

# Durch Dithienylethen-Einheiten modifizierte Rubyrine\*\*

Zhikuan Zhou, Yi Chang, Soji Shimizu, John Mack, Christian Schütt, Rainer Herges,  
Zhen Shen\* und Nagao Kobayashi\*

**Abstract:** Zwei stabile, kernmodifizierte Rubyrine mit einer oder zwei Diethienylethen(DTE)-Einheiten (**1** und **2**) wurden hergestellt. Das Rubyrin **1** mit einer „geschlossenen“ DTE-Einheit zeigt  $26\pi$ -Aromatizität, während bei Einführung einer „offenen“ DTE-Einheit in den Makrocyclus **2** dieser sich als nichtaromatische Verbindung verhält.

In den vergangenen Jahren wurden die Synthese und Charakterisierung von porphyrinologen Systemen, die sowohl aus heteroaromatischen als auch aus nichtaromatischen  $\pi$ -Systemen aufgebaut sein können, mit wachsendem Interesse untersucht.<sup>[1]</sup> Aromatizität ist ein fundamentales Konzept der Chemie, das die Stabilität von konjugierten Makrocyclen durch die Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen erklärt.<sup>[2]</sup> Zwar ist die Aromatizität keine Observable, die durch ein Experiment direkt quantifiziert werden könnte, sie kann jedoch anhand der molekularen und elektronischen Struktur des Moleküls wie auch des in einem externen Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstroms analysiert werden. Theoretische Methoden wie der „nucleus-independent chemical shift“ (NICS) und die „anisotropy of the current-induced density“ (ACID) können dazu verwendet werden, die

Aromatizität eines unbekannten Makrocyclus vorherzusagen und zu visualisieren.<sup>[3]</sup> Die Delokalisierung der Elektronen in Porphyrinen erfolgt entlang einer  $18\pi$ -Elektronen-Peripherie; sie sind daher nach der Hückel-Regel aromatisch. Porphyrine und ihre Homologen, wie Corrole,<sup>[4]</sup> ringverkleinerete,<sup>[5]</sup> kernmodifizierte<sup>[6]</sup> und ringerweiterete<sup>[7]</sup> Porphyrinanaloga, bieten daher eine ideale Basis zum Verständnis der Aromatizität verschiedenster Verbindungen. Kernmodifizierte und ringerweiterete Porphyrine wurden wegen ihrer Anwendungsmöglichkeiten in verschiedensten Bereichen besonders intensiv untersucht.<sup>[1d,8]</sup> Der aromatische Charakter eines Makrocyclus steht in engem Bezug zu seiner geometrischen Struktur und der Zahl der im System enthaltenen  $\pi$ -Elektronen. Er kann durch Protonierung,<sup>[9]</sup> Lösungsmittelpolarität,<sup>[10]</sup> koordinierende Umgebung<sup>[11]</sup> und den Einbau von heterocyclischen Bauteilen<sup>[12]</sup> beeinflusst werden.

Dithienylethene (DTE) können photochemisch, elektrochemisch, redoxchemisch oder säurekatalysiert geschaltet werden (Schema 1). Dadurch werden sie zu einer der vielversprechendsten Baueinheiten für die Synthese von organischen photoschaltbaren Materialien und Photospeichern.<sup>[13]</sup> In der offenen Form sind die beiden Thiophen-Einheiten über eine Cyclopenten-Einheit an der  $\beta$ -Position verknüpft, wodurch das aromatische System aufgrund der Kreuzkonjugation unterbrochen wird. Durch Einwirkung eines äußeren Stimulus kann das DTE in seine geschlossene Form überführt werden. Dabei bildet sich eine Bindung zwischen den  $\alpha$ -Positionen der Thiophen-Einheiten, wodurch die  $\pi$ -Konjugation auf das gesamte DTE ausgeweitet wird. Diese einzigartige strukturelle Flexibilität brachte uns auf die Idee, eine DTE-Einheit in einen Makrocyclus einzubauen. Kernmodifizierte Rubyrine wurden ausgewählt, um die Aromatizität von Porphyrinologen weiter zu erforschen. In der Vergangenheit wurde DTE bereits sowohl als Baueinheit für nichtaromatische Makrocyclen<sup>[14]</sup> als auch für die Verbrückung und Kondensation von Porphyrinen<sup>[15]</sup> und Phthalocyaninen<sup>[16]</sup> verwendet. Bis dato konnte jedoch kein Einbau einer DTE-Einheit in einen konjugierten Makrocyclus realisiert werden.

Hier stellen wir die erste Synthese und Charakterisierung von Porphyrin-analogen Makrocyclen vor, die eine (**1**) oder zwei (**2**) Dithienylethen-Einheiten enthalten (Schema 1). Eine der ersten Beobachtungen war dabei, dass sogar unter Ausschluss von Licht **1** nur in der geschlossenen Form vorlag, was auf einen sehr stabilen, aromatischen Makrocyclus schließen lässt. Die Konjugation verläuft dabei entlang der äußeren Ringperipherie über einen  $26\pi$ -Elektronenpfad. Des Weiteren unterscheiden sich die optischen und Redoxeigenschaften von **1** deutlich von denen bekannter kernmodifizierter Rubyrine. Die experimentellen Befunde lassen darauf schließen, dass das doppelt modifizierte Rubyrin **2** aufgrund sterischer Effekte stets nebeneinander sowohl die offene und

[\*] Z. Zhou, Dr. Y. Chang, Prof. Z. Shen  
State Key Laboratory of Coordination Chemistry  
Nanjing National Laboratory of Microstructures  
School of Chemistry and Chemical Engineering  
Nanjing University, Nanjing, 210093 (China)  
E-Mail: zshen@nju.edu.cn

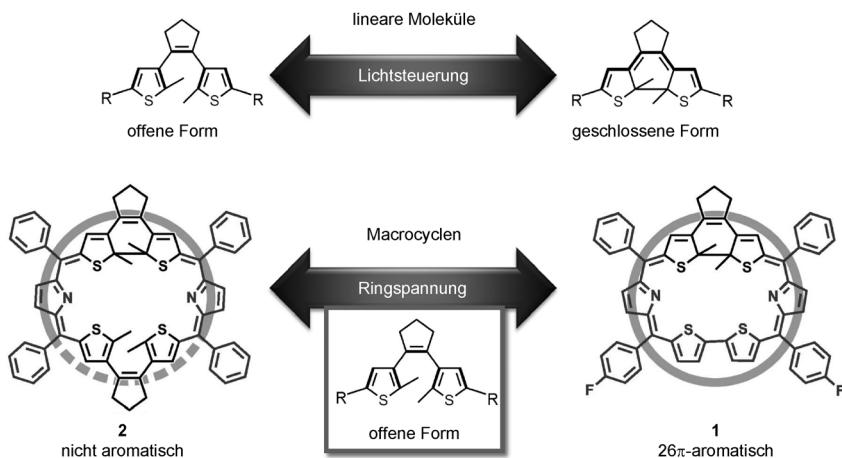
Z. Zhou, Dr. S. Shimizu, Prof. N. Kobayashi  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University, Sendai, 980-8578 (Japan)  
E-Mail: nagaok@m.tohoku.ac.jp

Dr. J. Mack  
Department of Chemistry  
Rhodes University, Grahamstown (Südafrika)

C. Schütt, Prof. R. Herges  
Otto Diels-Institut für Organische Chemie  
Universität Kiel (Deutschland)

[\*\*] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch das Major State Basic Research Development Program of China (Förderrn. 2013CB922101 und 2011CB808704) und die National Natural Science Foundation of China (Nr. 21371090) für Z.S. sowie für Mittel aus den Grant-in-Aids for Scientific Research on Innovative Areas (25109502, „Stimuli-responsive Chemical Species“), Scientific Research (B) (No. 23350095), and Young Scientist (B) (No. 24750031) des Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology (MEXT) von Japan. R.H. und C.S. danken für Unterstützung durch die DFG im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“. Die Rechnungen wurden am Centre for High Performance Computing in Kapstadt und am Otto Diels-Institut durchgeführt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402711> zu finden.

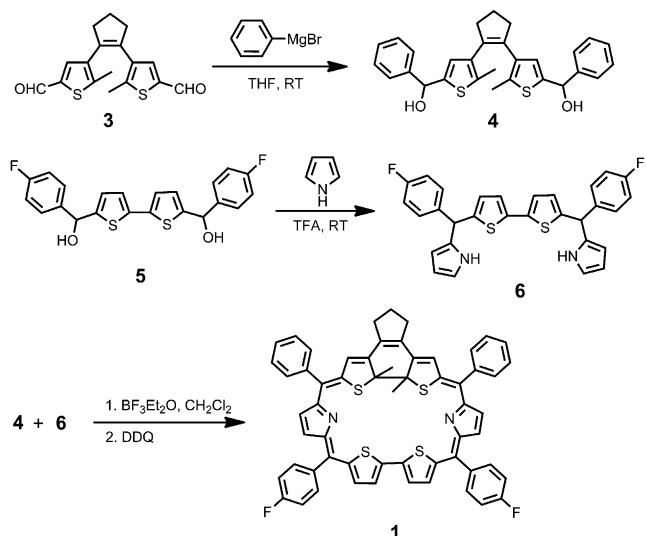


**Schema 1.** Cycloreversion von DTE (oben) und zwei entsprechenden Makrocyclen, die durch eine (1) oder zwei (2) DTE-Einheiten modifiziert sind (unten).

als auch die geschlossene Form der DTE-Einheiten enthält, wodurch das Molekül insgesamt einen nichtaromatischen Charakter erhält.

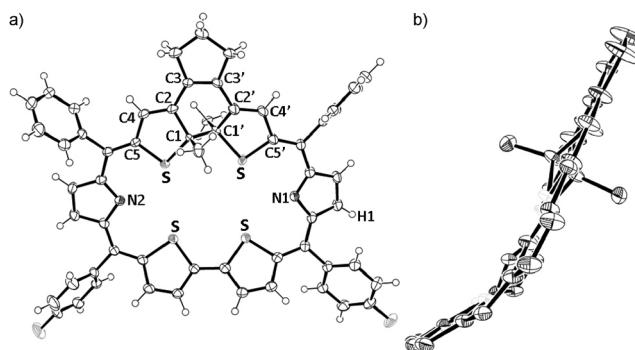
Die Verbindung **3**<sup>[13]</sup> wurde über eine Grignard-Reaktion zu **4** umgesetzt. Durch die Umsetzung des Thiophenderivates **5** mit Trifluoressigsäure (TFA) wurde das Dipyrrol **6** erhalten. Die Synthese des modifizierten Rubyrins **1** wurde anschließend durch Reaktion des Diols **4** mit dem Dipyrrol **6**<sup>[6,18]</sup> nach der Methode von Lindsey et al. durchgeführt<sup>[17]</sup> (Schema 2; Details siehe Hintergrundinformationen (SI)).

Die Struktur von **1** konnte eindeutig durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 1).<sup>[19]</sup> Die für die Analyse benötigten Kristalle wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **1** in Dichlormethan erhalten. Die beiden Schwefelatome und die Methylgruppen der DTE-Einheit sind fehlgeordnet. Nach abschließenden Verfeinerungen wurde die Verteilung der beiden Konformere zu 0.61 und 0.39 bestimmt. Obwohl die geschlossene Form der DTE-Einheit annähernd planar ist, ist



**Schema 2.** Synthese des kernmodifizierten Rubyrins **1**.

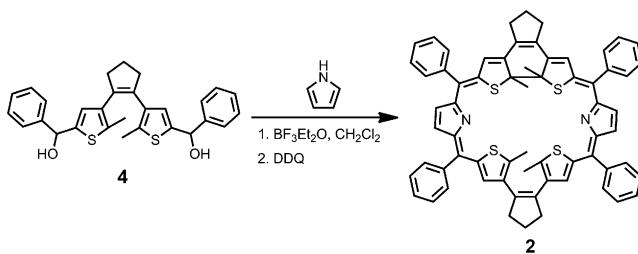
das  $\pi$ -System von **1** torsionsverzerrt. Die Bisthiophen-Einheit definiert dabei die Ebene, die um einen Diederwinkel von  $34.3^\circ$  aus der Ebene von DTE (C5-C2-C2'-C5') ausgelenkt ist. In der Seitenansicht nimmt **1** daher die Form eines J an. Es scheinen sich schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen durch die Wechselwirkung des  $\beta$ -Pyrrol-Wasserstoffatoms (H1) und des Fluoratoms des benachbarten Moleküls mit einem C-H···F-Abstand von  $3.508 \text{ \AA}$  und einem Winkel von  $145.7^\circ$  zu bilden. Daraus folgt, dass der N1-Pyrrolring relativ zur DTE-Ebene mit einem Torsionswinkel von  $23.8^\circ$  stärker ausgelenkt ist als der N2-Ring ( $6.3^\circ$ ). Der Ab-



**Abbildung 1.** Die Molekülstruktur des Rubyrins **1** im Kristall. a) Draufsicht; b) Seitenansicht (Solvensmoleküle, H-Atome und periphere Gruppen wurden entfernt).

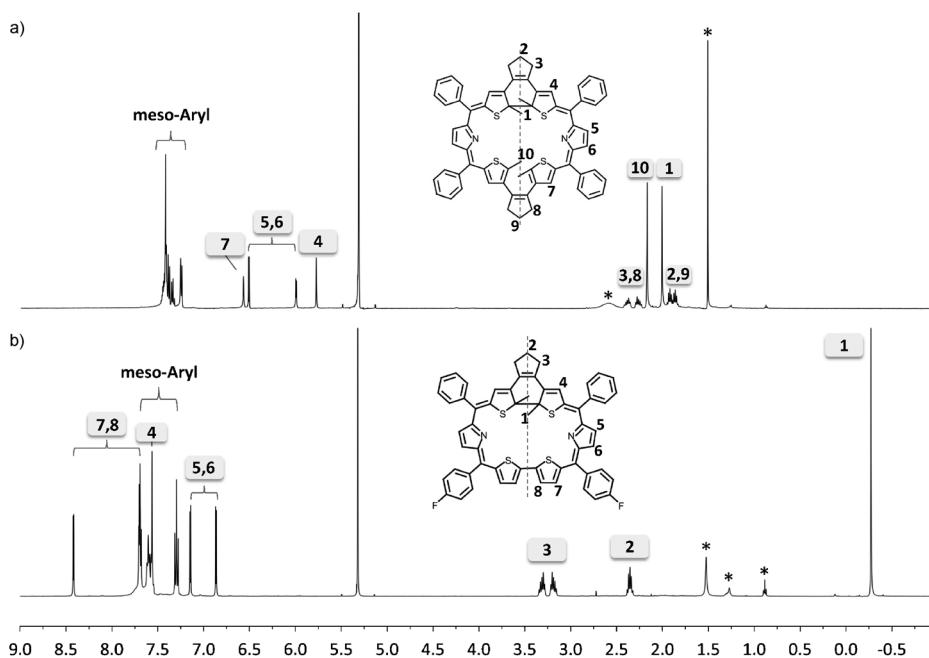
stand C1-C1' ( $1.532(16) \text{ \AA}$ ) ist dem einer normalen C-C-Einfachbindung sehr ähnlich und bekräftigt daher die These, dass **1** in der geschlossenen Form vorliegt. Es ist außerdem bemerkenswert, dass die Abstände C4-C2 ( $1.336(5) \text{ \AA}$ ), C3-C3' ( $1.325(5) \text{ \AA}$ ) und C2'-C4' ( $1.336(5) \text{ \AA}$ ) Doppelbindungscharakter aufweisen und damit deutlich von geschlossenen Formen bereits publizierter Moleküle abweichen.<sup>[13]</sup> Hieraus folgt, dass die Struktur von **1** deutlich rigider ist als die früherer DTE-modifizierter Verbindungen. Bekanntlich ist die Quantenausbeute für die Cyclisierung ( $\Phi_{\text{O-C}}$ ) von DTE um den Faktor 10–100 höher als die der Cycloreversion ( $\Phi_{\text{c-o}}$ ).<sup>[13]</sup> Da in **1** nur eine DTE-Einheit enthalten ist, sollte die Verbindung leicht zwischen der offenen, nichtaromatischen Form und der aromatischen, geschlossenen  $26\pi$ -Elektronenform schaltbar sein.

Des Weiteren versuchten wir, mit einer zu der von **1** analogen Synthese zwei DTE-Einheiten in den Makrocyclus einzubauen. Die Masse des Produktes stimmt mit der berechneten für die Struktur **2** überein ( $m/z$ : gef.: 1000.30098; ber.: 1000.30078 [ $\text{M}^+$ ] für **2**). In diesem Kontext bildet **2** die einzige mögliche Struktur (Schema 3). Zur Abschätzung der Stärke eines durch ein äußeres Magnetfeld induzierten Ringstroms wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen (Abbildung 2). Die Signale der Methylgrup-



**Schema 3.** Synthese des kernmodifizierten Rubyrins **2**.

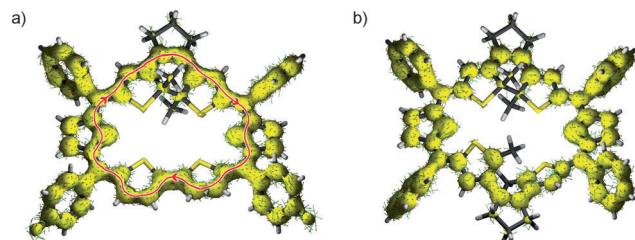
pen, die sich innerhalb des konjugierten Makrocyclus befinden, wurden für **1** im Hochfeld bei  $\delta = -0.27$  ppm gefunden. Die Signale der Thiophenprotonen können dem Singulett bei  $\delta = 7.56$  ppm zugeordnet werden. Die Signale von **2** liegen



**Abbildung 2.** Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) **2** und b) **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

hingegen für die Methylprotonen der DTE-Einheiten bei  $\delta = 2.01$  und  $2.18$  ppm, und auch die chemische Verschiebung der Thiophenprotonen unterscheidet sich mit  $\delta = 5.78$  und  $6.85$  ppm signifikant von den Signallagen in **1**. Diese Tatsache führt uns zu der Annahme, dass sich die Protonen der beiden DTE-Einheiten von **2** in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden.

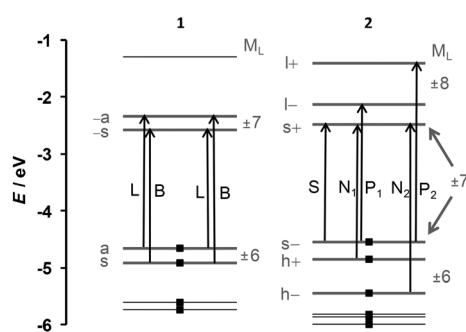
Um den Verlauf des Konjugationspfades von **1** und **2** aufzuklären, wurde die Anisotropie der induzierten Stromdichte auf dem Niveau B3LYP/6-31G\* berechnet (Abbildung 3, Abbildungen 13–16SI). **1** weist einen ausgeprägten diatropen Ringstrom entlang der äußeren Ringperipherie auf (rote Linie). In **2** sind hingegen nur lokale Ringströme innerhalb der Benzol-, Pyrrol- und Thiophenringe sichtbar. Für höhere Isooberflächenwerte bleibt die Isooberfläche von **1** entlang des Konjugationspfades intakt. In **2** ist die Delokalisierung hingegen unterbrochen. Zusammen mit den Bindungslängen (siehe Abbildung 12SI) ergibt sich für **1** eindeu-



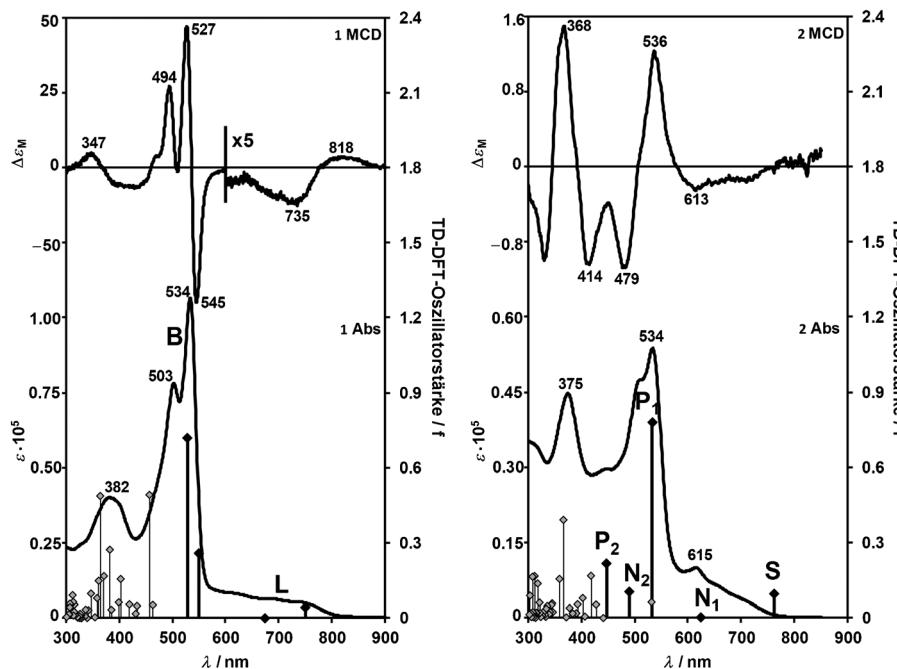
**Abbildung 3.** ACID-Isooberfläche von a) **1** und b) **2** bei einem Isooberflächenwert von 0.065. Das externe Magnetfeld verläuft orthogonal zur Ebene des Makrocyclus. Der Magnetfeldvektor zeigt dabei aus der Papierebene heraus. Stromflussdichtevektoren (grüne Striche mit roten Spitzen) wurden auf der Isooberfläche eingezeichnet.

tig, dass ein aromatisches System aus  $26\pi$ -Elektronen vorliegt. In **2** ist dagegen kein Ringstrom entlang der äußeren Ringperipherie erkennbar, in Übereinstimmung mit den Signallagen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Das  $\pi$ -System von **2** ist daher nicht-aromatisch.

Des Weiteren wurden für **1** und **2** die Orbitale berechnet und zeitabhängige (TD)-DFT-Rechnungen durchgeführt (Abbildung 4 bzw. 5). Zwar ist es nicht möglich, die offene Form von **2** (Schema 1) mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen darzustellen, es lassen sich allerdings mithilfe der Molekülorbitaltheorie spektroskopische Eigenschaften mit den Methoden, die für konjugierte Systeme verwendet werden, berechnen.<sup>[20]</sup> Die Orbitalmuster, die für das HOMO, HOMO-1,



**Abbildung 4.** Die berechneten Energieniveaus der  $\pi$ -Grenzorbitale auf Basis der Röntgenkristallstruktur von **1** und der auf dem B3LYP/6-31G\*-Niveau geometrieoptimierten Struktur von **2**. Besetzte Orbitale sind durch schwarze Vierecke angedeutet. Vertikale Pfeile beschreiben die Einelektronenübergänge ausgehend von Michls 4  $N + 2$ -Grenzmodell<sup>[21]</sup> und die S-,  $N_{1/2}$ - und  $P_{1/2}$ -Banden des 4  $N$ -Grenzmodells.<sup>[22]</sup> Details der TD-DFT-Rechnung und wichtigste Orbitale siehe SI.



**Abbildung 5.** Das gemessene UV-Spektrum von **1** und **2** sowie die TD-DFT-berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten (Karos) auf Grundlage der Kristallstruktur von **1** und der auf dem B3LYP/6-31G\*-Niveau berechneten Struktur von **2**. Schwarze und hellgraue Karos wurden dazu verwendet, die Übergänge der L- und B-Banden, die aus Michls 4N+2-Perimeter-Modell<sup>[21]</sup> abgeleitet wurden, bzw. die S-, N<sub>1/2</sub>- und P<sub>1/2</sub>-Banden des 4N-Grenzmodells zu verdeutlichen.<sup>[22]</sup> Details der TD-DFT-Rechnung und wichtigste Orbitale siehe SI.

LUMO und LUMO + 1 von **1** berechnet wurden, stimmen gut mit dem überein, was man für Porphyrinologe mit einem 26- $\pi$ -Elektronensystem erwarten würde (SI). Auf Grundlage der Sequenz  $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6, \pm 7, \pm 8, \pm 9, \pm 10, \pm 11, \pm 12, 13$ , die sich für die ansteigenden Energiererme für ein aromatisches C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>-Stammsystem mit D<sub>2h</sub>-Symmetrie ergibt, werden für das HOMO sechs und für das LUMO sieben Knotenebenen vorhergesagt. Michl et al. haben gezeigt, dass dieses Muster für ein heteroaromatisches 4N+2- $\pi$ -System, das aus 26 Atomen und 26  $\pi$ -Elektronen besteht, erwartet wird.<sup>[21]</sup> Da von diesem Stammsystem für die vier  $\pi$ -Grenzorbitale eine vergleichsweise geringe Energieaufspaltung (Terminologie nach Michl:  $\Delta$ HOMO und  $\Delta$ LUMO) vorhergesagt wurde, sollten die L-Übergänge fast vollständig verboten und das UV-Spektrum sollte von den erlaubten B-Banden dominiert sein. Darüber hinaus sind im MCD-Spektrum (MCD = Magnetocirculardichroismus) die korrespondierenden Paare von gekoppelten Faraday-B<sub>0</sub>-Terminen mit entgegengesetzten Vorzeichen zu erwarten. Die Banden bei 450–600 nm und 650–850 nm (Abbildung 5) können auf Basis der TD-DFT-Rechnungen und des MCD-Spektrums dem B- bzw. L-Übergang zugeordnet werden.

Durch die Gegenwart der offenen DTE-Einheit können die optischen Eigenschaften des  $\pi$ -Systems von **2** mithilfe von Michls 4N-Grenzmodell vorhergesagt werden (Abbildung 4).<sup>[22]</sup> Die sechs vom HOMO, SOMO und LUMO abgeleiteten  $\pi$ -Grenzorbitale des entsprechenden Kohlenwasserstoff-Stammsystems (von Michl als Molekülorbitale h–, h+, s–, s+, l– und l+ bezeichnet) haben sechs, sieben und acht Knotenebenen (siehe Abbildung 14SI). Durch diese ist

der energetisch günstige Singulettzustand des Moleküls definiert. Die Intensitäten der Übergänge im MCD-Spektrum sind um eine Größenordnung kleiner als bei **1**, da die induzierten magnetischen Momente im angeregten Zustand wegen der Abwesenheit eines cyclisch durchkonjugierten, aromatischen Systems sehr schwach ausgeprägt sind.<sup>[23]</sup> Der niedrigste Energieübergang wird s–→s+ zugeordnet. Die Absorption und folglich auch die MCD-Intensität der Übergänge im S-Band sind normalerweise fast nicht sichtbar. Daher kann die Schulter bei 700–850 nm diesem Übergang zugeordnet werden (Abbildung 5). Die anderen spineraubten elektronischen Übergänge im Rahmen des verwendeten Modells verlaufen zwischen unterschiedlichen, von HOMO→SOMO- und SOMO→LUMO-Einelektronenübergängen abgeleiteten Orbitalen (Abbildung 4). Zwei schwache (N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>) und zwei starke (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>) elektrische Dipolübergänge werden auf Grundlage dieser Annahmen vorhergesagt und können in

Verbindung mit der TD-DFT-Rechnung der Bande bei 450–650 nm zugeordnet werden.

Wir haben hier die erstmalige Synthese und Charakterisierung eines mit einer DTE-Einheit modifizierten Rubyins (**1**) sowie eines nichtaromatischen Rubyins, das zwei DTE-Einheiten enthält (**2**), vorgestellt. Durch MCD-Spektroskopie sowie TD-DFT- und ACID-Rechnungen konnten der aromatische Charakter von **1** und der nichtaromatische Charakter von **2** bestätigt werden. Die Verwendung von Dithienylethen-Einheiten bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten, die aromatischen Eigenschaften von ringerweiterten, kernmodifizierten Porphyrinologen zu steuern. Weitere Untersuchungen zum Einbau von DTE-Einheiten in größere, konjugierte Makrocyclen sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Ziel ist es, ein Molekül zu synthetisieren, das durch äußere Stimuli zwischen verschiedenen Zuständen geschaltet werden kann.

Eingegangen am 24. Februar 2014  
Online veröffentlicht am 29. April 2014

**Stichwörter:** ACID-Plot · Aromatizität · Dithienylethene · Kernmodifizierte Rubyrine · Makrocyclen

- [1] a) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175; b) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795–1804; c) M. Stępień, N. Sprutta, L. Łatós-Grażyński, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4376–4430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4288–4340;

- d) T. K. Chandrashekhar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676–691.
- [2] a) J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. M. Lim, Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2751–2767; b) M. Bröring, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2484–2486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2436–2438; c) A. Osuka, S. Saito, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4330–4339; d) J. I. Wu, I. Fernández, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 315–321.
- [3] a) R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220; b) D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [4] a) Z. Gross, G. Golubkov, L. Simkhovich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4211–4213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4045–4047; b) I. Aviv, Z. Gross, *Chem. Commun.* **2007**, 1987–1999.
- [5] a) Z. L. Xue, Z. Shen, J. Mack, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, X. Z. You, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16478–16479; b) Z. L. Xue, J. Mack, H. Lu, L. Zhang, X. Z. You, D. Kuzuhara, M. Stillman, H. Yamada, S. Yamauchi, N. Kobayashi, Z. Shen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4396–4407; c) D. Kuzuhara, H. Yamada, *Heterocycles* **2013**, *87*, 1209–1240.
- [6] a) A. Srinivasan, V. M. Reddy, S. J. Narayanan, B. Sridevi, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekhar, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2710–2713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2598–2601; b) D. Wu, A. B. Descalzo, F. Weik, F. Emmerling, Z. Shen, X.-Z. You, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 199–203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 193–197; c) I. Simkowa, L. Latos-Grażyński, M. Stępień, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7831–7835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7665–7669; d) I. Grocka, L. Latos-Grażyński, M. Stępień, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1078–1082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1044–1048.
- [7] a) J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018–1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977–980; b) S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 82–86; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 78–82; c) S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4432–4464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373.
- [8] J. E. Reeve, H. A. Collins, K. D. Mey, M. M. Kohl, K. J. Thorley, O. Paulsen, K. Clays, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2758–2759.
- [9] a) S.-Y. Kee, J. M. Lim, S.-J. Kim, J. Yoo, J.-S. Park, T. Sarma, V. M. Lynch, P. K. Panda, J. L. Sessler, D. Kim, C.-H. Lee, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6813–6815; b) W.-Y. Cha, J. M. Lim, M.-C. Yoon, Y. M. Sung, B. S. Lee, S. Katsumata, M. Suzuki, H. Mori, Y. Ikawa, H. Furuta, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15838–15844.
- [10] M.-C. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, S. Saito, T. Yoneda, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6707.
- [11] a) S. Mori, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8030–8031; b) S. Shimizu, Y. Tanaka, K. Youfu, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3792–3795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3726–3729; c) T. Yoneda, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7314–7318.
- [12] Y. Chang, H. Chen, Z. Zhou, Y. Zhang, C. Schütt, R. Herges, Z. Shen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12973–12977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12801–12805.
- [13] a) L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1998**, 2313–2314; b) K. A. Green, M. P. Cifuentes, T. C. Corkery, M. Samoc, M. G. Humphrey, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8007–8010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7867–7870; c) J. C.-H. Chan, W. H. Lam, H.-L. Wong, N. Zhu, W.-T. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12690–12705; d) S. K. Brayshaw, S. Schiffers, A. J. Stevenson, S. J. Teat, M. R. Warren, R. D. Bennett, I. V. Sazanovich, A. R. Buckley, J. A. Weinstein, P. R. Raithby, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4385–4395; e) S. Lee, Y. You, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, W. Nam, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13331–13335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13154–13158.
- [14] a) M. Takeshita, S. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 646–647; b) H. Jin-nouchi, M. Takeshita, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9638–9644.
- [15] a) A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913–3923; b) B. Gorodetsky, D. Sud, T. B. Norsten, A. J. Myles, N. R. Branda, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 313–317.
- [16] Q. Luo, B. Chen, M. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 233–239.
- [17] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) T. D. Lash, D. T. Richter, C. M. Shiner, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7973–7982; c) T. D. Lash, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5461–5481; d) T. D. Lash, D. A. Colby, S. R. Graham, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8851–8864.
- [18] A. Srinivasan, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekhar, R. Roy, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6671–6680.
- [19] Kristallstrukturdaten für **1**:  $C_{59}H_{40}F_2N_2S_4$ ,  $M_w = 985.63$ , Kristallabmessungen:  $0.40 \times 0.40 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 13.741(3)$ ,  $b = 18.160(4)$ ,  $c = 37.729(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.668(2)^\circ$ ,  $V = 9369(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.398 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 100 \text{ K}$ , 28692 gemessene Reflexe, 7662 Reflexe mit  $[\mathbf{I} > 2s(\mathbf{I})]$ .  $R = 0.0596$ ,  $R_w = 0.1210$ ,  $\text{GOF} = 1.152$ . CCDC976688 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [20] T. Kimura, T. Iwama, T. Namauo, E. Suzuki, T. Fukuda, N. Kobayashi, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 888–894.
- [21] a) J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6801–6811; b) J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6812–6818; c) J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1549–1570; d) J. Michl, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3845–3934.
- [22] a) U. Höweler, J. W. Downing, J. Fleischhauer, J. Michl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1101–1117; b) J. Fleischhauer, U. Höweler, J. Michl, *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, *55*, 585–606; c) J. Fleischhauer, U. Höweler, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7762–7775.
- [23] a) J. Mack, M. J. Stillman, N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 429–453; b) N. Kobayashi, A. Muranaka, J. Mack, *Circular Dichroism and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy for Organic Chemists*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**.