-Kondensation zugänglich ist,²⁵ werden beschrieben. Trifluormethyl-substituierte Enamine und Silyl-enoether, deren Hydrolyse zu den Ketonen führt, erhält man durch Wittig-Reaktion mit

Amiden und Silylestern der Trifluoressigsäure.^{26,27} Die Acylierung mit Trifluoressigsäureanhydrid gelingt bei Enolethern²⁸ und Dithioketenacetalen,²⁹ offensichtlich jedoch nicht mit Enaminen.³⁰

Über die Synthese von Aryltrifluormethylketonen durch Acylierung von Aromaten mit 4-Dimethylamino-1-trifluoroacetyl-pyridinium-trifluoroacetat (**1**), einem stabilen, einfach zu handhabenden Agens, berichteten wir kürzlich.³¹

Setzt man das Salz **1** mit Enaminen **2**^{32–34} bei 10–25 °C in Benzol oder Dichlormethan um, so resultieren über die intermediäre Bildung von Iminiumsalzen des Typs **A** unter Eliminierung von 4-Dimethylaminopyridinium-trifluoroacetat die Trifluoroacetyl-Enamine **3** (Schema 1, Tabelle 1).

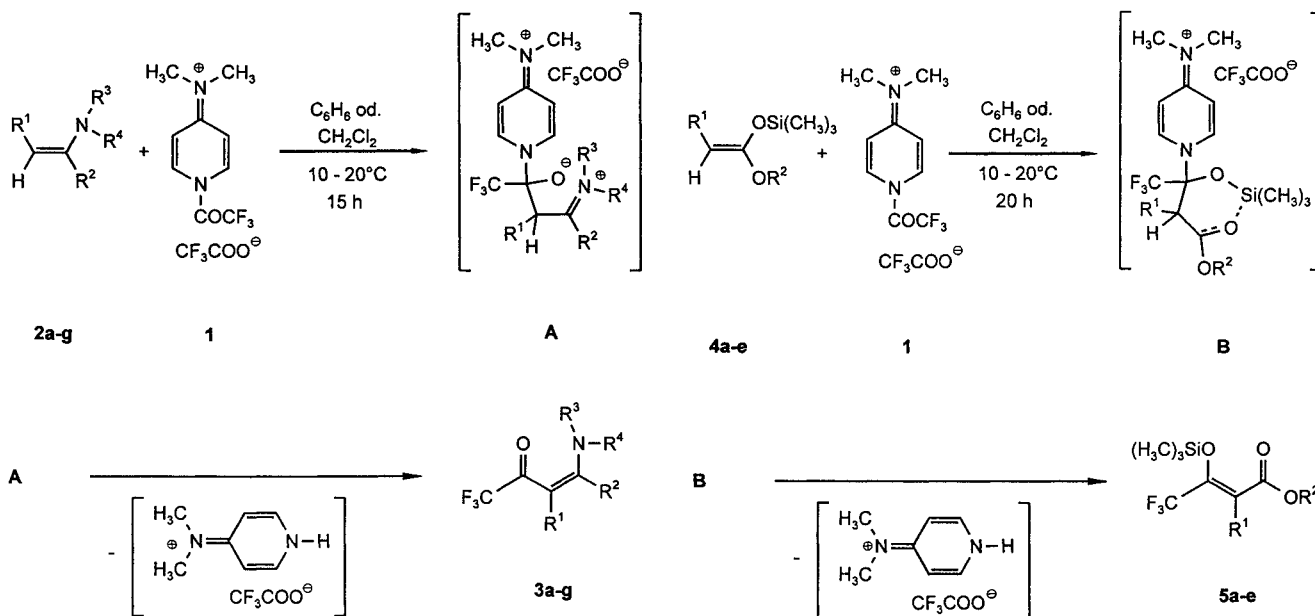
Unter nahezu gleichartigen Bedingungen reagieren die Silylketenacetale **4**^{35,36} mit **1** unter Silylverschiebung im Zwischenprodukt **B** zu den *Z/E*-Silylenolethern **5** in ebenfalls guten Ausbeuten (Schema 2, Tabelle 2).

Durch Hydrolyse der Enamine **3** mit verdünnter Salzsäure in THF bei 50 °C erhält man die Trifluormethyl-1,3-

Table 1. Dargestellte *N*-Trifluoroacetyl-enamine **3**

Educt	R ¹	R ²	R ³ –R ⁴	Product ^a	Ausbeute (%)	bp (°C/Torr)	¹ H NMR (CDCl ₃ /TMS) δ , <i>J</i> (Hz)
2a ³²	–(CH ₂) ₄ –		(CH ₂) ₄	3a	80	120/0.0001	1.48–1.64 (m, 4 H, CH ₂), 1.88–1.93 (m, 4 H, CH ₂), 2.42–2.47 (m, 2 H, CH ₂), 2.53–2.94 (m, 2 H, CH ₂), 3.23 (br, 4 H, NCH ₂)
2b ³³	Me	Et	(CH ₂) ₄	3b	60	83/0.0001	1.12 (t, 3 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.5), 1.89–1.94 (m, 7 H, CH ₂ , CH ₃), 2.51 (quin, 2 H, CH ₂ , <i>J</i> = 7.6), 3.36 (br, 4 H, NCH ₂)
2c ³³	H	<i>t</i> -Bu	(CH ₂) ₄	3c	69	175/0.0001	1.34 (s, 9 H, CH ₃), 1.95–2.01 (m, 4 H, CH ₂), 3.00–3.66 (m, 4 H, NCH ₂), 5.47 (s, 1 H, CH)
2d ³³	H	Ph	(CH ₂) ₄	3d	70	120/0.0001 (mp 68 °C)	1.81–1.92 (m, 2 H, CH ₂), 2.04–2.15 (m, 2 H, CH ₂), 3.14–3.19 (m, 2 H, NCH ₂), 3.48–3.54 (m, 2 H, NCH ₂), 5.31 (s, 1 H, CH), 7.39–7.50 (m, 5 H _{arom})
2e ³³	H	4-MeOC ₆ H ₄	(CH ₂) ₄	3e	72	160/0.0001 (mp 57 °C)	1.76–1.83 (m, 2 H, CH ₂), 1.99–2.04 (m, 2 H, CH ₂), 3.11–3.17 (m, 2 H, NCH ₂), 3.39–3.45 (m, 2 H, NCH ₂), 3.76 (s, 3 H, OCH ₃), 5.21 (s, 1 H, CH), 6.87–7.19 (m, 4 H _{arom})
2f ³³	Me	Ph	(CH ₂) ₄	3f	75	mp 71 °C	1.57 (q, 3 H, CH ₃ , <i>J</i> = 2.0), 1.86–1.92 (m, 4 H, CH ₂), 3.15–3.20 (m, 4 H, NCH ₂), 7.35–7.42 (m, 5 H _{arom})
2g ³⁴	Et	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	3g	85	90/0.0001	0.96 (t, 3 H, <i>J</i> = 7.4), 2.37 (q, 2 H, CH ₂ , <i>J</i> = 7.49), 3.48–3.52 (m, 4 H, NCH ₂), 3.70–3.73 (m, 4 H, OCH ₂), 7.14 (s, 1 H, CH)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen: C $\pm$ 0.25, H $\pm$ 0.13, N $\pm$ 0.30.



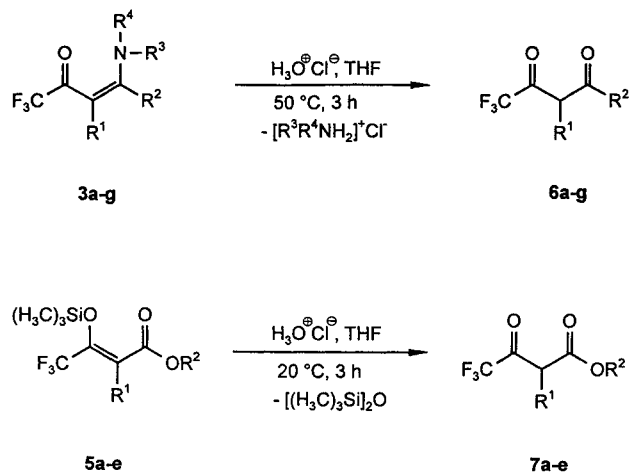
Schema 1

Schema 2

Table 2. Dargestellte Trifluormethylsilylenolether 5

Educt	R ¹	R ²	Product ^a	Ausbeute (%)	Produkt-Verhältnis (<i>E/Z</i>)	bp (°C/Torr)	¹ H NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, <i>J</i> (Hz)
4a ³⁵	Ph	Me	5a	76	~ 1 : 5	75/0.0001	<i>Z-Form</i> : 0.36 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 3.76 (s, 3 H, OCH ₃), 7.36–7.49 (m, 5 H _{arom}); <i>E-Form</i> : 0.00 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 3.81 (s, 3 H, OCH ₃), 7.36–7.49 (m, 5 H _{arom})
4b ³⁶	Et	Me	5b	67	~ 1 : 2	73/15	<i>Z-Form</i> : 0.20 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 0.97 (t, 3 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.6), 2.25–2.3 (m, 2 H, CH ₂), 3.70 (s, 3 H, OCH ₃); <i>E-Form</i> : 0.16 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 0.97 (t, 3 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.6), 2.25–2.30 (m, 2 H, CH ₂), 3.72 (s, 3 H, OCH ₃)
4c ³⁶	Et	Et	5c	60	~ 1 : 2	85/15	<i>Z-Form</i> : 0.20 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 0.97 (t, 3 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.6), 1.20–1.29 (m, 3 H, CH ₃), 2.25–2.32 (m, 2 H, CH ₂), 4.12–4.20 (m, 2 H, CH ₂); <i>E-Form</i> : 0.16 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 0.97 (t, 3 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.6), 1.20–1.29 (m, 3 H, CH ₃), 2.25–2.32 (m, 2 H, CH ₂), 4.12–4.20 (m, 2 H, CH ₂)
4d ³⁶	Pr	Me	5d	72	~ 1 : 2	86/15	<i>Z-Form</i> : 0.21 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 0.82–0.91 (m, 3 H, CH ₃), 1.34–1.41 (m, 2 H, CH ₂), 2.18–2.26 (m, 2 H, CH ₂), 3.69 (s, 3 H, OCH ₃); <i>E-Form</i> : 0.16 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 0.82–0.91 (m, 3 H, CH ₃), 1.34–1.41 (m, 2 H, CH ₂), 2.18–2.26 (m, 2 H, CH ₂), 3.71 (s, 3 H, OCH ₃)
4e ³⁶	<i>i</i> -Pr	Me	5e	51	~ 1 : 3	80/15	<i>Z-Form</i> : 0.26 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 1.08 (d, 6 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.0), 2.91–2.96 (m, 1 H, CH), 3.75 (s, 3 H, OCH ₃); <i>E-Form</i> : 0.20 [s, 9 H, Si(CH ₃) ₃], 1.08 (d, 6 H, CH ₃ , <i>J</i> = 7.0), 2.91–2.96 (m, 1 H, CH), 3.77 (s, 3 H, OCH ₃)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen: C ± 0.28, H ± 0.26.



Schema 3

diketone **6**. Analog, jedoch bereits bei Raumtemp. erfolgt die hydrolytische Spaltung der Silylenolether **5** zu Trifluormethyl- β -ketoestern **7**. Da diese stabile Hydrate bilden, werden sie zwecks Dehydratisierung über Molekularsieb 4 Å destilliert. Die ungefähren Keto-Enol-Produktverhältnisse der Produkte **6** und **7** ergeben sich aus den ^1H NMR-Spektren (Schema 3, Tabelle 3 und 4).

Silylenolether sind der Trifluoracetylierung zwar prinzipiell zugänglich, jedoch verläuft die Umsetzung bisher noch mit zu geringen Ausbeuten.

Zur Aufnahme der ^1H NMR-Spektren diente das Gerät Bruker AC 250, die Mitteldruckchromatographie erfolgte an Kieselgel Biospher Si60, 15–25 μm ; UV-Detektion mit Petrolether/EtOAc (70:30). Benzol und CH_2Cl_2 wurden über P_2O_5 absolutiert. 4-Dimethylaminopyridin und Trifluoressigsäureanhydrid sind Handelsprodukte der Fluka Chemie AG. Die Synthese der Produkte **1**, **3** und **5** erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl_2 -Trockenrohr).

Table 3. Dargestellte Trifluormethyl-1,3-diketone **6**

Product ^a	Ausbeute (%)	Keto-Enol-Verhältnis	bp (°C/Torr)	^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ , J (Hz)
6a	82	0/100	75/15	1.65–1.80 (m, 4 H, CH_2), 2.46–2.51 (m, 4 H, CH_2), 15.07 (s, 1 H, OH)
6b	42	~ 60/40	74/53	<i>Ketoform</i> : 0.96–1.13 (m, 3 H, CH_3), 1.33 (d, 3 H, CH_3 , $J = 7.0$), 2.52 (q, 2 H, CH_2 , $J = 7.2$), 4.05 (q, 1 H, CH, $J = 7.1$); <i>Enolform</i> : 0.96–1.13 (m, 3 H, CH_3), 2.09 (q, 3 H, CH_3 , $J = 2.1$), 2.52 (q, 2 H, CH_2 , $J = 7.2$), 15.83 (s, 1 H, OH)
6c	62	0/100	77/75	1.24 (s, 9 H, CH_3), 6.04 (s, 1 H, CH), 14.83 (br, 1 H, OH)
6d	77	0/100	102/15	6.59 (s, 1 H, CH), 7.45–7.98 (m, 5 H_{arom}), 15.10 (s, 1 H, OH)
6e	79	0/100	50/0.00 ^a	3.90 (s, 3 H, OCH_3), 6.51 (s, 1 H, CH), 6.87–7.96 (m, 4 H_{arom}), 15.40 (br, 1 H, OH)
6f	77	~ 90/10	118/15	<i>Ketoform</i> : 1.55 (d, 3 H, CH_3 , $J = 7.1$), 4.93 (q, 1 H, CH, $J = 7.0$), 7.50–7.99 (m, 5 H_{arom}); <i>Enolform</i> : 2.05 (q, 3 H, CH_3 , $J = 2.0$), 7.50–7.99 (m, 5 H_{arom}), 15.80 (s, 1 H, OH)
6g	50	0/100	106/110	1.05 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.4$), 2.30 (dq, 2 H, CH_2 , $J = 7.5, 1.1$), 8.87 (s, 1 H, CH), 13.95 (s, 1 H, OH)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen: C $\pm$ 0.26, H $\pm$ 0.22.

^b Sublimationsprodukt.

Table 4. Dargestellte Trifluormethyl- β -ketoester **7**

Product ^a	Ausbeute (%)	Keto-Enol-Verhältnis (nach ^1H NMR)	bp (°C/Torr)	^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ , J (Hz)
7a	75	~ 40/60	105/15	<i>Ketoform</i> : 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 5.15 (s, 1 H, CH), 7.20–7.46 (m, 5 H_{arom}); <i>Enolform</i> : 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 7.20–7.46 (m, 5 H_{arom}), 13.04 (q, 1 H, OH, $J = 1.8$)
7b	70	~ 85/15	142	<i>Ketoform</i> : 0.96 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.4$), 1.99 (quin, 2 H, CH_2 , $J = 7.4$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.75 (t, 1 H, CH, $J = 7.2$); <i>Enolform</i> : 0.96 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.4$), 1.99 (quin, 2 H, CH_2 , $J = 7.4$), 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 12.61 (q, 1 H, OH, $J = 1.8$)
7c	71	~ 83/17	95/75	<i>Ketoform</i> : 0.92 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.4$), 1.20 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.94 (quin, 2 H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.86 (t, 1 H, CH, $J = 7.2$), 4.19 (q, 2 H, OCH_2 , $J = 7.1$); <i>Enolform</i> : 0.92 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.4$), 1.20 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.94 (quin, 2 H, CH_2 , $J = 7.2$), 4.26 (q, 2 H, OCH_2 , $J = 7.1$), 12.71 (q, 1 H, OH, $J = 1.8$)
7d	75	— ^b	90/68	0.95 (t, 3 H, CH_3 , $J = 7.3$), 1.29–1.41 (m, 2 H, CH_2), 1.95 (q, 2 H, CH_2 , $J = 7.9$), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 3.80 (t, 1 H, CH, $J = 7.0$)
7e	60	~ 100/0	86/68	0.93–0.98 (m, 6 H, CH_3), 2.40–2.54 (m, 1 H, CH), 3.61 (d, 1 H, CH, $J = 8.4$), 3.70 (s, 3 H, OCH_3)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen: C $\pm$ 0.29, H $\pm$ 0.18.

^b Infolge Signalüberlagerung nicht bestimmbar.

Trifluoracetylenamine 3; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung der Enamine **2** (30 mmol) in abs. Benzol oder CH_2Cl_2 (100 mL) gab man unter Eiskühlung, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß das Salz **1**³¹ (10.63 g, 32 mmol) so hinzu, daß die Innentemp. 10°C nicht überstieg. Man rührte 15 h bei RT, saugte unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wusch das 4-Dimethylaminopyridinium-trifluoracetat mit abs. Pentan (40 mL) nach und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. **3a** wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan, **3b, c** und **g** durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Bei **3d–f** erfolgte die Reinigung durch Mitteldruckchromatographie mit Petrolether/EtOAc (70:30) als Eluent.

Trifluormethylsilylenolether 5; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung der Silylketenacetale **4** (30 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (60 mL) gab man unter Eiskühlung, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß das Salz **1**³¹ (10.63 g, 32 mmol) so hinzu, daß die Innentemp. 10°C nicht überstieg. Man rührte 20 h bei RT, saugte unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wusch das 4-Dimethylaminopyridinium-trifluoracetat mit abs. Pentan (40 mL) nach und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Die Rohprodukte nahm man in abs. Et_2O (25 mL), filtrierte, entfernte den Ether im Vakuum und destillierte fraktionierend.

Trifluormethyl-1,3-diketone 6; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zum Trifluoracetyl-enamin **3** (44 mmol) in THF (100 mL) gab man unter Rühren und Eiskühlung allmählich 18-proz. HCl (20 mL) und erwärmte 2.5 h auf 50°C. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Et_2O (2 × 30 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO_3^- (20 mL) und Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen. Nach Trocknung (MgSO_4) wurden die Lösungsmittel bei Normaldruck und die Rohprodukte im Vakuum über eine Spaltrohrkolonne (Fischer®) fraktionierend destilliert, **6a** wurde im Vakuum sublimiert.

Trifluormethyl-β-ketocarbonsäureester 7; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung des Trifluormethylsilylenolethers **5** (24 mmol) in THF (30 mL) fügte man unter Eiskühlung und Rühren nacheinander Wasser (5 mL) und konz. HCl (2 mL). Man rührte 2 h bei RT, trennte die Phasen und schüttelte die wässrige Phase mit Et_2O (2 × 15 mL) aus. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter NaHCO_3 und Kochsalzlösung (je 10 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und die Rohprodukte nach Zugabe von Molekularsieb 4 Å (0.5 g) fraktionierend an einer Spaltrohrkolonne (Fischer®) destilliert.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

- (1) Banks, R.E. *Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications*, Horwood: Chichester, 1979.
- (2) Gelb, M.H.; Svaren, J.P.; Abeles, R.H. *Biochemistry* **1985**, *24*, 1813.

- (3) Brodbeck, U.; Schweikert, K.; Gentinetta, R.; Rottenberg, M. *Biochem. Biophys. Acta* **1979**, *567*, 357.
- (4) Szekacs, A.; Hammock, B.D.; Abdel-Aal, Y.A.I.; Halarnkar, P.P.; Philpott, M.; Matolczy, G. *Pestic. Biochem. Physio.* **1989**, *33*, 112.
- (5) Lindermann, R.J.; Roe, R.M. *Pestic. Biochem. Physio.* **1989**, *33*, 291.
- (6) Begue, J.P. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 3207.
- (7) Friuor, G.; Cahiez, G.; Normant, J.F. *Synthesis* **1984**, 37.
- (8) Jones, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 143.
- (9) Rausch, D.A.; Lovelace, A.M. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1328.
- (10) Fung, S.; Abraham, N.A.; Bellini, F.; Sestan, K. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 368.
- (11) Wagner, P.J.; Truman, R.J.; Puchalsky, A.E.; Wake, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727.
- (12) Margaretha, P.; Schröder, C.; Wolff, S.; Agosta, W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1925.
- (13) Cheng, C.H.; Pearce, E.M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1889.
- (14) McGrath, T.F.; Levine, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3656.
- (15) Creary, X. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5026.
- (16) Zaitseva, N.A.; Panov, E.M.; Kocheshkov, K.A. *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **1961**, 831; *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 23300.
- (17) Nassal, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1510.
- (18) Shaw, D.A.; Touminen, T.C. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 1291.
- (19) Di Menna, W.S. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2129.
- (20) Steward, R.; Teo, K.C. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2491.
- (21) Steward, R.; Teo, K.C. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2497.
- (22) Bambury, R.E.; Yaktin, H.K.; Wyckoff, D.D. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 95.
- (23) Begue, J.P.; Charpentier, M.; Nee, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 83.
- (24) Aubert, C.; Begue, J.P.; Charpentier, M.; Langois, B.; Nee, G. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 361.
- (25) Burdon, J.; McLoughlin, V.C.R. *Tetrahedron* **1964**, *20*, 2163, und zitierte Literatur.
- (26) Begue, J.P.; Mesureur, D. *Synthesis* **1989**, 309.
- (27) Begue, J.P.; Mesureur, D. *J. Fluorine Chem.* **1988**, *39*, 271.
- (28) Hojo, M.; Masuda, R.; Kokuryo, Y.; Shioda, H.; Matsuo, S. *Chem. Lett.* **1976**, 499.
- (29) Hojo, M.; Masuda, R.; Kamitori, Y. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *13*, 1009.
- (30) Hojo, M.; Masuda, R.; Okada, E.; Sakaguchi, S.; Narumiya, H.; Morimoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6173.
- (31) Simchen, G.; Schmidt, A. *Synthesis* **1996**, 1093.
- (32) Heyl, F.W.; Herr, M.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1918.
- (33) White, W.A.; Weingarten, H. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 213.
- (34) Comi, R.; Franck, R.W.; Reitano, M.; Weinreb, S.M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *33*, 3107.
- (35) Emde, H.; Domsch, D.; Feger, H.; Frick, U.; Götz, A.; Herrgott, H.H.; Hofmann, K.; Kober, W.; Krägeloh, K.; Oesterle, T.; Steppan, W.; West, W.; Simchen, G. *Synthesis* **1982**, 1.
- (36) Ainsworth, C.; Kuo, Y.-N. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 59.