

$wR_2$  (Werte für 3852 Reflexe mit  $I_o > 2\sigma(I_o)$ ): 0.0388, 0.0953, GOF auf  $F^2$  1.067, Reflex-Parameter-Verhältnis 13.1, Restelektronendichte +0.755/-0.722 e Å<sup>-3</sup>. CCDC-179384 (**2**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] M. Laubender, H. Werner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 158–160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 150–152.
- [14] P. W. Allen, L. E. Sutton, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 46–72.
- [15] A. Koch, J. Bargon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 533–539.
- [16] B. A. Messerle, C. L. Sleigh, M. G. Partridge, S. B. Duckett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1429–1436.
- [17] Bisher ist es uns nicht gelungen, das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **4** zu simulieren, da die Signalstrukturen durch die Resonanzsignale eines kleinen Anteils von **6** verfälscht sind.
- [18] a) J. Gil-Rubio, B. Weberdörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1437–1444; b) J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2636–2637.
- [19] Zum Mechanismus von C-F-Aktivierungen siehe z. B.: a) T. Braun, L. Cronin, C. L. Higgitt, J. E. McGrady, R. N. Perutz, M. Reinhold, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 19–21; b) M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, M. H. Moore, *Chem. Commun.* **1996**, 787–788; c) L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7734–7742.
- [20] T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378–3380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241–3244.
- [21] N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8639.
- [22] a) C. G. Krespan in *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II* (Hrsg.: M. Hudlicky, E. E. Pavlath), American Chemical Society, Washington, **1995**, S. 297–320.
- [23] a) T. Hiyama, *Organofluorine Compounds*, Springer, Berlin, **2000**, S. 196; b) A. R. Ravishankara, A. A. Turnipseed, N. R. Jensen, S. Barone, M. Mills, C. J. Howard, S. Solomon, *Science* **1994**, *263*, 71–75.

## 2,3,5,6-Tetrafluorophenylnitren-4-yl: ein Nitrenradikal mit Quartett-Grundzustand\*\*

Hans Henning Wenk und Wolfram Sander\*

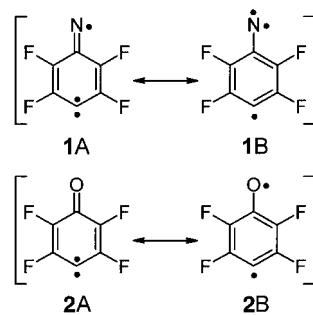
Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Wechselwirkung ungepaarter Elektronen, die über ein  $\pi$ -konjugiertes System gekoppelt sind, wurde im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht.<sup>[1–3]</sup> Auch einige Heterospinsysteme, bei denen verschiedene spintragende Einheiten in einem Molekül vereinigt sind, wurden beschrieben. Da diese Arbeiten auf die Entwicklung molekularer Magnete abzielen,<sup>[4]</sup> kamen hier vor allem stabile organische Radikale zur Anwendung, die mit photochemisch erzeugten Nitren-<sup>[5, 6]</sup> oder Carbengruppen<sup>[7–9]</sup> über *m*- oder *p*-Phenyleneinheiten

[\*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. H. H. Wenk  
Lehrstuhl für Organische Chemie II  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4353  
E-mail: wolfram.sander@ruhr-uni-bochum.de

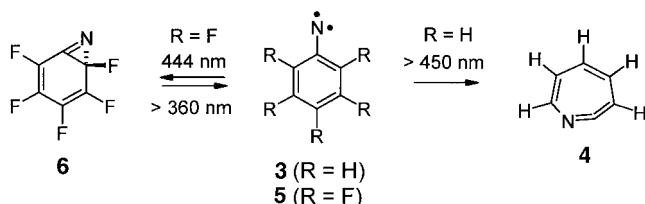
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. W. T. Borden für die Diskussion des High-Spin-Systems.

verknüpft waren. Bislang nicht untersucht wurden Verbindungen, die neben einem Nitren oder Carben ein hochreaktives Radikal, z. B. das Phenylradikal, enthalten. Ein solches Molekül ist 2,3,5,6-Tetrafluorophenylnitren-4-yl **1**, das formal durch Ersatz des Sauerstoffatoms in Tetrafluoroxocyclohexadienyliden **2** durch ein Stickstoffatom entsteht.



Für **2** wurde sowohl experimentell durch ESR-<sup>[10]</sup> und IR-Spektroskopie<sup>[11]</sup> als auch durch Berechnungen<sup>[11]</sup> ein Triplett-Grundzustand bestimmt. Die elektronische Struktur von **2** kann durch die beiden Resonanzstrukturen **2A** (Carben) und **2B** (Phenyl/Phenoxy-Diradikal) wiedergegeben werden. Für das Nitrenradikal **1**, das gegenüber **2** ein zusätzliches ungepaartes Elektron besitzt, sagen DFT-Rechnungen einen Quartett-Zustand voraus, der um 2.7 kcal mol<sup>-1</sup> (UB3LYP/6-311G(d,p) + ZPE) unter dem niedrigsten Dublett-Zustand liegt. Die elektronische Struktur von **1** lässt sich ebenfalls durch zwei Resonanzstrukturen qualitativ beschreiben: Struktur **1A** entspricht der Kombination eines Carbens mit einem Iminylradikal und Struktur **1B** der eines Nitrens mit einem Phenylradikal. Am Stickstoffatom und an C4 des Benzolrings ist jeweils ein ungepaartes Elektron in der  $\sigma$ -Ebene lokalisiert, was einem Iminyl- bzw. Phenylradikal entspricht. Das dritte ungepaarte Elektron ist über das  $\pi$ -System delokalisiert mit hohen Spindichten sowohl am Stickstoffatom als auch an C4. Damit lässt sich in **1** sowohl die elektronische Struktur eines delokalisierten Carbens (**1A**) nachweisen als auch die eines delokalisierten Nitrens (**1B**), die über ein gemeinsames  $\pi$ -Elektron verfügen. Da sowohl Carbene als auch Nitrene mit ähnlichen Strukturen als offenschalige Systeme Triplett-Grundzustände haben, ist die parallele Ausrichtung der Spins aller drei ungepaarten Elektronen energetisch am günstigsten: es kommt zu einem Quartett-Grundzustand.

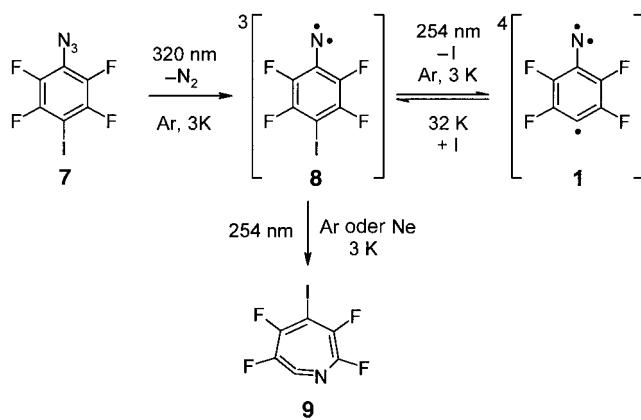
Die Photolyse von Arylaziden in kryogenen Matrices ist eine etablierte Methode zur Erzeugung von Triplett-Arylnitrenen.<sup>[12–14]</sup> Durch Bestrahlung entsprechender Aryliodide mit kurzwelligem Licht konnten kürzlich verschiedene fluorisierte Phenylradikale und Didehydrobenzole erzeugt werden, die anschließend durch Matrixisolationspektroskopie untersucht wurden.<sup>[15, 16]</sup> Daher wurde von uns 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorazidobenzol **7** (siehe Schema 2) als Vorstufe für **1** eingesetzt. Das perfluorierte System wurde gewählt, da für 2,6-difluorierte Phenylnitrendervivate – im Unterschied zu unsubstituiertem Phenylnitren **3**<sup>[12, 17]</sup> – die irreversible Ringweiterung zum Analogon von Didehydroazepin **4** (Schema 1) unter Matrixisolationsbedingungen nicht beobachtet



Schema 1. Reaktivitätsunterschied zwischen unfluoriertem und fluoriertem Phenylnitren.

wurde.<sup>[13, 14, 18]</sup> Stattdessen reagieren 2,6-Difluorphenylnitren und Pentafluorphenylnitren **5** bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 444 nm photochemisch reversibel zu Azirinderivaten wie **6** (Schema 1).<sup>[14]</sup>

Das IR-Spektrum von **7**, matrixisoliert in Argon bei 3 K, weist die charakteristische  $\nu(\text{NN})$ -Schwingung der Azido-Gruppe bei  $2131\text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 1 a). Die Absorptionen



Schema 2. Photoreaktion von **7** und Folgechemie.

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von **T-8**.

Mode	Symmetrie	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[a]</sup>	$I_{\text{rel. exp.}}$ <sup>[a,b]</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[c]</sup>	$I_{\text{rel. ber.}}$ <sup>[b,c]</sup>
15	$a_1$	599.4	0.07	599.1	0.01
16	$b_1$	—	—	610.4	0.00
17	$a_2$	—	—	644.3	0.00
18	$b_1$	—	—	669.3	0.00
19	$b_2$	—	—	738.1	0.00
20	$a_1$	817.3	0.37	811.8	0.23
21	$b_2$	958.0	1.00	969.8	0.54
22	$a_1$	—	—	1125.3	0.00
23	$b_2$	—	—	1146.8	0.00
24	$b_2$	—	—	1287.1	0.00
25	$a_1$	1283.5	0.14	1294.1	0.06
26	$a_1$	1332.2	0.42	1338.8	0.18
27	$a_1$	1398.2	0.14	1404.1	0.13
28	$b_2$	1444.7	0.85	1458.2	1.00
29	$b_2$	1521.6	0.85	1545.9	0.54
30	$a_1$	1597.3	0.18	1607.3	0.27

[a] In Argonmatrix, 3 K. [b] Relative Intensität bezogen auf die intensivste Absorption. [c] Berechnet auf dem UB3LYP/6-311G(d,p)-Niveau, unskaliert. Die Zuordnung ist vorläufig und erfolgte aufgrund von Bandenlage und -intensität.

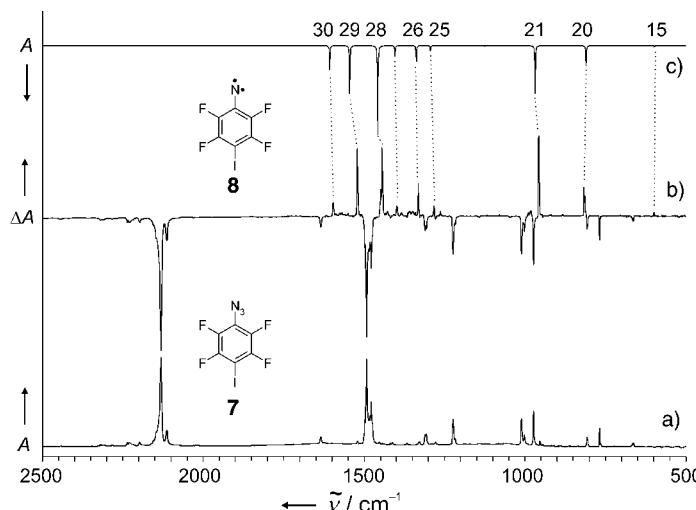


Abbildung 1. Photochemie von **7**. a) IR-Spektrum von **7** (Ar, 3 K). b) Differenzspektrum. Nach oben zeigende Banden entstehen, nach unten zeigende Banden verschwinden während 17 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 320 nm. c) Berechnetes Spektrum von **T-8** (UB3LYP/6-311G(d,p), unskaliert).

von **7** verschwinden bei Photolyse mit Licht der Wellenlänge 320 nm, während eine neue Verbindung mit intensiven IR-Banden bei  $958$ ,  $1445$  und  $1522\text{ cm}^{-1}$  entsteht. Im UV/Vis-Spektrum ist die Reaktion an der Abnahme der Absorption von **7** bei  $238\text{ nm}$  und dem Auftreten neuer Banden bei  $257$ ,  $293$  und  $310\text{ nm}$  sowie zweier breiter Absorptionen im Bereich von  $320$ – $360$  und  $390$ – $460\text{ nm}$  erkennbar. Die entstandene Spezies weist weder die charakteristischen IR-Absorptionen eines Didehydroazepins<sup>[12, 17]</sup> noch die eines Azirins<sup>[14]</sup> auf (beides sind mögliche Photoprodukte von Phenylnitrenterivaten), dafür aber die typischen ESR-Signale eines Triplett-Nitrens<sup>[19]</sup> mit den Nullfeldparametern  $|D/hc| = 1.103\text{ cm}^{-1}$  und  $|E/hc| = 0.012\text{ cm}^{-1}$ . Daher wird das entstandene Spektrum dem Triplett-4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenylnitren **T-8** (Schema 2) zugeordnet. Diese Interpretation wird durch das mit DFT-Methoden berechnete IR-Spektrum gestützt, das das experimentelle IR-Spektrum ausgezeichnet reproduziert (Abbildung 1 b und c, Tabelle 1).

Nachfolgende Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm führte zur Abnahme der Banden von **T-8** und zum Auftreten neuer Absorptionen, die durch Vergleich der Intensitäten bei mehreren Experimenten zwei Bandensätzen – A und B – zugeordnet werden konnten (Abbildung 2 a). Bandensatz A weist IR-Absorptionen im Bereich von  $948$  bis  $1546\text{ cm}^{-1}$  auf und nimmt bei anschließendem Tempern der Matrix bei  $32\text{ K}$  unter Rückbildung von **T-8** ab. Das UV-Spektrum lieferte wegen der starken Verschlechterung der optischen Qualität der Matrix bei der Bestrahlung keine auswertbaren Daten. Die Reversibilität der Reaktion beim Erwärmen der Matrix deutet auf einen Bruch der C-I-Bindung hin, und das beobachtete IR-Spektrum stimmt ausgezeichnet mit dem berechneten Spektrum des Quartett-Nitrenradikals **Q-1** überein (Abbildung 2 b, Tabelle 2). Hingegen ist die Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum des Dublett-Zustands **D-1** (Abbildung 2 c) vor allem im Bereich von  $900$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  schlechter.

Das zweite Photoprodukt, B, das beim Tempern der Matrix nicht abnimmt, weist unter anderem eine Absorption bei  $1854\text{ cm}^{-1}$  auf. In einem ähnlichen Bereich absorbiert die  $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung von Didehydroazepin **4**, das bei der

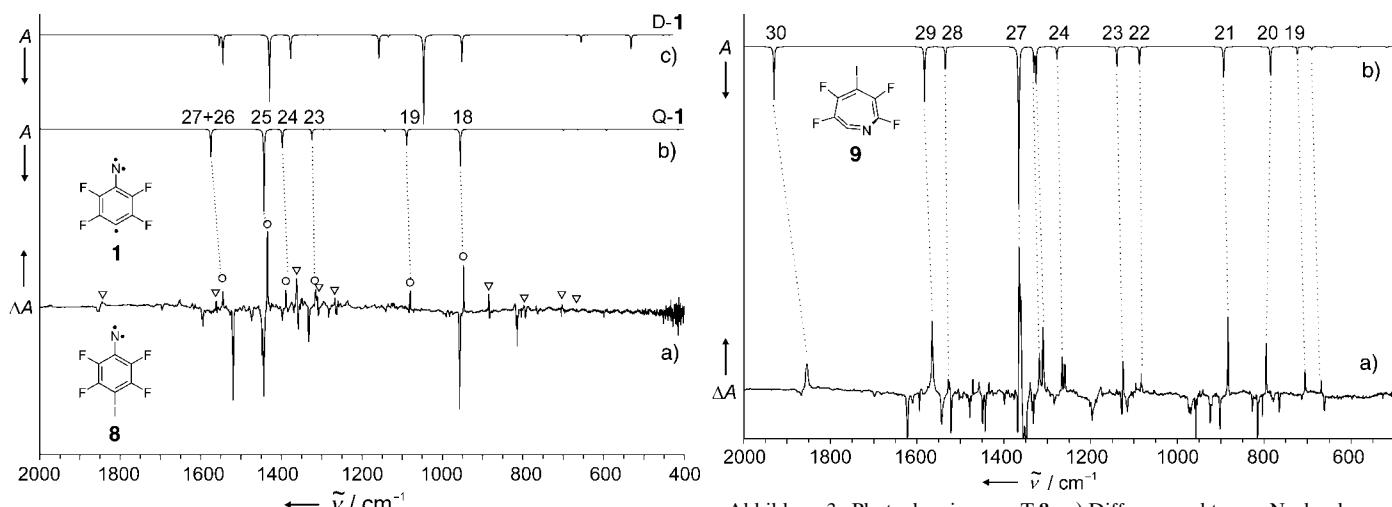


Abbildung 2. Photochemie von T-8. a) Differenzspektrum. Nach oben zeigende Banden entstehen, nach unten zeigende Banden verschwinden während der Bestrahlung in einer Argonmatrix bei 3 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm. Bandensatz A ist mit Kreisen, Bandensatz B mit Dreiecken gekennzeichnet. Berechnete Spektren (UB3LYP/6-311G(d,p), unskaliert) des Quartett-Nitrenradikals Q-1 (b) und des Dublett-Nitrenradikals D-1 (c).

Tabelle 2. IR-spektroskopische Daten des Quartett-Nitrenradikals Q-1.

Mode	Symmetrie	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[a]</sup>	$I_{\text{rel.},\text{exp.}}$ <sup>[a,b]</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[c]</sup>	$I_{\text{rel.},\text{ber.}}$ <sup>[b,c]</sup>
18	$b_2$	948.0	0.52	956.4	0.45
19	$a_1$	1080.4	0.15	1089.6	0.20
20	$b_2$	—	—	1143.5	0.03
21	$a_1$	—	—	1280.6	0.01
22	$b_2$	—	—	1296.9	0.00
23	$a_1$	1315.2	0.19	1324.5	0.13
24	$a_1$	1389.0	0.15	1398.8	0.23
25	$b_2$	1434.7	1.00	1443.5	1.00
26	$b_2$	1545.5	0.15	1575.4	0.34

[a]–[c] Siehe Fußnoten zu Tabelle 1.

Photolyse von Azidobenzol in kryogenen Matrices neben Phenylnitren **3** entsteht (siehe Schema 1).<sup>[12, 17]</sup> Wird das Experiment in einer Neonmatrix durchgeführt, so wird bei Bestrahlung des Nitrens T-8 mit kurzwelligem Licht ausschließlich **2** gebildet, während das Nitrenradikal Q-1 nicht nachgewiesen werden kann (Abbildung 3).<sup>[20]</sup> Dies erlaubt die eindeutige Unterscheidung der Bandensätze A und B. Hierdurch kann auch ausgeschlossen werden, dass die Bande bei  $884 \text{ cm}^{-1}$  zum Nitrenradikal gehört, deren Zuordnung zum Spektrum von A die Unterscheidung von Dublett-**1** und Quartett-**1** anhand der IR-Spektren erschweren würde.

Die Absorption bei  $1854 \text{ cm}^{-1}$  lässt vermuten, dass T-8 bei der Photolyse mit Licht der Wellenlänge 254 nm unter Ringerweiterung zu 5-Iod-3,4,6,7-tetrafluoridehydroazepin **9** reagiert (siehe Schema 2), obwohl theoretische<sup>[18]</sup> und experimentelle Befunde<sup>[13, 14]</sup> bislang dafür sprachen, dass diese Reaktion bei 2,6-difluorsubstituierten Phenylnitrenen in kryogenen Matrices nicht auftritt. Kinetikstudien ergaben auch in Lösung eine deutliche Erhöhung der Barriere für diese Reaktion bei Fluorsubstitution.<sup>[21]</sup> Dennoch zeigt die gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum von **9**, dass in diesem Fall der Siebenring gebildet wird (Abbildung 3,

Abbildung 3. Photochemie von T-8. a) Differenzspektrum. Nach oben zeigende Banden entstehen, nach unten zeigende Banden verschwinden bei Bestrahlung in einer Neonmatrix bei 3 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm. b) Berechnetes Spektrum des Didehydroazepins **9** (B3LYP/6-311G(d,p), unskaliert).

Tabelle 3). Die Reaktion T-8 → **9** ist nach den Rechnungen (B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE) mit  $7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  endotherm.

Der Vergleich der berechneten Geometrien von Tetrafluoroxocyclohexadienyliden **2** und dem Nitrenradikal **1** zeigt, dass die Ähnlichkeit beider Verbindungen nicht nur formaler Art

Tabelle 3. IR-spektroskopische Daten von **9**.

Mode	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[a]</sup>	$I_{\text{rel.},\text{exp.}}$ <sup>[a,b]</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[c]</sup>	$I_{\text{rel.},\text{ber.}}$ <sup>[b,c]</sup>
18	669.1	0.05	691.1	0.02
19	706.1	0.13	724.2	0.05
20	795.9	0.31	786.3	0.18
21	883.7	0.50	894.5	0.19
22	1083.7	0.09	1088.2	0.11
23	1125.5	0.19	1141.0	0.12
24	1259.9	0.16	1278.7	0.08
	1266.1	0.21		
25	1310.1	0.43	1326.5	0.23
26	1318.5	0.24	1332.0	0.15
27	1361.2	0.64	1367.0	1.00
	1365.4	1.00		
28	1528.0	0.06	1535.7	0.14
29	1565.7	0.48	1583.7	0.34
30	1854.1	0.16	1930.3	0.33

[a] Neonmatrix, 3 K. [b, c] Siehe Fußnoten zu Tabelle 1.

ist (Abbildung 4). Abgesehen von der C=O- bzw. C=N-Bindung sind die Strukturen von **1** und **2** beinahe identisch: Die Unterschiede der C-C-Bindungslängen liegen deutlich unter  $0.1 \text{ \AA}$ , die der Bindungswinkel unter  $2^\circ$ . Auch die Spindichteverteilung spiegelt die Ähnlichkeit der beiden Moleküle wider, mit deutlichen Unterschieden wiederum nur am Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom (Abbildung 4b): Beim Carben **2** ist die Spindichte am Sauerstoffatom vor allem im senkrecht zur Ringebene liegenden p-Orbital lokalisiert, während sie beim Stickstoffatom des Nitrenradikals **1** in der Ringebene am höchsten ist.

Die Photolyse von 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorazidobenzol **7** bietet somit einen Zugang zur bislang unbekannten  $\text{C}_6\text{F}_4\text{N}$ -

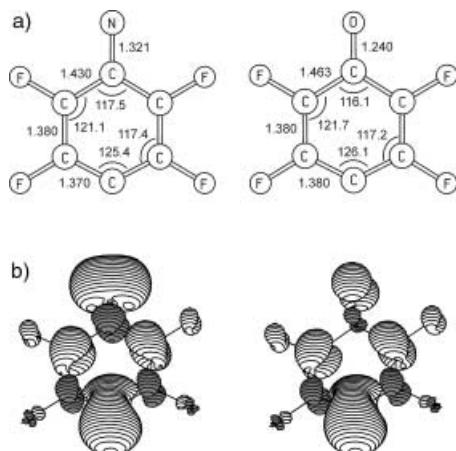


Abbildung 4. Vergleich der berechneten Geometrien (a) und Spindichte-Verteilungen (b) im Nitrenradikal Q-1 und im Carben T-2 (UB3LYP/6-311G(d,p)). Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in deg.

Hyperfläche und zum ungewöhnlichen „High-Spin“-Nitrenradikal **1**. Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Topologien und Substituenten auf den Spinzustand von Nitrenradikalen wird Thema künftiger Studien sein.

#### Experimentelles

Die Matrixexperimente wurden mit Standardtechniken<sup>[22]</sup> mit einem RDK-408D-Closed-Cycle-Kryostaten von Sumitomo Heavy Industries durchgeführt. Die tiefste damit erreichbare Temperatur ist 2.7 K. Die Matrices wurden durch Co-Abscheidung von Neon oder Argon (Messer-Griesheim, 99.9999%) in großem Überschuss und der zu isolierenden Substanz auf einem kalten CsI-Fenster erzeugt; während des Abscheidens von Argonmatrices wurde das spektroskopische Fenster auf 30 K erwärmt. Argonmatrices für die ESR-Spektroskopie wurden bei 13 K auf einem 2 mm dicken Stab aus OFHC-Kupfer deponiert, der mit einem APD-HC2-Closed-Cycle-Kryostaten gekühlt wurde. Die IR-Spektren wurden mit einem Equinox-55-FTIR-Spektrometer von Bruker (Auflösung 0.5 cm<sup>-1</sup>) im Bereich von 400–4000 cm<sup>-1</sup> gemessen. Die ESR-Spektren wurden mit einem Elexsys-E500-Spektrometer von Bruker aufgenommen. Die Bestrahlungen wurden mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) von Gräntzel und einer HBO-500-W/2-Hg-Hochdrucklampe von Osram in einem Oriel-Gehäuse mit Quarzoptik und dichroitischem Spiegel sowie Cutoff-Filter (320 nm) von Schott durchgeführt. Für die DFT-Rechnungen wurde das Programm paket Gaussian 98<sup>[23]</sup> verwendet.

4-Iod-2,3,5,6-tetrafluoranilin: 12.8 g (77.6 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluoranilin wurden in 200 mL Ethanol gelöst und mit 12.8 g (59.1 mmol) gelbem HgO versetzt. Unter kräftigem Rühren wurden 19.8 g (78.0 mmol) Iod eingetragen; anschließend wurde das Gemisch ca. 12 h weitergerührt. Nach Filtration über Celite und Zugabe von 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wurde auf ein Restvolumen von 50 mL einrotiert, mit 200 mL Wasser versetzt und abgenutscht. Nach Umkristallisieren aus 25-proz. Ethanol in Wasser und Trocknen im Vakuum erhielt man 16.2 g (55.7 mmol, 72%) 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluoranilin in Form dunkler Kristalle. MS: m/z (%): 291 (M<sup>+</sup>, 100), 164 (50), 144 (25), 137 (60), 127 (30), 117 (25), 69 (20).

4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorazidobenzol **7**: 3.0 g (10.3 mmol) 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluoranilin wurden in 30 mL Trifluoressigsäure gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und unter Kühlung mit einem Eibad eine Lösung von 0.81 g (11.7 mmol) Natriumnitrit in 15 mL Wasser langsam zugetropft. Danach wurde das Gemisch weitere 15 min bei 0°C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 0.75 g (11.5 mmol) Natriumazid in 15 mL Wasser unter Rühren zugetropft und danach 1 h bei Raumtemperatur weiter-

gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Ether wurde mit Wasser und verdünnter NaOH gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und einrotiert. Nach Chromatographie (Kieselgel/Pentan) erhielt man 2.18 g (67%) **7** als farbloses Öl. MS: m/z (%): 317 (M<sup>+</sup>, 10), 289 (30), 162 (100), 127 (30), 117 (20), 112 (10), 98 (25), 69 (25). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 66.3 (t, J = 28.0 Hz), 120.5 (tt, J = 2.9, 12.3 Hz), 140.0 (dm, J = 256.4 Hz), 147.2 ppm (dm, J = 248.1 Hz). IR (Ar, 3 K): ν (%): 2229.9 (5), 2196.8 (5), 2130.9 (100), 2112.4 (18), 1634.5 (10), 1492.2 (95), 1478.4 (49), 1307.6 (15), 1223.2 (31), 1012.1 (31), 1001.9 (13), 974.3 (39), 955.3 (6), 807.8 (11), 768.3 (22), 664.5 cm<sup>-1</sup> (5).

Eingegangen am 1. Februar 2002 [Z 18625]

- [1] a) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 179–253; b) H. Iwamura, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 299–304.
- [2] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 88–94.
- [3] A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871–893.
- [4] *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [5] P. M. Lahti, B. Esat, R. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5122–5123.
- [6] P. M. Lahti, B. Esat, Y. Liao, P. Serwinski, J. Lan, R. Walton, *Polyhedron* **2001**, 20, 1647–1652.
- [7] K. Matsuda, H. Iwamura, *Chem. Commun.* **1996**, 1131–1132.
- [8] K. Matsuda, H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 306, 89–94.
- [9] K. Matsuda, G. Ulrich, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1581–1588.
- [10] H. H. Wenk, R. Hübner, W. Sander, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7994–7999.
- [11] W. Sander, R. Hübner, E. Kraka, J. Grafenstein, D. Cremer, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4567–4579.
- [12] J. C. Hayes, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5879–5881.
- [13] I. R. Dunkin, P. C. P. Thomson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1192–1193.
- [14] J. Morawietz, W. Sander, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4351–4354.
- [15] H. H. Wenk, A. Balster, W. Sander, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2356–2359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2295–2298.
- [16] H. H. Wenk, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1837–1844.
- [17] O. L. Chapman, J. P. Le Roux, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 282–285.
- [18] W. T. Borden, W. L. Karney, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3347–3350.
- [19] M. S. Platz in *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. II (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1989**, S. 373–393.
- [20] Hingegen führt die Photolyse fluorierter Diiodbenzolderivate in Neonmatrices, nicht jedoch in Argonmatrices, zur Bildung von Radikalen und Diradikalen, vgl. Lit. [15, 16].
- [21] N. P. Gritsan, A. D. Gudmundsdottir, D. Tigelaar, Z. D. Zhu, W. L. Karney, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1951–1962.
- [22] I. R. Dunkin, *Matrix Isolation Techniques: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [23] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.