

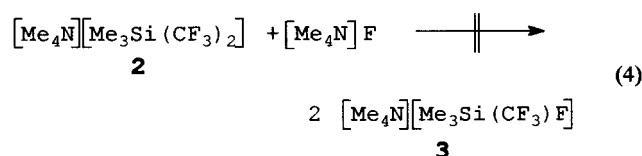
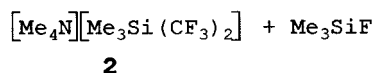
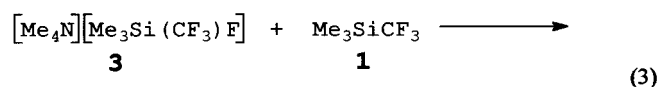
gandenanordnung mit zwei axialen CF₃-Gruppen und drei äquatorialen Methylgruppen. Als weitere Signale werden im ²⁹Si-NMR-Spektrum die von Me₃SiF und **1** detektiert. Ein weiteres Multiplett bei δ = +8.0 fällt bei ¹H-Entkopplungsexperimenten zu einem scharfen Singulett zusammen. Dieses Signal könnte auf ein Reaktionsprodukt der Silicate **2** und **3** mit THF, wie Me₃SiOCH₂CH₂CH=CH₂, Me₃SiO(CH₂)₄F oder Me₃Si[O(CH₂)₄]_n[OC₄H₈]⁺F⁻, hindeuten. NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung von [Me₃SiF₂]⁻ werden in keinem Fall gefunden.

Die ¹⁹F-NMR-Signale der CF₃-Gruppen sind gegenüber denen von **1** nur geringfügig zu tiefem Feld verschoben (Tabelle 1). Auffallend ist die kleine ²J(Si,F)-Kopplung (6.0 Hz verglichen mit 36.2 Hz in **1**), sowie eine starke Zunahme des Betrages der ¹J(F,C)-Kopplung (378 Hz verglichen mit 322 Hz in **1**). Dieser Effekt scheint charakteristisch zu sein für ¹J(F,C)-Kopplungen in hochkoordinierten Verbindungen mit linearen CF₃-Element-CF₃-Einheiten.^[5]

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden die CF₃-Gruppen in der erwarteten Aufspaltung als Quartetts von Quartetts detektiert (Tabelle 1). Das unsymmetrische Anion **3** liefert im ²⁹Si-NMR-Spektrum ein Dublett von Multipletts bei δ = -94.0. Als weitere Verbindung wird das oben erwähnte Nebenprodukt nachgewiesen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden für **3** zwei Signale detektiert, ein Quartett bei δ = -50.4 und ein Dublett bei δ = -63.9. Das Me₃Si-Signal ist im ¹³C-NMR-Spektrum zusätzlich zu einem Dublett aufgespalten (²J(C,F) = 47 Hz).

Anhand der NMR-Daten lassen sich die Anionen **2** und **3** eindeutig als Intermediate bei den Umsetzungen von **1** mit [Me₄N]F in THF nachweisen. Versuche, durch Abkondensieren aller leichtflüchtigen Bestandteile bei max. -20 °C die Verbindungen **2** und **3** zu isolieren, scheiterten bisher. Nach Einengen der Lösungen auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens tritt eine spontane Zersetzung unter Bildung eines zähen braunen Feststoffes ein.

Es ist erwähnenswert, daß die Zugabe von **1** zu einer Lösung von **3** die Bildung von **2** fördert [Gl. (3)], während eine Zugabe von [Me₄N]F zu einer Lösung von **2** nicht die Bildung von **3** zur Folge hat [Gl. (4)].



Die Zugabe von Cyclohexanon zu einer Lösung von **2** oder **3** führt zur spontanen Bildung von 1-Trifluormethylcyclohexan-1-olaten, die mit Säuren in den entsprechenden Alkohol, 1-Trifluormethylcyclohexan-1-ol, überführt werden. Die NMR-Daten des Alkohols entsprechen den Literaturwerten.^[6]

Diese und weitere Ergebnisse^[4, 5] belegen, daß **2** und **3** die reaktiven Zwischenstufen in nucleophilen Trifluormethylierungen sind.

Experimentelles

2: 0.25 g (2.7 mmol) [Me₄N]F wurden in einer Mischung aus 4 mL THF und 2 mL [D₈]THF in einem 10-mm-NMR-Röhrchen suspendiert. Bei -90 °C wurden 0.80 mL (0.76 g; 5.4 mmol) **1** hinzupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C erwärmt und anschließend 1 h gerührt, wobei sich eine klare farblose Lösung von **2** bildete, die bei -60 °C NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

3: 0.25 g (2.7 mmol) [Me₄N]F wurden in 3 mL THF in einem 8-mm-NMR-Röhrchen suspendiert. Bei -90 °C wurden 0.20 mL (0.19 g; 1.3 mmol) **1** hinzupipettiert. Nach Erwärmen auf -60 °C und 1 h Rühren wurde die farblose Lösung NMR-spektroskopisch untersucht (Außenlock [D₆]Aceton).

Eingegangen am 19. Februar 1999 [Z 13056]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2252–2253

Stichwörter: Fluor • NMR-Spektroskopie • Trifluormethylierungen • Silicium • Zwischenstufen

- [1] G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 757–786.
- [2] R. J. Corriu, Y. J. Colin in *Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1241–1288.
- [3] D. J. Adams, J. H. Clark, L. B. Hansen, V. C. Sanders, S. J. Tavener, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 92, 123–125.
- [4] W. Tyrre, D. Naumann, N. V. Kirij, A. A. Kolomeitsev, Yu. L. Yagupolskii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 657–658.
- [5] Zum Vergleich: [I(CF₃)₂]⁻: ¹J(F,C) = 442 Hz (CF₃I: ¹J(F,C) = 344 Hz); [Te(CF₃)₃]⁻ (axial): ¹J(F,C) = 414 Hz (Te(CF₃)₂: ¹J(F,C) = 354 Hz); N. Maggiora, W. Tyrre, D. Naumann, N. V. Kirij, Yu. L. Yagupolskii, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] a) U. Hartkopf, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 443–444; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1121–1127 (¹³C); b) S. Sibille, S. Mcharek, J. Perichon, *Tetrahedron* **1989**, 45, 1423–1428 (¹H, ¹⁹F).

Rasches Screening von Olefinpolymerisationskatalysator-Bibliotheken durch Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometrie**

Christian Hinderling und Peter Chen*

Wir beschreiben den Einsatz der Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS/MS) und Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase zum raschen Durchmu-

[*] Prof. Dr. P. Chen, C. Hinderling
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-12-80
E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der ETH Zürich unterstützt. C.H. dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.