

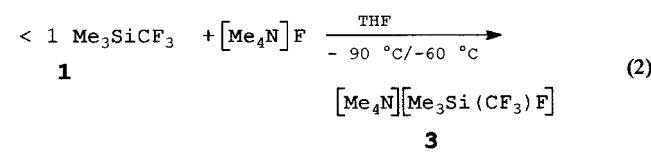
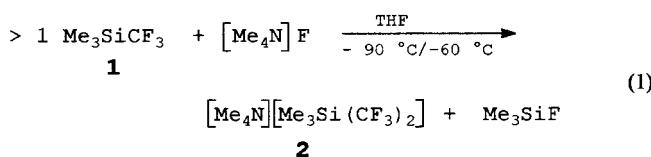
- Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 495–539.
- [8] Die Interpretation der ^{77}Se -NMR-Spektren der in Lösung vorliegenden Spezies ist schwierig und erfordert weitere Untersuchungen.
- [9] a) V. A. Potapov, S. V. Amosova, P. A. Petrov, L. S. Romaneknko, V. V. Keiko, *Sulfur Lett.* **1992**, *15*, 121–126; b) A. Ogawa, R. Obayashi, M. Doi, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4277–4281.

[Me₃Si(CF₃)F][−] und [Me₃Si(CF₃)₂][−] – die reaktiven Zwischenstufen in Fluorid-initiierten Trifluormethylierungsreaktionen mit Me₃SiCF₃ – eine NMR-Studie**

Nicola Maggiarosa, Wieland Tyrra, Dieter Naumann,*
Natalya V. Kirij und Yurij L. Yagupolskii

Trimethyl(trifluormethyl)silan **1** wird besonders in der organischen Synthese in Fluorid-initiierten Reaktionen zur nucleophilen Trifluormethylierung genutzt.^[1] Obwohl viele pentakoordinierte Organosilicate nachgewiesen und zum Teil vollständig charakterisiert wurden,^[2] gelang der Nachweis von Trifluormethylsilicaten im System Me₃SiCF₃/F[−] bisher nicht. Eine aktuelle Arbeit^[3] behandelt die Reaktion von **1**/F[−] und MeCN, jedoch konnte hierbei nur das Intermediat [Me₃Si(CH₂CN)F][−] ^{19}F - und ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch in Lösung detektiert werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese hochkoordinierter Trifluormethylelement-Verbindungen^[4] fanden wir, daß polare Trifluormethylierungen mit **1**/F[−] abhängig von der zugesetzten Fluoridmenge über die Zwischenstufen [Me₃Si(CF₃)[−] **2** und [Me₃Si(CF₃)F][−] **3** verlaufen.



[*] Prof. Dr. D. Naumann, Dipl.-Chem. N. Maggiarosa, Dr. W. Tyrra
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-50939 Köln
Fax: (+49) 221-470-5196
E-mail: d.naumann@uni-koeln.de
Dr. N. V. Kirij, Prof. Dr. Yu. L. Yagupolskii
Institute of Organic Chemistry
National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanskaya 5, UA-253660 Kiev-94 (Ukraine)
Fax: (+380)44-5732643

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Bei einem **1**/[Me₄N]F-Verhältnis von >1:1 bildet sich ausschließlich das Anion **2** [Gl. (1)], während bei einem Fluoridüberschüß selektiv das Anion **3** gebildet wird [Gl. (2)] (Abbildung 1).

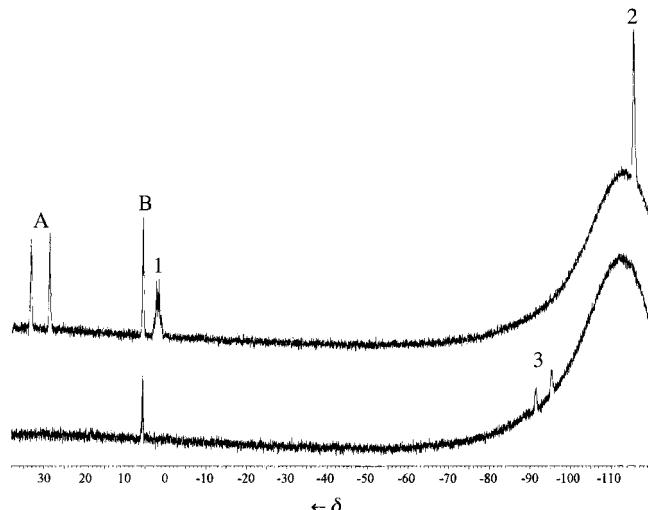


Abbildung 1. ^{29}Si -NMR-Spektren der Umsetzungen von [NMe₄]F mit **1**; oben: Stöchiometrie gemäß Gleichung (1), unten: gemäß Gleichung (2) (A: Me₃SiF, B: Nebenprodukt; Meßtemperatur -60°C).

Obwohl in sorgfältigst getrocknetem THF oder [D₈]THF gearbeitet wurde, werden bei beiden Umsetzungen nicht unerhebliche Mengen CF₃H bzw. CF₃D gebildet. Die Menge der CF₃H(CF₃D)-Bildung hängt von der Temperatur bei der Zugabe von **1** zur [Me₄N]F-Suspension ab. Während bei -90°C nur Spuren von CF₃H (CF₃D) detektiert werden, beträgt bei -60°C das Verhältnis von CF₃H (CF₃D) zu **2** bzw. **3** schon nahezu 1:1. Gleichzeitig fällt ein farbloser Feststoff aus, der in gängigen organischen Solventien unlöslich ist und 38.7 % C, 6.8 % H, 7.4 % N und 38.7 % F enthält. Es erscheint vor dem Hintergrund der bekannten Ergebnisse^[3] plausibel, daß es sich dabei um ein Produkt handelt, das sich durch H⁺-bzw. D⁺-Abstraktion aus dem Solvens gebildet hat.

Das Anion **2** wird im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta = -112.1$ detektiert (Tabelle 1). Das komplexe Spinsystem vereinfacht sich im $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum zu einem Septett und im $^{29}\text{Si}[^{19}\text{F}]$ -NMR-Spektrum zu einem Dezett. Die Multiplizitäten bestätigen die zu erwartende trigonal-bipyramidale Li-

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von **1**–**3**.

| | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|----------|------------------|----------|
| ^{19}F -NMR: | | | |
| $\delta(\text{CF}_3)$ | −65.8 | −62.6 | −63.9 |
| $^1\text{J}(\text{F}, \text{C})$ | 322 | 378 | 375 |
| $^2\text{J}(\text{Si}, \text{F})$ | 36.2 | 6.0 | 4.5 |
| $\delta(\text{F})^{[a]}$ | | | −50.4 |
| $^1\text{J}(\text{Si}, \text{F})$ | | | 235 |
| $^3\text{J}(\text{F}, \text{F})$ | | | 13 |
| ^{29}Si -NMR: | | | |
| δ | +5.4 | −112.1 | −94.0 |
| ^{13}C -NMR: ^[b] | | | |
| $\delta(\text{Me})$ | 1.4 | − ^[c] | 1.7 |
| $^2\text{J}(\text{F}, \text{C})$ | | | 47 |
| $\delta(\text{CF}_3)$ | 131.5 | 144.7 | 141.8 |

[a] Zum Vergleich: Me₃SiF: $\delta(\text{F}) = -155.89$, $^1\text{J}(\text{Si}, \text{F}) = 275$ Hz.

[b] $\delta([\text{NMe}_4]^+) = 53.5$. [c] Die Signale von **1**, **2** und Me₃SiF sind überlagert.

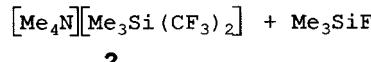
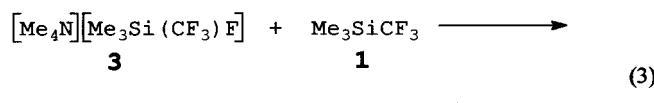
gandenanordnung mit zwei axialen CF_3 -Gruppen und drei äquatorialen Methylgruppen. Als weitere Signale werden im ^{29}Si -NMR-Spektrum die von Me_3SiF und **1** detektiert. Ein weiteres Multiplett bei $\delta = +8.0$ fällt bei ^1H -Entkopplungsexperimenten zu einem scharfen Singulett zusammen. Dieses Signal könnte auf ein Reaktionsprodukt der Silicate **2** und **3** mit THF, wie $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{F}$ oder $\text{Me}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n[\text{OC}_4\text{H}_8]^+\text{F}^-$, hindeuten. NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung von $[\text{Me}_3\text{SiF}_2]^-$ werden in keinem Fall gefunden.

Die ^{19}F -NMR-Signale der CF_3 -Gruppen sind gegenüber denen von **1** nur geringfügig zu tiefem Feld verschoben (Tabelle 1). Auffallend ist die kleine $^2J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplung (6.0 Hz verglichen mit 36.2 Hz in **1**), sowie eine starke Zunahme des Betrages der $^1J(\text{F},\text{C})$ -Kopplung (378 Hz verglichen mit 322 Hz in **1**). Dieser Effekt scheint charakteristisch zu sein für $^1J(\text{F},\text{C})$ -Kopplungen in hochkoordinierten Verbindungen mit linearen CF_3 -Element- CF_3 -Einheiten.^[5]

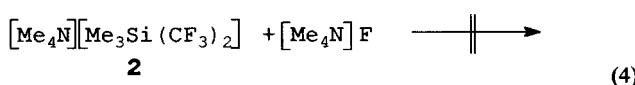
Im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum werden die CF_3 -Gruppen in der erwarteten Aufspaltung als Quartetts von Quartetts detektiert (Tabelle 1). Das unsymmetrische Anion **3** liefert im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Dublett von Multipletts bei $\delta = -94.0$. Als weitere Verbindung wird das oben erwähnte Nebenprodukt nachgewiesen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden für **3** zwei Signale detektiert, ein Quartett bei $\delta = -50.4$ und ein Dublett bei $\delta = -63.9$. Das Me_3Si -Signal ist im ^{13}C -NMR-Spektrum zusätzlich zu einem Dublett aufgespalten ($^2J(\text{C},\text{F}) = 47$ Hz).

Anhand der NMR-Daten lassen sich die Anionen **2** und **3** eindeutig als Intermediate bei den Umsetzungen von **1** mit $[\text{Me}_4\text{N}]F$ 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 $[\text{Me}_4\text{N}]F$ zu einer Lösung von **2** nicht die Bildung von **3** zur Folge hat [Gl. (4)].



2



3

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) $[\text{Me}_4\text{N}]F$ wurden in einer Mischung aus 4 mL THF und 2 mL $[\text{D}_6]\text{THF}$ in einem 10-mm-NMR-Röhrchen suspendiert. Bei -90°C wurden 0.80 mL (0.76 g; 5.4 mmol) **1** hinzugefügt. 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) $[\text{Me}_4\text{N}]F$ 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** hinzugefügt. Nach Erwärmen auf -60°C und 1 h Rühren wurde die farblose Lösung NMR-spektroskopisch untersucht (Außenlock $[\text{D}_6]\text{Aceton}$).

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. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, A. A. Kolomeitsev, Yu. L. Yagupolskii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 657–658.

[5] Zum Vergleich: $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$: $^1J(\text{F},\text{C}) = 442$ Hz (CF_3I : $^1J(\text{F},\text{C}) = 344$ Hz); $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3]^-$ (axial): $^1J(\text{F},\text{C}) = 414$ Hz ($\text{Te}(\text{CF}_3)_2$: $^1J(\text{F},\text{C}) = 354$ Hz); N. Maggiarosa, W. Tyrra, 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 (^{13}C); b) S. Sibille, S. Mcharek, J. Perichon, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1423–1428 (^1H , ^{19}F).

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
Universitätstrasse 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.