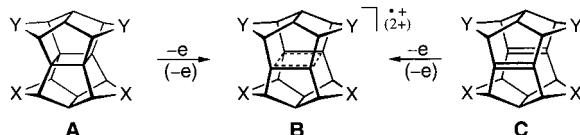


σ-Bishomokonjugation (σ-Bishomoaromatizität) in 4C/3(2)e-Kationen – Voraussetzungen und Grenzen**

Horst Prinzbach,* Jens Reinbold, Martin Bertau, Torsten Voss, Hans-Dieter Martin, Bernhard Mayer, Jürgen Heinze, Dmytro Neschchadin, Georg Gescheidt, G. K. Surya Prakash und George A. Olah

Der experimentelle Nachweis σ-bishomokonjugativer (σ-bishomoaromatischer) Bindungsbeziehungen im 4C/3e-Radikalkation und 4C/2e-Dikation **B**, die durch Ein- bzw. Zweielektronenoxidation des [1.1.1.1]Pagodans **A** ($X=Y=CH_2$)



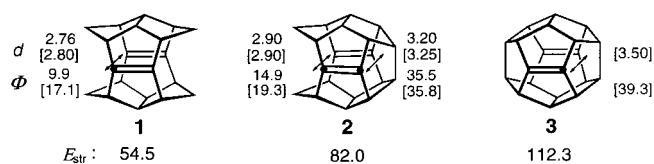
oder des zugehörigen [1.1.1.1]Pagodadiens **C** („Bissecododecahedrane“) erhalten wurden, war ein prominenter Spin-off unserer Suche nach ergiebigen Synthesen für pentagonale Dodecahedrane.^[1] Zur Eingrenzung der für diese neuartigen Bindungsmotive^[2] notwendigen geometrischen Voraussetzungen wurden die Käfigstrukturen in dreierlei Weise modifiziert: a) durch formale Rotation einer Molekülhälfte (→ „Isopagodane“),^[3] b) durch Homologisierung an den X - und/oder Y -Positionen (→ [2.2.1.1]/[2.2.2.2](Iso)Pagodane)^[3] und c) durch Verbrückung der X , Y -Positionen (→(Homo)-Dodecahedradiene).^[4] Eine besonders reizvolle Triade dieser

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. J. Reinbold, Dr. M. Bertau, Dr. T. Voss
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-6051
E-mail: horst.prinzbach@orgmail.chemie.uni-freiburg.de
Prof. Dr. H.-D. Martin, Dr. B. Mayer
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
Prof. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Dipl.-Chem. D. Neschchadin, Doz. Dr. G. Gescheidt
Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstraße 80, 4056 Basel (Schweiz)
Prof. Dr. G. K. S. Prakash, Prof. Dr. G. A. Olah
Donald P. and Katherine B. Loker Hydrocarbon Research Institute
and Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG unterstützt. Wir danken A. Kurscheidt und M. Lutterbeck für technische Mitarbeit, Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth für NMR- und MS-Messungen sowie Prof. Dr. T. Bally für die Bereitstellung der ^{60}Co - γ -Bestrahlungseinrichtung.

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

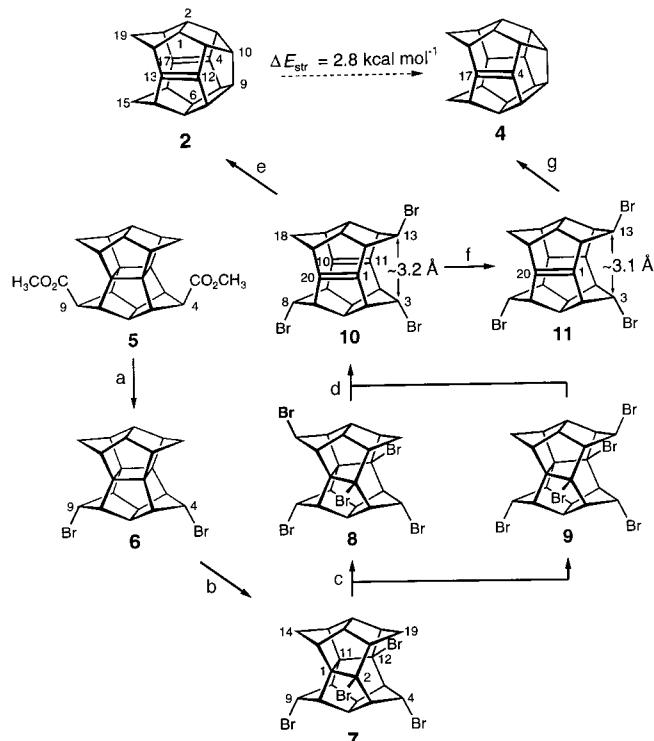
letzten Serie besteht aus den Grundgerüsten Bissecododecahedrane (**1**), Seco- (**2**) und 1,16-Dodecahedradien (**3**) (Schema 1).^[5]



Schema 1. Experimentelle und berechnete (B3LYP/6-31G*; in eckigen Klammern) π , π -Abstände d [Å], Pyramidalisierungswinkel Φ [°] und Spannungsenergien E_{str} (MM3, [kcal mol⁻¹]).

Während für das nahgeordnete **1** das Radikalkation **1**⁺ und das Dikation **1**²⁺ selbst bei Raumtemperatur beständig sind, existiert für das aufgeweitete **3** das Radikalkation **3**⁺ nur in einer Tieftemperaturmatrix, und das Dikation **3**²⁺ ist nicht beobachtbar.^[6] Die Synthese der lange gesuchten Verbindung **2** – eines „Hybrids“ aus **1** und **3** hinsichtlich der π , π -Abstände d und der Pyramidalisierung Φ an den olefinischen C-Atomen^[7] – und des Monoens **4** als Referenz sowie deren Verhalten bei Ein- und Zweielektronenoxidation sind Gegenstand dieser Mitteilung.

Frühere Versuche zur Herstellung von **2** durch Defunktionalisierung zugänglicher Derivate^[7,8] sind durchweg an der Reaktivität der stark abgewinkelten C-C-Doppelbindungen unter den jeweiligen Reaktions- und Trennbedingungen gescheitert. Erfolg kam mit der in Schema 2 skizzierten



Schema 2. a) 1.) KOH, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 180°C , 16 h; 2.) H_2O , konz. HCl; 3.) 2-Mercaptopurin-1-oxid (Na-Salz), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), BrCCl_3 , 120°C , 30 min; 76 %. b) $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1), RT, $h\nu$ (300-W-Tageslichtlampe), 5 min, >95 %. c) $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1), RT, $h\nu$ (300-W-Tageslichtlampe), 5 h, 95 %. d) KI, DMF, 180°C , 70 %. e) 1.) Li/Hg, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ RT, 2 h; 2.) MeOH, 1 h; 80–85 %. f) N_2H_2 , 0°C , 12 h, 95 %. g) 1.) Li/Hg, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ RT, 2 h; 2.) MeOH, 1 h; 80–85 %.

Reaktionsfolge (Gesamtausbeute an **2** > 30 %, nur mit 5–6 % **1** als Verunreinigung),^[9, 10] nachdem für den problematischen Schritt **10** → **2** – bei dem die reduktive C3-C13-Verknüpfung mit der hydrogenolytischen C-Br-Spaltung konkurriert – nach intensiver Optimierung mit verschiedenen Metallen und Elektronentransferreagentien eine befriedigende Lösung gefunden worden war.

Mit der Hydrierung des Diens **2** zum Monoen **4** ist laut Rechnung nur eine geringfügige Spannungszunahme verbunden ($+2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$); dementsprechend ist eine selektive Herstellung von **4** auf diesem Weg nicht praktikabel. **4** konnte dagegen effizient durch Hydrierung des Tribrombisssecodiens **10** zum „hyperstabilen“^[11] Monoen **11** und nachfolgende Cyclisierung erhalten werden.

Die längstwellige UV-Absorption von **2** bei 254 nm ($\epsilon \approx 600$, *n*-Hexan), die auf eine transanulare π, π -Wechselwirkung (Charge-Transfer) hinweist, unterscheidet sich kaum von der von **3** (252 nm, $\epsilon \approx 350$), aber deutlich von der von **1** (270 nm, $\epsilon = 180$). In den ^{13}C -NMR-Spektren spiegeln die Verschiebungen der olefinischen C-Atome von 151.8 und 171.4 das unterschiedliche Ausmaß der Pyramidalisierung wider und der Unterschied $\Delta\delta = 1.47$ für die geminalen Methylenwasserstoffatome im ^1H -Spektrum den sterischen Druck im Halbkäfig.^[7]

Im Photoelektronen(PE)-Spektrum von **2** liegt der Mittelwert (8.06 eV) der zwei π -Ionisationsbanden (7.48, 8.64 eV) um 0.15 eV höher als die π -Bande von **4** (7.91 eV). Die π, π -Aufspaltung ($\Delta_{\pi\pi}$) von 1.16 eV wird durch Rechnungen gut reproduziert (B3LYP/6-31G*: 1.14 eV; AM1: 1.03 eV). Einer Heilbronner-Schmelzer-Analyse zufolge gehen 87 % der Aufspaltung auf Through-space(TS)-Wechselwirkungen zurück (vgl. **1**: $\Delta_{\pi\pi} = 1.91$ eV, 100 % TS; **3**: $\Delta_{\pi\pi} = 0.68$ eV, 59 % TS).^[12]

Cyclovoltammetrisch (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, -20°C , 0.2 Vs^{-1}) werden für **2** zwei irreversible Oxidationswellen mit $E_p = 1.00$ und 1.50 V und für **4** eine irreversible Welle mit $E_p = 1.60$ V registriert (**1**: $E_{1/2} = 0.66$ V, $E_p = 1.20$ V; **3**: $E_p \approx 1.0$ V). Die Differenz der Peakpotentiale von **2**⁺ und **4**⁺ ($\Delta E_p = 0.60$ V) als ein Maß für die homokonjugative Stabilisierung in **2**⁺ vergleiche man mit $\Delta E_p = 0.91$ V für **1**⁺ und $\Delta E_p \approx 0.4$ V für **3**⁺ (jeweils relativ zum zugehörigen Monoen-Radikalkation).^[13]

Das Radikalkation **2**⁺ konnte nicht durch Oxidation von **2** in flüssiger Lösung erhalten werden – wie das Radikalkation **1**⁺ durch Oxidation von **1** (AlCl_3 , Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-hexachlorantimonat, $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, Elektrolyse).^[5] Wie im Falle von **3**^[6] konnten jedoch bei γ -Bestrahlung von **2** und **4** in einer CFCl_3 -Matrix ESR-Spektren aufgezeichnet werden (Abbildung 1). Das Aufspaltungsmuster des ESR-Spektrums von **2**⁺ ist dominiert durch ein Nonett mit einer Aufspaltung von ca. 1.5 mT (acht nahezu äquivalente Protonen, keine Unterscheidung zwischen den β - und den β' -Protonen). Zusätzliche Informationen liefert das Polarisationsmuster des CIDNP-Experiments, wobei **2**⁺ durch photoinduzierten Elektronentransfer zu Chloranil (in CD_2Cl_2) hergestellt wurde. Aus den Intensitäten der beiden Emissionslinien bei 3.28 und 3.48 mT wurden ^1H -Hyperfeinkopplungskonstanten von 1.18 und 1.55 mT für die β - und β' -Protonen bestimmt.^[14] Diese sind in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten ^1H -Hyperfeinkopplungskonstan-

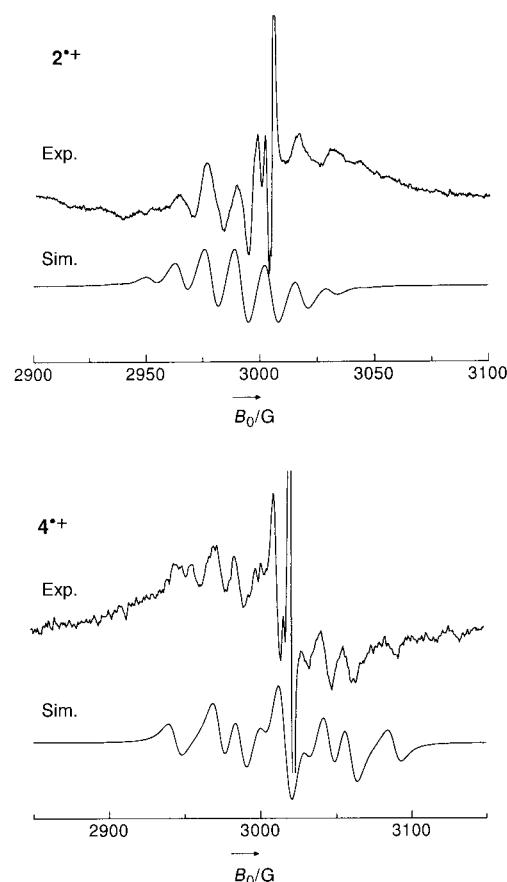
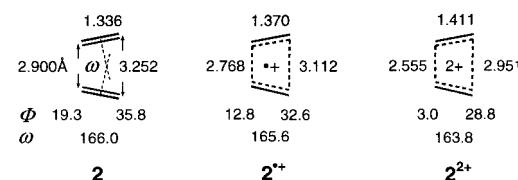


Abbildung 1. ESR-Spektren von **2** und **4** (CFCl_3 , 100 K, Modulation 0.5 mT).

ten (B3LYP/6-31G*^[15]) von 1.49 (β) und 1.59 mT (β'); die sehr kleinen berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten der übrigen Protonen (< 0.1 mT) sind in den experimentellen Spektren nicht aufgelöst.

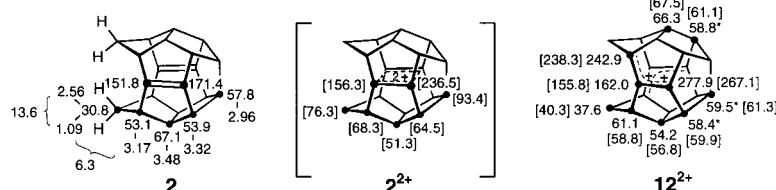
Das ESR-Spektrum von **4**⁺ zeigt die Aufspaltung durch zwei Paare äquivalenter Protonen mit ^1H -Hyperfeinkopplungskonstanten von 4.3 und 2.9 mT (Abbildung 1). Auf der Grundlage der berechneten Werte von 3.98 und 2.71 mT werden diese Hyperfeinkopplungskonstanten den β - und β' -Protonen von **4**⁺ zugeordnet.

Als Bestätigung für die cyclisch delokalisierte 4C/3e-Konfiguration von **2**⁺ sind – in den Grenzen der ESR-Zeitskala – dessen Hyperfeinkopplungskonstanten etwa halb so groß wie die von **4**⁺. In der berechneten trapezoiden 4C/3e-Struktur des Radikalkations **2**⁺ bleibt die C_{2v} -Symmetrie von **2** erhalten, die C-C-Doppelbindungen sind um 0.034 Å verlängert, die Abstände zwischen den olefinischen C-Atomen um 0.132 bzw. 0.140 Å verkürzt (Schema 3).



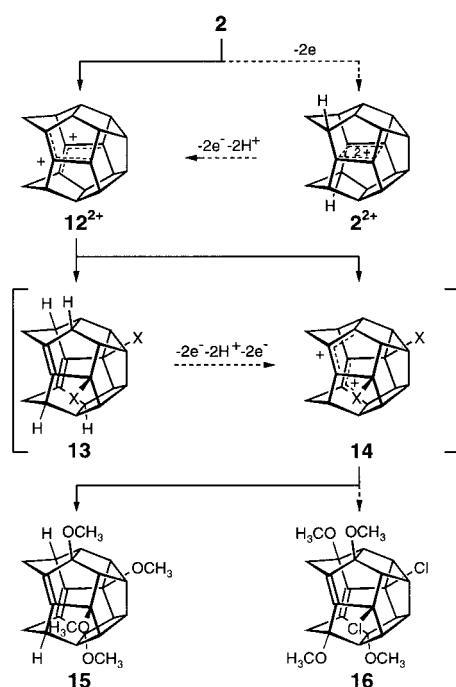
Schema 3. Berechnete Strukturen des Diens **2**, des planar homokonjugierten Radikalkations **2**⁺ und des o-bishomoaromatischen Dikations **2**²⁺ (B3LYP/6-31G*; Abstände d [Å], Pyramidalisierungswinkel Φ [°], Winkel ω [°]).

Für die Zweielektronenoxidation wurde **2** (aufgeschlämmt in SO_2ClF bei -70°C) bei -70°C mit $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ in sechsfachem Überschuss versetzt. Nach nur sehr langsamem Homogenisierung (Vortex-Rührer, -70°C) lag schließlich eine dunkelgelbbraune Lösung vor. Die bei -70°C recht breiten NMR-Signale dieser Lösung wiesen auf einen Anteil paramagnetischer Spezies hin. Nach Aufwärmen auf -20°C wurden die NMR-Signale schärfer. Während die Signale des ^1H -NMR-Spektrums nicht zugeordnet werden konnten, zeigte das ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich die Signale eines Hauptprodukts ($>80\%$, zehn intensive Signale, daneben mehrere schwache). Hierbei handelt es sich nicht um das C_{2v} -symmetrische 4C/2e-Dikation $\mathbf{2}^{2+}$, sondern um das C_2 -symmetrische Bisallyldikation $\mathbf{12}^{2+}$, wie aus der Zahl der ^{13}C -NMR-Signale (zehn, nicht sieben), den drei olefinischen Signalen vom Allyltyp ($\delta = 277.9, 242.9, 162.0$; Schema 4) und der guten



Schema 4. Experimentelle und berechnete (GIAO-B3LYP/6-31G*; in eckigen Klammern) ^{13}C -NMR-Verschiebungen δ für die Dikationen $\mathbf{2}^{2+}$ und $\mathbf{12}^{2+}$. Zum Vergleich sind die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen sowie die $J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen [Hz] von $\mathbf{2}$ (C_6D_6) angegeben.

Übereinstimmung mit GIAO-B3LYP/6-31G*-Rechnungen hervorgeht.^[16] Quenchexperimente stützen diese Zuordnung. Nach Zugabe von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ zur Supersäurelösung wurden aus einer komplexen Mischung zumeist höher methoxylierter Diene chromatographisch zwei Hauptprodukte isoliert (MS, ca. 25 %) und zweifelsfrei als das C_2 -symmetrische Tetramethoxydien $\mathbf{15}$ (ca. 30 %) und das C_2 -symme-



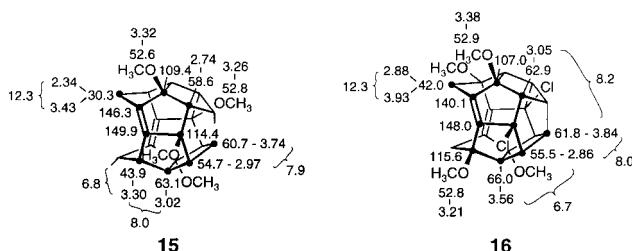
trische Dichlortetramethoxydien $\mathbf{16}$ (ca. 25 %) identifiziert. Die Diene $\mathbf{13}$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{Cl}$) und die Bisallyldikationen $\mathbf{14}$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{Cl}$) sind plausible Intermediate. Entsprechend war aus den Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen das unsubstituierte Dien $\mathbf{13}$ ($\text{X} = \text{H}$) und nicht $\mathbf{2}$ als „Stabilomer“ der Familie der Secododecahedradiene hervorgegangen ($-3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $\mathbf{2}$). Eine reizvolle Kaskade von Oxidations-/Deprotonierungs-/CH₃O-Additions-Schritten während des Quenchprozesses, bei der vermutlich alle tertiären Wasserstoffatome substituiert werden, ist verantwortlich für das $\text{C}_{20}\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{14}$ -Ion im Massenspektrum (m/z 678, geringe Intensität).

Das aus $\mathbf{2}$ in einer Tieftemperaturmatrix (oder mit sehr kleiner Lebensdauer in Lösung, CIDNP) erzeugte Radikalkation ist eindeutig als in der Ebene cyclisch delokalisierte 4C/3e-Spezies identifiziert. Sowohl die Gesamt- π, π -Aufspaltung (PE) als auch deren Through-space/Through-bond-Aufteilung, das Ausmaß der homokonjugativen Stabilisierung (Cyclovoltammetrie) und die Strukturdetails (DFT) platzieren $\mathbf{2}^{2+}$ zwischen $\mathbf{1}^{2+}$ und $\mathbf{3}^{2+}$. Eine Grenze der Beobachtbarkeit σ -bishomoaromatischer 4C/2e-Dikationen wurde deutlich: Wenn überhaupt $\mathbf{2}^{2+}$ auf dem Weg von $\mathbf{2}$ zu $\mathbf{12}^{2+}$ auftritt, dann gewinnt hier die Minimierung der Coulomb-Abstoßung durch „Hydrid“-Abspaltung^[17] – die in $\mathbf{1}^{2+}$ durch das Skelett verhindert wird („Anti-Bredt-Schutz“)^[18] – über die σ -Bishomoaromatizität.

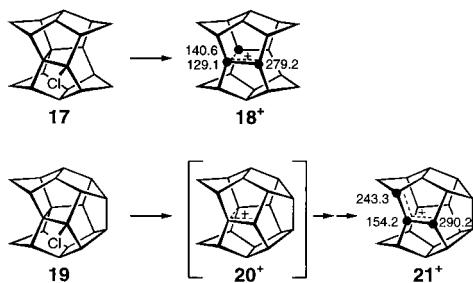
Ein eingegangen am 11. September 2000 [Z15785]

- [1] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7764–7772.
- [2] In der Zwischenzeit auch für 4N/5(6)e-Anionen gesichert: a) K. Exner, D. Hunkler, G. Gescheidt, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2013–2016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1910–1913; b) K. Exner, H. Prinzbach, G. Gescheidt, B. Großmann, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1964–1965; c) K. Exner, M. Vögtle, H. Prinzbach, B. Großmann, J. Heinze, L. Liesum, R. Bachmann, A. Schweiger, G. Gescheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10650–10660.
- [3] a) G. K. S. Prakash, K. Weber, G. A. Olah, H. Prinzbach, M. Wollenweber, M. Etzkorn, T. Voss, R. Herges, *Chem. Commun.* **1999**, 1029–1030; b) M. Wollenweber, M. Etzkorn, J. Reinbold, F. Wahl, T. Voss, J.-P. Melder, C. Grund, R. Pinkos, D. Hunkler, M. Keller, J. Wörth, L. Knothe, H. Prinzbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3855–3886.
- [4] A. Weiler, E. Quennet, M. Keller, K. Exner, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4763–4767, zit. Lit.
- [5] H. Prinzbach, G. Gescheidt, H.-D. Martin, R. Herges, J. Heinze, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 673–682.
- [6] K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, F. Gerson, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 907–910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 875–877.
- [7] H. Ingartinger, U. Reifenstahl, H. Prinzbach, R. Pinkos, K. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5459–5462.
- [8] M. Bertau, J. Leonhardt, A. Weiler, K. Weber, H. Prinzbach, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 570–579.
- [9] Alle Operationen mit $\mathbf{2}$ und $\mathbf{4}$ müssen unter Ausschluss von Luft durchgeführt werden (bei -40°C wochenlang beständig). Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und Spektren (MS, IR, ^1H -, ^{13}C -NMR; $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY, -HMRC, NOESY) charakterisiert,

siehe z.B. die für **15** und **16** angegebenen NMR-Daten (in CDCl_3 ; jeweils ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen sowie $J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen [Hz]).



- [10] D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3.
- [11] a) B. A. R. C. Murty, R. Pinkos, P. R. Spurr, W.-D. Fessner, G. Lutz, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1719–1739; b) W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1891–1900.
- [12] H.-D. Martin, B. Mayer, K. Weber, F. Wahl, H. Prinzbach, *Liebigs Ann.* **1995**, 2019–2025, zit. Lit.
- [13] K. Weber, G. Lutz, L. Knothe, J. Mortensen, J. Heinze, H. Prinzbach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1991–1997.
- [14] Die Hyperfeinaufspaltung ist gegeben durch CIT_1 . Die Konstante C wurde bestimmt durch Vergleich der Hyperfeinaufspaltung (ESR) von Radikalen des Pagodan-Typs mit den zugehörigen Polarisationsintensitäten (G. Gescheidt, noch unveröffentlicht). I ist die Intensität der Polarisierung. Die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 wurden gemessen durch Inversion-recovery-Experimente.
- [15] Gaussian 94, Revision E.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] GIAO: R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [17] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8599–8605.
- [18] Der gleiche Unterschied besteht im Verhalten der Chloride **17** und **19** im supersauren Medium. Von den σ -Homoallylkationen **18⁺** und **20⁺** ist erstere sehr beständig,^[19] letzteres geht bei -20°C rasch ein Hydridwanderung unter Bildung von **21⁺** ein.



- [19] G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, G. A. Olah, G. Lutz, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 746–748.

Ein neues photomagnetisches molekulares System auf der Basis einer lichtinduzierten Selbstorganisation von Radikalen**

Imma Ratera, Daniel Ruiz-Molina, José Vidal-Gancedo, Klaus Wurst, Nathalie Daro, Jean-François Létard, Concepció Rovira und Jaume Veciana*

Professor Fred Wudl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese und die Charakterisierung supramolekularer magnetischer Materialien, die sich durch Selbstorganisation aus offenschaligen Molekülen aufbauen lassen, sind derzeit von großem Interesse.^[1] Für die Konstruktion derartiger Festkörper sind Molekülbausteine nötig, die sich über nicht-kovalente Wechselwirkungen in vorhersagbarer Art und Weise kontrolliert miteinander verbinden. Für den Aufbau supramolekularer Strukturen wurden nichtkovalente Wechselwirkungen genutzt wie Wasserstoffbrückenbindungen,^[2] die Koordination durch Übergangsmetalle,^[3] Stapelwechselwirkungen^[4] und die Verbrückung von Radikalionen durch Gegenionen.^[5] Unter diesen Wechselwirkungen hat sich vor allem die Wasserstoffbrückenbindung als brauchbar und sehr effizient erwiesen. Tatsächlich wurde die Weiterleitung magnetischer Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen erstmals bei Übergangsmetallkomplexen beobachtet.^[6] Seither wurde über mehrere über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte organische Magnete berichtet.^[2] Allerdings gibt es unseres Wissens bisher noch keine Veröffentlichungen über wasserstoffverbrückte supramolekulare magnetische Materialien, deren Eigenschaften systematisch durch äußere Signale modulierbar und/oder kontrollierbar sind, und dies trotz des enormen Interesses an solchen schaltbaren Magneten.

Besonders Licht eignet sich hervorragend, um die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes zu verändern. So sind bereits Beispiele für den Photomagnetismus von anorganischen magnetischen Systemen und kovalent verbundenen organischen Polyradikalen bekannt. Hashimoto et al. berich-

[*] Prof. J. Veciana, I. Ratera, Dr. D. Ruiz-Molina, Dr. J. Vidal-Gancedo, Dr. C. Rovira

Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (CSIC)

Campus Universitari de Bellaterra

08193, Cerdanyola (Spanien)

Fax: (+34) 93-580-57-29

E-mail: veciana@icmab.es

N. Daro, Dr. J.-F. Létard

Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMAB)

Lab. des Sciences Moléculaires

Château Brivazac, 87 Avenue du Docteur A. Schweitzer

UPR CNRS No 9048, 33608 Pessac Cedex (Frankreich)

Dr. K. Wurst

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie

Universität Innsbruck

Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom DGI (Projekt MAT2000-1388-C03-01), vom CIRIT (Projekt 2000 SGR 00114), von der EU (3MD Network des TMR-Programms, ERBFMRX CT980181) und durch das ESF-Programm „Molecular Magnets“ unterstützt. D.R.-M. dankt der Generalitat de Catalunya für ein Postdoc-Stipendium und I.R. der CSIC-Carburos Metálicos und dem ESF für Forschungsstipendien.