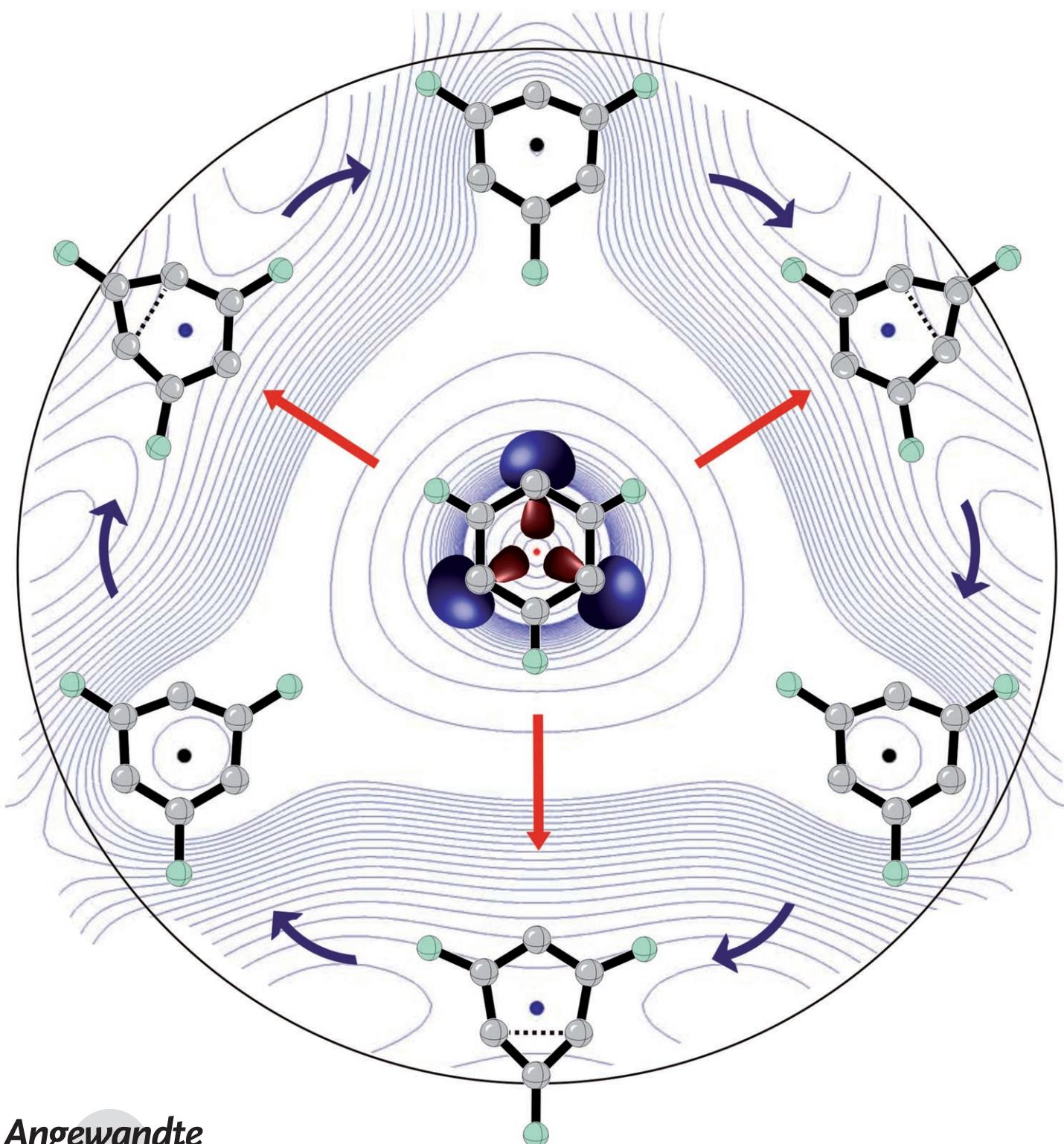
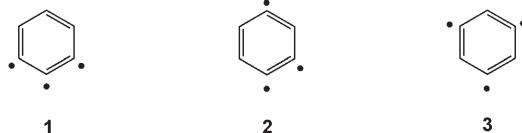


Trifluor-1,3,5-tridehydrobenzol**

Sugumar Venkataramani, Michael Winkler und Wolfram Sander*

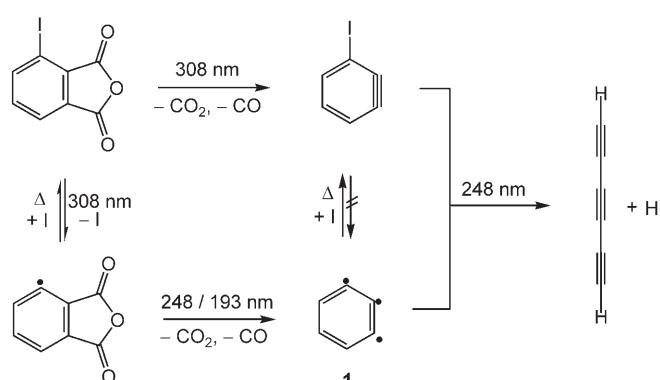


Triradikale^[1] vereinen hohe Reaktivität mit komplexer elektronischer Struktur und stellen höchste Ansprüche an Experiment und Theorie. Die Tridehydrobenzole **1–3**, die formal durch das Entfernen dreier Wasserstoffatome aus Benzol entstehen, sind Prototypen dieser Klasse reaktiver Zwischenstufen, deren Untersuchung jedoch erst in jüngster Zeit möglich wurde.^[2–4]



Rechnungen von Krylov und Mitarbeitern zufolge ist **1** das stabilste der drei Isomere, während **2** und **3** energetisch um 3 bzw. 17 kcal mol⁻¹ höher liegen.^[2] Alle drei Systeme haben Dublett-Grundzustände, und die Dublett-Quartett-Abstände von **1–3**, die als Maß für die Stärke der Kopplung der drei ungepaarten Elektronen aufgefasst werden können, wurden zu 49, 41 bzw. 28 kcal mol⁻¹ berechnet. Diese Daten verdeutlichen, dass die Kopplung der drei formal ungepaarten Elektronen in **1** am stärksten und in **3** am schwächsten ausgeprägt ist.^[2]

Wir haben kürzlich über die Isolierung von **1** in einer Neon-Matrix bei 3 K berichtet.^[3] Das Triradikal konnte anhand der drei intensivsten IR-Absorptionen identifiziert werden. Die Photolyse von 3-Iodphthal-säureanhydrid mit Licht der Wellenlänge 308 nm und nachfolgende Bestrahlung mit 248 nm liefert **1**, das durch Abreaktion mit Iod-Atomen beim Erweichen der Matrix eindeutig nachgewiesen wurde (Schema 1). Eine wesentliche Folgerung aus den gemessenen IR-Daten war, dass **1** einen ²A₁-Grundzustand mit weitgehend bicyclischer Struktur ($R_{C1C3} = 170$ pm) aufweist, während frühere Rechnungen von einem monocyclischen ²B₂-Grundzustand ausgingen. Letzterer ist nur 1–2 kcal mol⁻¹ instabiler und konnte durch einen Vergleich berechneter und gemessener IR-Spektren eindeutig ausgeschlossen werden.^[3]



Schema 1. Bildung und Folgereaktionen von 1,2,3-Tridehydrobenzol (**1**).

Die Existenz zweier energetisch dicht beieinander liegender Dublett-Zustände lässt sich anhand der in Abbildung 1 a dargestellten Grenzorbitale verstehen. Bei kleinen C1-C3-Abständen ist das totalsymmetrische bindende Orbital 11a₁ einfach besetzt, während bei größeren Abständen das

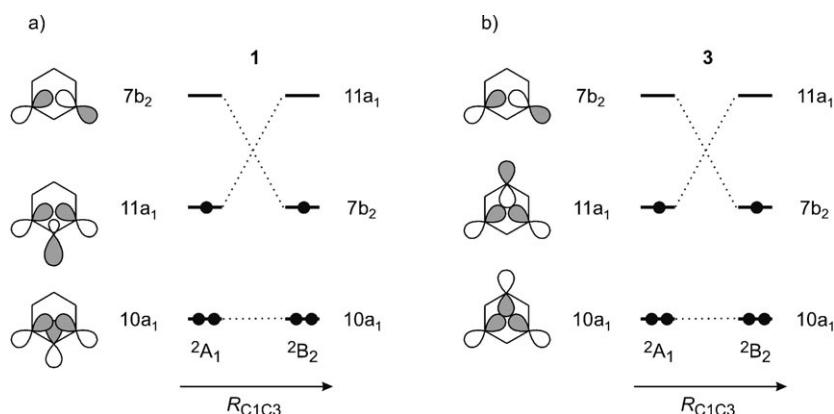


Abbildung 1. Grenzorbitale der beiden niedrigsten elektronischen Dublett-Zustände von a) **1** und b) **3**.

antibindende Orbital 7b₂ tiefer liegt. Eine ganz ähnliche Situation ist für das 1,3,5-Isomer **3** zu erwarten (Abbildung 1 b). In D_{3h} -Symmetrie sind die beiden Dublett-Zustände, die sich durch Einfachbesetzung des 11a₁- oder des 7b₂-Orbitals ergeben, entartet (Symmetriekennungen für C_{2v}). Diese Entartung wird durch eine Jahn-Teller-Verzerrung aufgehoben.^[2] Anders als bei **1** ist der ²B₂-Zustand jedoch kein Minimum auf der Potentialhyperfläche (PES), sondern ein Übergangszustand für die wechselseitige Umlagerung äquivalenter ²A₁-Strukturen.^[2a]

Thermochemische Daten für **3** wurden von Wentholt und Mitarbeitern in der Gasphase bestimmt.^[4] Danach beträgt die Bildungsenthalpie des Triradikals (179 ± 4.6) kcal mol⁻¹, und es ergeben sich die in Schema 2 angegebenen Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für die sukzessive Wasserstoffabspaltung aus Benzol.

Die Ähnlichkeit der ersten und dritten BDE deuten darauf hin, dass sich **3** am besten als *meta*-Didehydroben-

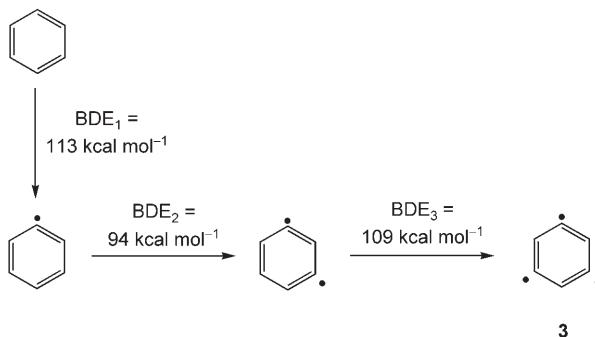
[*] S. Venkataramani, Prof. Dr. W. Sander

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4353
E-Mail: wolfram.sander@rub.de

Dr. M. Winkler
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

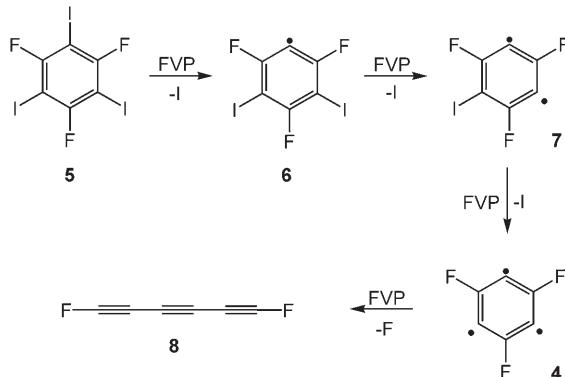
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Sukzessive Wasserstoffabspaltung von Benzol zum 1,3,5-Tridehydrobenzol (**3**) mit Bindungsdissoziationsenergien.

zol^[5,6] auffassen lässt, das nur schwach mit dem dritten Radikalzentrum auf der gegenüberliegenden Seite des Rings wechselwirkt.^[4] Obwohl diese Daten auf einen 2A_1 -Grundzustand von **3** schließen lassen, sind direktere Informationen über die Eigenschaften dieses Triradikals wünschenswert, zumal einige quantenchemische Methoden den 2B_2 -Zustand als weiteres Minimum und nicht als Übergangszustand beschreiben (siehe unten).

Wir berichten hier über die Matrixisolation und IR-spektroskopische Charakterisierung von Trifluor-1,3,5-tridehydrobenzol (**4**), dem ersten Derivat des Triradikals **3**. Die Einführung von Fluorsubstituenten führt häufig zu einer kinetischen Stabilisierung reaktiver Spezies, da insbesondere Ringöffnungsreaktionen energetisch ungünstig werden.^[7] Als Vorstufe für **4** wählten wir 1,3,5-Triiod-2,4,6-trifluorbenzol (**5**). Die C-I-Bindungen sollten sich photochemisch oder thermisch (Blitzvakuumpyrolyse, FVP) leicht spalten lassen und so zur Bildung von Monoradikal **6**, Diradikal **7** und Triradikal **4** führen (Schema 3).



Schema 3. Bildung des Triradikals **4** ausgehend von 1,3,5-Triiod-2,4,6-trifluorbenzol (**5**).

Die Photochemie des Trifluortriiodbenzols **5** in einer Neon-Matrix bei 3 K wurde bereits beschrieben.^[8] Die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 248 nm (KrF-Excimer-Laser) oder 254 nm (Quecksilberniederdrucklampe) führt erwartungsgemäß zur Bildung des Phenylradikals **6** und des *meta*-Didehydrobenzolderivats **7**, die durch einen Vergleich gemessener mit berechneten (DFT) Spektren identifiziert

wurden. Da **6** und **7** unter diesen Bedingungen in unmittelbarer Nachbarschaft zu Iodatomen im selben Matrixkäfig gebildet werden, führt eine Erwärmung der Matrix von 3 auf 7.5 K zur Rekombination unter Rückbildung der Vorstufe **5**. Leider erwies sich **7** als photostabil, und selbst nach langerdauernder Bestrahlung konnten keine Hinweise auf die Bildung des Triradikals **4** erhalten werden.^[8]

Durch Pyrolyse aromatischer Diiodide in der Gasphase mit anschließendem Ausfrieren der Reaktionsprodukte in Argon konnten verschiedene Didehydroarene synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert werden.^[6f,g] Im Falle fluorhaltiger aromatischer Verbindungen besteht ein Nachteil dieser Methode in der Bildung niedermolekularer Fragmentierungsprodukte (CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_3 usw.), die die Interpretation der IR-Spektren erschweren.^[9] Die Mechanismen dieser Fragmentierung unter FVP-Bedingungen sind bisher nicht abschließend geklärt und Gegenstand anhaltender Untersuchungen.

Die FVP von **5** wurde in Temperaturintervallen zwischen 500 and 750°C untersucht (Abbildung 2a und b). Die thermische Zersetzung setzt bei etwa 600°C ein, ist jedoch selbst bei Temperaturen über 700°C noch nicht vollständig. Neben gängigen Verunreinigungen (CO , CO_2 , H_2O) lassen sich bereits unter diesen Bedingungen signifikante Mengen an Fragmentierungsprodukten (hauptsächlich CF_2 , CF_3 und CF_4) nachweisen, deren Konzentration bei höherer Temperatur weiter zunimmt. Darüber hinaus bilden sich mehrere neue Produkte, von denen sich zwei anhand der bekannten IR-Spektren als Phenylradikal **6** und Didehydrobenzol **7** identifizieren lassen. Verglichen mit den Photolyseexperimenten und übereinstimmend mit früheren Untersuchungen ist die

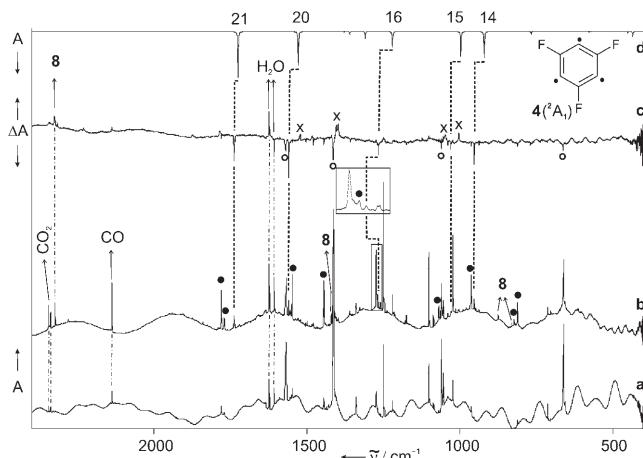


Abbildung 2. FVP von Trifluortriiodbenzol **5**. a,b) IR-Spektren zweier Matrices (Ar, 3 K), die die Pyrolyseprodukte von **5** nach Pyrolyse bei a) 675°C oder b) 725°C enthalten. Absorptionen des *meta*-Didehydrobenzols **7** sind durch Punkte markiert. c) Differenzspektrum: Nach unten weisende Banden nehmen bei Bestrahlung einer Matrix mit den FVP-Produkten (725°C) von **5** ab, während nach oben weisende Banden an Intensität zunehmen. Absorptionen des Monoradikals **6** sind mit Kreuzen, die prominentesten Banden der Vorstufe **5** mit Kreisen markiert. d) Berechnetes Schwingungsspektrum (UBLYP/cc-pVTZ) von **4** (²A₁). Die Mehrzahl der nicht zugeordneten Absorptionen wird durch niedermolekulare Fragmentierungsprodukte (SiF_4 , CF_4 , CF_3 , CF_2 usw.) verursacht. Detaillierte Zuordnungen dieser Banden finden sich in den Hintergrundinformationen.

Konzentration des Monoradikals **6** relativ zum Diradikal **7** unter FVP-Bedingungen gering,^[6f,g] was auf eine höhere thermische Labilität der zweiten C-I-Bindung in aromatischen Diiodverbindungen hindeutet.^[10] Eine dritte Spezies mit prominenten Absorptionen bei 831, 875, 1422 und 2324 cm⁻¹ lässt sich anhand des literaturbekannten IR-Spektrums als Difluorhexatriin **8** identifizieren.^[11] Die Bildung von **8** belegt eindeutig, dass es unter den hier gewählten FVP-Bedingungen wenigstens teilweise auch zur Spaltung von C-F-Bindungen kommt.

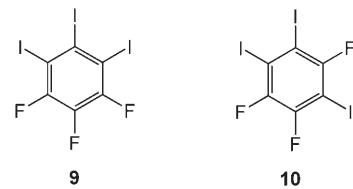
Weitere IR-Absorptionen bei 954, 1030, 1266, 1560 und 1738 cm⁻¹, die nur bei Pyrolysetemperaturen über 700°C beobachtet werden und stets im gleichen relativen Intensitätsverhältnis auftreten, werden einer neuen Verbindung **A** zugeordnet. Verbindung **A** ist photolabil, und bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) nimmt die Intensität dieser fünf IR-Banden rasch ab. Gleichzeitig verschwinden die Banden von **5**, während die Absorptionen des Phenylradikals **6** und des Hexatriins **8** an Intensität gewinnen. Da die Photolyse von **5** zur Bildung von **6**, nicht aber von **8** führt,^[8] muss das Hexatriin ein Photolyseprodukt von **A** sein.

Durch einen Vergleich der fünf gemessenen Absorptionen mit berechneten IR-Spektren (BLYP, B3LYP) lässt sich Verbindung **A** als Trifluor-1,3,5-tridehydrobenzol **4** (²A₁) identifizieren (Tabelle 1). Ein Quartett-Zustand für **4** kann aufgrund der schlechten Übereinstimmung mit den berechneten Spektren ausgeschlossen werden.^[12] Um diese Zuordnung weiter zu untermauern, wurde auch die Thermochemie der isomeren Triiodbenzole **9** und **10** unter identischen FVP-Bedingungen untersucht. Während die Thermolyse von **5**, **9** und **10** zu einer Reihe gemeinsamer Produkte führt (Fragmente wie CF₂ und CF₃), werden die Absorptionen von Monoradikal **6**, Diradikal **7** und Triradikal **4** nur in den Spektren der Pyrolyseprodukte von **5** beobachtet.

Tabelle 1: IR-spektroskopische Daten von **4** (²A₁). Berechnete Schwingungsspektren für die Low-Spin-Zustände (²A₁, ²B₂) sowie den Quartett-Zustand^[12] von **4** sind zum Vergleich aufgeführt.

Mode	Ar, 3 K	4 (² A ₁)			4 (² B ₂) ^[c]			4 (⁴ A')				
		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ [cm ⁻¹] ^[a]	$I_{\text{exp.,rel.}}$	Sym.	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ [cm ⁻¹] ^[a]	$I_{\text{ber.}}$ [km mol ⁻¹] ^[b]	Sym.	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ [cm ⁻¹] ^[a]	$I_{\text{ber.}}$ [km mol ⁻¹] ^[b]	Sym.	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ [cm ⁻¹] ^[a]	$I_{\text{ber.}}$ [km mol ⁻¹] ^[b]
1				b1	163.0	0 (0)	b2	310.2i	36 (12)	a''	122.2	31 (6)
2				b1	250.5	1 (0)	b1	125.2	0 (0)	a'	122.4	0 (0)
3				b2	271.3	1 (0)	a2	247.9	0 (0)	a'	184.9	2 (0)
4				a1	286.6	0 (0)	b1	270.8	1 (0)	a''	297.3	22 (5)
5				a2	323.1	0 (0)	a1	279.2	0 (0)	a'	307.5	0 (0)
6				a1	379.9	1 (0)	b2	309.7	2 (0)	a''	330.3	4 (1)
7				b2	435.0	29 (9)	a1	484.3	9 (2)	a'	471.0	1 (0)
8				b1	451.7	8 (2)	b1	484.4	14 (4)	a''	549.2	2 (0)
9				a1	546.4	0 (0)	a2	502.5	0 (0)	a'	555.2	0 (0)
10				a2	556.0	0 (0)	a1	568.0	0 (0)	a''	598.9	0 (0)
11				b2	569.3	3 (0)	b1	573.1	7 (2)	a'	612.5	2 (0)
12				b1	578.7	7 (2)	b2	573.6	0 (0)	a'	651.7	13 (3)
13				a1	767.0	17 (5)	a1	808.6	7 (2)	a'	872.8	0 (0)
14	954	60	b2	921.7	193 (57)	b2	976.2	173 (57)	a'	976.3	60 (13)	
15	1030	30	a1	997.6	183 (54)	a1	1016.0	166 (55)	a''	985.8	18 (4)	
16	1266	40	b2	1221.8	117 (35)	a1	1291.3	99 (33)	a''	1021.9	477 (100)	
17			a1	1310.6	54 (16)	b2	1325.4	90 (30)	a'	1171.7	332 (70)	
18			b2	1361.3	17 (5)	b2	1413.1	1 (0)	a''	1275.7	124 (26)	
19			a1	1378.0	3 (0)	a1	1427.7	0 (0)	a'	1299.1	32 (7)	
20	1560	70	b2	1530.0	246 (73)	a1	1572.6	297 (100)	a''	1426.6	211 (44)	
21	1738	100	a1	1726.6	336 (100)	b2	1690.6	262 (88)	a'	1525.2	186 (39)	

[a] UBLYP/cc-pVTZ. [b] Relative Intensitäten in Klammern. [c] Übergangszustand.



Um den Einfluss der Fluor-Substitution auf die molekulare und elektronische Struktur von **3** zu untersuchen, wurden zahlreiche DFT- und Ab-initio-Rechnungen durchgeführt.^[13] Die auf BLYP-,^[14] B3LYP,^[14] und RO-CCSD(T)-Niveau^[15] optimierten Strukturen von **3** und **4** sowie die Energie als Funktion des C1-C3-Abstandes^[16] sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Geometrien und relativen Energien der beiden niedrigsten Dublett-Zustände sind für beide Systeme sehr ähnlich. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen^[2] weist **3** einen ²A₁-Grundzustand auf, und der C1-C3-Abstand entspricht weitgehend demjenigen von *meta*-Didehydrobenzol.^[5,6] Der ²B₂-Zustand ist auf CCSD(T)-Niveau 2–3 kcal mol⁻¹ weniger stabil. Überraschenderweise entspricht dieser Zustand auf B3LYP-Niveau einem weiteren Energieminimum, das nur 1.4 kcal mol⁻¹ über dem Grundzustand liegt, während das mit dem BLYP-Funktional berechnete Schwingungsspektrum für diesen Zustand eine imaginäre Frequenz aufweist. Ein Übergangszustand, der beide Isomere ineinander überführt, konnte auf B3LYP-Niveau nicht gefunden werden.

Die Einführung der Fluorsubstituenten in **3** hat nur einen geringen Einfluss auf die Gleichgewichtsgeometrien und relativen Energien beider Zustände. Im Gegensatz dazu führt die Perfluorierung von *meta*-Didehydrobenzol zur Bildung einer bicyclischen Struktur und zu einer signifikanten Vergrößerung der Singulett-Triplett-Aufspaltung.^[8] Dieser Effekt

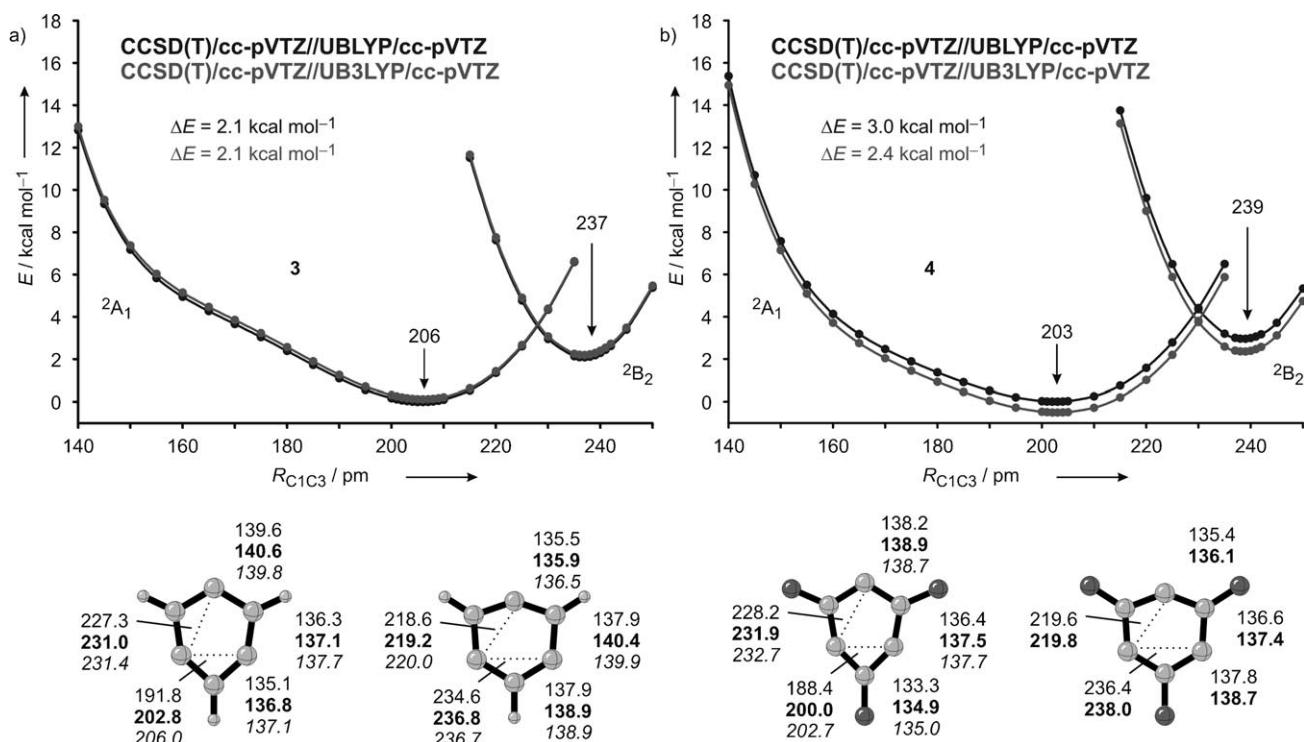


Abbildung 3. Energie als Funktion des Abstandes der Radikalzentren C1 und C3 in a) **3** und b) **4**. Ausgewählte C-C-Abstände sind in pm angegeben (normal: UB3LYP/cc-pVTZ; fett: UBLYP/cc-pVTZ; kursiv: RO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die dargestellten Potentialkurven sind zweidimensionale Schnitte durch ein Jahn-Teller-Dreifachkegelpotenzial mit drei äquivalenten Minima ($^2\text{A}_1$) und Übergangszuständen ($^2\text{B}_2$). Die Umlagerung entlang des Reaktionswegs minimaler Energie kann als Pseudorotation um die Kegel spitze aufgefasst werden.

wurde auf die sterische Abstoßung der drei benachbarten Fluoratome im fluorierten Diradikal zurückgeführt.^[8c] Da in **4** keine repulsive Wechselwirkung zwischen benachbarten Fluoratomen auftritt, haben **3** und **4** nahezu identische Strukturen. Nichtsdestoweniger scheint eine gründliche Untersuchung von Substituenteneffekten in aromatischen Di- und Triradikalen angebracht, um das komplexe Wechselspiel von elektronischen und sterischen Einflüssen auf Strukturen und elektronische Eigenschaften zu verstehen.^[17]

Analog zu **3** sind beide Dublett-Zustände von **4** auf B3LYP-Niveau Energieminima und die berechneten Spektren sehr ähnlich. Um einen quantitativeren Vergleich mit dem experimentell gemessenen Spektrum zu ermöglichen, wurden anharmonische Korrekturen für beide Zustände störungstheoretisch berechnet (siehe die Hintergrundinformationen). Überraschenderweise führt die Berücksichtigung dieser Korrekturen zu einer qualitativen Veränderung des Schwingungsspektrums; insbesondere wird eine niedrigfrequente b_2 -symmetrische Normalmode des $^2\text{B}_2$ -Zustands von **4** imaginär. Die entsprechende Frequenz erniedrigt sich um 380 cm^{-1} (von 100 cm^{-1} in der harmonischen Näherung auf $283i \text{ cm}^{-1}$ bei Berücksichtigung anharmonischer Korrekturen). Damit liefern alle hier verwendeten Methoden ein einheitliches Bild, wonach nur die drei äquivalenten $^2\text{A}_1$ -Zustände Energieminima entsprechen, während die $^2\text{B}_2$ -Zustände Übergangszustände für ihre wechselseitige Umlagerung sind.

Zusammenfassend ist Trifluor-1,3,5-tridehydrobenzol (**4**) durch FVP des Trifluortriiodbenzols **5** bei Temperaturen über

700°C zugänglich. Trotz der Bildung zahlreicher Neben- und Fragmentierungsprodukte lassen sich die IR-Absorptionen von **4** aufgrund der Photolabilität des Triradikals eindeutig zuordnen. Das gemessene IR-Spektrum stimmt gut mit dem auf BLYP-Niveau berechneten Schwingungsspektrum für den $^2\text{A}_1$ -Grundzustand von **4** überein. Die Einführung von Fluoratomen in **3** hat nur geringe Auswirkungen auf Strukturen und relative Energien der beiden tiefsten Dublett-Zustände. Die $^2\text{B}_2$ -Zustände von **3** und **4** sind Übergangszustände für die wechselseitige Umlagerung äquivalenter $^2\text{A}_1$ -Strukturen. Die Barriere für diese Pseudorotation beträgt in beiden Fällen lediglich $2\text{--}3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Eingegangen am 6. Februar 2007

Stichwörter: Dehydroarene · IR-Spektroskopie · Matrixisolation · Radikale · Triradikale

- [1] A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10638.
- [2] a) L. V. Slipchenko, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9614; b) A. M. C. Cristian, Y. Shao, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6581.
- [3] S. Venkataramani, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6306. Siehe auch: P. G. Wenthold, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7170.
- [4] H. A. Lardin, J. J. Nash, P. G. Wenthold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12612.

- [5] Neuere Übersichten: 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**.
- [6] Repräsentative Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von *meta*-Didehydrobenzol: a) R. Marquardt, W. Sander, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 746; b) E. Kraka, D. Cremer, G. Bucher, H. Wandel, W. Sander, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 313; c) P. G. Wentholt, R. R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5279; d) E. Kraka, J. Anglada, A. Hjerpe, M. Filatov, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 115; e) M. Winkler, W. Sander, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10422; f) W. Sander, M. Exner, M. Winkler, A. Balster, A. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13072; g) M. Winkler, B. Cakir, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6135.
- [7] Fluor meidet acetylenische Positionen und stabilisiert Dehydroaromatene gegenüber offenkettigen Produkten. Ein ähnliches Beispiel ist Difluorvinyliden, das unter den Bedingungen der Matrixisolation stabil ist, während unsubstituiertes Vinyliden zu Acetylen umlagert: a) J. Breidung, H. Bürger, C. Kötting, R. Kopitzky, W. Sander, M. Senzlober, W. Thiel, H. Willner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1983; b) W. Sander, C. Kötting, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 24.
- [8] a) H. H. Wenk, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1837; b) H. H. Wenk, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3927, zit. Lit. Eine detaillierte theoretische Untersuchung hierzu: c) C. E. Smith, T. D. Crawford, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 174309.
- [9] Zahlreiche Beispiele für die Bildung niedermolekularer Fragmente bei FVP aromatischer Fluorverbindungen sind beschrieben: a) H. F. Bettinger, H. Peng, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23218; b) R. Butler, A. Snelson, *J. Fluorine Chem.* **1980**, 15, 345.
- [10] Ein weiterer Aspekt ist die höhere Reaktivität von Phenylradikalen gegenüber Didehydroaromaten: a) M. J. Schottelius, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4896; b) C. F. Logan, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2113; c) P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1478; d) J. H. Hoffner, M. J. Schottelius, D. Feichtinger, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 376.
- [11] T. Sato, H. Niino, A. Yabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11936.
- [12] Analog wie beim Triplet-Zustand von Tetrafluor-*meta*-didehydrobenzol^[8] liefern beide DFT-Verfahren *C_s*-symmetrische, nichtplanare Strukturen für den tiefsten Quartett-Zustand von **4**.
- [13] Auf BLYP-Niveau ist der ⁴A''-Zustand von **4** adiabatisch um 24.9 kcal mol⁻¹ weniger stabil als der ²A₁-Grundzustand.
- [14] a) DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian03 durchgeführt: Gaussian03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**. b) Ab-initio-Rechnungen wurden mit Molpro 2000.1 durchgeführt: H.-J. Werner, P. J. Knowles, *Molpro 2000.1*, Birmingham, **1999**.
- [15] Eine Beschreibung des verwendeten RHF-RCCSD(T)-Programms (restricted open-shell coupled cluster): a) P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 5219; b) P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 3106.
- [16] Die Abstände der Radikalzentren wurden dabei eingefroren und alle übrigen Koordinaten in *C_{2v}*-Symmetrie optimiert. Anschließend wurden CCSD(T)-Energien für die so erhaltenen Strukturen berechnet.
- [17] Im Falle von **1**, das bereits eine weitgehend bicyclische Struktur hat,^[3] führt die Fluorierung zu einer Stabilisierung des ²B₂-gegenüber dem ²A₁-Zustand. Durch die Substitution kehrt sich die relative Stabilität beider Zustände um, ohne dass sich die Strukturen der fluorierten und unfluorierten Triradikale signifikant unterscheiden. Auf der Basis sterischer Effekte allein wäre die umgekehrte Tendenz zu erwarten, und elektronische Substituenteneffekte spielen hier offensichtlich ebenfalls eine Rolle.