

- [181] G. L. Closs, L. Riemenschneider Kaplan, V. I. Bendall, J. Am. Chem. Soc. 89, 3376 (1967).
- [182] A. B. Ernin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky, E. Strom, J. Am. Chem. Soc. 92, 6218 (1970); D. R. Arnold, A. B. Ernin, P. H. Kasai, *ibid.* 91, 784 (1969).
- [183] P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier, E. Müller, Tetrahedron 27, 595 (1971).
- [184] A. Krantz, J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. 96, 6768 (1974).
- [185] J. Laureni, A. Krantz, R. A. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. 98, 7872 (1976); A. Krantz, J. Laureni, *ibid.* 99, 4842 (1977).
- [186] W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre, J. A. Pople, Fortschr. Chem. Forsch. 40, 1 (1973).
- [187] M. J. S. Dewar, C. A. Ramsden, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 688.
- [188] M. S. Platz, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 99, 5178 (1977).
- [189] D. R. Arnold, R. W. Humphreys, W. J. Leigh, G. E. Palmer, J. Am. Chem. Soc. 98, 6225 (1976).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Quantitative Spurenanalyse von Metallen mit Felddesorptions-Massenspektrometrie^[**]

Von Wolf Dieter Lehmann und Hans-Rolf Schulten^[*]

Die hohe Empfindlichkeit der Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS)^[1] für den Nachweis von Metallkationen fiel schon bei den ersten Untersuchungen organischer Salze^[2a] auf: Signale für Natrium und Kalium zeigten eine um mehrere Größenordnungen höhere Intensität als die Signale der organischen Ionen^[2b]. In Lösungsmitteln, Körperflüssigkeiten und Umweltproben wurde mit FD-MS Caesium im Pikogramm-Bereich quantitativ bestimmt^[3]. Diese Messungen ergaben eine Nachweisgrenze der FD-Methode für Caesium im unteren Femtogramm-Bereich (10^{-15} g). Wegen der Fluktuationen der FD-Ionenströme ist zur quantitativen Bestimmung der Metallkationen – ebenso wie im Falle organischer Ionen^[4] – eine integrierende Registrierung notwendig.

[*] Dr. W. D. Lehmann, Dr. H.-R. Schulten [†]
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

[†] Korrespondenzautor.

[**] Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Wir danken Dr. D. Haaks, Gesamthochschule Wuppertal, für Hilfe bei den Laser-Experimenten, Dr. H. M. Schiebel, Technische Universität Braunschweig, für Hilfe bei den Messungen mit dem Vielkanalanalysator, Prof. Dr. H. J. Meyer, Universität Bonn, für eine Probe des ⁶Li-angereicherten Lithiumfluorids. – 6. Mitteilung: W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, H. M. Schiebel, Z. Anal. Chem., im Druck.

Um eine methodische Grundlage für quantitative Spurenanalysen von Metallen zu schaffen, haben wir ein magnetisches Massenspektrometer mit einem Vielkanalanalysator gekoppelt. Damit wurde die Verteilung der Isotope ⁶Li und ⁷Li (natürliche Häufigkeit 7.5 bzw. 92.5%^[5]) erstmals mit FD-MS in einigen kommerziellen Lithiumsalzen und einer Umweltprobe bestimmt.

Für die Messungen benutzten wir ein doppelfokussierendes Massenspektrometer (Varian MAT 731) mit selbstgebauter Mono-FD-Ionenquelle und indirekter Heizung der FD-Emitter mit einem durchstimmbaren Argon-Laser (Spectra Physics, Modell 166). Die Ionenströme wurden elektrisch registriert und über einen Vielkanalanalysator (C-1024 Varian) akkumuliert. Während der Akkumulation steuerte der magnetische Scan des Spektrometers den Vielkanalanalysator extern an. Über die integrierende elektrische Registrierung intensitätsschwacher FI- und FD-Ionenströme mit einem Vielkanalanalysator wurde bereits berichtet^[6].

Die hier vorgestellte Bestimmung der Isotopenverteilung von Metallen ist ein einfaches analytisches Verfahren, weil die Ionenströme intensiv sind, weil die Emitterqualität nur eine untergeordnete Rolle spielt, weil die Kopplung Massenspektrometer-Vielkanalanalysator vielseitig anwendbar ist und weil der Meßvorgang nur 10 bis 30 min erfordert. Durch Akkumulation von mehreren hundert Scans wurde eine Meßgenauigkeit von einigen Zehntel Prozent erreicht (Tabelle 1).

Tabelle 1. Bestimmung der Isotopenverteilung von ⁶Li und ⁷Li mit FD-MS und dem Vielkanalanalysator. – Die Verbindungen (1)–(5) wurden von der Merck AG, Darmstadt, bezogen (Art.-Nr. 5686, Suprapur; 5675, Erg. B. 6; 5668, Suprapur; 5688, geschmolzen; 5653, Suprapur), die ⁶Li-angereicherte Verbindung (6) von der Rohstoff-Einfuhr GmbH, Düsseldorf. Die Rheinwasserprobe (7) wurde am Ufer, Stromkilometer 625, entnommen (25. 8. 1977). – Es wurde jeweils über 300 magnetische Scans gemittelt. Der mittlere Fehler der Meßwerte beträgt 0.3 %.

Probe	⁶ Li [%]	⁷ Li [%]
(1) LiF	10.6	89.4
(2) LiCl	10.2	89.8
(3) LiBr	5.8	94.2
(4) LiI	2.9	97.1
(5) LiNO ₃	9.3	90.7
(6) ⁶ LiF	91.7	8.3
(7) Rheinwasser	7.4	92.6

Die Daten zeigen, daß in den untersuchten Salzen die Lithium-Isotopenverteilung deutlich von der mittleren natürlichen Verteilung abweicht. Die Ursachen hierfür liegen wahrscheinlich in Isotopenfraktionierungsprozessen bei der Herstellung und Reinigung der Produkte, weil für die Isotopenverteilung in den Ausgangsmineralien eine wesentlich geringere Schwankungsbreite angegeben wird^[8]. Die mit der experimen-

tell bestimmten Lithium-Verteilung berechneten Molekulargewichte von (1)–(5) unterscheiden sich um 0.12 bis 0.02% von den mit der natürlichen Isotopenhäufigkeit berechneten Werten. Erheblich größere Fehler können allerdings auftreten, wenn Li^+ an ein Neutramolekül M angelagert wird (Kationisierung)^[2a, 7]. So wurden z.B. bei der Analyse von $[\text{M} + \text{Li}]^+$ -Gruppen von der mittleren natürlichen Lithium-Verteilung abweichende Isotopenverhältnisse gefunden, die – innerhalb der Meßgenauigkeit – der Verteilung in den zur Kationisierung verwendeten Salzen entsprachen^[9]. Abweichungen gleicher Größe sind zu erwarten, wenn das Metall bei einer chemischen Synthese in ein Produkt eingebaut wird, und man an der neuen Verbindung eine direkte Isotopenanalyse durchführt.

Das ^6Li -angereicherte LiF (6) weist einen hohen Markierungsgrad auf und ist daher als interner Standard für eine quantitative Lithium-Bestimmung verwendbar. Im Rheinwasser (7) wurde innerhalb der Meßgenauigkeit die mittlere natürliche Isotopenverteilung gefunden. Die Kenntnis dieser beiden Verteilungen ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Lithiumgehaltes in Rheinwasser mit der Methode der Isotopenverdünnung (Abb. 1).

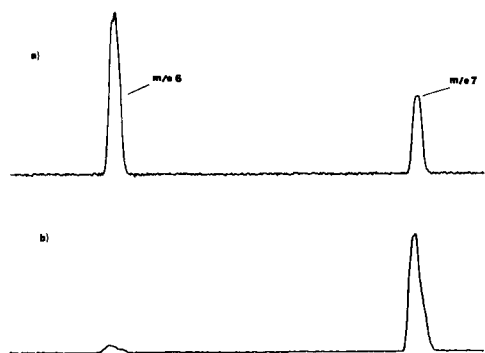


Abb. 1. Lithium-Isotopenverteilung in Rheinwasser [2 µl; es wurden jeweils 100 Scans akkumuliert]: a) mit Zusatz von 36.0 pg Li (6): ^6Li 67.5%, ^7Li 32.5%; b) Originalprobe: ^6Li 7.4%, ^7Li 92.6%.

Die Auswertung der Meßdaten von Abbildung 1 ergibt für die Wasserprobe 8.3 µg Li/l . Der Gesamtfehler der Bestimmung beträgt höchstens 5%.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die Felddesorptions-Massenspektrometrie in Kombination mit einem Vielkanalanalysator eine leistungsfähige Methode zur Spurenanalyse von Metallen ist. Ohne Vorbehandlung der Originalprobe gelingen in Probemengen von einigen Mikrolitern unter Anwendung der Isotopen-Verdünnungs-Technik quantitative Bestimmungen hoher Genauigkeit im ppb-Bereich.

Eingegangen am 7. September 1977 [Z 832]

CAS-Registry-Nummern:

Li : 7439-93-2 / H_2O : 7732-18-5.

[1] H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 403 (1975).

[2] a) H.-R. Schulten, H. D. Beckey, Org. Mass Spectrom. 6, 885 (1972); b) H.-R. Schulten, F. W. Röllgen, ibid. 10, 649 (1975).

[3] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Anal. Chem. 49, 1744 (1977).

[4] H.-R. Schulten, W. D. Lehmann, M. Jarman in A. P. De Leenheer, R. R. Roncucci: Quantitative Mass Spectrometry in Life Sciences. Elsevier, Amsterdam 1977, S. 187; W. D. Lehmann, H. D. Beckey, H.-R. Schulten, ibid. S. 177; S. Pfeifer, H. D. Beckey, H. R. Schulten, Z. Anal. Chem. 284, 193 (1977); W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 89, 180 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 184 (1977); Biomed. Mass Spectrom., im Druck.

[5] P. de Bièvre, Commission of the European Communities, Central Bureau for Nuclear Measurements, Geel 1974.

[6] a) J. H. Reynolds, H. d'A. Heck, M. Anbar, Biomed. Mass Spectrom. 2, 299 (1975); b) H. J. Heinen in D. Price, J. F. J. Todd: Dynamic Mass Spectrometry, Vol. 5. Heyden and Sons, London 1977.

[7] F. W. Röllgen, H.-R. Schulten, Org. Mass Spectrom. 10, 660 (1975).

[8] H. J. Sevc, A. R. Anderson Jr., Geochim. Cosmochim. Acta 29, 633 (1965).

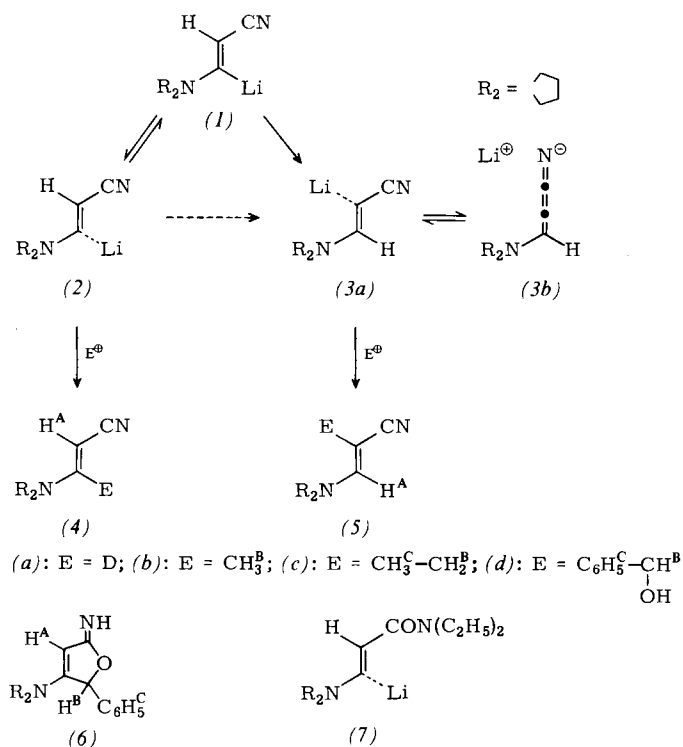
[9] U. Gießmann, H. J. Heinen, unveröffentlicht.

Funktionelle Vinylcarbanionen – Deprotonierung des β -(1-Pyrrolidinyl)acrylonitrils^[1]

Von Richard R. Schmidt und Jörg Talbiersky^[*]

Hochselektive Reaktionen an polyfunktionellen Systemen sind für Synthesen von entscheidender Bedeutung. *trans*- β -(1-Pyrrolidinyl)acrylonitril (1), ein Derivat des polyfunktionellen Formylacetonitrils, kann mit starken Basen oder Nucleophilen unter Michael-Addition, Addition an die Carbonitrilgruppe sowie Deprotonierung in α - und β -Position reagieren^[2]. Wir haben nun gefunden, daß die Deprotonierungen mit Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran sehr selektiv in Abhängigkeit von der Temperatur verlaufen; die Additionsreaktionen treten dabei nicht nennenswert in Konkurrenz.

So findet unterhalb -105°C kinetisch kontrolliert ausschließlich Deprotonierung in der β -Position statt. Das funktionelle Vinylolithium-Derivat (2) ist als β -Acylvinylanion-Äquivalent^[2, 3] präparativ sehr nützlich. Durch Umsetzung mit Elektrophilen werden unter Retention der Stereochemie die Cyan-enamine (4a)–(4d) erhalten; (4d) bildet ein Gleichgewicht mit dem cyclischen Isomer (6). Das lithiierte Acrylonitril (2) ist im Gegensatz zum entsprechenden Acrylamid (7) bei Raumtemperatur nicht stabil. Bereits oberhalb -100°C lagert sich (2) sehr langsam, bei höheren Temperaturen rasch und nahezu quantitativ in das thermodynamisch stabilere Vinylolithium-Derivat (3)^[4] um. (3) kann bei -15°C direkt aus (1) in etwas geringerer Ausbeute erhalten werden; bei dieser Temperatur konkurrieren die Additionsreaktionen noch nicht entscheidend mit der Deprotonierung. Für die Umwandlung von (2) in (3) kommt vermutlich dem Übergang vom Vinylolithium-Derivat (3a) in das mesomere Imin-Anion (3b) eine wichtige Rolle zu^[4], denn die analoge Reaktion wurde bei (7) aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Lithiumatom und Carboxamidgruppe unter vergleichbaren Bedingungen nicht beobachtet^[2].



[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz
 Dipl.-Chem. J. Talbiersky
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80