

# Charge-Transfer-Chromophore durch Cycloaddition-Retro-Elektrocyclisierung: multivalente Systeme und Kaskadenreaktionen\*\*

Milan Kivala, Corinne Boudon, Jean-Paul Gisselbrecht, Paul Seiler, Maurice Gross und François Diederich\*

*In memoriam Yoshihiko Ito*

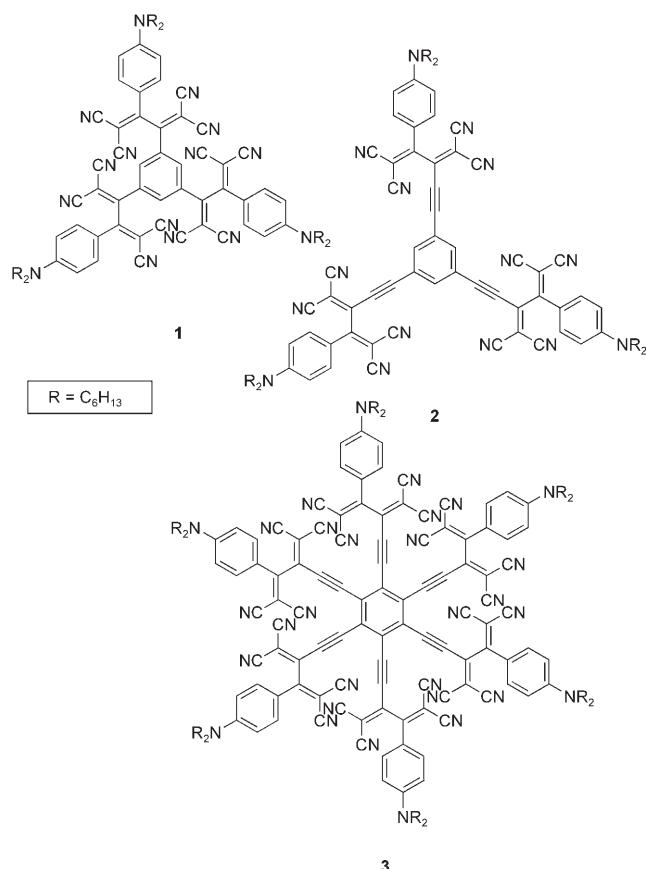
Thermische [2+2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen (TCNE) mit elektronenreichen Alkinen ergeben Cyclobutene, die – wie in einigen Fällen gezeigt wurde – eine Retro-Electrocyclisierung unter Bildung von 1,1,4,4-Tetracyanobut-1,3-dienen (TCBDs) eingehen.<sup>[1,2]</sup> Unlängst fanden wir, dass ein breites Spektrum von 4-N,N-Dialkylanilin(DAA)-substituierten Alkinen glatt und oft quantitativ mit TCNE zu DAA-Donor-substituierten TCBDs reagiert. Diese neue Klasse von Chromophoren zeigt starke intramolekulare Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen mit Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich sowie vielversprechende optische Nichtlinearitäten dritter Ordnung.<sup>[3]</sup>

Eine ähnliche Reaktion tritt bei umgekehrten elektronischen Verhältnissen auf: Hopf und Mitarbeiter zeigten, dass der starke Elektronendonator Tetrathiafulvalen (TTF) eine Cycloaddition mit elektronenarmen Acetylen-Einheiten in Cyanethinylethenen eingeht, wobei die anschließende elektrocyclische Ringöffnung Butadien-Derivate [1,2-Di(1,3-dithiol-2-yilden)ethane] liefert.<sup>[4]</sup> Eine gleichartige Reaktion wurde von Hirsch und Mitarbeitern an terminalen Acetylen-Einheiten von  $\alpha,\omega$ -Dicyanpolyinen beobachtet.<sup>[5]</sup>

Hier beschreiben wir die Anwendung der Reaktion von TCNE mit elektronenreichen Alkinen zur hochergiebigen Synthese von Dendrimer-ähnlichen, multivalenten Charge-Transfer-Chromophoren, die als eine Art molekularer Batterien agieren und eine außergewöhnlich hohe Zahl Elektronen unter elektrochemischen Bedingungen aufnehmen. Anschließend berichten wir über Kaskadenreaktionen von

Polyin-Oligomeren, in denen die Cycloaddition/Retro-Electrocyclisierung mit TCNE die benachbarte C≡C-Bindung elektronisch zur Reaktion mit TTF aktiviert und umgekehrt. Diese Arbeit gipfelt in einer achtstufigen Eintopf-Dominoreaktion, mit der Bildung eines einzigen Produktes, das infolge von vier aufeinander folgenden Cycloadditionen/Retro-Electrocyclisierungen von TCNE- und TTF-Molekülen mit einem Octa-1,3,5,7-tetrainen entsteht.<sup>[6]</sup>

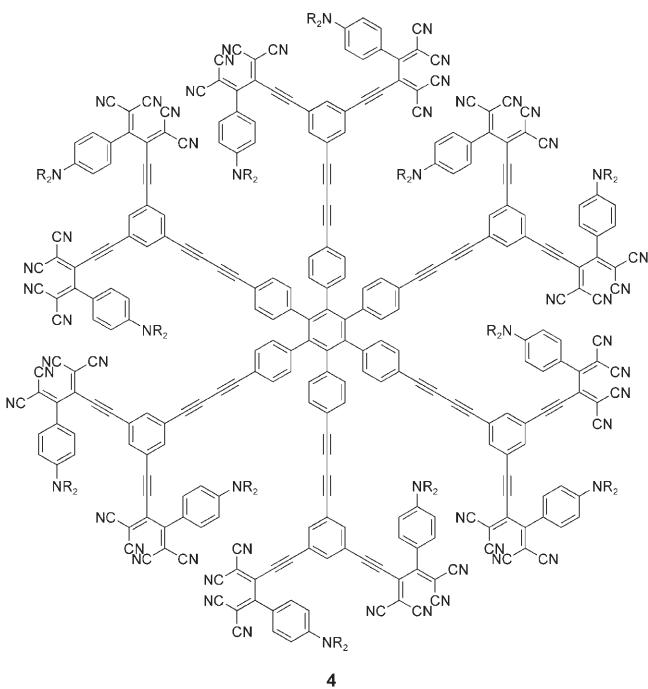
Unsere früheren Arbeiten zeigten, dass die rasche Addition von TCNE an DAA-substituierte Alkine bei Raumtemperatur den Charakter einer „Klick“-Reaktion hat, die die Produkte in einem atomökonomischen Verfahren mit nahezu quantitativen Ausbeuten liefert.<sup>[3b]</sup> So wurde das Tris-TCBD-Derivat **1**, das eine intramolekulare CT-Bande bei 590 nm aufweist, in 86 % Ausbeute ausgehend vom entsprechenden Triin gewonnen. Die elektrochemischen Eigenchaften von **1** sind bemerkenswert, da es in einem beispiellos



engen Potentialbereich zwischen  $-0.69$  und  $-1.69$  V (gegen das Ferricinium/Ferrocen-Paar,  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sechs reversible Ein-Elektronen-Reduktionsschritte eingehet, von denen jeder auf einer Dicyanvinyl-Einheit zentriert ist.<sup>[7]</sup> Dieser Befund regte die Suche nach noch größeren, multivalenten CT-Systemen an, die als leistungsstarke Elektronen-Reservoir fungieren könnten.<sup>[8-11]</sup>

Wir erstellten eine größere Bibliothek von Dendrimer-ähnlichen DAA-substituierten Alkinen und berichten hier über die neuen, multivalenten CT-Chromophore **2-4**.<sup>[12]</sup> Verglichen mit dem Tris-TCBD-Derivat **1** wurden Buta-1,3-diin-1,4-diyl- statt Ethin-1,2-diyl-Fragmente zur Verknüpfung der DAA-Substituenten mit dem zentralen Kern eingeführt, um zum einen die sterische Überlappung abzubauen und zum anderen den Abstand zwischen den Paaren von Dicyanvinyl-Akzeptoren zu vergrößern und dadurch die individuellen Reduktionspotentiale einander noch näher zu bringen.

Die multivalenten TCBD-Derivate **2-4** wurden durch Reaktion der entsprechenden Alkin-Vorstufen mit TCNE in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$  in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (77-96 %) (siehe Hintergrundinformationen). So verlief die zwölffache Addition von TCBD zur Synthese von **4** mit dem



Hexaphenylbenzol-Kern in 86 % Ausbeute, was eine nahezu quantitative Umsetzung in jeder der zwölf Sequenzen aus Cycloaddition und Retro-Elektrocyclisierung bedeutet (d.h. 98 % Ausbeute für jede Addition von TCNE). Alle Verbindungen sind bei Raumtemperatur luftstabil und schmelzen unzersetzt oberhalb von  $100^\circ\text{C}$ . In Übereinstimmung mit unseren vorhergehenden Beobachtungen<sup>[3b]</sup> reagierte jede Buta-1,3-diindiyli-Einheit der entsprechenden Vorstufe einzig mit einem Äquivalent TCNE an der elektronenreichereren, direkt mit dem DAA-Substituenten verknüpften  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, sogar in Gegenwart eines Überschusses an TCNE und

bei erhöhter Temperatur. Die UV/Vis-Spektren von **2-4** sind durch starke, breite CT-Banden dominiert, die, oftmals begleitet von einer weiteren Absorptionschulter, bis in die Nah-Infrarot-Region reichen. Die Absorptionsmaxima und die zugehörigen Intensitäten sind eher unabhängig von der Struktur der oligomeren TCBD-Verbindungen. So zeigen die UV/Vis-Spektren von **2-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  CT-Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 460$  nm (2.70 eV,  $\epsilon = 114\,300\, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 476$  nm (2.60 eV,  $\epsilon = 110\,000\, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bzw.  $\lambda_{\text{max}} = 456$  nm (2.72 eV,  $\epsilon = 91\,400\, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; siehe Hintergrundinformationen).

Die Redoxeigenschaften von **2-4** und ihren direkten Vorstufen (siehe Hintergrundinformationen) wurden durch Cyclovoltammetrie (CV) und Voltammetrie mit rotierenden Scheibenelektroden (RSV) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) untersucht. Die Oxidation aller DAA-Einheiten in **2-4** erfolgt dabei in einem einzigen, reversiblen Multielektronentransfer. So wird Dendrimer **4** in einem einzigen Zwölf-Elektronen-Transferschritt bei  $+0.89$  V oxidiert (gegen  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Demzufolge verhalten sich alle DAA-Substituenten in einem multivalenten System wie unabhängige Redoxzentren (Tabelle 1).<sup>[11a]</sup> Ein derartiges Verhalten wurde bereits von Astruc und Mitarbeitern<sup>[11b,c]</sup> und anderen<sup>[11d]</sup> bei Ferrocenyl-Dendrimeren beobachtet.

**Tabelle 1:** Elektrochemische Daten der CT-Chromophore **2-5**, die durch CV und RSV in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) bestimmt wurden.<sup>[a]</sup>

	CV			RSV	
	$E^\circ$ [V] <sup>[b]</sup>	$\Delta E_p$ [mV] <sup>[c]</sup>	$E_p$ [V] <sup>[d]</sup>	$E_{1/2}$ [V] <sup>[e]</sup>	Steigung [mV] <sup>[f]</sup>
<b>2</b>	+0.88 -0.67 -1.13	90 160 180		+0.87 (3e <sup>-</sup> ) -0.73 (3e <sup>-</sup> ) -1.28 (3e <sup>-</sup> )	60 120 150
<b>3</b>	+0.89 -0.46 -0.60 -0.70 -0.76 -0.95 -1.07 -1.57	100 60 60 60 60 60 60 150		+0.90 (6e <sup>-</sup> ) -0.80 (6e <sup>-</sup> )	85 400 200
<b>4</b>	+0.87 -0.70 -1.10	50 100 220		+0.89 (12e <sup>-</sup> ) +0.89 (12e <sup>-</sup> ) -0.73 (12e <sup>-</sup> ) [g]	50 130
<b>5</b>	+0.95 +0.61 +0.40	100 115 110		+0.96 (3e <sup>-</sup> ) +0.81 (2e <sup>-</sup> ) +0.65 (2e <sup>-</sup> ) +0.41 (2e <sup>-</sup> ) -1.40	70 70 60 70 300
			+0.80		
				-1.12 -1.22 -1.35 -1.40 -1.48 -1.55	

[a] Alle Potentiale sind gegen das  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ -Paar als interner Standard angegeben. Die elektrochemischen Daten aller anderen hier beschriebenen Verbindungen können in den Hintergrundinformationen nachgeschlagen werden. [b]  $E^\circ = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2$ , wobei  $E_{\text{pc}}$  und  $E_{\text{pa}}$  den kathodischen bzw. anodischen Peakpotentialen entsprechen. [c]  $\Delta E_p = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ , wobei sich  $\text{ox}$  und  $\text{red}$  auf die konjugierten Oxidations- bzw. Reduktionsschritte beziehen. [d]  $E_p$  = irreversibles Peakpotential. [e]  $E_{1/2}$  = Halbwellenpotential. [f] Steigung der linearisierten Diagramme von  $E$  gegen  $\lg(I/(I_{\text{lim}} - I))$ , wobei  $I_{\text{lim}}$  dem Grenzstrom und  $I$  dem Strom entsprechen. [g] Unaufgelöste, ausgebreitete Welle.

Die Verbindungen **2–4** gehen mehrere reversible, auf den Dicyanvinyl-Einheiten zentrierte Ein-Elektronen-Reduktionschritte ein: Jede TCBD-Einheit kann zwei Elektronen aufnehmen (Tabelle 1). Folglich zeigt **3** mit sechs TCBD-Einheiten sechs gut separierte Ein-Elektronen-Reduktionschritte (−0.46 bis −1.07 V), gefolgt von einem unaufgelösten Sechs-Elektronen-Transfer bei −1.57 V. Wahrscheinlich werden die ersten sechs Elektronen auf Dicyanvinyl-Einheiten verschiedener TCBD-Fragmente übertragen. Dendrimer **4** nimmt 24 Elektronen in zwei reversiblen Zwölf-Elektronen-Reduktionschritten bei −0.70 und −1.10 V auf (die Cyclovoltammogramme befinden sich in den Hintergrundinformationen). Die reversible Injektion von 24 Elektronen in ein Moleköl innerhalb eines engen Potentialbereichs zwischen −0.70 und −1.10 V ist bemerkenswert, ebenso wie die Löslichkeit der dabei gebildeten, hochgeladenen Spezies. Die für den ersten und zweiten Reduktionschritt beobachteten Peak-Potentialdifferenzen betragen 100 bzw. 220 mV. Die Peak-Potentiale sind bis zu  $1\text{ Vs}^{-1}$  unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. Diese Daten sind charakteristisch für unaufgelöste, überlappende Elektronenübertragungen, die bei leicht unterschiedlichen Potentialen auftreten, und zeigen sehr kleine Wechselwirkungen zwischen den TCBD-Gruppen in **4** an.<sup>[11a]</sup>

Bei der Untersuchung der Reaktivität des Tris-TCBD-Derivats **2** fanden wir die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen neben den elektronenziehenden TCBD-Einheiten ausreichend elektronenarm und demzufolge genügend aktiviert, um [2+2]-Cycloadditionen mit TTF einzugehen, wie dies vorher durch die Gruppen von Hopf und Hirsch für Cyanethinylethene bzw.  $\alpha,\omega$ -Dicyanpolyine beobachtet wurde.<sup>[4,5]</sup> Beim Erhitzen in MeCN geht **2** eine dreifache [2+2]-Cycloaddition mit TTF ein, wobei durch darauf folgende Retro-Elektrocyclisierung **5**

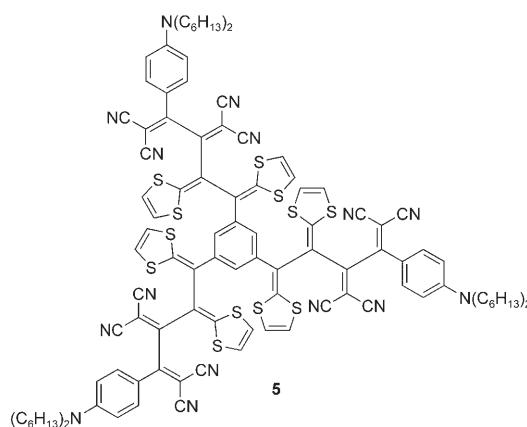
Voltammogramme zeigten drei sukzessive, reversible Zwei-Elektronen-Oxidationsschritte der drei 1,2-Di(1,3-dithiol-2-yliden)ethan-Fragmente bei +0.41, +0.65 und +0.81 V neben einer Drei-Elektronen-Oxidation bei +0.96 V der drei DAA-Gruppen und sechs individuellen Reduktionswellen zwischen −1.12 und −1.55 V für die sechs Dicyanvinyl-Einheiten. Das UV/Vis-Spektrum von **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird von einer stark verbreiterten CT-Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 482\text{ nm}$  (2.57 eV,  $\epsilon = 132\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) dominiert (siehe Hintergrundinformationen).

Aufbauend auf diesem Ergebnis wendeten wir uns der Konstruktion stabförmiger, oligomerer Donor-Akzeptor(D-A)-Systeme zu, in denen der Donor-Teil aus 1,2-Di(1,3-dithiol-2-yliden)ethan-Einheiten besteht, während die 1,1,4,4-Tetracyanbuta-1,3-dien(TCBD)-Einheit als Akzeptor wirkt. Eine Kaskade aufeinander folgender TCNE/TTF-Additionen an Endgruppen-substituierte Polyine, deren Abfolge durch die elektronischen Eigenschaften der reagierenden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen kontrolliert wird, würde den Zugang zu einer neuen Klasse von konjugierten [AB]-Oligomeren und Polymeren<sup>[13]</sup> mit Dendralen-Rückgrat eröffnen.<sup>[14]</sup>

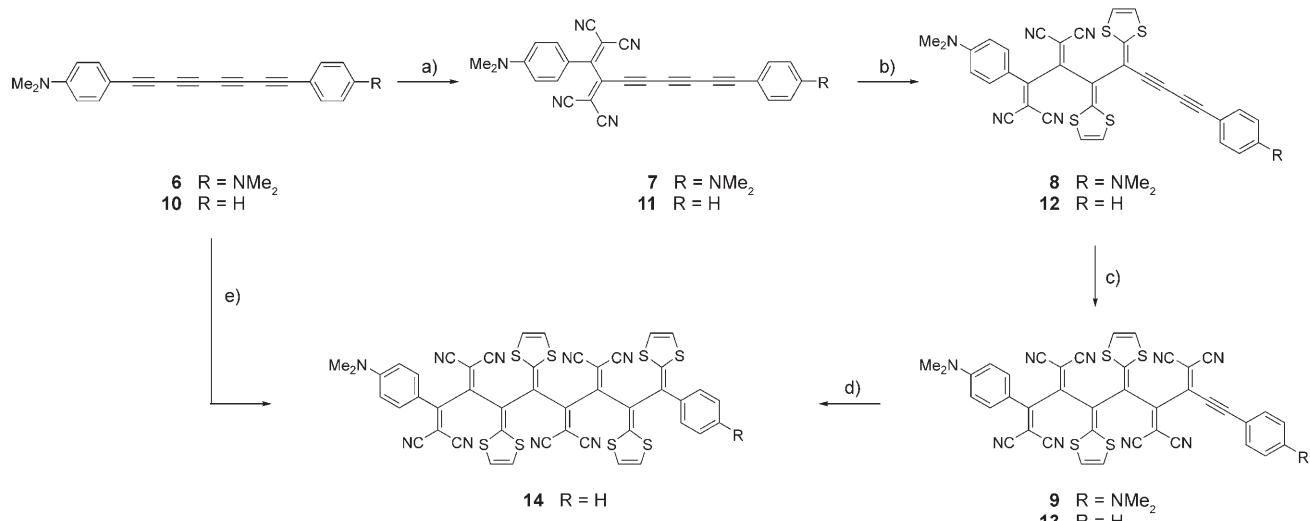
So wurde das Bis-DAA-substituierte Tetraein **6** (siehe Hintergrundinformationen) mit einem Äquivalent TCNE in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum TCBD-Derivat **7** umgesetzt (72%; für die Struktur im Kristall siehe Hintergrundinformationen), das anschließend mit einem Überschuss an TTF in MeCN zum Hybrid-TCNE-TTF-Addukt **8** in 80% Ausbeute reagierte (Schema 1). In der nächsten Stufe ergab die Reaktion von TCNE mit **8** das A-D-A-System **9** in 83% Ausbeute. Die Regioselektivität der TCNE-Addition wird dabei durch den stärkeren 1,2-Di(1,3-dithiol-2-yliden)ethan-Donor festgelegt. Allerdings schlugen alle Versuche einer Cycloaddition von TFF an die verbleibende Dreifachbindung in **9** fehl. Mit sowohl einem TCBD-Akzeptor- als auch einem DAA-Donor-Substituenten ist diese Dreifachbindung nicht genügend elektronenarm, um die [2+2]-Cycloaddition mit TTF einzugehen.

Zur Lösung dieses Problems gingen wir vom mono-DAA- und mono-phenyl-substituierten Tetraein **10** aus (siehe Hintergrundinformationen). Das TCBD-Derivat **11** wurde in fast quantitativer Ausbeute (95%) durch die Reaktion mit einem Äquivalent TCNE gebildet und anschließend mit TTF zum Addukt **12** (78%) umgesetzt (Schema 1). Die Umsetzung des A-D-Chromophors **12** mit TCNE lieferte das A-D-A-Derivat **13** in nahezu quantitativer Ausbeute (92%). Schließlich wurde die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in **13**, die jetzt genügend elektronenarm war, mit einem Überschuss an TTF umgesetzt, wobei das A-D-A-D-Chromophor **14** als schwarz-metallischer Feststoff (Schmp. 260°C) in 21% Ausbeute entstand (Schema 1). Die mäßige Ausbeute an **14** ist auf die sterische Abschirmung der reagierenden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zurückzuführen.

Als Nächstes versuchten wir, die Kaskade von sukzessiven TCNE/TTF-Additionen an das Endgruppen-tragende Tetraein **10** in einem Eintopfverfahren zu verwirklichen. Versetzen von **10** mit einem Überschuss an TCNE und TTF in MeCN/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 50°C lieferte in der Tat das [ABAB]-System **14** in 21% Ausbeute, entsprechend einer Ausbeute von 68% pro Cycloadditions/Retro-Elektrocyclisierungs-Schritt (Schema 1).



in 47% Ausbeute gebildet wird (d.h. 78% Ausbeute für jede TTF-Addition). Die vorgeschlagene Konstitution dieses schwarz-metallischen Feststoffes, der bei 214–217°C schmilzt, wird eindeutig durch die spektroskopischen Daten (siehe Hintergrundinformationen) gestützt, wenngleich komplexe Konformationsgleichgewichte die Interpretation der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren komplizieren. Die gut reproduzierbaren



**Schema 1.** Kaskade alternierender [2+2]-Cycloadditionen/Retro-Electrocyclisierungen von TCNE/TTF an den Octatetrainen **6** und **10**. a) TCNE, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10–14 h, 20°C, 72% (**7**), 95% (**11**). b) TTF, MeCN, 16–17 h, 60°C, 80% (**8**), 78% (**12**). c) TCNE, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 14–22 h, 20°C, 83% (**9**), 92% (**13**). d) TTF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeCN 1:1, 3 h, 50°C, 21% (**14**). e) TCNE, TTF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeCN 1:1, 22 h, 50°C, 21% (**14**).

Wie schon im Falle von **5** wurde die NMR-spektroskopische Charakterisierung der hybriden TTF-TCNE-Chromophore **8**, **9** und **12–14** durch das Vorhandensein komplexer Konformationsgleichgewichte in Lösung ernsthaft erschwert.<sup>[15]</sup> Die UV/Vis-Spektren von **8**, **9** und **12–14** werden durch starke, ausgedehnte CT-Banden mit Absorptionsmaxima zwischen  $\lambda_{\text{max}} = 460$  und 480 nm dominiert (siehe Hintergrundinformationen).

Während die Redoxeigenschaften aller D-A-Chromophore bereits mit CV und RSV gemessen wurden (eine Aufstellung und Diskussion der Daten für **6–14** findet sich in den Hintergrundinformationen), werden die Spin-Eigenschaften der Polyanionen und -kationen mit ungerader Zahl Elektronen derzeit mithilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht. Des Weiteren werden die optischen Nichtlinearitäten zweiter und dritter Ordnung sowie andere Materialeigenschaften der hier beschriebenen Charge-Transfer-Chromophore weiter erforscht.

Wir haben hier das enorme Synthesepotenzial und die Komplementarität der [2+2]-Cycloadditionen von TCNE und TTF an Alkine für die Herstellung multivalenter Charge-Transfer-Chromophore aufgezeigt. Das Eintopfverfahren für die elektronisch kontrollierte Kaskade von TCNE/TTF-Additionen an Polyine eröffnet einen einfachen Zugang zu einer neuen Familie von konjugierten [AB]-Oligomeren und -Polymeren; Anwendungen auf längere Polyine werden derzeit untersucht.

Eingegangen am 19. April 2007  
 Online veröffentlicht am 20. Juli 2007

**Stichwörter:** Alkine · Charge-Transfer · Cycloadditionen · Elektrochemie · Kaskadenreaktionen · Konjugation

[1] Unseres Wissens wurde diese Kaskadentransformation erstmals für die Reaktion von Acrylnitrilen mit *N,N*-Diethylaminoprop-

1-in berichtet: J. Ficini, A. M. Touzin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 6, 2385–2387; eine frühere Publikation zu TCNE-Additionen: M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow, A. G. Swincer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 271–272.

- [2] Neuere Arbeiten: a) C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1847–1849; b) K. Onitsuka, N. Ose, F. Ozawa, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 169–177; c) T. Mochida, S. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3559–3564; d) Y. Morioka, N. Yoshizawa, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1190–1191.
- [3] a) T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2005**, 737–739; b) T. Michinobu, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, B. Frank, N. N. P. Moonen, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1889–1905.
- [4] H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1148–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1127–1128.
- [5] G. Schermann, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2491–2500.
- [6] Kaskaden- und Dominoreaktionen: L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [7] Beachtlich ist, dass z. B. die sechs Ein-Elektronen-Reduktions-schritte des Fulleren C<sub>60</sub> in MeCN/Toluol in einem weitaus breiteren Potentialbereich zwischen –0.98 und –3.26 V gegen Fc<sup>+</sup>/Fc erfolgen: Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978–3980.
- [8] a) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 377–383; b) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 287–298; c) J. Ruiz, C. Pradet, F. Varret, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2002**, 1108–1109.
- [9] D. Bonifazi, M. Scholl, F. Song, L. Echegoyen, G. Accorsi, N. Amaroli, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5116–5120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4966–4970.
- [10] R. Schenck, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2634–2647.
- [11] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4248–4253; b) C. Valério, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2588–2589; c) M.-C. Daniel, J. Ruiz, J.-C. Blais, N. Daro, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4371–4379; d) V. J. Chebny, D. Dhar, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5041–

- 5044; e) K. Hosomizu, H. Imahori, U. Hahn, J.-F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armaroli, T. Nemoto, S. Isoda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2777–2786.
- [12] Alle Verbindungen wurden vollständig durch Schmelzpunktbestimmung, IR-, UV/Vis-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie HR-MALDI-Massenspektrometrie und/oder Elementaranalyse charakterisiert; detaillierte Synthesevorschriften finden sich in den Hintergrundinformationen. Die gesamte Reihe der multivalenten CT-Chromophore soll in einem ausführlichen Beitrag publiziert werden.
- [13] a) Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5065–5066; b) Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5355–5362; c) C. A. Thomas, K. Zong, K. A. Abboud, P. J. Steel, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16440–16450.
- [14] a) H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 948–959; b) H. Hopf, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 727–729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 705–707.
- [15] Die beschränkte Stabilität der Chromophore **5**, **8**, **9** und **12–14** bei hohen Temperaturen und die oftmals geringe Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen reduzieren den für temperaturabhängige NMR-Experimente nutzbaren Bereich auf 253–353 K. So konnten lediglich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Derivate **8** und **12** oberhalb der Koaleszenztemperatur aller Signale gemessen werden. Die Temperatur, bei der eingefrorene Konformationen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden konnten, wurde wegen niedriger Löslichkeit der Verbindungen nicht erreicht. Die Koaleszenz der <sup>13</sup>C-NMR-Signale wurde ebenfalls nicht in dem verfügbaren Temperaturbereich beobachtet. Demnach werden die komplexen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5**, **8**, **9** und **12–14** in den Hintergrundinformationen als empirische Aufzählung beobachteter Signale beschrieben.