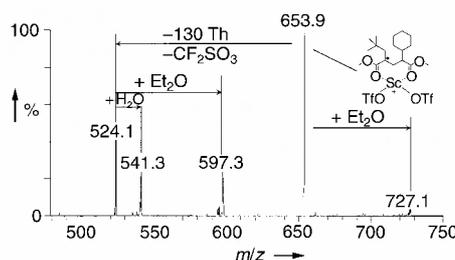


Untersuchung von reaktiven Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen in Lösung mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie: Radikalkettenreaktionen



Als nützliches Werkzeug zur Untersuchung präparativ wichtiger Tributylzinn-vermittelter Radikalkettenreaktionen erweist sich die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS). Dafür wurde ein Mikroreaktionssystem online an die ESI-Quelle gekoppelt. Transiente Radikale wurden eindeutig durch MS/MS-Methoden nachgewiesen (siehe Diagramm).

J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn,
J. O. Metzger* 2863–2866

Stichwörter: Carbokationen ·
Massenspektrometrie · Radikale ·
Reaktive Zwischenstufen · Scandium

2002 – 114/15

Untersuchung von reaktiven Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen in Lösung mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie: Radikalkettenreaktionen**

Jens Griep-Raming, Sven Meyer, Torsten Bruhn und Jürgen O. Metzger*

Professor Hans J. Schäfer zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Reaktionsmechanismus ist die detaillierte Schritt-für-Schritt-Beschreibung einer chemischen Reaktion. Die meisten chemischen Reaktionen laufen in einer komplexen Folge von Reaktionsschritten über verschiedene reaktive Zwischenstufen ab. Die wichtigsten reaktiven Zwischenstufen bei organischen Reaktionen in Lösung sind Carbokationen, Carbanionen, Carbene und Radikale. Natürlich sind Chemiker seit langem in der Lage, diese reaktiven Zwischenstufen indirekt mit chemischen und physikalischen Methoden nachzuweisen. Spektroskopische Methoden stehen zur Verfügung, sie direkt und im Detail zu studieren.^[1] Olah untersuchte zum Beispiel stabile Carbokationen in „magischer Säure“ unter Nicht-Reaktions-Bedingungen.^[2] Transiente Carbokationen mit chromophoren Gruppen wurden mit UV-Spektroskopie untersucht.^[3, 4] Für Radikale wurde die ESR-Spektroskopie und in besonderen Fällen auch CIDNP und UV-Spektroskopie eingesetzt.^[5, 6] Es ist bemerkenswert, dass diese Methoden im Allgemeinen – möglicherweise gibt es einige Ausnahmen –

nicht geeignet sind, diese reaktiven Intermediate in Reaktionslösungen wie in einer Radikalkettenreaktion direkt nachzuweisen und zu untersuchen. Weiterhin können Substrate, Intermediate und Endprodukte mit diesen Methoden meistens nicht beobachtet werden. Hierzu wären zusätzliche Messungen notwendig. Offensichtlich wäre es von großer Bedeutung, eine einfache Methode zur Untersuchung von Reaktionen zur Verfügung zu haben, die es gleichzeitig erlaubt, Substrate, Zwischenprodukte, Produkte und insbesondere reaktive Zwischenstufen direkt zu beobachten. Eine solche Methode könnte neue und wichtige Einblicke in den Reaktionsverlauf ermöglichen und unser Verständnis des Mechanismus vertiefen. Außerdem sollte die Methode für das schnelle Testen im Mikromaßstab anwendbar sein und damit zu einer nachhaltigen Entwicklung beitragen.^[7]

Kürzlich wurde die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)^[8] erfolgreich für die Untersuchung von einigen chemischen Reaktionen in Lösung eingesetzt. Die Untersuchungen wurden meistens offline durchgeführt, z. B. bei der Oxidation von Tetrahydropterinen zu Radikalkationen,^[9] homogen katalysierten Reaktionen wie der Suzuki-Reaktion^[10] und der Palladium-katalysierten oxidativen Selbst-Kupplung von Arylboronsäuren.^[11] Arakawa et al. nutzten ein System, in dem eine Durchfluss-Photoreaktionszelle online an ein ESI-MS gekoppelt wurde. Damit untersuchten sie Zwischenprodukte von photochemischen Reaktionen von einigen Übergangsmetallkomplexen, die eine Lebensdauer von wenigen Minuten aufweisen.^[12] Die Oxidation von Eisen(II)bleomycin mit Iodosylbenzol wurde online untersucht, wobei einige Intermediate detektiert werden konnten.^[13] Chen et al. verwendeten die ESI-MS zur Erzeugung und Isolierung der aktiven Spezies von homogen katalysierten Reaktionen wie der Ziegler-Natta-Polymerisation^[14] oder der Olefin-Metathese^[15] und untersuchten die Reaktion der aktiven Spezies mit dem Substrat in der Gasphase. Feichtinger und Plattner untersuchten mit der gleichen Technik die Bildung und Reaktion der aktiven Spezies von Epoxidierungskatalysatoren, z. B. von Oxomangan-Salen-Komplexen.^[16] Wir beschrieben die Möglichkeit, stabile Radikale in Lösung durch ESI-MS^[17] zu untersuchen und berichten nun über unsere Ergebnisse zum Nachweis von transienten Radikalen in Radikalkettenreaktionen.

Es gibt viele präparativ wichtige Radikalkettenreaktionen in Lösungen.^[18] Es gibt jedoch keine Methode, mit der man die transienten Radikale in diesen Reaktionen direkt nachweisen und untersuchen kann. Radikale sind Neutralteilchen und Neutralteilchen können normalerweise mit ESI-MS nicht erfasst werden. Radikalreaktionen können jedoch durch Lewis-Säuren vermittelt werden, wenn das Substrat eine Lewis-Base ist, die das Metallatom einer Lewis-Säure in Lösung chelatisieren kann.^[19] Wir haben kürzlich gezeigt, dass Glutarsäuredialkylester mit Lewis-Säuren wie LiClO_4 , MgBr_2 und Scandiumtriflat $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether Komplexe bilden.^[20] Wir nahmen an, dass diese Komplexe, z. B. mit $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, zu einem Chelat-Komplexkation und zum Triflatanion dissoziieren sollten und so den Nachweis des komplexierten Esters durch ESI-MS erlauben würde.^[21] Dieses erwies sich als möglich: 2-Iodadipinsäurediethylester **1** wurde mit 1.2 Äquivalenten $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether gemischt, und

[*] Prof. Dr. J. O. Metzger, Dipl.-Chem. S. Meyer, Dipl.-Chem. T. Bruhn
Fachbereich Chemie
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11
26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3329
E-mail: juergen.metzger@uni-oldenburg.de

Dr. J. Griep-Raming
Thermo Finnigan MAT GmbH
Barkhausenstraße 2
28197 Bremen (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

es konnten sehr intensive ESI-Massenspektren, die monomere und dimere Komplexionen von **1** zeigten, aufgenommen werden (Abbildung 1 a).^[22] Die Tatsache, dass zusätzlich zu momomeren auch dimere Komplexionen $[\mathbf{1}_2 \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_3]^+$ gemessen wurden, weist darauf hin, dass in Lösung die entsprechenden dimeren Komplexe vorliegen, was bereits ein wichtiges und neues Ergebnis darstellt, da bisher dimere Komplexe in $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ -vermittelten Radikalreaktionen nicht in Betracht gezogen wurden. **1** kann in Gegenwart von $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether mit Allyltributylzinn **2** über das Radikal **4** zu dem 2-Allyladipinsäurediethylester **3** reagieren (Schema 1).

Für die Untersuchung dieser Reaktion durch ESI-MS wurde eine mit Luft gesättigte Lösung von **1** und $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether und eine weitere Lösung von Triethylboran Et_3B und **2** (unter Argon) hergestellt. Die beiden Lösungen wurden mit einem wirkungsvollen Mikromischer, der direkt an das ESI-Massenspektrometer gekoppelt war, gemischt.^[23] Die Reaktionszeit konnte durch die Flussrate und/oder die Länge der Transferkapillare zwischen Mischer und Ionenquelle variiert werden.^[24] Substrat **1** und Produkt **3** konnten leicht mit ESI-MS nachgewiesen und kontrolliert werden. Es ist sehr bemerkenswert, dass ein heterodimeres Komplexion von Substrat und Produkt $[\mathbf{1} \cdot \mathbf{3} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_3]^+$ (m/z 1405) nachgewiesen wurde. Dagegen konnte ein transientes Radikalkation $[\mathbf{4} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ mit einer erwarteten Masse von m/z 544 wegen des chemischen Rauschens^[25] nicht eindeutig im Massenspektrum beobachtet werden (Abbildung 1 b). Dieses ist leicht zu verstehen, da die zu erwartende quasistationäre Konzentration des Radikals **4** etwa 10^{-7} M ist, vier Größenordnungen niedriger als die Konzentration des Substrats **1** und des Produkts **3**. Das Signal des transienten Radikalkations sollte deshalb im chemischen Rauschen verschwinden. Durch Anwendung der MS/MS-Technik,^[8] die es ermöglicht, das interessierende Signal aus dem Grundlinienrauschen herauszufiltern und durch Stoßaktivierung massenspektrometrisch zu charakterisieren, konnte **4** als monomeres Radikalkation $[\mathbf{4} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 1 c).^[26] Wir gingen davon aus, dass **4** in der Reaktionslösung auch als Heterodimerkomplex mit dem Substrat **1** vorliegt, das entsprechende Ion mit MS/MS nachweisbar und damit ein weiterer eindeutiger und unabhängiger Nachweis des transienten Radikals **4** möglich sein sollte. In der Tat konnte das MS/MS-Spektrum des Heterodimerkomplexions von Substrat und Radikal $[\mathbf{1} \cdot \mathbf{4} \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_3]^+$ (m/z 1364) detektiert werden (Abbildung 1 d). Man erkennt zwei wesentliche und charakteristische Fragmentierungen dieses Ions. Es zerfällt unter Verlust des neutralen Komplexes $\mathbf{4} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_3$ in das Substratkomplexion $[\mathbf{1} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 671) sowie komplementär unter Verlust des neutralen Substratkomplexes $\mathbf{1} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_3$ zum Radikalkation $[\mathbf{4} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 544).

Die Tributylzinnhydrid- oder Tris(trimethylsilyl)silan-vermittelte Addition von Alkylididen an Alkene ist eine weitere präparativ höchst wichtige Radikalreaktion.^[28, 29] Die Addition von *tert*-Butyliodid **5** an 2-Cyclohexyl-4-methylenglutarsäuredimethylester **6** vermittelt durch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ ergibt das Additionsprodukt **7** in guten Ausbeuten (Schema 2).^[20] Wir untersuchten diese Reaktion mit ESI-MS und konnten auf einfache Weise die Abnahme des Substrats **6** und

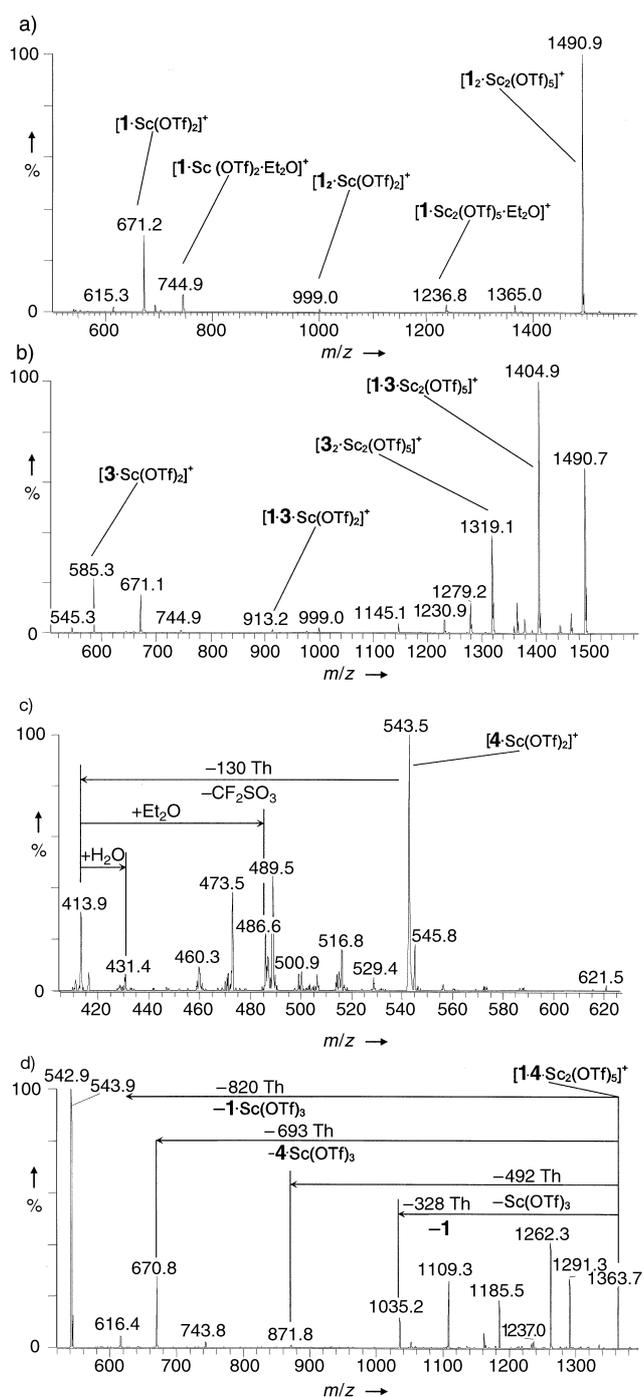
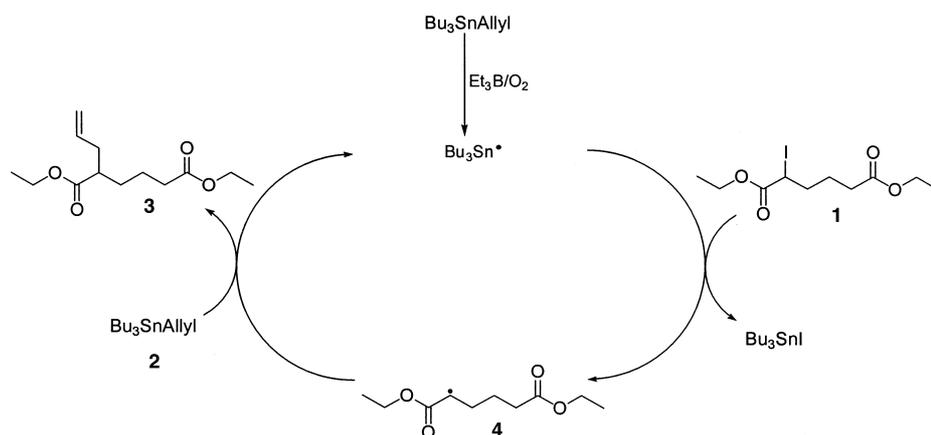
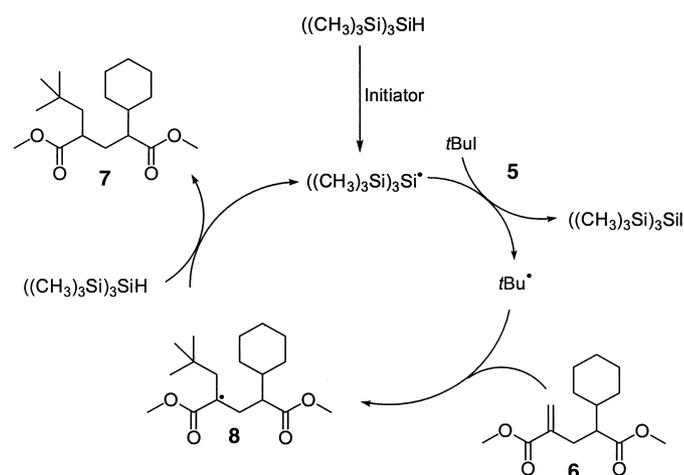


Abbildung 1. a) Positiv-ESI-Massenspektrum einer Lösung von **1** in Gegenwart von $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether. Das monomere Komplexion $[\mathbf{1} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 671) und das dimere Komplexion $[\mathbf{1}_2 \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_3]^+$ (m/z 1491) sind zu beobachten. b) Positiv-ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung von **1** und **2** in Gegenwart von $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether; neue Signale (verglichen mit Abbildung 1 a) werden beobachtet und können dem Produkt **3** zugeordnet werden: $[\mathbf{3} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 585) und $[\mathbf{3}_2 \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_3]^+$ (m/z 1319) und das Heterodimerkomplexion $[\mathbf{1} \cdot \mathbf{3} \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_3]^+$ (m/z 1405). c) Das MS/MS-Spektrum des Radikalkomplexions $[\mathbf{4} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 544) der gleichen Reaktionslösung zeigt die charakteristische Abspaltung von CF_2SO_3 (-130 Thomson) zum Fragmention m/z 414, begleitet von Adduktionen mit Wasser (m/z 432) und Diethylether (m/z 488), die aus Ionen-Molekülreaktionen in der Ionenfalle entstehen.^[27] d) Das MS/MS-Spektrum des Substrat-Radikal-Komplexions $[\mathbf{1} \cdot \mathbf{4} \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_3]^+$ (m/z 1364) der gleichen Reaktionslösung zeigt die Fragmentierung zum Substratkomplexion $[\mathbf{1} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 671) und zum Radikalkomplexion $[\mathbf{4} \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 544).



Schma 1. Durch Triethylboran/Sauerstoff initiierte Radikalkettenreaktion von Allyltritylzin 2 mit 2-Iodadipinsäurediethylester 1 über das Radikal 4 zu 2-Allyladipinsäurediethylester 3.



Schma 2. Tris(trimethylsilyl)silan-vermittelte Addition von *tert*-Butyliodid 5 an 2-Cyclohexyl-4-methylenglutarsäuredimethylester 6 zu 7 über das Adduktradikal 8.^[20]

die Bildung des Produkts 7 (Abbildung 2a) verfolgen und eindeutig das intermediäre Adduktradikal 8 durch MS/MS als Komplexion $[8 \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ und zusätzlich und unabhängig als Heterodimerkomplexion $[6 \cdot 8 \cdot \text{Sc}_2(\text{OTf})_5]^+$ nachweisen (Abbildung 2b,c).^[30]

Durch den Nachweis von heterodimeren Radikalkomplexionen in $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ -vermittelten Radikalkettenreaktionen erhalten wir Informationen, die wir mit anderen Methoden nicht bekommen können und die entscheidend sein können für den stereochemischen Verlauf einer Reaktion, z. B. des Wasserstofftransfers zum Radikal 8.^[20] Diese Informationen können nur durch ESI-MS erhalten werden, weil mit dieser Technik alle ionischen Spezies in Lösung durch ihr MS/MS-Spektrum detektiert und charakterisiert werden können.

Wir haben erstmals gezeigt, dass transiente Radikale in Radikalkettenreaktionen durch ESI-MS eindeutig nachgewiesen werden können. Zusätzlich kann der Reaktionsverlauf durch Messung von Substrat und Produkt leicht verfolgt werden. Neue Einsichten in den Mechanismus der $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ -vermittelten Radikalkettenreaktion wurden erhalten. Die Methode ist allgemein anwendbar bei der Untersuchung von Reaktionen in Lösung, zum Nachweis von Zwischenprodukten und – am bedeutensten – von reaktiven Zwischenstufen. So haben wir beispielsweise die heterolytische Disso-

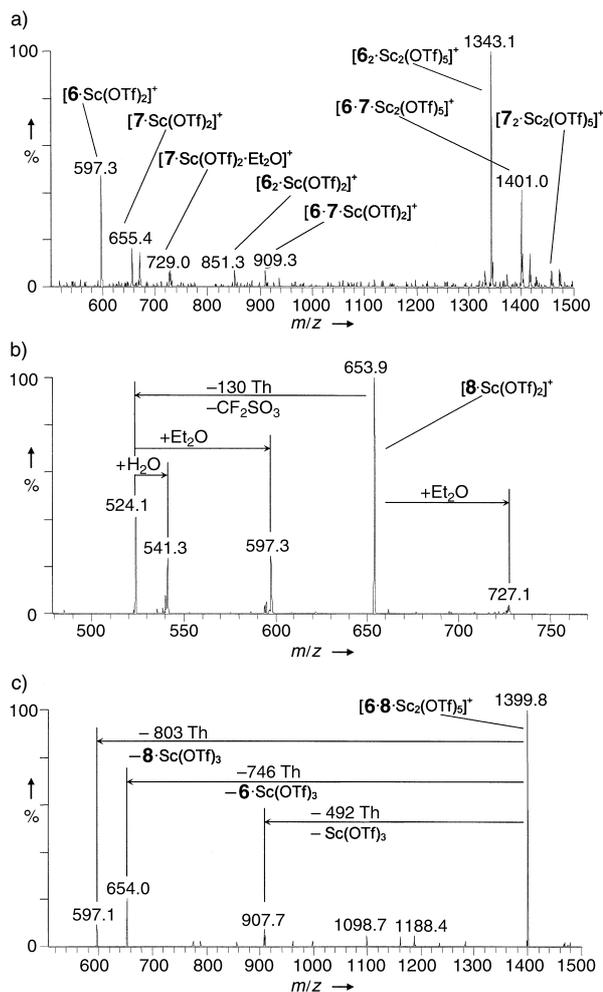


Abbildung 2. a) Positiv-ESI-Massenspektrum der Tris(trimethylsilyl)silan-vermittelten Addition von *tert*-Butyliodid an 6 in Gegenwart von $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ in Diethylether zum Additionsprodukt 7 (siehe Hintergrundinformationen). Es sind die monomeren und dimeren Komplexionen des Substrats 6 (m/z 597, 851, 1343), des Additionsprodukts 7 (m/z 655, 729, 1457) und der Heterodimerkomplexionen von 6 und 7 (m/z 909, 1401) zu beobachten. Ein Signal des intermediären Radikalkomplexions (m/z 654) kann nicht eindeutig beobachtet werden. b) Das MS/MS-Spektrum von m/z 654 zeigt die Fragmentierung des Radikalkomplexions $[8 \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$. Der Verlust von CF_2SO_3 (130 Th) und die Anlagerung von H_2O und Ether an die Komplexionen ist charakteristisch.^[31] c) Das MS/MS-Spektrum des Ions bei m/z 1400 zeigt die Abspaltung von $8 \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_3$ (803 Th) zu dem Substratkomplexion $[6 \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 597) (siehe Abbildung 2a) und Verlust von $6 \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_3$ (746 Th) zu dem Radikalkation $[8 \cdot \text{Sc}(\text{OTf})_2]^+$ (m/z 654) (siehe Abbildung 2b).

ziation von Kohlenstoff-Heteroatombindungen, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von S_N1 - und E1-Reaktionen darstellt, untersucht. Alle wesentlichen Effekte, wie sie in den Lehrbüchern der Organischen Chemie beschrieben werden, konnten durch die direkte Messung der Carbokationen und der entsprechenden Anionen, die im Heterolysegleichgewicht in Lösung vorliegen, bestätigt werden. Die Methode kann auf alle Reaktionen in Lösung angewandt werden, vorausgesetzt, dass die interessierenden Spezies ionischer Natur sind oder ionisiert werden können.^[17]

Eingegangen am 13. Februar 2002 [Z18704]

- [1] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **2001**, S. 218–273.
- [2] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.
- [3] *Carbocation Ions*, Vol. 1 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Interscience Publishers, New York, **1968**; „Carbokationen, Carbokationen-Radikale“: D. Lenoir, H.-U. Siehl, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. E19c, S. 35–43.
- [4] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1371–1384.
- [5] J. K. Kochi, *Free Radicals*, Wiley, New York, **1973**.
- [6] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1995**, S. 5–18.
- [7] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402–425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414–436.
- [8] *Electrospray Ionization Mass Spectrometry—Fundamentals, Instrumentation and Applications* (Hrsg.: R. B. Cole), Wiley, New York, **1997**.
- [9] a) A. Schäfer, B. Fischer, H. Paul, R. Bosshard, M. Hesse, M. Viscontini, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1955–1964; b) A. Schäfer, H. Paul, B. Fischer, M. Hesse, M. Viscontini, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1763–1776.
- [10] A. Aliprantis, J. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985–6986.
- [11] M. A. Aramendía, F. Lafont, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Roglans, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3592–3594.
- [12] a) R. Arakawa, S. Tachiyashiki, T. Matsuo, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4133–4138; b) R. Arakawa, F. Matsuda, G.-e. Matsubayashi, T. Matsuo, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 713–717, zit. Lit.
- [13] J. W. Sam, X.-J. Tang, R. S. Magliozzo, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1012–1018.
- [14] D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7125–7126.
- [15] a) C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204–8214; b) C. Adlhart, P. Hofmann, P. Chen, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 3306–3311; c) M. Volland, C. Kiener, P. Chen, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4621–4632.
- [16] D. Feichtinger, D. Plattner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 591–599.
- [17] a) J. O. Metzger, J. Griep-Raming, *Eur. J. Mass Spectrom.* **1999**, *5*, 157–163; b) J. Griep-Raming, J. O. Metzger, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5665–5668.
- [18] *Radicals in Organic Synthesis*, (Hrsg.: P. Renaud, M. P. Sibi), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [19] P. Renaud, M. Gerster, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2704–2722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *19*, 2562–2722.
- [20] a) A. Hayen, R. Koch, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2898–2900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2758–2761; b) A. Hayen, R. Koch, W. Saak, D. Haase, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12458–12468.
- [21] Unpolare organische Verbindungen wie Alkene können mit ESI-MS durch Zusatz von Übergangsmetallsalzen wie $AgNO_3$, die π -Komplexe bilden, gemessen werden. E. Bayer, P. Gfrörer, C. Rentel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1046–1049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 992–995.
- [22] Für die Messungen wurde das Massenspektrometer LCQ (Thermo Finnigan San José, CA, USA) eingesetzt. Die Standard-ESI-Quelle des LCQ wurde mit einer Edelstahlkapillare (110 μ m ID, 240 μ m OD, 120.5 mm Länge, Metal Needle Kit, Thermo Finnigan) genutzt. Wichtig ist der Hinweis, dass aufgrund der Charakteristik der Ionenfalle aus der Signalintensität nicht direkt auf die relative Konzentration der jeweiligen Spezies in der Lösung geschlossen werden kann. Einige Experimente wurden auch mit dem FT-ICR-Massenspektrometer Apex II, Bruker Daltonics, durchgeführt, wobei die exakten Massen der monomeren und dimeren Komplexionen der Substrate und der Produkte erhalten wurden. Wir danken Dr. J. R. Wesener, Bayer AG, für die Möglichkeit, diese Messungen durchzuführen.
- [23] 20 μ mol (1×10^{-3} M) **1** und 24 μ mol $Sc(OTf)_2$ (1.2 Äquiv.) wurden in 20 mL Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und mit einer Glasspritze mit Luft gesättigt. Eine Lösung von 50 μ mol Triethylboran (2.5 Äquiv.) und 100 μ mol Allyltributylzinn (5 Äquiv.) in 20 mL Diethylether wurde unter Argon hergestellt. Die Lösungen wurden mittels einer dualen Spritzenpumpe in einem Mikromischer mit sehr geringem Totvolumen gemischt, der direkt an die ESI-Quelle angeschlossen wurde.
- [24] Das Volumen der Spraykapillare (120.5 mm Länge, 110 μ m innerer Durchmesser) beträgt ca. 1.14 μ L. Die Flussrate kann von 2.5 bis 100 μ L min⁻¹ variiert werden. So können bei direkt an die Spraykapillare angeschlossenem Mischer Reaktionszeiten zwischen 0.7 bis 28 s erreicht werden. Längere Reaktionszeiten können auf leichte Weise erreicht werden, indem eine Fused-Silica-Transferkapillare variabler Länge zwischen Mischer und Spraykapillare gesetzt wird. Die abgebildeten Massenspektren wurden bei Reaktionszeiten von 1 s bis zu einigen Minuten aufgenommen.
- [25] Natürlich kann bei m/z 544 ein Signal beobachtet werden, das allerdings im Intensitätsbereich des chemischen Rauschens liegt.
- [26] Bei den MS/MS-Experimenten zum Nachweis des transienten Radikalkations $[4 \cdot Sc(OTf)_2]^+$ wurde das Mutterion (m/z 544) bis zu 2000 ms in der Ionenfalle (Isolationsbreite 1.5 m/z) gesammelt und dann durch Kollision mit einem Hintergrundgas (hier Helium) fragmentiert (CID). Das MS/MS-Spektrum von Abbildung 1c wurde so erhalten. Das analoge MS/MS-Experiment wurde mit dem Mutterion bei m/z 1364 durchgeführt, um das Heterodimerradikalkation $[1 \cdot 4 \cdot Sc_2(OTf)_3]^+$ nachzuweisen. Das MS/MS-Spektrum von Abbildung 1d wurde so erhalten. Kontrolleexperimente von Substrat **1** und Produkt **3** in Gegenwart von $Sc(OTf)_3$ zeigten keine Signale des Radikals im Fall des Heterodimerradikalkomplexions. Im Fall des Monomerradikalkomplexions wurden bei der Messung von **1** Signale erhalten, die diesem Radikal zugeordnet werden können. Möglicherweise werden sie durch homolytische Spaltung der C-I-Bindung in der beheizten Transferkapillare gebildet. Die Intensität dieser Signale beträgt aber nur ca. ein Zehntel im Vergleich zur Messung des Reaktionsgemisches.
- [27] Die Wasser- und Diethylether-Addukt-Komplexionen ($[M \cdot Sc(OTf)_2 \cdot H_2O]^+$, $[M \cdot Sc(OTf)_2 \cdot Et_2O]^+$) weisen zwei Auffälligkeiten auf: eine ansteigende vordere Flanke und einen negativen Massenshift. Beide Phänomene werden nur in Quadrupolionenfallengeräten und nur bei instabilen (leicht fragmentierbaren) Ionen beobachtet.
- [28] W. B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1992**, S. 179–212.
- [29] C. Chatgililoglu in *Radicals in Organic Synthesis*, (Hrsg.: P. Renaud, M. P. Sibi), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 28–49.
- [30] 20 μ mol ($1 \cdot 10^{-3}$ M) 2-Cyclohexyl-4-methylglutarsäuredimethylester **6**, 24 μ mol Scandiumtriflat (1.2 Äquiv.) und 80 μ mol *tert*-Butyliodid (4 Äquiv.) wurden in 20 mL Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und mit einer Glasspritze mit Luft gesättigt. Eine Lösung von 50 μ mol Triethylboran (2.5 Äquiv.) und 80 μ mol Tris(trimethylsilyl)silan (4 Äquiv.) wurde in 20 mL Ether unter Argon hergestellt. Die Reaktion und die Messung wurden wie in Lit. [23] und [26] beschrieben durchgeführt. Die MS/MS-Spektren von m/z 654 ($[8 \cdot Sc(OTf)_2]^+$, Abbildung 2b) und von m/z 1400 ($[6 \cdot 8 \cdot Sc_2(OTf)_3]^+$, Abbildung 2c) wurden erhalten. Kontrollmessungen von **6** und **7** in Gegenwart von $Sc(OTf)_3$ zeigten keine Signale, die den monomeren und dimeren Radikalkomplexionen zugeordnet werden können.
- [31] Die Form des Peaks bei m/z 597 gibt einen eindeutigen Hinweis auf die Addition von Diethylether an das Komplexion m/z 524, siehe auch Lit. [27].