

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

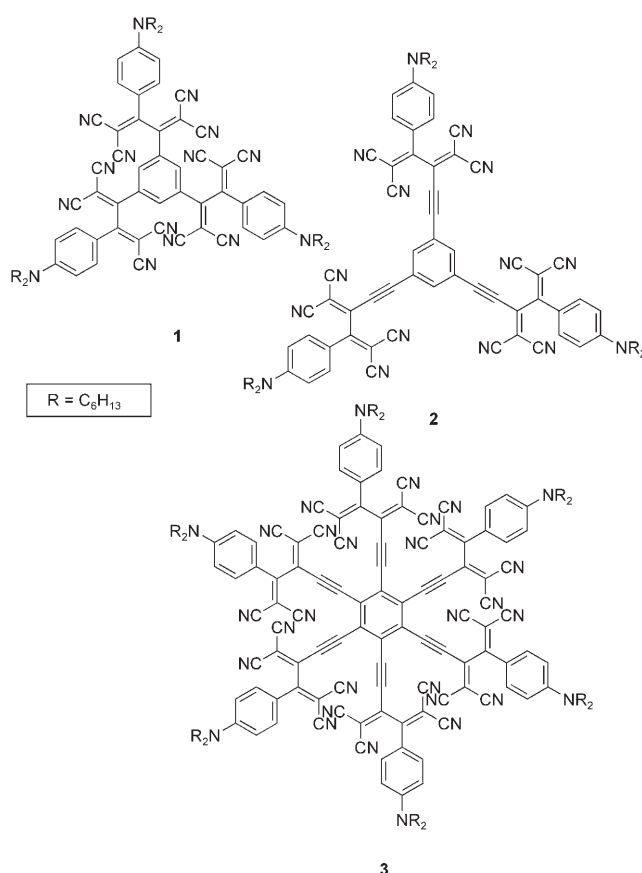
Thermische [2+2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen (TCNE) mit elektronenreichen Alkinen ergeben Cyclobutene, die – wie in einigen Fällen gezeigt wurde – eine Retro-Elektrocyclisierung unter Bildung von 1,1,4,4-Tetracyanbuta-1,3-dienen (TCBDs) eingehen.^[1,2] Unlängst fanden wir, dass ein breites Spektrum 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.^[3]

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-yliden)ethane] liefert.^[4] Eine gleichartige Reaktion wurde von Hirsch und Mitarbeitern an terminalen Acetylen-Einheiten von α,ω -Dicyanopolyinen beobachtet.^[5]

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-Elektrocyclisierung mit TCNE die benachbarte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung elektronisch zur Reaktion mit TTF aktiviert und umgekehrt. Diese Arbeit gipfelt in einer achtstufigen Eintopf-Domino-Reaktion, mit der Bildung eines einzigen Produktes, das infolge von vier aufeinander folgenden Cycloadditionen/Retro-Elektrocyclisierungen von TCNE- und TTF-Molekülen mit einem Octa-1,3,5,7-tetraen entsteht.^[6]

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.^[3b] 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 Eigenschaften von **1** sind bemerkenswert, da es in einem beispiellosen



[*] M. Kivala, P. Seiler, Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie
ETH Zürich
Hönggerberg, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-632-1109
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht, Prof. Dr. M. Gross
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Institut de Chimie – LC3 – UMR 7177, C.N.R.S
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)

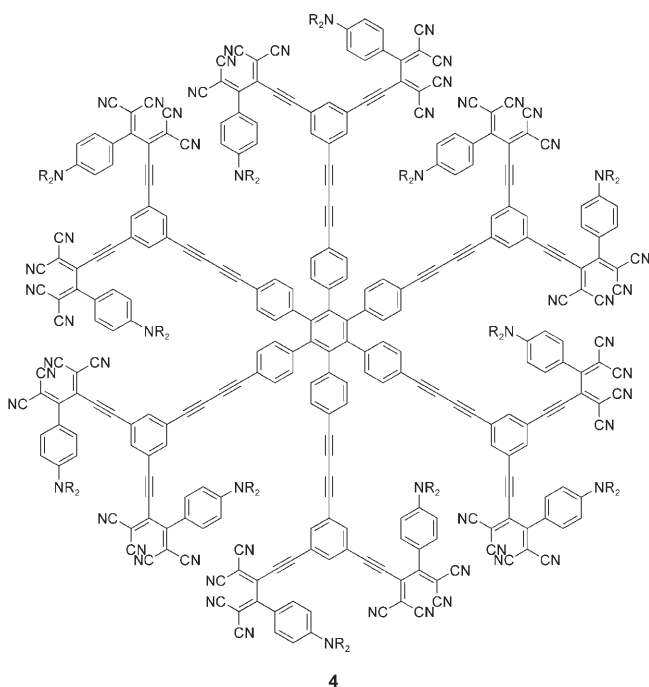
[**] Die vorliegende Arbeit wurde durch die Forschungskommission der ETH Zürich und den NCCR „Nanoscale Science“, Basel, unterstützt. Wir danken Dr. Carlo Thilgen (ETHZ) für seine Hilfe bei der Nomenklatur und Prof. Dr. Bernhard Jaun (ETHZ) für die Auswertung der NMR-Daten der hier beschriebenen Verbindungen.

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

engen Potentialbereich zwischen -0.69 und -1.69 V (gegen das Ferricinium/Ferrocen-Paar, Fc^+/Fc) in CH_2Cl_2 sechs reversible Ein-Elektronen-Reduktionsschritte eingeht, von denen jeder auf einer Dicyanvinyl-Einheit zentriert ist.^[7] Dieser Befund regte die Suche nach noch größeren, multivalenten CT-Systemen an, die als leistungsstarke Elektronen-Reservoir fungieren könnten.^[8–11]

Wir erstellten eine größere Bibliothek von Dendrimer-ähnlichen DAA-substituierten Alkinen und berichten hier über die neuen, multivalenten CT-Chromophore **2–4**.^[12] 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 CH_2Cl_2 bei 20°C in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (77–96%) (siehe Hintergrundinformationen). So verlief die zwölfwache 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°C . In Übereinstimmung mit unseren vorhergehenden Beobachtungen^[3b] reagierte jede Buta-1,3-diindiy-Einheit der entsprechenden Vorstufe einzig mit einem Äquivalent TCNE an der elektronenreicheren, direkt mit dem DAA-Substituenten verknüpften $\text{C}=\text{C}$ -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 Absorptionsschulter, 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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_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 Fc^+/Fc). Demzufolge verhalten sich alle DAA-Substituenten in einem multivalenten System wie unabhängige Redoxzentren (Tabelle 1).^[11a] Ein derartiges Verhalten wurde bereits von Astruc und Mitarbeitern^[11b,c] und anderen^[11d] bei Ferrocenyl-Dendrimern beobachtet.

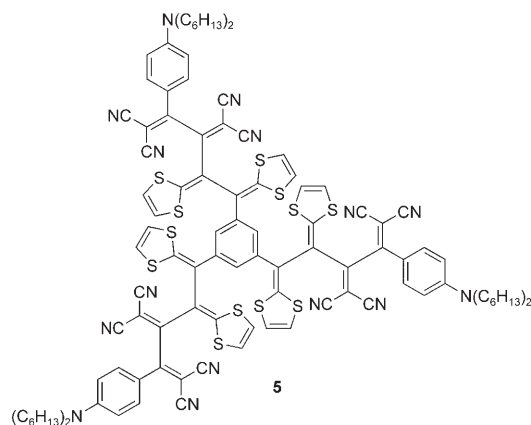
Tabelle 1: Elektrochemische Daten der CT-Chromophore **2–5**, die durch CV und RSV in CH_2Cl_2 (+ 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) bestimmt wurden.^[a]

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

[a] Alle Potentiale sind gegen das Fc^+/Fc -Paar als interner Standard angegeben. Die elektrochemischen Daten aller anderen hier beschriebenen Verbindungen können in den Hintergrundinformationen nachgeschlagen werden. [b] $E^\circ = (E_{pc} + E_{pa})/2$, wobei E_{pc} und E_{pa} den kathodischen bzw. anodischen Peakpotentialen entsprechen. [c] $\Delta E_p = E_{ox} - E_{red}$, wobei sich ox und 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 $\lg[I/(I_{lim} - I)]$, wobei I_{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-Reduktionsschritte ein: Jede TCBD-Einheit kann zwei Elektronen aufnehmen (Tabelle 1). Folglich zeigt **3** mit sechs TCBD-Einheiten sechs gut separierte Ein-Elektronen-Reduktionsschritte (-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-Reduktionsschritten bei -0.70 und -1.10 V auf (die Cyclovoltammogramme befinden sich in den Hintergrundinformationen). Die reversible Injektion von 24 Elektronen in ein Molekül 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 Reduktionsschritt beobachteten Peak-Potentialdifferenzen betragen 100 bzw. 220 mV. Die Peak-Potentiale sind bis zu 1 V s^{-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**.^[11a]

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. α,ω -Dicyanpolyine beobachtet wurde.^[4,5] Beim Erhitzen in MeCN geht **2** eine dreifache [2+2]-Cycloaddition mit TTF ein, wobei durch darauf folgende Retro-Elektrocyclisierung **5**



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

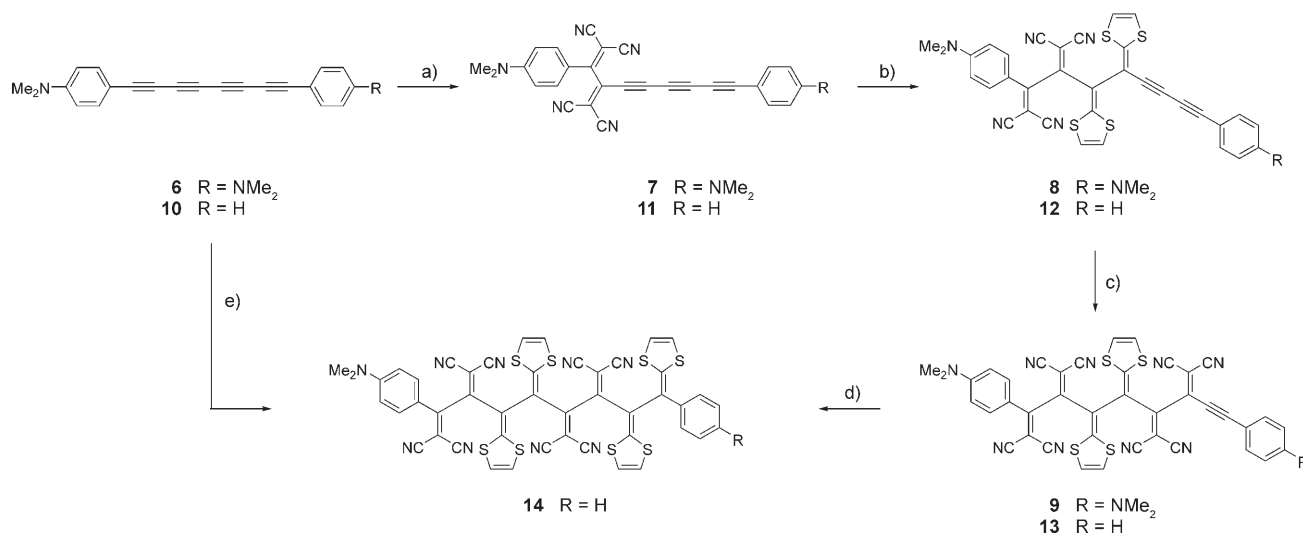
Voltammogramme zeigten drei sukzessive, reversible Zwei-Elektronen-Oxidationsschritte der drei 1,2-Di(1,3-dithiol-2-yliden)ethan-Fragmente bei $+0.41$, $+0.65$ und $+0.81$ V neben einer Drei-Elektronen-Oxidation bei $+0.96$ V der drei DAA-Gruppen und sechs individuellen Reduktionswellen zwischen -1.12 und -1.55 V für die sechs Dicyanvinyl-Einheiten. Das UV/Vis-Spektrum von **5** in CH_2Cl_2 wird von einer stark verbreiterten CT-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 482 \text{ nm}$ (2.57 eV , $\epsilon = 132000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 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^[13] mit Dendralen-Rückgrat eröffnen.^[14]

So wurde das Bis-DAA-substituierte Tetrain **6** (siehe Hintergrundinformationen) mit einem Äquivalent TCNE in CH_2Cl_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 TTF 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 Tetrain **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 Tetrain **10** in einem Eintopfverfahren zu verwirklichen. Versetzen von **10** mit einem Überschuss an TCNE und TTF in MeCN/ CH_2Cl_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).



Schema 1. Kaskade alternierender [2+2]-Cycloadditionen/Retro-Elektrocyclisierungen von TCNE/TTF an den Octatetraynen **6** und **10**. a) TCNE, CH₂Cl₂, 10–14 h, 20°C, 72% (**7**), 95% (**11**). b) TTF, MeCN, 16–17 h, 60°C, 80% (**8**), 78% (**12**). c) TCNE, CH₂Cl₂, 14–22 h, 20°C, 83% (**9**), 92% (**13**). d) TTF, CH₂Cl₂/MeCN 1:1, 3 h, 50°C, 21% (**14**). e) TCNE, TTF, CH₂Cl₂/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.^[15] 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 Redox Eigenschaften aller D-A-Chromophore bereits mit CV und RSV gemessen wurden (eine Auflistung 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*-Diethylaminopropyl-

- 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-Reduktionsschritte des Fullerenes C₆₀ in MeCN/Toluol in einem weitaus breiteren Potentialbereich zwischen –0.98 und –3.26 V gegen Fe⁺/Fe 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. Armaroli, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5116–5120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4966–4970.
- [10] R. Schenk, 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-, ^1H - und ^{13}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 ^1H -NMR-Spektren der Derivate **8** und **12** oberhalb der Koaleszenztemperatur aller Signale gemessen werden. Die Temperatur, bei der eingefrorene Konformationen im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden konnten, wurde wegen niedriger Löslichkeit der Verbindungen nicht erreicht. Die Koaleszenz der ^{13}C -NMR-Signale wurde ebenfalls nicht in dem verfügbaren Temperaturbereich beobachtet. Demnach werden die komplexen ^{13}C -NMR-Spektren von **5**, **8**, **9** und **12–14** in den Hintergrundinformationen als empirische Aufzählung beobachteter Signale beschrieben.