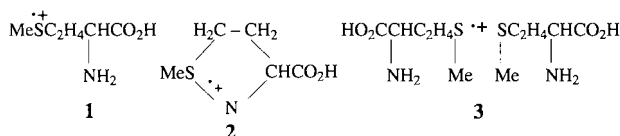


- 12273–12280; d) K. Nakagawa, A. Katsuki, S. Tero-Kubota, N. Tsuchihashi, T. Fujita, *ibid.* **1996**, *118*, 5778–5782.
- [3] Siehe zum Beispiel: a) A. S. Jeevarajan, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *96*, 1520–1523; b) N. Ishiwata, H. Murai, K. Kuwata, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7129–7131; c) J. Säuberlich, D. Beckert, *ibid.* **1995**, *99*, 12520–12524; d) N. I. Avdievich, A. S. Jeevarajan, M. D. E. Forbes, *ibid.* **1996**, *100*, 5334–5342.
- [4] Die Messungen wurden an der in Lit. [3c] beschriebenen Laserblitzlicht-photolyse-/FT-ESR-Anlage durchgeführt.
- [5] Die Lösungen wurden mit Argon sauerstofffrei gemacht, hochgereinigtes Millipor-Wasser ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) verwendet und der pH-Wert mit KOH eingestellt.
- [6] a) D. Beckert, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1622–1629; b) D. Beckert, G. Schneider, *Chem. Phys.* **1987**, *116*, 421–428.
- [7] Dafür, daß diese Intermediate nicht detektiert werden konnten, gibt es wahrscheinlich zwei Gründe. Zum einen verteilen sich ihre Polarisationen auf mehrere Spezies: Wie bekannt ist, stabilisieren sich die primär entstehenden, offenkettigen, schwefelzentrierten Radikalkationen **1** innerhalb von Nanosekunden oder schneller durch Bildung cyclischer Strukturen **2** mit einer intramolekularen Zwei-Zentren-drei-Elektronen-Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff wie auch intermolekularer Addukte **3** mit Met-Molekülen [8, 9]; außerdem führen die schnelle Deprotonierung und Decarboxylierung von **2** (Lebensdauer 220 ns) zu  $\alpha$ -Thioalkyl- und  $\alpha$ -Aminoalkylradikalen [9]. Zum anderen sind für diese Intermediate viel größere Linienbreiten als für  $\text{AS}^{\cdot+}$  ( $3\text{--}5 \text{ }\mu\text{T}$ ) zu erwarten, wodurch sich die Signalhöhen im selben Maß verringern.



- [8] K. Bobrowski, G. L. Hug, B. Marciniak, H. Kozubek, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 537–544.
- [9] K.-D. Asmus, M. Göbl, K.-O. Hiller, S. Mahling, J. Mönig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 641–646.
- [10] A. D. Trifunac, D. J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5244–5246.
- [11] Pulsradiolyse ergab für diese Reaktion  $k = 1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (H. Pal, D. K. Palit, T. Mulherjee, J. P. Mittal, *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *37*, 227–235). Wir erklären die Diskrepanz mit der höheren Ionenstärke bei unseren Messungen.
- [12] Die gegenüber dem Literaturwert ( $k = 3.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei pH 6.0 [13]) geringere Geschwindigkeitskonstante resultiert daraus, daß bei unseren Experimenten Met in seiner deprotonierten, d.h. anionischen Form vorliegt. Für andere Aminosäuren wurde gefunden, daß die Deprotonierung die Reaktion mit  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  um bis zu eine Größenordnung verlangsamt [13].
- [13] R. Braams, *Radiat. Res.* **1966**, *27*, 319–329.
- [14] a) M. Goetz, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 11–14; b) *J. Magn. Reson. A* **1996**, *123*, 161–167.
- [15] Einzeln ergaben Met und AS nur winzige ESR-Signale von  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ . Die Intensitäten betrugen weniger als 2% derer im System AS/Met.
- [16] M. A. Fox, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 253–273, zit. Lit.
- [17] Wert für Anthrachinon (S. A. Carlson, D. M. Hercules, *Photochem. Photobiol.* **1973**, *17*, 123–131); das publizierte Spektrum von  $\text{AS}^{\cdot+}$  im Bereich 360–490 nm [6a] ist nahezu identisch.
- [18] N. H. Furman, K. G. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3055–3061.
- [19] Ebenfalls verwandt damit sind Zweiphotonenprozesse in der Photochemie von Ketonen (Absorption/Fragmentierung/Absorption durch die resultierenden Radikale, die zu sekundärer Fragmentierung führt) unter Laserblitzlichtphotolysebedingungen; siehe zum Beispiel: F. Jent, H. Paul, H. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 315–319.

## Organische Chemie von Koordinationsverbindungen: beispiellose Substitutionsreaktionen funktionalisierter Polypyridinkomplexe

Dimitrios Tzalis und Yitzhak Tor\*

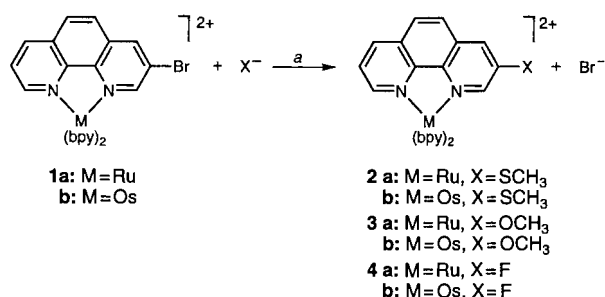
Die Reaktivität organischer Liganden in Koordinationsverbindungen ist weitgehend unerforscht.<sup>[1]</sup> Ungeachtet des großen Interesses an der Verwendung von Koordinationsverbindungen mit Polypyridinliganden zur Untersuchung von Energieübertragung und Elektronentransfer, dem Aufbau nanostrukturierter Materialien und der Herstellung molekularer Funktionseinheiten<sup>[2]</sup> wird ihr Potential als Synthesebaustein nicht vollständig genutzt. Ein besseres Verständnis für den Einfluß des koordinierten Metall-Ions auf die Reaktivität und die Reaktionswege der Liganden wird zu einer zielgerichteten Verwendung von Koordinationsverbindungen für synthetische Umwandlungen führen.<sup>[3]</sup>

Die Koordination an ein Metall-Ion kann elektrophile aromatische Substitutionen an Phenanthrolinliganden wesentlich beeinflussen.<sup>[1,4]</sup> Über die nucleophile Substitution an Polypyridinliganden ist jedoch wesentlich weniger bekannt.<sup>[5,6]</sup> Nucleophile Substitutionen an 4-Halogenpyridinen werden durch Koordination eines Metall-Ions beschleunigt.<sup>[1]</sup> Dies gilt auch für  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -4,4'-Dichlor-2,2'-bipyridine<sup>[7]</sup> und 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridine.<sup>[8]</sup> Während die 4-Position eines nicht koordinierten Pyridinrings von sich aus elektrophil ist, trifft dies für die 3-Position nicht zu.<sup>[9]</sup> Man hätte erwarten können, daß 3-Halogenpyridine durch Koordination an ein Metall-Ion ausreichend aktiviert werden, um nucleophile Substitutionen zu ermöglichen. Aber  $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{3-Chlorpyridin})_2]^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) reagiert nicht mit einem starken Nucleophil wie Methylmercaptid.<sup>[1]</sup>

Wir berichten über effiziente nucleophile Substitutionsreaktionen an  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - und  $\text{Os}^{\text{II}}$ -Komplexen von 3-Brom-1,10-phenanthrolin. Reaktionen mit typischen Nucleophilen wie Fluorid-, Methoxid- und Methylmercaptid-Ionen liefern neue Koordinationsverbindungen bislang unbekannter Phenanthrolin-derivate. Der freie Ligand, 3-Brom-1,10-phenanthrolin, reagiert unter identischen Reaktionsbedingungen überhaupt nicht. Unsere Ergebnisse belegen die beispiellose Reaktivität dieser Polypyridylkomplexe und die aktivierende Rolle des koordinierten Metall-Ions. Wir zeigen, daß diese Reaktionen unter Retention der Konfiguration am Metallzentrum verlaufen und diskutieren die mechanistischen Konsequenzen.

Die Edukte  $[(\text{bpy})_2\text{M}(\text{3-Brom-1,10-phenanthrolin})][\text{PF}_6]_2$  (**1a**,  $\text{M} = \text{Ru}$ ; **1b**,  $\text{M} = \text{Os}$ ), werden zweckmäßig aus  $[(\text{bpy})_2\text{MCl}_2]$  und 3-Brom-1,10-phenanthrolin hergestellt.<sup>[10]</sup> Die Umsetzung dieser Metallkomplexe mit Natriummethylmercaptid in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder Methanol bei Raumtemperatur, mit Natriummethoxid in Methanol bei  $50^\circ\text{C}$  und mit wasserfreiem Kaliumfluorid in DMF bei  $130^\circ\text{C}$  führte in glatter Reaktion zur Bildung der Substitutionsprodukte **2a, b**, **3a, b** bzw. **4a, b** (Schema 1).<sup>[11]</sup> Das freie 3-Brom-1,10-phenanthrolin reagiert selbst unter drastischen Bedingungen nicht mit diesen Nucleophilen.

[\*] Prof. Dr. Y. Tor, D. Tzalis  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California at San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. +619/534-5383  
E-mail: ytor@ucsd.edu



Schema 1. Substitutionsreaktionen von koordiniertem 3-Brom-1,10-phenanthrolin. a) Reaktionsbedingungen: Für **2**: NaSCH<sub>3</sub> in DMF (oder Methanol) bei Raumtemperatur (2–18 h), für **3**: NaOCH<sub>3</sub> in Methanol, 50 °C (2–6 h), für **4**: wasserfreies KF in DMF, 130 °C (6–24 h).

Zur Bestätigung der Identität der Substitutionsprodukte und um die mögliche Bildung isomerer Komplexe auszuschließen, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Ein- und zweidimensionale <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie von **2a, b** und **3a, b** enthüllten das erwartete *meta*-Substitutionsmuster mit einer typischen 1,3-Fernkopplung ( $J \approx 1.5$  Hz) für die Protonen H2 und H4 des Phenanthrolins. Das protonengekoppelte <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **4a, b** zeigte ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = -65$  ( $^3J = 8.5$  und 8.0 Hz), was die Anwesenheit eines 3-Fluor-Substituenten bestätigt.<sup>[12]</sup>

Um zu ermitteln, ob das koordinierte Metall-Ion unmittelbar an diesen Substitutionsreaktionen beteiligt ist, wurde das enantiomerenreine  $\Lambda$ -**1a** mit den gleichen Nucleophilen umgesetzt.<sup>[13]</sup> Wie in Abbildung 1 veranschaulicht, zeigt das Circular Dichroismus (CD)-Spektrum des Produkts **3a** verglichen mit dem Spektrum des Ausgangsmaterials  $\Lambda$ -**1a** die erwarteten geringfügigen Verschiebungen in den Cotton-Effekten und sehr ähnliche  $\Delta\epsilon$ -Werte.<sup>[14]</sup> Diese Beobachtungen bestätigen die Retention der Konfiguration am Metallzentrum. Verfolgt man den Verlauf der Reaktionen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, so zeigt sich eine glatte Umwandlung des Ausgangsstoffes in das Produkt. Zusammengefasst schließen diese Ergebnisse die mögliche Unterbrechung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie und die Bildung assoziativer Zwischenprodukte als Hauptreaktionsweg aus. Um einen nucleophilen Angriff am unreaktiven 3-Brom-1,10-phenanthrolin-Ring zu erleichtern, muß das koordinierte Metall-Ion die elektronischen Eigenschaften des Liganden ändern.

Zwei Hauptmechanismen können bei diesen nucleophilen Substitutionsreaktionen eine Rolle spielen: der Eliminierungs-Additions-Reaktionsweg (EA) oder der Additions-Eliminierungs-Reaktionsweg (AE).<sup>[15]</sup> Der EA-Mechanismus sollte die Bildung des hochreaktiven (und bislang nicht beobachteten), am Metallatom koordinierten Dehydrophenanthrolin-Zwischenprodukts beinhalten und könnte zur Bil-

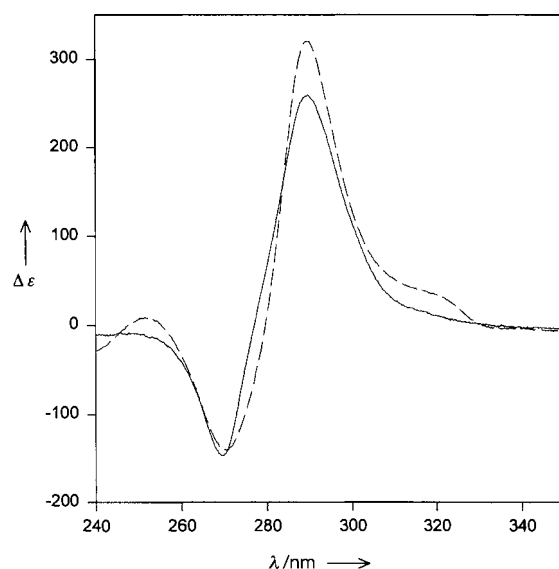
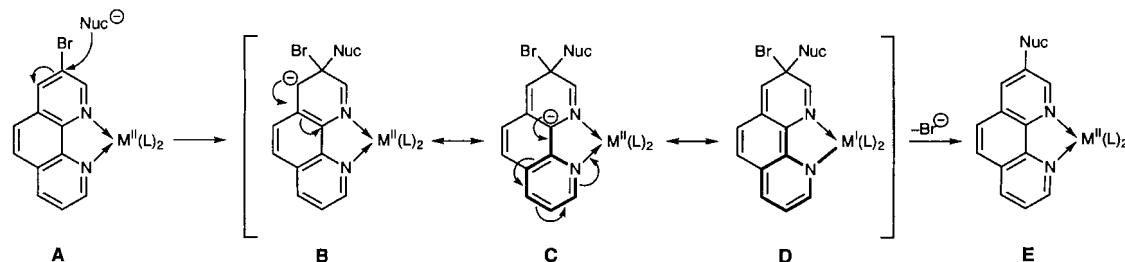


Abb. 1. CD-Spektren von  $\Lambda$ -**1a** (durchgezogene Linie) und dem mit Natrium-methoxid erhaltenen Substitutionsprodukt (gestrichelte Linie), die zeigen, daß das Produkt die gleiche absolute Konfiguration aufweist (also  $\Lambda$ -**3a**). Die Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen.

dung von *cine*-Substitutionsprodukten führen. Während der EA-Mechanismus für die stark basischen Systeme KF/DMF und NaOMe/MeOH bei erhöhten Temperaturen mit unseren Daten nicht eindeutig ausgeschlossen werden kann, spricht die ausschließliche Bildung von *ipso*-Substitutionsprodukten und die Effizienz der Reaktionen, die unter sehr milden Bedingungen mit dem weichen und sehr schwach basischen CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>-Ion beobachtet wurde, stark für den AE-Mechanismus.

Auf welche Weise kann die Koordination an ein Metall-Ion die nucleophile Addition an den funktionalisierten Phenanthroline erleichtern? Man erwartet, daß die Koordination am Metall-Ion die Elektronendichte am heterocyclischen Liganden durch einen induktiven Effekt über die  $\sigma$ -Bindungen verringert, was den nucleophilen Angriff erleichtert, während die  $\pi$ -Rückbindung diese Polarisierung vermindern kann.<sup>[16]</sup> Im allgemeinen steigert diese metallinduzierte Polarisierung die Reaktivität der elektronenarmen Pyridine an den 2- und 4-Positionen zum Stickstoff und läßt die 3-Position weitgehend unberührt.<sup>[1,9]</sup> Wie kann man sich dann die hohe Reaktivität des komplexierten 3-Brom-1,10-phenanthrolins erklären? Wir schlagen vor, den komplexierten Phenanthrolinring so aufzufassen, als ob er aus zwei Komponenten bestünde: 1) dem reagierenden Ring mit N1 und dem 3-Brom-Substituenten und 2) dem aktivierenden unsubstituierten Ring mit N10 (Schema 2). Ein nucleophiler Angriff an



Schema 2. Postulierter Mechanismus für die nucleophilen Substitutionsreaktionen von koordiniertem 3-Brom-1,10-phenanthrolin. Die neue elektronenziehende Gruppe, die den am Metallatom koordinierten N10-Pyridinring in *para*-Stellung zu der angegriffenen *ipso*-Position umfaßt, ist hervorgehoben.

der *ipso*-Position des Substrats **A** würde das klassische Additionszwischenprodukt **B** erzeugen. Dieser anionische  $\sigma$ -Komplex wäre durch die Delokalisierung der zusätzlichen Ladung über den benachbarten Ring und das Metall-Ion stabilisiert. Diese Delokalisierung wäre weiterhin durch eine elektronenziehende Gruppe, an 1a-Position, in *para*-Stellung zur angegriffenen *ipso*-Position, erleichtert. Wie die Formeln **C** und **D** zeigen, kann der am Metall koordinierte N10-Pyridinring in diesem Sinne fungieren. Die Eliminierung des Bromid-Ions liefert das Substitutionsprodukt **E**.

In vielerlei Hinsicht weisen die mit dem weichen MeS<sup>-</sup>-Ion beobachteten effizienten Austauschreaktionen auffallende Ähnlichkeiten mit typischen S<sub>N</sub>Ar-Substitutionsreaktionen hochgradig elektronenarmer aromatischer Verbindungen (z. B. 2,4-Dinitrohalogenbenzole) auf.<sup>[17]</sup> So verlief die Reaktion des fluorhaltigen Komplexes [(bpy)<sub>2</sub>Ru(3-Fluor-1,10-phenanthrolin)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **4a** mit Natriummethylmercaptid in Methanol wenigstens zehnmal schneller als die entsprechende Reaktion mit dem bromhaltigen Komplex **1a**.<sup>[18]</sup> Außerdem war die Reaktion des Os<sup>II</sup>-Komplexes **1b** mit Natriummethylmercaptid viermal langsamer als die entsprechende Reaktion des Ru<sup>II</sup>-Komplexes **1a**.<sup>[19]</sup> Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Substitutionsreaktionen sowohl ladungs- als auch grenzorbitalkontrolliert sind.<sup>[20]</sup> Nimmt man an, daß der Eliminierungsschritt nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, dann ist die Erhöhung der Reaktivität des Fluorderivats gegenüber der des Bromderivats in Einklang damit, daß Ladungseffekte reaktionsbeschleunigend wirken. Ferner ist zu erwarten, daß die bessere  $\pi$ -Rückbindung von Os<sup>II</sup> im Vergleich zu Ru<sup>II</sup> die Elektronendichte am LUMO des komplexierten Phenanthrolins erhöht, wodurch die Wechselwirkung mit dem HOMO des Nucleophils vermindert wird, was, wie beobachtet, zu einer langsameren Reaktion führt.

Wir haben einen neuen und effektiven Ansatz für die Modifizierung von Koordinationsverbindungen an einer Position, die bislang als nicht reaktiv erachtet wurde, aufgezeigt. Wir haben zum erstenmal gezeigt, daß die Koordination eines Metall-Ions die *meta*-Position zum Stickstoffatom von 1,10-Phenanthrolin aktiviert, was zu effizienten nucleophilen Substitutionen führt. Diese beispiellose Reaktivität ist auf die erhöhte Elektrophilie des komplexierten Rings durch Koordination an ein Metall-Ion und die wirksame Resonanzstabilisierung des „anionischen“ Additionszwischenprodukts zurückzuführen. Diese einfache Methodik eröffnet neue Wege für die Herstellung von bislang unzugänglichen Komplexen und liefert einen Einblick in die Reaktivität organischer Liganden in Koordinationsverbindungen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Lichtausschluß unter Argon und mit wasserfreien Lösemitteln und Salzen durchgeführt. Alle Komplexe wurden als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze isoliert. Nachstehend wird ein repräsentatives Verfahren mit dazugehörigen spektroskopischen Daten angegeben:

**2a:** Eine Mischung von **1a** (23.6 mg,  $2.45 \times 10^{-5}$  mol) und Natriummethylmercaptid (7.2 mg,  $1.04 \times 10^{-4}$  mol) wurde 18 h in DMF (5 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Die rohe Reaktionsmischung wurde zur Trockne eingedampft. Der erhaltene orange Feststoff wurde in 3 mL Wasser suspendiert und filtriert. Man erhielt 19.3 mg (85% Ausbeute) des reinen Produkts **2a**. ESI-MS: 785.2 [*M*<sup>+</sup>]. UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 246 ( $4.4 \times 10^4$ ), 286 ( $7.6 \times 10^4$ ), 344 ( $2.0 \times 10^4$ ), 448 nm ( $1.5 \times 10^4$ ). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.57 (d, 1H), 8.51 (m, 4H), 8.37 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.10 (m, 2H), 8.00 (m, 3H), 7.85 (d, 1H), 7.80 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.44 (t, 2H), 7.24 (m, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 158.24, 158.23, 157.98, 157.84, 153.33, 153.16, 153.07, 152.86, 152.78, 150.37, 148.57, 145.08, 141.38, 138.45, 138.63, 137.69, 131.74, 131.71, 131.12, 129.61, 128.42, 128.36, 128.31, 128.22, 128.15, 126.35, 125.22, 125.15, 125.11, 125.02, 14.80.

Eingegangen am 30. Mai 1997 [Z10498]

**Stichwörter:** N-Liganden • Nucleophile aromatische Substitutionen • Osmium • Reaktionsmechanismen • Ruthenium

- [1] E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity, An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1996.
- [2] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277; J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambrion, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993–1019; V. Balzani, A. Credi, F. Scandola, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbrizzi, A. Poggi), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 1–32; V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 659–833, zit. Lit.
- [3] Frühere Übersichten: R. D. Gillard, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *16*, 67–94; H. Taube, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 901–912; N. Serpone, G. Ponterini, M. A. Jameson, F. Bolletta, M. Maestri, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 209–302; A. Blackman, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, *58*, 123–170.
- [4] A. F. Richard, J. H. Ridd, M. L. Tobe, *Chem. Ind.* **1963**, 1727; R. D. Gillard, R. E. E. Hill, R. Maskill, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1447–1451; M. M. Jones, *Ligand Reactivity and Catalysis*, Academic Press, New York, 1968.
- [5] Eine frühere Übersicht: E. C. Constable, *Polyhedron* **1983**, *2*, 551–572.
- [6] K. Jackson, J. H. Ridd, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1979**, 611–617.
- [7] E. C. Constable, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, 53–57; E. C. Constable, T. A. Leese, *ibid.* **1988**, *146*, 55–58.
- [8] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, P. Harveson, L. Macko, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 360–367.
- [9] E. C. Constable, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, L33–L34. Siehe auch: E. C. Constable, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1997**, 827–828.
- [10] D. Tzalis, Y. Tor, *Chem. Commun.* **1996**, 1043–1044; D. Tzalis, Y. Tor, S. Failla, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3489–3490.
- [11] Die Austauschreaktionen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten (83–95%). In den meisten Fällen können die Produkte in reiner Form durch einfache Fällung oder Kristallisation aus Acetonitril/Wasser isoliert werden.
- [12] Die <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebung ist bezogen auf den internen Standard PF<sub>6</sub><sup>-</sup> angegeben.
- [13] Für die Herstellung von enantiomerenreinem  $\Lambda$ -**1a** siehe: D. Tzalis, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 852–853.
- [14] Alle anderen Nucleophile lieferten enantiomerenreine Produkte, wenn sie mit  $\Lambda$ -**1a** umgesetzt wurden.
- [15] Ein anderer Mechanismus, der im Prinzip berücksichtigt werden kann, ist der S<sub>RN</sub>1-Mechanismus mit freien Radikalen.
- [16] P. A. Lay, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4775–4777.
- [17] J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitutions*, Elsevier, New York, 1968.
- [18] Die Reaktion von 2.5 mM **4a** in CD<sub>3</sub>OD und 10 Äquivalenten Natriummethylmercaptid ist bei 25°C innerhalb von 2 min vollständig abgelaufen (geschätzt:  $t_{1/2} \leq 60$  s). Dagegen beträgt die Halbwertszeit der Reaktion von **1a** unter denselben Bedingungen  $1 \times 10^3$  s.
- [19] Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (bei 25°C) durch Umsetzung einer 2.5 mM Lösung des Ausgangsmaterials in CD<sub>3</sub>OD mit Natriummethylmercaptid in zehnfachem molaren Überschuß bestimmt. Es ergab sich für **1a**  $6.8 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, für **1b**  $1.8 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.
- [20] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, 1976, S. 66–69.