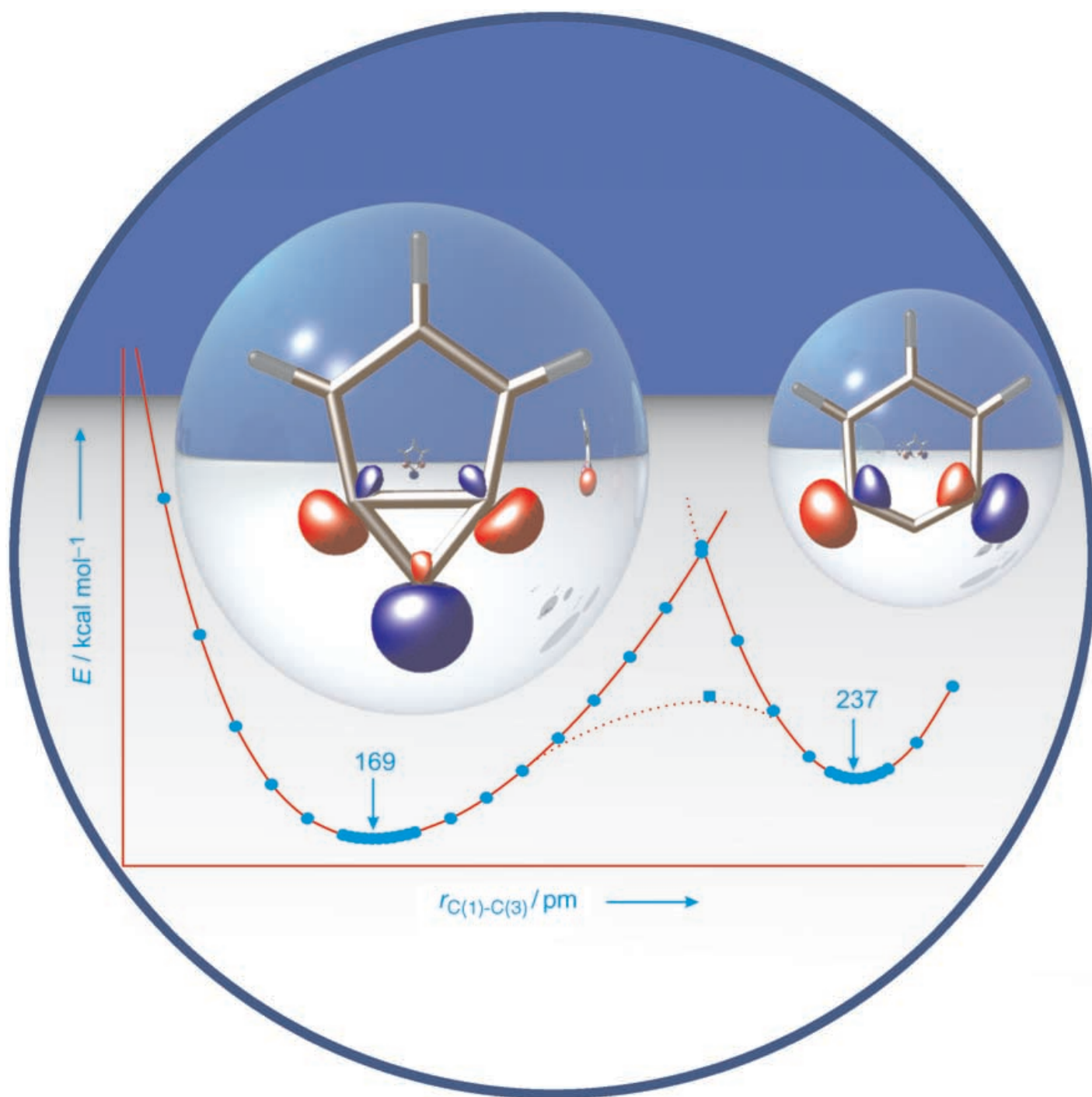


Zuschriften



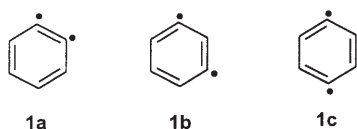
1,2,3-Tridehydrobenzol, ein neuartiges Triradikal, wurde in kryogenen Neonmatrices isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Die IR-Spektren sind in Einklang mit einem 2A_1 -Grundzustand, der angeregte 2B_2 -Zustand liegt etwa $1\text{--}2 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher und wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Mehr dazu erfahren Sie in der Zuschrift von W. Sander et al. auf den folgenden Seiten.

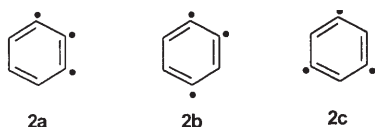
DOI: 10.1002/ange.200501912

1,2,3-Tridehydrobenzol**

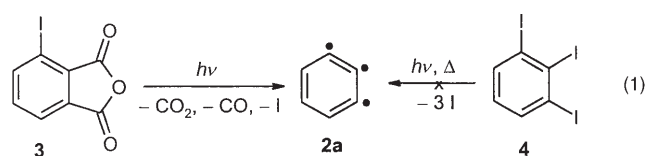
Sugumar Venkataramani, Michael Winkler und
Wolfram Sander*

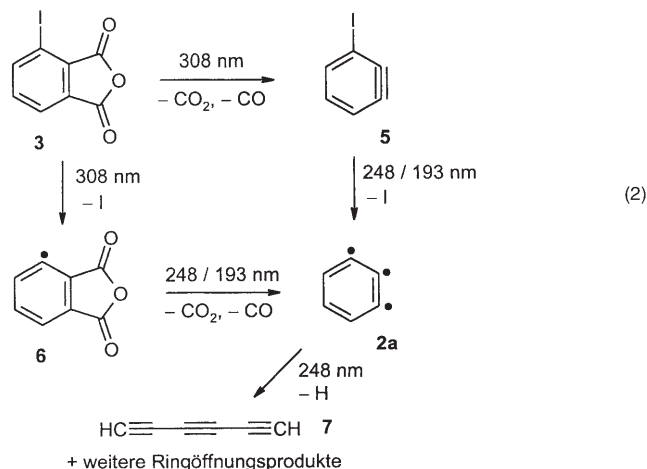
Im Gedenken an Orville Chapman

Didehydrobenzole (Arine) **1** sind präparativ bedeutsame reaktive Zwischenstufen in der organischen Chemie und waren Gegenstand zahlreicher mechanistischer Untersuchungen.^[1–3] Die Singulett-Triplett-Abstände der drei Isomere **1a–1c** wurden photoelektronenspektroskopisch zu 37.5 ± 0.3 ,

 21.0 ± 0.3 und 3.8 ± 0.5 kcal mol^{–1} bestimmt. Diese Daten verdeutlichen, dass die Kopplung der formal ungepaarten Elektronen in den Singulett-Grundzuständen von **1** in der Reihenfolge *ortho* > *meta* > *para* abnimmt.^[4] Die bindende Wechselwirkung führt zu einer Verkürzung der 1,2-Bindung (der formalen Dreifachbindung) in **1a** und zu einer trapezoiden Verzerrung mit vergleichsweise kurzem C(1)–C(3)-Abstand (205 ± 5 pm) in **1b**.^[5–8]

Die Einführung eines weiteren Radikalzentrums liefert Tridehydrobenzole **2** mit deutlich komplexerer elektronischer Struktur mit mehreren energetisch dicht beieinander liegenden Low-Spin(Dublett)- und High-Spin(Quartett)-Zustän-

den. In einer neueren theoretischen Arbeit haben Krylov et al. gezeigt, dass alle drei Isomere **2a–2c** Dublett-Grundzustände mit partiellem Bindungscharakter zwischen den formalen Radikalzentren aufweisen.^[9] Die adiabatische Energiedifferenz zwischen Low-Spin- und High-Spin-Zuständen, d. h. die Dublett-Quartett-Aufspaltung, kann auch hier in

erster Näherung als Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Radikalzentren in den Low-Spin-Zuständen aufgefasst werden. Den Rechnungen zufolge hat **2a** einen ²B₂-Grundzustand, und der Dublett-Quartett-Abstand ist mit 2.1–2.2 eV der größte in der Reihe der Tridehydrobenzole.^[9]

Thermodynamische Daten für 1,3,5-Tridehydrobenzol (**2c**) wurden von Wenthold et al. durch kollisionsinduzierte Dissoziations-Messungen in einer Flowing-Afterglow-Apparatur bestimmt.^[10] Diese Untersuchungen zeigen, dass **2c** am besten als Phenylradikal beschrieben wird, das nur schwach mit einer *meta*-Didehydrobenzoleinheit auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes wechselwirkt. Keines der drei Isomere wurde bislang isoliert oder direkt spektroskopisch charakterisiert. Hier beschreiben wir die Matrixisolation und IR-spektroskopische Charakterisierung von 1,2,3-Tridehydrobenzol (**2a**). Als photochemische Vorstufen wurden 3-Iodphthalsäureanhydrid (**3**) und 1,2,3-Triiodbenzol (**4**) eingesetzt [Gl. (1)].^[11,12]

Phthalsäureanhydride sind gängige Vorstufen für **1a** und dessen Derivate in kryogenen Matrices.^[13–15] Aryliodide andererseits spalten photochemisch oder thermisch leicht die C–I-Bindung und wurden mehrfach als Vorstufen von Radikalen und Diradikalen herangezogen.^[15–17] Ein generelles Problem der Photolyse von matrixisolierten Aryliodiden ist die rasche thermische Rekombination der Arylradikale mit Iod-Atomen, die die Ausbeute an Radikalen oft erheblich mindert. In zahlreichen Fällen wurde eine deutliche Steigerung der Ausbeute beobachtet, wenn die Photolyse in Neonmatrices bei 3 K statt in den üblicheren Argonmatrices bei 10 K durchgeführt wird. Da dieser Matrixeffekt bislang weitgehend unverstanden und nicht vorhersagbar ist, wurde die Photochemie von **3** und **4** in Argon-, Stickstoff- und Neonmatrices untersucht.

Bestrahlung von **3**, matrixisoliert in Argon bei 10 K, mit dem 308-nm-Licht eines XeCl-Excimerlasers liefert CO₂, CO und 3-Iod-1,2-didehydrobenzol (**5**) als Hauptprodukte


[*] S. Venkataramani, Dr. M. Winkler, Prof. Dr. W. Sander
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4353
E-mail: wolfram.sander@rub.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1: Berechnete und gemessene (Ne, 3 K) IR-Daten von **5** und **6**.

5						6					
Mode	Sym.	$\nu_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$I_{\text{rel,ber}}^{[b]}$	$\nu_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$I_{\text{rel,exp}}^{[b]}$	Mode	Sym.	$\nu_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$I_{\text{rel,ber}}^{[b]}$	$\nu_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$I_{\text{rel,exp}}^{[b]}$
4	a'	440.9	100	475	70	8	a'	534	1	528	10
8	a'	666.5	13	652	20	9	a'	545	1	538	10
9	a''	770.7	38	760	20	10	a'	638	1	631	5
10	a'	848.0	58	850	100	11	a''	646	1	637	5
13	a'	1032.3	4	1013	< 5	12	a'	682	1	672	5
14	a'	1098.3	33	1078	35	13	a''	737	12	723	40
16	a'	1182.4	6	1163	5	16	a''	801	2	770	5
18	a'	1420.4	47	1390	45	17	a'	834	1	828	< 5
20	a'	1461.5	9	1443	15	18	a'	910	38	915	100
21	a'	2000.9	23	1840	5	21	a'	1049	1	1027	5
						22	a'	1087	1	1064	5
						23	a'	1138	10	1122	30
						25	a'	1232	8	[c]	
						26	a'	1262	35	1251	90
						27	a'	1359	6	1325	40
						28	a'	1454	1	1430	5
						32	a'	1858	100	[c]	
						33	a'	1915	36	[c]	

[a] Unskalierte (U)B3LYP/6-311G(d,p)-Frequenzen. [b] Intensität relativ zur intensivsten Absorption. [c] Signale überlappen mit Absorptionen der Vorstufe.

[Gl. (2)]. Letzteres weist prominente IR-Absorptionen bei 1387, 1076, 848, 754 und 473 cm^{-1} auf, in guter Übereinstimmung mit dem auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau berechneten Spektrum (Tabelle 1). Ein weiteres Photoprodukt ist 3-Dehydrophthalsäureanhydrid (**6**), das ebenfalls durch einen Vergleich mit dem DFT-berechneten Spektrum einwandfrei identifiziert werden kann. In Stickstoff ist die Ausbeute an **6** niedriger und Didehydrobenzol **5** (neben CO_2 und CO) das dominierende Produkt.

Weitere Bestrahlung mit 308 nm in Argon- oder Stickstoffmatrices liefert keinerlei Hinweise auf die Bildung von **2a** oder anderen C_6H_3 -Isomeren. Bei kurzwelligerer Bestrahlung ($\lambda = 248 \text{ nm}$) kommt es zu Ringöffnungsreaktionen unter Bildung acetylenischer Verbindungen mit charakteristischen C-H-Valenzschwingungen um 3300 cm^{-1} . Hexatriin (**7**) wurde vorläufig als eines dieser Fragmentierungsprodukte identifiziert.

Bestrahlung von **3** in Neon bei 3 K mit 308 nm liefert dieselben Produkte **5** und **6** wie die Photolyse in Argon. Die Ausbeute an Radikal **6** ist in diesem Fall jedoch deutlich höher. Kurzwellige Bestrahlung (248-nm-KrF- oder 193-nm-ArF-Excimerlaser) dieser Matrix führt zur raschen Intensitätsabnahme aller Banden von **5** und **6** und zum Auftreten zahlreicher neuer IR-Signale.^[18] Drei dieser Absorptionen bei 1698, 753 und 524 cm^{-1} (Tabelle 2) verschwinden beim Erwärmen der

Neonmatrix von 3 auf 8 K (um die Diffusion kleinerer matrixisolierter Teilchen zu ermöglichen) sowie bei Breitband-Bestrahlung mit $\lambda > 350 \text{ nm}$ (Abbildung 1). Parallel dazu nehmen die Absorptionen von **5** an Intensität zu. Darüber hinaus verschwindet Radikal **6** vollständig, und etwas Ausgangsmaterial **3** bildet sich zurück; dies belegt, dass unter diesen Bedingungen eine Rekombination von Radikalen mit Iod-Atomen stattfindet. Fortgesetzte Bestrahlung bei $\lambda = 193 \text{ nm}$ führt ebenfalls zum Verschwinden der neu gebildeten IR-Signale. Unter diesen Bedingungen kommt es jedoch zur Ringöffnung unter Bildung terminaler Alkine.

Tabelle 2: IR-spektroskopische Daten von **2a** (Ne, 3 K) sowie berechnete Schwingungsspektren von $^2\text{A}_1$ -**2a** und $^2\text{B}_2$ -**2a**.

$^2\text{A}_1$				Ne, 3 K				$^2\text{B}_2$			
Mode	Sym.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$I_{\text{rel}}^{[b]}$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$I_{\text{rel}}^{[b]}$	Sym.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$I_{\text{rel}}^{[b]}$			
1	b_1	356.2	0			b_1	388.8	2			
2	a_1	399.3	17			a_2	433.9	0			
3	b_2	521.8	94	524	85	b_2	440.8	65			
4	a_2	548.3	0			b_1	533.7	5			
5	b_1	555.4	2			a_1	565.0	3			
6	b_1	742.4	100	753	100	b_1	738.1	100			
7	a_2	778.5	0			a_1	816.7	4			
8	a_1	809.2	0			a_2	838.3	0			
9	b_2	893.9	14			b_1	915.1	0			
10	b_1	902.8	1			a_1	992.6	0			
11	a_1	1041.3	4			b_2	1084.6	19			
12	a_1	1048.7	4			a_1	1090.3	24			
13	b_2	1076.3	3			b_2	1138.3	4			
14	b_2	1256.4	0			b_2	1256.9	2			
15	b_2	1319.1	3			a_1	1364.1	0			
16	a_1	1375.8	5			b_2	1384.9	6			
17	b_2	1468.7	18			b_2	1483.2	5			
18	a_1	1711.6	39	1698	30	a_1	1518.8	0			
19	a_1	3075.3	22			a_1	3085.1	1			
20	b_2	3142.4	3			b_2	3107.2	10			
21	a_1	3145.3	4			a_1	3113.1	15			

[a] Unskalierte UBLYP/cc-pVTZ-Frequenzen. [b] Intensitäten relativ zur intensivsten Absorption.

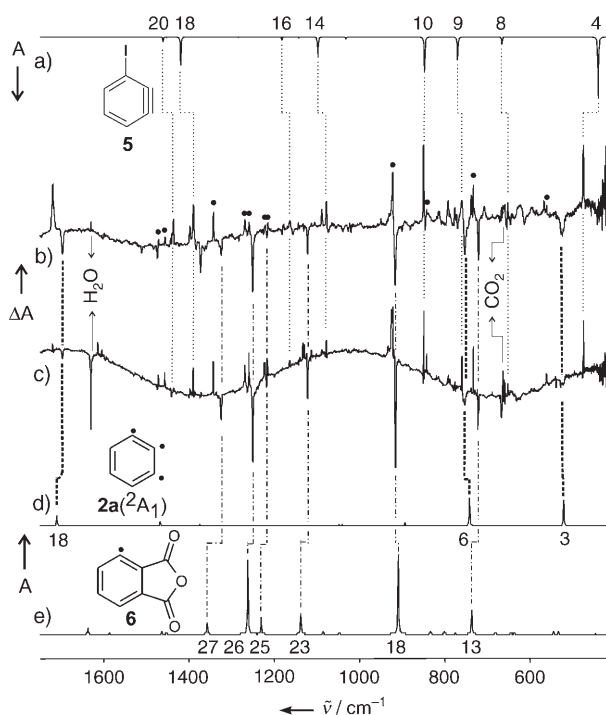


Abbildung 1. a) Berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311G(d,p)) von **5**. b) Differenzspektrum einer Matrix, die die Photolyseprodukte ($\lambda = 308, 248$ nm) von **3** enthält (Ne, 3 K). Nach unten zeigende Banden nehmen bei Breitband-Bestrahlung ($\lambda = 350\text{--}450$ nm) ab. Kreise kennzeichnen Absorptionen von **3**. c) Differenzspektrum einer Matrix, die die Photolyseprodukte ($\lambda = 308, 248$ nm) von **3** enthält (Ne, 3 K). Nach unten zeigende Banden nehmen bei Erwärmen der Matrix auf 8 K ab. d) Berechnetes Spektrum (UBLYP/cc-pVTZ) von **2a**(2A_1). e) Berechnetes IR-Spektrum (UB3LYP/6-311G(d,p)) von **6**.

Diese Ergebnisse zeigen klar, dass eine neue labile Verbindung mit Eigenschaften, wie sie für ein Triradikal **2a** erwartet werden, erzeugt und in Neonmatrices bei 3 K isoliert wurde.

Tabelle 3: Relative Stabilität der 2A_1 - und 2B_2 -Zustände von **2a** [$E_0(^2A_1) - E_0(^2B_2)$].^[a]

Methode	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
UB3PW91	5.6 (5.6)	4.5 (4.4)	(4.4)
UBPW91	5.5 (5.6)	4.1 (4.1)	(4.0)
UB3LYP	3.4 (3.3)	1.8 (1.7)	(1.6)
UBLYP	2.7 (2.7)	0.9 (0.8)	(0.6)
CCSD ^[b]	4.5 (4.4)	4.5 (4.3)	4.4 (4.2)
CCSD ^[c]	5.1 (5.0)	5.3 (5.2)	5.2 (5.1)
CCSD(T) ^[b]	2.1 (2.0)	2.0 (1.8)	1.9 (1.7)
CCSD(T) ^[c]	2.3 (2.2)	2.3 (2.2)	2.3 (2.1)
CAS(9,9)-SCF ^[b]	-14.7 (-14.9)	-15.1 (-15.3)	-15.3 (-15.4)
CAS(9,9)-SCF ^[c]	-15.1 (-15.2)	-15.5 (-15.6)	-15.6 (-15.7)
CAS(9,9)-RS2 ^[b]	0.5 (0.3)	0.8 (0.6)	0.9 (0.7)
CAS(9,9)-RS2 ^[c]	0.6 (0.5)	0.9 (0.8)	1.1 (1.0)
CAS(9,9)-RS3 ^[b]	0.4 (0.2)	0.4 (0.2)	0.4 (0.3)
CAS(9,9)-RS3 ^[c]	0.9 (0.7)	1.1 (0.9)	1.2 (1.1)

[a] Ein negativer Wert entspricht einem 2B_2 -Grundzustand. Elektronische Beiträge [$E_e(^2A_1) - E_e(^2B_2)$] sind in Klammern angegeben. [b] UBLYP/cc-pVTZ-Geometrien und Nullpunktkorrekturen. [c] UB3LYP/cc-pVTZ-Geometrien und Nullpunktkorrekturen.

Um die Zuordnung der drei labilen Absorptionen zu **2a** weiter abzusichern, wurden quantenchemische Rechnungen auf unterschiedlichen Theorieniveaus durchgeführt (Tabelle 3).^[19] Zwei niedrig liegende Dublett-Zustände sind zu berücksichtigen, die sich aus Einfachbesetzung des $11a_1$ - oder $7b_2$ -Orbitals bei kleinen und großen C(1)-C(3)-Abständen ergeben (Abbildung 2). Der 2A_1 -Zustand ähnelt einem Bicyclo[3.1.0]hexatrien-System mit einem relativ kleinen C(1)-C(3)-Abstand von 169 pm, während der 2B_2 -Zustand einen

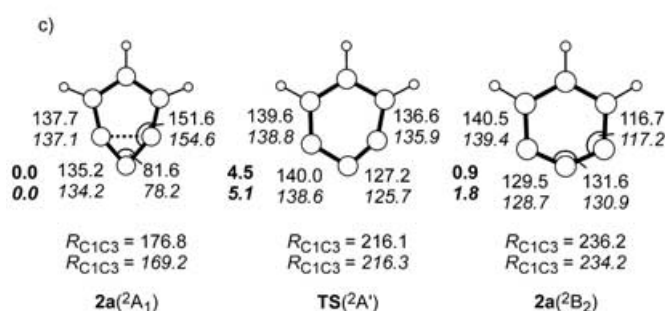
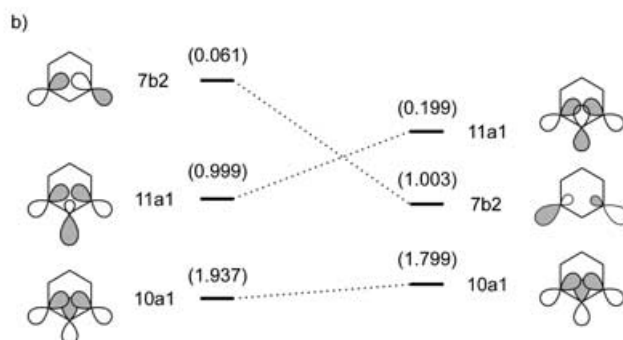
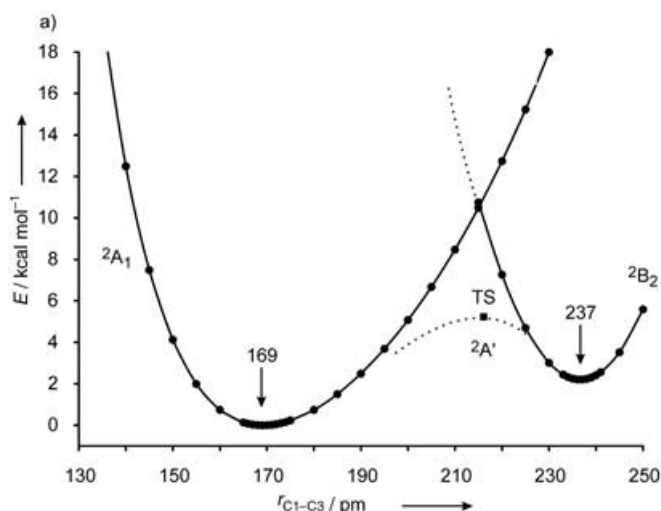


Abbildung 2. a) Berechnete (CCSD(T)/cc-pVTZ//UBLYP/cc-pVTZ) Energie als Funktion des Abstands der Radikalzentren C(1) und C(3). b) Qualitatives Orbitalenergie-Diagramm der führenden Konfigurationen von **2a** (CASSCF(9,9)/cc-pVTZ//UBLYP/cc-pVTZ) im 2A_1 - und 2B_2 -Zustand. Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale sind in Klammern angegeben. c) Berechnete Strukturen (Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in Grad) von **2a**(2A_1), **2a**(2B_2) sowie des Übergangszustands (TS) (2A_1), der beide Isomere ineinander überführt (normal: UBLYP/cc-pVTZ, kursiv: UB3LYP/cc-pVTZ; fett: relative Energien E_0 in kcal mol⁻¹).

C(1)-C(3)-Abstand von 237 pm aufweist, der in der Größenordnung gängiger Benzolderivate liegt. Wie bereits in früheren Arbeiten betont wurde,^[9] haben beide Zustände nur einen moderaten Multikonfigurations-Charakter.^[20] Dementsprechend stimmen die auf unterschiedlichen DFT-Niveaus berechneten relativen Energien der beiden Dublett-Zustände hervorragend mit CCSD(T)-, CAS(9,9)RS2- und CAS-(9,9)RS3-Rechnungen überein. Alle korrelierten Ab-initio- und DFT-Rechnungen liefern einen 2A_1 -Grundzustand, während das 2B_2 -Isomer durch ein flaches Minimum bei geringfügig höherer Energie charakterisiert ist. Die gegenseitige Umwandlung beider Isomere ineinander (die eine Symmetrierniedrigung nach C_s erfordert) hat nur eine geringe Barriere von 4–5 kcal mol⁻¹ (relativ zum 2A_1 -Grundzustand).

Ein Vergleich der drei gemessenen Absorptionen mit DFT-berechneten Spektren für beide Zustände zeigt, dass tatsächlich das stabilere 2A_1 -Isomer in Neon isoliert wurde (Tabelle 2).^[21] Mode 3 bei 524 cm⁻¹ stimmt deutlich besser mit der berechneten Frequenz von 522 cm⁻¹ für 2A_1 -**2a** überein als mit der für 2B_2 -**2a** berechneten Frequenz von 441 cm⁻¹. Schwingungsmodus 18 bei 1698 cm⁻¹ weist den Rechnungen zufolge keine IR-Intensität für 2B_2 -**2a** auf, jedoch 40% relative Intensität (bezogen auf die intensivste Absorption) in 2A_1 -**2a**. Die Verschiebungsvektoren der drei experimentell zugänglichen Normalmoden von **2a** sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Mode 3 entspricht der für

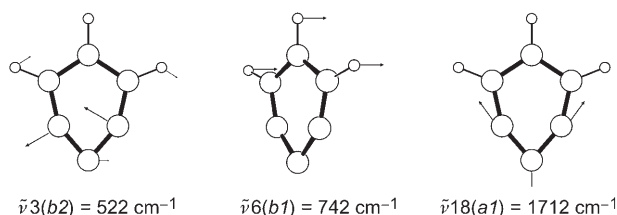


Abbildung 3. Verschiebungsvektoren der drei experimentell zugänglichen Normalmoden von 2A_1 -**2a** (UBLYP/cc-pVTZ).

meta-Didehydroaromaten charakteristischen intensiven Absorption um 550 cm⁻¹, die für **1b** (exp.: 547 cm⁻¹; BLYP/cc-pVTZ: 535 cm⁻¹),^[7] für verschiedene substituierte Derivate und für 3,5-Didehydropyridin gemessen werden konnte.^[15–17,22]

Die Bestrahlung von matrixisoliertem **4** als alternativer Vorstufe liefert nur sehr geringe Ausbeuten an Photoprodukten. Blitz-Vakuum-Pyrolyse (FVP) bei 690°C mit anschließendem Abfangen der Thermolyseprodukte in Argon liefert **5** sowie zahlreiche Fragmentierungsprodukte, von denen lediglich Acetylen und Diacetylen einwandfrei identifiziert werden konnten. 1,2,3-Tridehydrobenzol wurde unter diesen Bedingungen hingegen nicht beobachtet.

1,2,3-Tridehydrobenzol **2a** konnte in kryogenen Neonmatrices bei 3 K isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das gemessene IR-Spektrum stimmt mit einem 2A_1 -Grundzustand überein, während der 2B_2 -Zustand 1–2 kcal

mol⁻¹ weniger stabil ist und unter den Bedingungen der Matrixisolation nicht beobachtet wird.

Eingegangen am 2. Juni 2005

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Dehydrobenzole · IR-Spektroskopie · Matrixisolation · Radikale

- [1] a) W. Sander, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 669; b) H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 502; c) M. Winkler, H. H. Wenk, W. Sander in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones, Jr.), Wiley, New York, **2004**.
- [2] R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**.
- [3] H. Pellissier, M. Santelli, *Tetrahedron* **2003**, 59, 701.
- [4] P. G. Wenthold, R. R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5279.
- [5] E. Kraka, D. Cremer, G. Bucher, H. Wandel, W. Sander, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 313.
- [6] E. Kraka, J. Anglada, A. Hjerpe, M. Filatov, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 115.
- [7] W. Sander, M. Exner, M. Winkler, A. Balster, A. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13072.
- [8] M. Winkler, W. Sander, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10422.
- [9] A.-M. C. Cristian, Y. Shao, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6581.
- [10] A. Lardin Harvey, J. J. Nash, P. G. Wenthold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12612.
- [11] C. Soucy, D. Favreau, M. M. Kayser, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 129.
- [12] a) D. L. Mattern, X. Chen, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5903; b) L. Kalb, F. Schweizer, H. Zellner, E. Berthold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 1860.
- [13] O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6134.
- [14] a) J. G. Radziszewski, B. A. Hess, R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 52; siehe auch: b) A. M. Orendt, J. C. Facelli, J. G. Radziszewski, J. W. Horton, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 846; c) S. G. Kukolich, C. Tanjaro, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 4353.
- [15] H. H. Wenk, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1837.
- [16] H. H. Wenk, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3927.
- [17] M. Winkler, B. Cakir, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6135.
- [18] Ein oder mehrere Nebenprodukte mit starken Absorptionen bei 2157, 1721, 1399 und 777 cm⁻¹ bilden sich ausschließlich bei 308- und 248-nm-Bestrahlung in Neon, jedoch nicht bei Verwendung kurzwelligeren Lichts (193 nm). Die Absorptionen von **2a**, **5** und **6** lassen sich voneinander sowie von weiteren Nebenproduktbanden eindeutig durch ihr unterschiedliches Zu- oder Abnahmeverhalten bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen in verschiedenen Matrixmaterialien sowie in Temperexperimenten unterscheiden.
- [19] DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian 98 durchgeführt: a) 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, 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**. Feine Konvergenzkriterien für Gradienten (tight) und ein (99,590)-Integrationsgrid wurden durchgehend verwendet. Der 6-311G(d,p)-Basisatz für Iod wurde der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database entnommen; Ab-initio-Rechnungen wurden mit Molpro 2000.1 durchgeführt: b) H.-J. Werner, P. J. Knowles, Molpro 2000.1, Birmingham, **1999**; eine Beschreibung des verwendeten open-shell coupled cluster codes (RHF-RCCSD(T)) findet sich in: c) P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5219; d) P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3106; in Multireferenz-Störungstheorie-Rechnungen zweiter (RS2) und dritter Ordnung (RS3) wurde das ursprüngliche RS2-Programm von Werner verwendet: e) H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 645. Der (9,9)-aktive Raum für CASSCF-Rechnungen an **2a** umfasst die sechs π -Valenzorbitale des Aromaten sowie die drei in Abbildung 2c dargestellten σ -Orbitale. In Post-(CAS)SCF-Rechnungen wurden die Rumpforbitale eingefroren; für Rechnungen an **2a** wurden Dunning's korrelationskonsistente Basisätze verwendet: f) D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358; g) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796; h) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [20] Die CI-Koeffizienten der führenden $|(10a_1)^2(11a_1)^1|$ - und $|(10a_1)^2(7b_2)^1|$ -Konfigurationen in den Wellenfunktionen des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands sind mit 0.925 und 0.861 relativ groß (CASSCF(9,9)/cc-pVTZ//UBLYP/cc-pVTZ).
- [21] Die Strukturen und IR-Spektren für beide Isomere von **2a** variieren nur geringfügig bei Verwendung verschiedener Dichtefunktionale. In Anlehnung an frühere Arbeiten zu 1,3-Diradikalen werden hier UBLYP/cc-pVTZ-Rechnungen diskutiert. Die absoluten Intensitäten der prominentesten Absorption (Mode 6) von 2A_1 -**2a** und 2B_2 -**2a** unterscheiden sich mit 74 und 66 kmmol^{-1} nur unwesentlich. Daher ist die Bildung einer Mischung beider Isomere unwahrscheinlich. Die IR-Spektren zahlreicher potenzieller Nebenprodukte (Carbonylverbindungen, Ringkontraktionsprodukte etc.) wurden ebenfalls berechnet und können als Träger der drei **2a** zugeordneten Banden ausgeschlossen werden.
- [22] W. Sander, M. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2285.