

teil 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 Neutralmolekül 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 ${}^6\text{Li}$ -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).

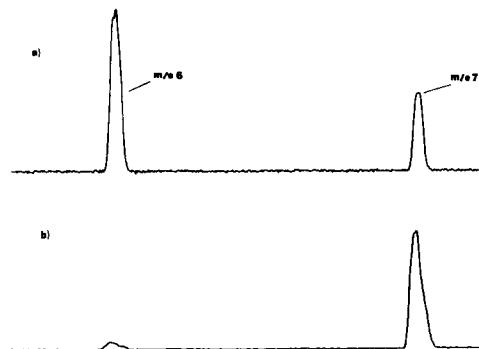


Abb. 1. Lithium-Isotopenverteilung in Rheinwasser [2 μl ; es wurden jeweils 100 Scans akkumuliert]: a) mit Zusatz von 36.0 pg Li (6): ${}^6\text{Li}$ 67.5%, ${}^7\text{Li}$ 32.5%; b) Originalprobe: ${}^6\text{Li}$ 7.4%, ${}^7\text{Li}$ 92.6%.

Die Auswertung der Meßdaten von Abbildung 1 ergibt für die Wasserprobe 8.3 $\mu\text{g Li/l}$. 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

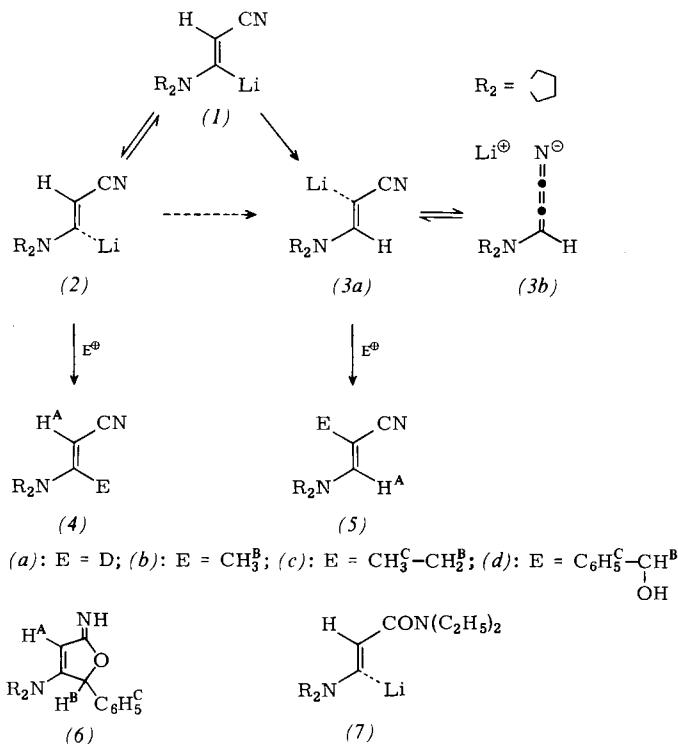
- [1] H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 403 (1975).
- [2] a) H.-R. Schulten, H. D. Beckey, Org. Mass Spectrom. 6, 885 (1972); b) H.-R. Schulten, F. W. Röllgen, ibid. 10, 649 (1975).
- [3] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Anal. Chem. 49, 1744 (1977).
- [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. Sicc, 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 Formylacetons, 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 Vinyllithium-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 Vinyllithium-Derivat (3a)^[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 Vinyllithium-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

Tabelle 1. Produkte des Typs (4) oder (5) [a].

Verbin-dung	Elektro-phil	Reaktionsbedingungen T [°C]	t ₁ [min]	t ₂ [h]	Fp [°C] oder Kp [°C/Torr] [b]	Ausb. [%]	¹ H-NMR-Daten [d] H ^A	H ^B	H ^C
(4a)	D—OCH ₃	—113	40	0.25	55	95	3.63 (s)	—	—
(4b)	CH ₃ —I	—113	40	3	59	74	3.55 (s)	2.17 (s)	—
(4c)	C ₂ H ₅ —I	—113	40	10	90/10 ^{—3}	35	3.55 (s)	2.55 (q)	1.22 (t)
(4d)	+ (6)	C ₆ H ₅ —CHO	—113	40	3	130–135 [e]	42	3.78 (s)	6.17 (s)
(5a)									
(5b) [g]	D—OCH ₃	—76	60	0.25	55	82	4.87 (s)	5.80 (s)	7.38 (s)
(5c)	CH ₃ —I	—76 [f]	60 [f]	1 [f]	70/10 ^{—3}	73 [f]	7.17 (s)	—	—
(5d)	C ₂ H ₅ —I	—76	60	3	70/10 ^{—3}	83	6.72 (s)	1.95 (s)	—
	C ₆ H ₅ —CHO	—76	60	1	109	92	6.71 (s)	2.30 (q)	1.12 (t)
							6.82 (s)	5.65 (d)	7.62–7.13 (m)

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Ofentemperatur bei Kugelrohr-Destillation. [c] Isolierte Ausbeuten. [d] δ-Werte, CDCl₃, TMS int. [e] Zersetzung. [f] Bei T = —15 °C, t₁ = 1 min, t₂ = 15 min werden 66% (5b) erhalten. [g] Andere Darstellung: F. Texier, J. Bourgois, J. Heterocycl. Chem. 12, 503 (1975); die physikalischen Daten (Kp, ¹H-NMR) stimmen überein.

(3) ist ein Äquivalent des Monoanions des Formylacetonitrils; es liefert mit Elektrophilen unter Retention die Cyan-amine (5a)–(5d). Auf diesem Weg lässt sich das sehr reaktive α-Formylacetonitril in α-Position bequem, spezifisch und mit hoher Ausbeute monosubstituieren^[5].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.74 g (6 mmol) (1) werden unter N₂ in 10 ml wasserfreiem THF gelöst und innerhalb von 3 min zu einem stark gerührten und gekühlten Gemisch (Temperatur T, Tabelle 1) aus 40 ml wasserfreiem THF, 1 ml (7 mmol) Diisopropylamin und 4 ml (7 mmol) *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (ca. 1.75 M Lösung) getropft. Nach der Reaktionszeit t₁ (Tabelle 1) werden 7 mmol Elektrophil zugegeben, und nach der Zeit t₂ (Tabelle 1) wird mit Wasser/Chloroform bei Raumtemperatur aufgearbeitet.

Ein eingegangen am 29. August 1977 [Z 830]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 23220-68-0 / (2): 64147-04-2 / (3a): 64147-05-3 / (4a): 64147-06-4 / (4b): 64147-07-5 / (4c): 64147-08-6 / (4d): 64147-09-7 / (5a): 64175-34-4 / (5b): 57988-67-7 / (5c): 64147-10-0 / (5d): 64147-11-1 / (6): 64147-12-2 / CH₃OD: 1455-13-6 / CH₃I: 74-88-4 / C₂H₅I: 75-03-6 / C₆H₅CHO: 100-52-7.

[1] Vinyl-Anionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: R. R. Schmidt, B. Schmid, Tetrahedron Lett. 1977, 3583.

[2] R. R. Schmidt, J. Talbiersky, Angew. Chem. 88, 193 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 171 (1976); zit. Lit.

[3] T. Cohen, D. A. Bennett, A. J. Mura, J. Org. Chem. 41, 2506 (1976).

[4] Nichtfunktionelle Acrylsäure-Derivate wurden durch Halogen-Metall-Austausch in α-Position metalliert: H. L. Elbe, G. Köbrich, Tetrahedron Lett. 1974, 2557; zit. Lit.

[5] Monoalkylierung von β-Dicarbonylverbindungen: J. H. Clark, J. H. Miller, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 64.

Neue Methode zur Einführung von Trifluormethylgruppen^[**]

Von Peter Görlitz und Armin de Meijere^[*]

Der CF₃-Substituent bietet wegen seines stark negativen induktiven Effektes eine Möglichkeit, instabile Moleküle als Trifluormethylderivate isolierbar zu machen^[1]. Auch zeigen

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. P. Görlitz
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

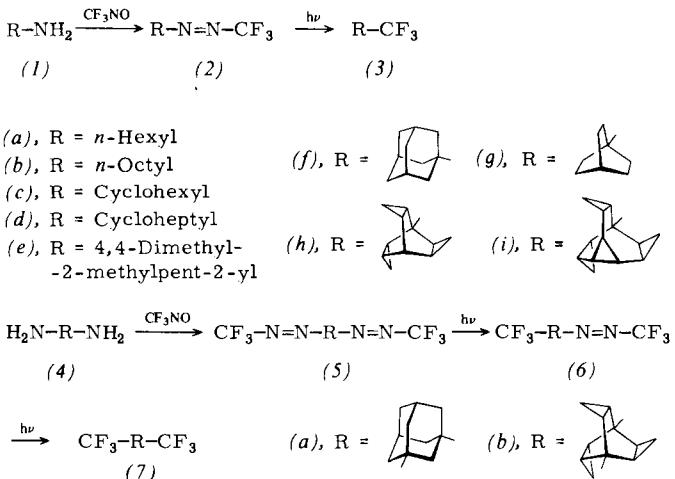
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Trifluormethyllderivate häufig gegenüber den unsubstituierten Analoga eine erhöhte pharmakologische Aktivität^[2].

Für die Trifluormethylierung von Arenen sind mehrere Methoden bekannt^[3]; diese eignen sich jedoch nicht zur Darstellung entsprechender aliphatischer Verbindungen^[4] oder führen nur in speziellen Fällen zum Erfolg^[2, 5].

Wir fanden nun eine Methode zur schonenden Einführung der CF₃-Gruppe in primäre, sekundäre und tertiäre Positionen aliphatischer Verbindungen durch Photolyse von Trifluormethylazoverbindungen, die aus entsprechenden Aminen durch Umsetzung mit Trifluornitrosomethan in der Regel leicht zugänglich sind^[6].

Die schwach gelben Azoverbindungen (2) sind sowohl thermisch als auch gegen Säuren^[7] erheblich stabiler als die entsprechenden Methylalkyldiazene. Sie lassen sich jedoch photochemisch unter Freisetzung von Stickstoff glatt spalten. In hochviskosen Lösungsmitteln wie *tert*-Butylalkohol oder Hexadecan bilden die dabei entstehenden Radikale unter „Käfig-Rekombination“ in guten Ausbeuten die Trifluormethyllderivate (3) (Tabelle 1).



Eine unerwünschte Nebenreaktion tritt in einigen Fällen ein, in denen durch Wasserstoffabstraktion in α-Position zum Radikalzentrum stabile Olefine gebildet werden können (Tabelle 1, Beispiele (1c), (1d), (1e)). Die äußerst milden Reaktionsbedingungen ermöglichen auch die Trifluormethylierung sehr empfindlicher Polycyclen (Tabelle 1, Beispiele (1h), (1i)). Nach den gleichen Verfahren sind aus Diaminen (4) auch Bis(trifluormethyl)derivate (7) (Tabelle 1) darstellbar; dabei werden aber in der Regel auch die intermediär entstehenden Trifluormethylazo(trifluormethyl)derivate (6) isoliert.