

# Synthese und Eigenschaften von $\sigma$ -verbrückten Anthracen-Viologenen<sup>[1]</sup>

Franz Effenberger\*, Günther Götz<sup>[2]</sup> und Peter Bäuerle

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 11. November 1991

**Key Words:** Donor-acceptor compounds / Fluorescence / Electrochemistry / Viologens

## Synthesis and Properties of $\sigma$ -Bridged Anthracene-Viologens<sup>[1]</sup>

The synthesis of the donor-acceptor compounds **2**, **7**, and **12** where the anthracene donor and the viologen acceptor are linked by a saturated bridge (polymethylene or the bicyclo[2.2.2]octanyl moiety) is described. While the preparation of **2a–c** is straightforward, new procedures for the synthesis of the bicyclo compounds **7** and **12** had to be developed. Unex-

pectedly, the viologens **13d,e** could be obtained by direct nucleophilic substitution of the corresponding tertiary and neopentyl-type alkyl tosylates with 4,4'-bipyridine. By comparison of the emission spectra of the compounds **2a** and **12a,b** the strong fluorescence quenching indicates an electron transfer from the donor to the acceptor.

Elektronentransfer-Reaktionen spielen eine zentrale Rolle in der Chemie und in biologischen Systemen<sup>[3]</sup>. Durch gezielte Herstellung einer „supramolekularen“ Architektur konnte viel zum Verständnis der photoinduzierten Ladungstrennung, wie sie z. B. im Reaktionszentrum des Photosyntheseapparates abläuft, beigetragen werden<sup>[4]</sup>. Insbesondere an kovalent verbrückten Donor-Akzeptor-Molekülen kann die Übertragung und der Transport von Informationen auf molekularer Ebene untersucht werden<sup>[5]</sup>. Während bei Molekülen, in denen Donor und Akzeptor über  $\pi$ -Systeme miteinander verbrückt sind, ein intramolekularer Energie-<sup>[6]</sup> bzw. Elektronentransfer<sup>[7]</sup> über das konjugierte  $\pi$ -System erwartet werden kann und auch abzulaufen scheint, werden bei Donor-Akzeptor-Verbindungen mit einer  $\sigma$ -Brücke „through-space“- bzw. „through-bond“-Wechselwirkungen angenommen<sup>[8]</sup>.

Nach verschiedenen theoretischen Konzepten<sup>[9]</sup> sollten Donor-Akzeptor-Systeme mit starren  $\sigma$ -Brücken für die Speicherung von Informationen auf molekularer Ebene in Frage kommen. Im Gegensatz zu photo-<sup>[10]</sup> oder elektrochromen Speichermolekülen<sup>[11]</sup>, deren bistabile Zustandsänderung auf einer reversiblen Bindungsisomerie bzw. dem Redoxverhalten beruht, haben  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -Systeme, bedingt durch ihre Struktur, eine hohe Potentialbarriere für einen Elektronentransfer (ET). Sie sollten sich deshalb entweder durch einen photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer (PIET)<sup>[9a]</sup> oder durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes entlang der Molekülachse<sup>[9b]</sup> schalten lassen.

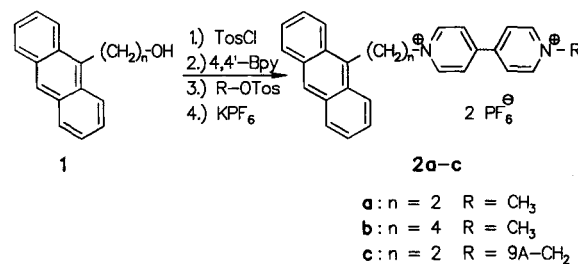
In der vorliegenden Publikation berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften von Modellverbindungen mit Anthracen als Donor und Viologen als Akzeptor. Während Anthracen als Donor in PIET-Reaktionen bisher noch wenig Verwendung gefunden hat<sup>[12]</sup>, sind Viologene wegen der Stabilität und guten Beobachtbarkeit des intermediär entstehenden Radikalkations oft eingesetzte Akzeptoren<sup>[13]</sup>. Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens der Anthracen-Viologene geben Aufschlüsse über einen möglichen PIET bei selektiver Bestrahlung. Der Einfluß der  $\sigma$ -Brücke auf einen ET wird in einer weiteren Veröffentlichung beschrieben<sup>[1]</sup>.

## Darstellung $\sigma$ -verbrückter Anthracen-Viologene

Die Geometrie der Donor-Akzeptor-Verbindungen wird durch Verknüpfung von Anthracen- mit Viologen-Teil einmal über einfache flexible Methylen-Ketten unterschiedlicher Länge und zum anderen über das relativ starre Bismethylen- bzw. Methylenbicyclo[2.2.2]octan-Gerüst erreicht. Die Darstellung der Zielmoleküle ging von entsprechenden Anthracen-substituierten Alkanolen aus, die zunächst in die Tosylate und anschließend durch Reaktion mit 4,4'-Bipyridin (4,4'-Bpy) in die Pyridylpyridinium-Salze übergeführt werden. Die Zweit-Alkylierung mit Methyltosylat und ein sich anschließender Anionenaustausch mit Kaliumhexafluorophosphat ergeben dann die verbrückten Anthracen-Viologene.

Ausgehend von  $\omega$ -(9-Anthryl)alkanolen **1**, die nach Literaturverfahren durch Umsetzung von 9-Lithioanthracen mit cyclischen Ethern ( $n = 2,4$ ) gut zugänglich<sup>[14]</sup> sind, werden die Modellverbindungen **2** dargestellt.

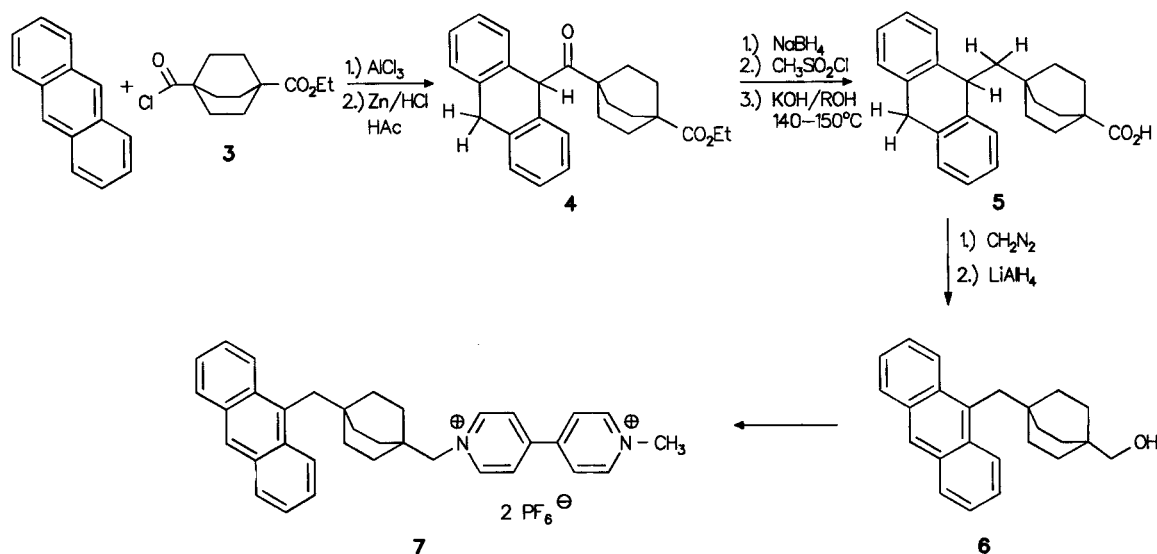
Schema 1



9A – CH<sub>2</sub>: 9-Anthrylmethyl.

Für die Verknüpfung des Anthracens mit der Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit wurden dagegen neue Synthesewege

Schema 2



entwickelt. Die Anknüpfung einer 1,4-Bismethylenbicyclo[2.2.2]octan-Einheit an Anthracen gelang mit 57% Ausbeute durch Friedel-Crafts-Acylierung mit dem Dicarbonsäureesterchlorid **3** (Schema 2), das durch selektive Verseifung und anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid aus dem Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure-diethylester<sup>[15]</sup> hergestellt wurde. Die Oxo-Funktion des Acylierungs-Produktes konnte aufgrund sterischer Faktoren<sup>[16]</sup> mit gängigen Methoden nicht zur Methylen-Gruppe reduziert werden. Bei der Clemmensen-Reduktion wurde z. B. stattdessen das 9,10-Dihydroanthracen-Derivat **4** mit 68% Ausbeute erhalten; **4** kann auch direkt durch Friedel-Crafts-Acylierung ( $\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$ ) von 9,10-Dihydroanthracen mit **3** mit guten Ausbeuten hergestellt werden. Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung läßt sich **4** mit Natriumborhydrid mit 84% Ausbeute zum Alkohol reduzieren, der nach Überführung in den Methansulfonsäureester unter basischen Bedingungen beim Erhitzen auf 140–150°C Methansulfonsäure abspaltet. Neben der Eliminierung findet unter diesen Bedingungen auch eine Verseifung der Ester-Funktion statt, so daß ausschließlich die Carbonsäure **5** mit 60% Ausbeute isoliert werden kann. Die weitere Umwandlung von **5** in die Hydroxymethyl-Verbindung **6** gelingt sehr leicht durch Überführung in den Methylester mit Diazomethan und dessen anschließende Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid. Entsprechend den Alkoholen **1** wird **6** zu dem Anthracen-Viologen **7** umgesetzt.

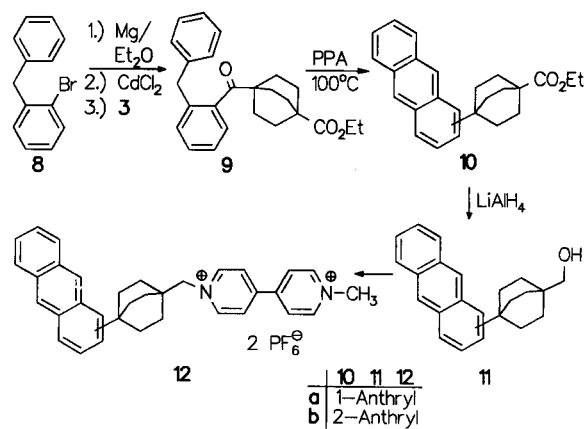
Die zwischen Anthracen und Bicyclo[2.2.2]octan eingebaute Methylen-Gruppe führt in dem Donor-Akzeptor-System **7** zu einer Winkelung und zu einer gewissen Flexibilität. Um eine völlig lineare Struktur und einen definierten Abstand zwischen Donor und Akzeptor zu erreichen, wurde die direkte Anknüpfung des starren Bicyclus an das Anthracen angestrebt.

Die unmittelbare Verknüpfung des Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts an kondensierte Aromaten gelang durch Reaktion von 1-Iod-4-methoxybicyclo[2.2.2]octan mit Naphthalin in

Gegenwart von Bortrifluorid<sup>[17]</sup>. Die Reaktion verläuft dabei nicht selektiv sondern führt sowohl zur Bildung des 1- als auch des 2-Isomeren<sup>[17]</sup>. Analog konnte eine Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit nicht an Anthracen geknüpft werden. Es mußte deshalb ein anderer Syntheseweg entwickelt werden, der von einfacheren aromatischen Vorstufen ausgeht.

Schema 3 zeigt den Aufbau von Anthracen-Bicyclooctan-Verbindungen aus *o*-Bromdiphenylmethan (**8**), das abweichend von Literaturangaben<sup>[18]</sup> aus *o*-Brombenzylbromid und Benzol mit Eisen(III)-chlorid als Katalysator mit 80% Ausbeute hergestellt wurde, da die Verwendung von Aluminiumtribromid oder -trichlorid als Katalysatoren ausschließlich zur Bildung von Brombenzol und Diphenylmethan führte.

Schema 3



Die Halogen-Verbindung **8** läßt sich leicht in das Grignard-Reagens und mit Cadmiumchlorid zur entsprechenden Cadmium-Verbindung umsetzen, die dann mit dem Esterchlorid **3** mit 95% Ausbeute in das Keton **9** übergeführt wird.

Von Cyclodehydratisierungen an acylierten 1-Benzyl-naphthalinen ist bekannt, daß in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Acyl-Gruppe nach der Cyclisierung zu Alkylbenz[*a*]anthracenen anschließend Dealkylierungen zum Benz[*a*]anthracen ablaufen<sup>[19]</sup>. Bei Ketonen mit sekundären Alkyl-Resten ist diese Folgereaktion besonders ausgeprägt, während Ketone mit tertiären Alkyl-Gruppen praktisch nicht mehr unter Cyclisierung reagieren. Aus einer Vielzahl von Säure/Lösungsmittel-Kombinationen für Cyclodehydratisierungen, die untersucht wurden, eignete sich nur Polyphosphorsäure bei 100 °C für die Cyclisierung des Ketons **9** zu den Verbindungen **10**. Bei dem erhaltenen farblosen Feststoff handelt es sich nicht um das erwartete 9-Anthryl-Derivat **10c** (Schema 5), sondern um ein Gemisch der entsprechenden 1- und 2-Isomeren **10a** und **10b**. Diese können durch Chromatographie und fraktionierende Kristallisation isomerenrein erhalten werden. Beide Substanzen besitzen deutlich unterschiedliche Schmelzpunkte und wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der Signale erfolgte im Vergleich zu den Spektren entsprechender *tert*-Butylanthracene<sup>[20]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10a** ist wegen der sterischen Abschirmung des *peri*-H-Atoms durch den Bicycloalkyl-Rest 9-H ( $\delta = 8.94$ ) gegenüber 10-H um 0.6 ppm zu tieferem Feld verschoben; **10b** zeigt keine Signale in diesem Bereich; die Absorption von 9-H fällt bei  $\delta = 8.42$  mit 10-H zusammen.

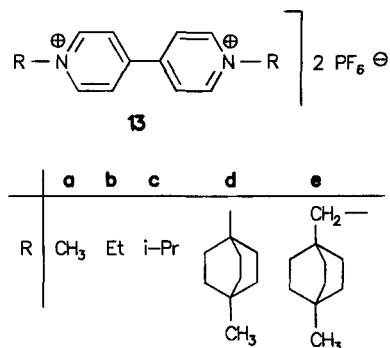
Die anschließende Reduktion der Carbonsäureester **10a,b** mit Lithiumaluminiumhydrid verläuft problemlos zu den Hydroxymethylalkoholen **11**, die entsprechend Schema 1 zu den Modellverbindungen **12** umgesetzt werden.

Entsprechend den Anthracen-Viologen **2**, **7** und **12** wurden als Vergleichsverbindungen die symmetrisch substituierten Viologene **13** hergestellt, wobei die Methyl-, Ethyl- und Isopropyl-substituierten Derivate **13a–c** literaturbekannt sind<sup>[21]</sup>.

Die Synthese der Viologene **13d,e** mit den sterisch anspruchsvollen Bicyclo[2.2.2]octyl-Substituenten gelang aus den entsprechenden literaturbekannten Alkyltosylaten<sup>[22]</sup> mit 25 bzw. 19% Ausbeute. Die unterschiedliche Reaktivität der Alkyltosylate ist an den Ausbeuten zu erkennen, sie nimmt vom Methyl- zum Bicyclooctyl-toluolsulfonat kontinuierlich ab.

Das Viologen **13d** stellt den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit tertiären *N*-Alkyl-Substituenten dar.

Schema 4



Normalerweise führt die Umsetzung von 4,4'-Bipyridin mit tertiären, acyclischen Alkyltosylaten zu Eliminierungsprodukten<sup>[23]</sup>, eine Reaktion, die aufgrund der im Falle von **13d** bei der Eliminierung zu erwartenden großen Ringspannung (Bredtsche Regel) offensichtlich nicht erfolgt. Mögliche Umlagerungsprodukte konnten bei dieser Reaktion trotz der hohen Reaktionstemperaturen von 150 °C ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die geringeren Ausbeuten sind eher auf die sterische Hinderung bei der Substitution am Brückenkopf- bzw. Neopentyl-C-Atom zurückzuführen. Durch Fällung mit Kaliumhexafluorophosphat können die Viologene **13** aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

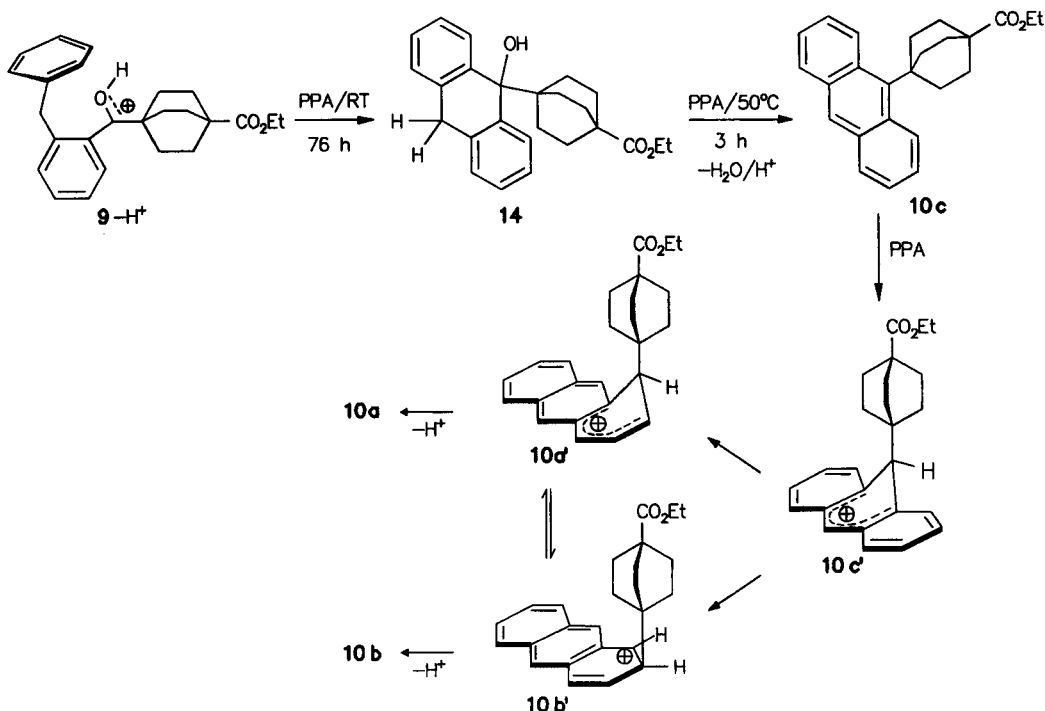
#### Mechanismus der Cyclodehydratisierung des 2-Benzylphenylbicyclo[2.2.2]octylketons **9**

Die Produktbildung bei der Cyclodehydratisierung von *ortho*-acylierten Diphenylmethanen ist als eine intramolekulare elektrophile Acylierung des Aromaten durch das protonierte Keton und anschließende Wasserabspaltung zu erklären<sup>[24]</sup>. Wie in Schema 5 gezeigt, sollte das protonierte 2-Benzylphenylbicyclo[2.2.2]octylketon **9-H<sup>+</sup>** in Polyphosphorsäure zunächst zum Dihydroanthrol **14** cyclisieren, das unter säurekatalysierter Wasserabspaltung in das 9-Alkylanthracen **10c** übergeht. Ähnlich dem 9-*tert*-Butylanthracen, das aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppe schon im Grundzustand bezüglich der C-9–C-10-Achse gewinkelt vorliegt<sup>[25]</sup> und in Trifluoressigsäure zu 2-*tert*-Butyl- und 2,6-Di-*tert*-Butylanthracen umlagert<sup>[20a]</sup>, wird das 9-Alkylanthracen **10c** unter den stark sauren Bedingungen sofort zum  $\sigma$ -Komplex **10c'** protoniert. Durch die gewinkelte Konformation von  $\sigma$ -Komplexen<sup>[26]</sup> gelangt der bicyclische Substituent in die axiale Austrittsposition, aus der eine Wanderung des Bicyclus in 1- oder 2-Position des Anthracens zu den instabileren  $\sigma$ -Komplexen **10a',b'** erfolgen kann, die rasch unter Bildung von **10a,b** deprotonieren.

Alkyl-Wanderungen an  $\sigma$ -Komplexen wurden schon intensiv untersucht<sup>[27]</sup> und die Umlagerung von [2.2]Paracyclophan in das spannungsärmere [2.2]Parametacyclophan über den am Brückenkopf protonierten  $\sigma$ -Komplex stellt ein vergleichbares Beispiel dar<sup>[28]</sup>. Ungeklärt bleibt die Frage, ob die Alkyl-Verschiebung bei den Verbindungen **10** über eine Dissoziation und erneute Alkylierung oder ob sie über eine intramolekulare Umlagerung erfolgt. Bei der Umsetzung von **9** zu **10** wurden weder Umlagerungsprodukte des Bicyclooctyl-Kations noch Disproportionierung zu Anthracen und mehrfach alkylierten Anthracenen gefunden. Da Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl-Kationen schon bei tiefen Temperaturen umlagern<sup>[29]</sup>, nehmen wir an, daß es sich im vorliegenden Fall um eine intramolekulare Alkyl-Verschiebung handelt.

Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur bei der Cyclisierungsreaktion von **9** auf Raumtemperatur konnte nach 74stdg. Reaktion und unvollständigem Umsatz das Dihydroanthrol **14** als Zwischenstufe mit 36% Ausbeute isoliert werden. Die Umsetzung des Alkohols **14** in Polyphosphorsäure bei 50 °C führte jedoch ebenfalls nur zu den Umla-

Schema 5



gerungsprodukten **10a,b**. Das 9-Alkyl-Derivat **10c** konnte auch unter den milden Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

### Elektrochemie und Absorptionsverhalten der verbrückten Anthracen-Viologene

Die Thermodynamik eines ET ist nach der Rehm-Weller-Beziehung<sup>[30]</sup> durch die relative Lage der Grenzorbitale von Donor und Akzeptor bestimmt. Aus der Änderung der freien Energie ( $\Delta G_0$ ), berechnet aus den Redoxpotentialen von Donor und Akzeptor sowie der Anregungsenergie des Donors, läßt sich der Energieinhalt des ladungstrennten Zustands und die Wahrscheinlichkeit für einen ET vom Donor zum Akzeptor abschätzen. Wir haben nun exemplarisch an dem verknüpften Anthracen-Viologen **2a** die Redoxpotentiale mittels cyclischer Voltammetrie im Vergleich zu 9-Methylantracen und Diethylviologen **13b** bestimmt.

Tab. 1. Elektrochemie ( $10^{-3}$  M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 M TBAP) und UV/Vis-Daten ( $5 \cdot 10^{-5}$  M in MeOH) des Anthracen-Viologens **2a** und Vergleichsverbindungen (9A- $\text{CH}_3$ : 9-Methylantracen)

	$E_p^{\text{Ox}}$ (A/A <sup>+</sup> ) [V]	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (A/A <sup>-</sup> ) [V] (vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	$E_{1/2}^{\text{Red1}}$ (V <sup>2+</sup> /V <sup>+</sup> ) [V]	$E_{1/2}^{\text{Red2}}$ (V <sup>+</sup> /V <sup>0</sup> ) [V]	$\lambda$ [nm] <sup>a)</sup> (log $\epsilon$ )
9A- $\text{CH}_3$	+0.84 <sup>b)</sup>	-2.32	-	-	385(3.92), 365(3.94), 347(3.74)
<b>2a</b>	+0.92 <sup>b)</sup>	-2.27	-0.73	-1.15	385(3.90), 366(3.94), 348(3.78)
<b>13b</b>	-	-	-0.75	-1.18	263(4.32)

<sup>a)</sup> Längstwellige Absorptionsmaxima. — <sup>b)</sup> Irreversibel.

Die Potentiale der redoxaktiven Einheiten in **2a** unterscheiden sich nur wenig von denen der Vergleichsverbindungen. Der Oxidations-Schritt der Anthracen-Untereinheit ist typischerweise irreversibel<sup>[31]</sup> und liegt im Vergleich zu 9-Methylantracen bei etwas positiveren Werten ( $\Delta E_p = 0.08$  V). Im Gegensatz zur Oxidation wird bei der Reduktion des Anthracen-Teils ein Elektron reversibel übertragen. Der Potentialunterschied zur Vergleichsverbindung ist auch hier gering ( $\Delta E_{1/2} = 0.05$  V). Die reversiblen Einelektronenübertragungsschritte der Viologen-Untereinheit im Gesamtmolekül liegen im erwarteten Potentialbereich<sup>[32]</sup> und sind nahezu identisch mit denen der Vergleichsverbindung **13b**. Dasselbe gilt auch für die neuen Viologene **13d,e** mit  $E_{1/2}(\text{V}^{2+}/\text{V}^+) = -0.75$  V und  $E_{1/2}(\text{V}^+/\text{V}^0) = -1.18$  V gegen Ag/Ag<sup>+</sup>. Die Absorptionsspektren aller verknüpften Anthracen-Viologene zeigen erwartungsgemäß die längstwellige S<sub>1</sub>- und die sehr intensive S<sub>3</sub>-Bande des Anthracen-Teils, während die Absorptionsbande des Viologens<sup>[33a]</sup> mit diesem Übergang überlappt und nur noch als Schulter bei niedrigeren Energien zu sehen ist (Tab. 1).

### Emissionsmessungen

Um Hinweise auf einen photoinduzierten Elektronentransfer in den verbrückten Systemen zu erhalten, führten wir vergleichende Emissionsmessungen an den verknüpften Anthracen-Viologen **2** und **12** sowie an binären Gemischen von 9- und 2-Methylantracen mit Dimethylviologen **13a** in entgastem Methanol durch. Als Bezugsproben dienten Lösungen von 9- bzw. 2-Methylantracen, deren absolute Fluoreszenzquantenausbeuten mit 0.35 (Cyclohexan) bzw. 0.37 (Ethanol)<sup>[34]</sup> und mit 0.32 (Ligroin)<sup>[35]</sup> angegeben werden.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen am Beispiel von **2a**, **12a,b** und den Vergleichssubstraten zusammengefaßt.

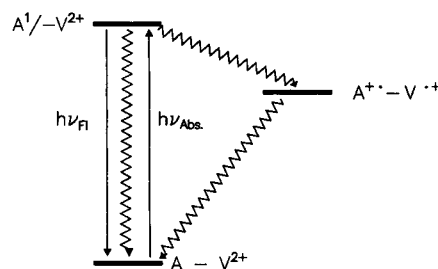
Tab. 2. Emissions-Daten der Anthracen-Viologene **2a**, **12a,b** ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M) sowie der Gemische aus 2-, 9-Methylantracen und Dimethylviologen **13a**

	Methanol (entgast) <sup>a)</sup>		$\phi$ (rel) [%]
	$\lambda_{\text{Anr}}$ [nm] <sup>b)</sup>	$\lambda_{\text{Fl}}$ [nm] <sup>c)</sup>	
9A-CH <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	365	411	100
9A-CH <sub>3</sub> /13a(1:1)	365	411	71
<b>2a</b>	365	416	11
2A-CH <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	357	410	100
2A-CH <sub>3</sub> /13a(1:1)	357	409	61
<b>12a</b>	357	408	3
<b>12b</b>	357	414	3

<sup>a)</sup> Durch 4 Einfrier-Pump-Auftau-Cyclen i. Hochvak. entgast und in Quarzküvetten eingeschmolzen. — <sup>b)</sup> Anregungswellenlänge, 450 W (XBO). — <sup>c)</sup> Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums. — <sup>d)</sup> Standard: 9- bzw. 2-Methylantracen.

Die Anregung der Proben erfolgte entsprechend der Anthracen-Absorption in ihre jeweils intensivste längstwellige S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>-Bande ( $\lambda = 365$  nm), bei der eine gleichzeitige Anregung des Viologen-Teils ausgeschlossen ist. Da die Anknüpfung in 1- bzw. 2-Position am Anthracen zu einer hypsochromen Verschiebung des S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Überganges um ca. 11 nm bzw. 6 nm<sup>[36]</sup> führt, wird bei **12a,b** eine kürzerwellige Anregung erforderlich. Die Maxima der gefundenen S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>-Anthracen-Emissionen ( $\lambda_{\text{Anr}} = 357$  nm bzw. 365 nm) liegen mit  $\lambda_{\text{Fl}} = 408$ –414 nm typisch für Alkyl-substituierte Anthracene<sup>[34a]</sup>. Bezogen auf die entsprechenden Standards 9- und 2-Methylantracen sind zunächst die Fluoreszenzquantenausbeuten der binären 1:1-Gemische der Standards mit Dimethylviologen mit 71% bzw. 61% deutlich erniedrigt. Bei den intramolekular verknüpften Anthracen-Viologen **2a**, **12a** und **12b** kommt es dagegen mit 11% bzw. jeweils 3% zur fast vollständigen Fluoreszenzlöschung. Wie sich schon im Vergleich der binären 1:1-Gemische zwischen 9-Methyl- und 2-Methylantracen andeutete, wird im Falle der verknüpften Verbindungen **2** und **12** die Fluoreszenz bei Substitution des Anthracen-Teils in 1- oder 2-Position noch effektiver gequenchet als bei Anbindung in 9-Position. Zusätzlich sind in den Verbindungen **12** Donor und Akzeptor durch den starren Bicyclo[2.2.2]octan-Spacer verknüpft. Aus den deutlich reduzierten Anthracen-Fluoreszenzen schließen wir, daß als dominierender Konkurrenzprozeß neben strahlungsloser Desaktivierung ein lichtinduzierter Elektronentransferprozeß vom Anthracen auf das Viologen entsprechend Schema 6 abläuft. So ergeben thermodynamische Abschätzungen am Beispiel von **2a** unter Einbeziehung der elektrochemisch und absorptionsspektroskopisch bestimmten Daten in die Rehm-Weller-Beziehung eine Änderung der freien Energie nach erfolgtem Elektronentransfer von  $\Delta G_{\text{ET}} = -142$  kJ/mol bzw.  $-1.47$  eV für den ladungstrennten Zustand<sup>[2]</sup>.

Schema 6



Ein weiterer Hinweis für einen Elektronentransfer in den untersuchten Verbindungen ist die Beobachtung, daß die Proben nach erfolgter Bestrahlung und Messung die blaue Farbe des Viologen-Radikalkations zeigen ( $\lambda = 610$  nm), die erst unter Zutritt von Sauerstoff verschwindet.

Normalerweise ist vor allem bei intramolekular verknüpften Donor-Akzeptor-Systemen die Geschwindigkeit des Rücktransfers vergleichbar mit der Hinreaktion, so daß die stationäre Konzentration an ladungstrennter Spezies sehr gering ist und deren Detektion transiente Methoden im Picosekunden-Bereich erfordert. Wie schon die elektrochemische Untersuchung an unseren Systemen zeigte, ist das entstehende Anthracen-Radikalkation sehr reaktiv und kann irreversible Reaktionen, z. B. mit dem Lösungsmittel<sup>[37]</sup> oder mit sich selbst, eingehen, so daß das reduzierte Viologen in der Lösung stabil zurückbleibt.

Der intramolekulare Elektronentransfer in  $\sigma$ -verknüpften Donor-Akzeptor-Systemen hängt nicht nur von der Art des Donors und Akzeptors ab, sondern wird auch entscheidend vom Spacertyp beeinflusst. Dies zeigen in-situ-ENDOR-Untersuchungen an den elektrochemisch reduzierten Verbindungen **2** und **7**<sup>[1]</sup>. So wird aus den Hyperfeinkopplungskonstanten und den Spindichteverteilungen in den Radikalen deutlich, daß die Ethylen-Brücke in **2a** eine starke Kopplung und erheblichen Spintransfer zwischen Donor und Akzeptor erlaubt. Die längere Tetramethylen-Brücke in **2b** scheint etwas besser isolierend. Dagegen ist aufgrund des Bicyclo[2.2.2]octan-Spacers in **7** eine vollständige Entkopplung des Viologen-Radikalspins vom Anthracen festzustellen.

Wir danken Herrn Prof. H. E. A. Kramer und Herrn Dr. J. Rieker für die Unterstützung und Zusammenarbeit bei der Durchführung der emissionsspektroskopischen Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60, Bruker WP 80 und CPX 300; TMS als interner Standard. — GC: a) Hewlett-Packard 5700 A und 5710 A mit FID, Spectra Physics Minigrator; Trägergas: Reinstickstoff; Glassäulen: 2.3 m  $\times$  2 mm; Phasen: OV 17, OV 101, OV 225 Carbowax 20 M auf Chromosorb W. b) Carlo Erba Fractovap GI mit FID, Spectra Physics Minigrator; Trägergas: 0.7 bar Helium; Glaskapillaren: 20 m; Phasen: SE 54 und OV 1701. — UV/Vis: Perkin-Elmer Lambda 7. — Präparative Säulenchromatographie: Glaskäulen verschiedener Größe, gepackt mit Kieselgel 60, Korngröße 0.032–0.062 mm (Riedel-de Haën) sowie Aluminiumoxid neutral I

(Woelm). – MPLC: Säule (40 × 3.95 cm) gefüllt mit Kieselgel LiChroprep Si 60, Korngröße 0.015–0.025 mm (Merck), 9400 theoretische Böden. – Alle Lösungsmittel wurden wasserfrei und destilliert eingesetzt.

2-(9-Anthracenyl)ethanol (**1a**): Analog Lit.<sup>[14]</sup>.

4-(9-Anthracenyl)butanol (**1b**): Man erhitzt 21.3 g (84.2 mmol) 4-(9,10-Dihydro-9-anthracenyl)butanol<sup>[14b]</sup> und 2.70 g (84.2 mmol) Schwefel 8 h i. Vak. auf 175–185 °C (H<sub>2</sub>S-Entwicklung), nimmt das Reaktionsgemisch nach Abkühlen in Diethylether auf, filtriert ab und engt ein. Der Rückstand wird so lange mit Hexan zum Sieden erhitzt, bis beim Abkühlen kein Feststoff mehr auskristallisiert. Das abfiltrierte Produkt wird aus Petrolether umkristallisiert; Ausb. 4.18 g (20%), Schmp. 78–79 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.5–8.2 (m, 3H, 1-, 8-, 10-H), 8.15–7.9 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.7–7.3 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 3.85–3.5 (m, 4H, 9-Anthryl-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O), 2.1–1.65 (m, 4H, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 1.5 (s, 1H, OH).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.50 H 7.18

4-Chlorformylbicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester (**3**): Man erhitzt 9.19 g (40.6 mmol) Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure-ethylester<sup>[15]</sup> und 7.26 g (61 mmol) Thionylchlorid 14 h unter Rückfluß, entfernt dann überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. und destilliert den Rückstand; Ausb. 9.60 g (96%), Sdp. 84–86 °C/0.005 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.15 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 12H, Bicyclus-H), 1.26 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>3</sub> (244.7) Ber. C 58.90 H 7.00 Cl 14.50  
Gef. C 58.76 H 6.87 Cl 14.56

4-(9-Anthracenylcarbonyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester: Man löst 9.69 g (39.6 mmol) **3** und 7.50 g (42.0 mmol) Anthracen in 40 ml *o*-Dichlorbenzol, gibt bei 0 °C unter Rühren portionsweise 13.2 g (99.0 mmol) Aluminiumchlorid zu und läßt auf Raumtemp. erwärmen (14 h). Man gießt das Reaktionsgemisch auf eiskaltes Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige zweimal mit Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, 2proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert und das Produkt aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert; Ausb. 8.68 g (57%), Schmp. 192–193 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.5 (s, 1H, 10-H), 8.25–7.95 (m, 2H, 1-, 8-H), 7.9–7.35 (m, 6H, 2-H–7-H), 4.1 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.1–1.6 (m, 12H, Bicyclus-H), 1.2 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (386.5) Ber. C 80.80 H 6.78  
Gef. C 80.92 H 6.85

4-(9,10-Dihydro-9-anthracenylcarbonyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester (**4**): a) Eine Suspension aus 6.3 g (16.3 mmol) 4-(9-Anthracenylcarbonyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester in 126 ml Acetanhydrid wird bei –5 °C unter Rühren mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei das Ausgangsprodukt in Lösung geht. Man gibt bei –10 °C portionsweise 25 g (0.38 mol) Zink zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen (16 h) und filtriert ab. Das Gemisch wird in eiskaltes Wasser gegossen und die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, Natriumcarbonat- und ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknet mit Magnesiumsulfat, engt ein und kristallisiert das Produkt aus Methanol/Dichlormethan um; Ausb. 4.32 g (68%), Schmp. 165 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.5–7.1 (m, 8H, Aromat-H), 5.5 (s, 1H, 9-H), 4.7 (d, 1H, 10-H), 4.1 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (d, 1H, 10-H), 1.9 (s, 12H, Bicyclus-H), 1.25 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (388.5) Ber. C 80.38 H 7.26 Gef. C 79.82 H 7.23

b) Man löst bei 0 °C 2.20 g (9.00 mmol) **3** und 1.62 g (9 mmol) 9,10-Dihydroanthracen in 20 ml Kohlenstoffdisulfid, gibt unter

Rühren portionsweise 2.77 g (20.8 mmol) Aluminiumchlorid zu und läßt auf Raumtemp. erwärmen (16 h). Das Reaktionsgemisch wird in eiskaltes Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, verd. Natronlauge, Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 2.06 g (59%), Daten s. a).

4-[(9,10-Dihydro-9-anthracenyl)(hydroxy)methyl]bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester: Zu 1.49 g (3.8 mmol) **4** in 30 ml Ethanol/Chloroform (1:1) wird eine Lösung von 0.15 g (3.9 mmol) Natriumborhydrid in 2 ml Wasser gegeben und die Mischung 45 h gerührt. Man säuert mit verd. HCl an, engt im Rotationsverdampfer ein, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, wäscht mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Man engt ein, chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan und kristallisiert das Produkt aus Heptan um; Ausb. 1.3 g (88%), Schmp. 119–125 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.5–7.0 (m, 8H, Aromat-H), 4.25 (d, 1H, 10-H), 4.1 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.7 (d, 1H, 9-H), 3.4 (t, 1H, CH-O), 1.9–1.1 (m, 13H, Bicyclus-H, OH), 1.2 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (390.5) Ber. C 79.97 H 7.74 Gef. C 79.98 H 7.80

4-(9-Anthracenylmethyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure (**5**): 1) Man tropft unter Rühren bei 0 °C zu 1.00 g (2.56 mmol) 4-(9,10-Dihydro-9-anthracenyl)(hydroxy)methylbicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester in 3 ml absol. Pyridin 0.38 g (3.30 mmol) Methansulfonchlorid und rührt 24 h bei Raumtemp. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis/konz. HCl und extrahiert mit Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit verd. kalter HCl, Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wird das Produkt aus Benzol/Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.98 g (82%) 4-[(9,10-Dihydro-9-anthracenyl)(mesyloxy)methyl]bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester, Schmp. 122–123 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.5–7.0 (m, 8H, Aromat-H), 4.85–4.3 (m, 2H, CHO, 10-H), 4.2–3.6 (m, 2H, 9-, 10-H), 4.03 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 1.9–1.2 (m, 12H, Bicyclus-H), 1.17 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>S (468.6) Ber. C 69.20 H 6.88 S 6.84  
Gef. C 69.36 H 6.88 S 6.93

2) Zu einer siedenden Lösung von 0.66 g (12 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Isopentylalkohol (Badtemp. 140–180 °C) gibt man portionsweise 0.98 g (2.1 mmol) des in 15 ml Isopentylalkohol suspendierten Methansulfonats und erhitzt nach Beendigung der Zugabe 20 min unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol azeotrop im Rotationsverdampfer i. Vak. abgetrennt. Man nimmt den Rückstand in Wasser auf, säuert mit verd. HCl an und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 0.43 g (60%) **5**, Schmp. 273–274 °C.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (344.5) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.66 H 7.00

4-(9-Anthracenylmethyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethanol (**6**): 1) Zu einer Suspension aus 0.42 g (1.2 mmol) **5** in 12 ml Methanol/1 ml Wasser tropft man unter leichtem Rühren bei Raumtemp. eine Diazomethan-Lösung, hergestellt aus 1.03 g (10 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff und 3.5 ml einer 40proz. Kaliumhydroxid-Lösung, wobei sich **6** auflöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit verd. Natronlauge, Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und

eingengt; Rohausb. 0.39 g (90%) 4-(9-Anthracenylmethyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-methylester; Schmp. 172–173°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.5–8.12 (m, 3H, 1-, 8-, 10-H), 8.1–7.75 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.6–7.25 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 3.5 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.5 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.9–1.1 (m, 12H, Bicyclus-H). – Das Produkt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

2) Man tropft langsam zu 0.06 g (1.6 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 3 ml Diethylether 0.39 g (1.1 mmol) 4-(9-Anthracenylmethyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-methylester in 10 ml Tetrahydrofuran/Diethylether und erhitzt nach Beendigung der Zugabe 3 h unter Rückfluß. Man hydrolysiert mit Wasser, löst den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Diethylether. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknet mit Magnesiumsulfat und engt ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 0.29 g (81%) **6**, Schmp. 197–198°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.5–8.15 (m, 3H, 1-, 8-, 10-H), 8.15–7.75 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.6–7.25 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 3.3 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.7–0.9 (m, 12H, Bicyclus-H).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O (330.5) Ber. C 87.23 H 7.93 Gef. C 87.26 H 7.88

1-Brom-2-(phenylmethyl)benzol (**8**): Nach Lit.<sup>[18]</sup>, jedoch mit Eisen(III)-chlorid als Katalysator; aus 90.8 g (0.36 mol) *o*-Brombenzylbromid, 1137 g (14.6 mol) Benzol und 5.84 g (0.036 mol) Eisen(III)-chlorid; Ausb. 71.2 g (80%), Sdp. 88°C/0.001 Torr (Lit.<sup>[18]</sup> 178–180°C/10 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.75–7.0 (m, 9H, Aromat-H), 4.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

4-[(2-Phenylmethyl)benzoyl]bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester (**9**): In einer mit Stickstoff gespülten Apparatur stellt man aus 11.5 g (46.7 mmol) **8** in 20 ml Diethylether und 1.14 g (46.8 mmol) Magnesium in 7 ml Diethylether das Aryl-Grignard-Reagenz her und gibt bei 0°C zu dieser Lösung unter Rühren 4.58 g (25.0 mmol) wasserfreies Cadmiumchlorid. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß und destilliert den Diethylether ab. Man gibt 30 ml Toluol zu und nach vollständiger Entfernung von Diethylether weitere 30 ml Toluol. Bei Raumtemp. tropft man unter Rühren 8.57 g (35.0 mmol) **3** in 7 ml Toluol zu und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Man hydrolysiert das Reaktionsgemisch mit eiskaltem Wasser und verd. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Toluol. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, Sproz. Natriumcarbonat-Lösung, Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 12.6 g (95%), Schmp. 47–50°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.22 (m, 9H, Aromat-H), 4.1 (q, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.9 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (s, 12H, Bicyclus-H), 1.2 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (376.5) Ber. C 79.76 H 7.50 Gef. C 80.02 H 7.54

4-(Anthracenyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure-ethylester (**10a, b**): 5.65 g (15 mmol) **9** und 30 ml Polyphosphorsäure werden 2.5 h auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit eiskaltem Wasser hydrolysiert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, getrocknet und in Benzol aufgenommen; 0.67 g (14%) schwerlösliches Verseifungsprodukt werden abfiltriert, das Filtrat wird eingengt und aus Heptan/Benzol umkristallisiert; Ausb. 1.30 g (24%) Fraktion 1, Schmp. 180–182°C. Der Rückstand der Mutterlauge wird aus Heptan umkristallisiert; Ausb. 2.20 g (41%) Fraktion 2, Schmp. 125–133°C.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (358.5) Ber. C 83.76 H 7.31  
Gef. C 83.87 H 7.30 (Fraktion 1)  
C 83.64 H 7.34 (Fraktion 2)

Fraktion 2 besteht aus Fraktion 1 und einer weiteren Komponente; es sind 2 Isomere entstanden (mittels Kap.-GC bestimmt). Das niedrigschmelzende Isomer konnte aus Fraktion 2 durch Mitteldruckchromatographie mit Hexan/Ethylacetat (95:5)/8–12 bar abgetrennt werden: **10b**, Schmp. 134–135°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.94 (s, 1H, 9-H), 8.43 (s, 1H, 10-H), 8.04–7.83 (m, 3H, 4-, 5-, 8-H), 7.50–7.42 (m, 2H, 2-, 3-H), 7.41–7.33 (m, 2H, 6-, 7-H), 4.17 (q, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.33–2.00 (m, 12H, Bicyclus-H), 1.29 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). – Das andere Isomer wurde aus Fraktion 1 durch erneutes Umkristallisieren aus Benzol/Heptan erhalten: **10a**, Schmp. 183–184°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.34 (s, 2H, 9-, 10-H), 7.98–7.79 (m, 3H, 4-, 5-, 8-H), 7.78 (s, 1H, 1-H), 7.49–7.40 (m, 3H, 3-, 6-, 7-H) 4.14 (q, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.97 (s, 12H, Bicyclus-H), 1.26 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-(Anthracenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethanole **11a, b**: Zu einer Suspension aus LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether wird bei Raumtemp. **10** in Diethylether getropft und 14 h gerührt. Dann erhitzt man 3 h unter Rückfluß. Man hydrolysiert das Reaktionsgemisch mit Wasser, löst den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Diethylether. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknet mit Magnesiumsulfat und engt ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petroether/Ethylacetat (4:1) bzw. Chloroform chromatographiert.

1) 4-(1-Anthracenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethanol (**11a**): Aus 0.70 g (2.0 mmol) **10a** in 17 ml Diethylether und 0.06 g (1.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 3 ml Diethylether; Ausb. 0.56 g (90%), Schmp. 129–130°C.

2) 4-(2-Anthracenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethanol (**11b**): Aus 1.11 g (3.1 mmol) **10b** in 75 ml Diethylether/15 ml Dioxan und 0.12 g (3.2 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml Diethylether; Ausb. 0.80 g (82%), Schmp. 204–205°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.45 (s, 2H, 9-, 10-H), 8.2–7.85 (m, 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.7–7.4 (m, 3H, 3-, 6-, 7-H), 3.4 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.2–1.85 (m, 6H, Bicyclus-H), 1.8–1.4 (m, 7H, Bicyclus-H, OH).

Umsetzung der Anthracenylalkohole **1, 6, 11** mit 4-Toluolsulfonylchlorid. – [2-(9-Anthracenyl)ethyl]-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[14a]</sup> aus 4.42 g (19.9 mmol) **1a** in 18 ml Pyridin und 6.0 g (31.5 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml Pyridin; Ausb. 3.92 g (52%), Schmp. 121–122°C (Lit.<sup>[14a]</sup> 121–122°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.35 (s, 1H, 10-H), 8.25–7.8 (m, 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.75–7.25 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.45 (d, 2H, Tosyl-H), 7.1 (d, 2H, Tosyl-H), 4.6–4.25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.2–3.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

[4-(9-Anthracenyl)butyl]-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[38]</sup> aus 1.36 g (5.4 mmol) **1b** und 1.34 g (7.0 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid in 3 ml Chloroform sowie 0.80 g (10 mmol) Pyridin; das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petroether/Diethylether (5:1) chromatographiert und das Produkt mit Diethylether eluiert. Es wird nochmals an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert; Ausb. 0.88 g (40%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.4 (s, 1H, 10-H), 8.3–7.9 (m, 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.95 (d, 2H, Tosyl-H), 7.85–7.5 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.3 (d, 2H, Tosyl-H), 4.4–4.0 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.85–3.4 (m, 2H, 9-Anthryl-CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.1–1.6 (m, 4H, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>).

[4-(9-Anthracenylmethyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethyl]-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[22b]</sup> aus 0.22 g (0.67 mmol) **6**, 0.16 g (0.84 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid und 3 ml Pyridin; Ausb. 0.30 g (92%), Schmp. 161–162°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.35 (s, 1H, 10-H), 8.3–8.1 (m, 2H, 1-, 8-H), 8.1–7.85 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.72 (d, 2H, Tosyl-H), 7.6–7.3 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.25 (d, 2H, Tosyl-H),

3.85 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.5 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65–1.0 (m, 12H, Bicyclus-H).

C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>S (484.7) Ber. C 76.83 H 6.66 S 6.62  
Gef. C 76.59 H 6.56 S 6.52

[4-(1-Anthracenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethyl]-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[22b]</sup> aus 0.56 g (1.78 mmol) **11a**, 0.46 g (2.41 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid und 7.5 ml Pyridin; Ausb. 0.73 g (87%), Schmp. 162–164 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.94 (s, 1H, 9-H), 8.44 (s, 1H, 10-H), 8.2–7.75 (m, 3H, 4-, 5-, 8-H), 7.88 (d, 2H, Tosyl-H), 7.6–7.2 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.35 (d, 2H, Tosyl-H), 3.83 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.4–2.05 (m, 6H, Bicyclus-H), 1.85 (m, 6H, Bicyclus-H).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>S (470.6) Ber. C 76.56 H 6.43 S 6.81  
Gef. C 76.32 H 6.53 S 6.68

Tab. 3. Umsetzung der 4-Toluolsulfonate der Verbindungen **1**, **6**, **11** zu den entsprechenden *N*-Monoalkylbipyridinium-4-toluolsulfonaten und deren Alkylierung zu **2**, **7**, **12** sowie Darstellung der Viologene **13**

Ausgangsverbindungen			Reaktions-		Produkte <sup>b,c</sup>		
Tosylate	Bipy	TSM <sup>a</sup>	Lsgsm.	zeit	temp.	Ausb.	Schmp.
g(mmol)	g(mmol)	g(mmol)	(ml)	h	°C	g (%)	°C
<b>1a</b>	0.38 (1)	0.24 (1.5)	-	24	105	<b>1a'</b> 0.48 (90)	264-265
<b>1a'</b>	0.37 (0.7)	0.15 (0.8)	ACN <sup>d</sup>	48	80	<b>2a</b> 0.43 (86)	275-276
<b>1b</b>	0.72 (1.8)	0.5 (3.2)	ACN	45	80	<b>1b'</b> 0.76 (75)	232-233
<b>1b'</b>	0.41 (0.73)	0.21 (1.1)	DMF <sup>e</sup>	70	120	<b>2b</b> 0.43 (79)	276-277
<b>1a</b>	1.32 (3.5)	0.23 (1.5)	DMF	56	140	<b>2c</b> <sup>f</sup> 0.74 (54)	212-214
<b>6</b>	0.10 (0.2)	0.23 (1.5)	-	36	155	<b>6'</b> 0.11 (86)	309-310
<b>6'</b>	0.09 (0.14)	0.18 (1)	DMF	24	120	<b>7</b> 0.11 (95)	257-259
<b>11a</b>	0.24 (0.5)	0.44 (2.8)	-	40	165	<b>11a'</b> 0.3 (96)	>>300
<b>11a'</b>	0.26 (0.4)	0.38 (2)	DMF	17	100	<b>12a</b> 0.32 (99)	290-292
<b>11b</b>	0.24 (0.5)	0.46 (2.9)	-	49	165	<b>11b'</b> 0.27 (87)	>>300
<b>11b'</b>	0.26 (0.4)	0.37 (2)	DMF	23	100	<b>12b</b> 0.32 (99)	300
<b>15g</b>	2.06 (7)	0.39 (2.5)	-	51	140	<b>13d</b> 0.47 (25)	>>300
<b>16h</b>	3.39 (11)	0.47 (3)	-	51	150	<b>13e</b> 0.44 (19)	295

<sup>a</sup>) TSM = Toluolsulfonsäure-methylester. – <sup>b</sup>) *N*-Monoalkylbipyridinium-4-toluolsulfonate ('). – <sup>c</sup>) Ausb. bei **2**, **7**, **12** und **13** bezogen auf die 4-Toluolsulfonate. – <sup>d</sup>) ACN = Acetonitril. – <sup>e</sup>) DMF = Dimethylformamid. – <sup>f</sup>) Das Rohprodukt wird in Methanol aufgenommen und **2c** durch Zugabe von Diethylether ausgefällt; Umkristallisation aus Acetonitril. – <sup>g</sup>) [4-Methylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl]-4-toluolsulfonat. – <sup>h</sup>) [4-Methylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethyl]-4-toluolsulfonat.

[4-(2-Anthracenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethyl]-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[22b]</sup> aus 0.84 g (2.6 mmol) **11b**, 0.68 g (3.5 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid und 15 ml Pyridin; Ausb. 1.04 g (85%), Schmp. 189–190 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.42 (s, 2H, 9-, 10-H), 8.15–7.75 (m, 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.88 (d, 2H, Tosyl-H), 7.65–7.3 (m, 3H, 3-, 6-, 7-H), 7.43 (d, 2H, Tosyl-H), 3.77 (s, 2H,

Tab. 4. Elementaranalysen und <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>[a]</sup> (CD<sub>3</sub>OD, TMS als int. Standard, δ-Werte) der Monoalkylbipyridinium-4-toluolsulfonate und von **2**, **7**, **12** und **13**

Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	N	S
<b>1a'</b> C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (532.7)		74.41 74.20	5.30 5.31	5.26 5.35	6.02 6.29
<b>2a</b> C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (666.4)		48.66 48.68	3.63 3.70	4.20 4.17	
<b>1b'</b> C <sub>35</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (560.7)		74.97 74.01	5.75 5.88	5.00 4.70	5.72 5.41
<b>2b</b> C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (694.5)		50.16 50.29	4.06 4.03	4.03 4.12	
<b>2c</b> C <sub>56</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (909.1)		73.98 73.98	5.32 5.40	3.08 3.27	7.05 6.89
<b>6'</b> C <sub>41</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (640.8)		76.84 76.68	6.29 6.22	4.37 4.24	5.00 5.00
<b>7</b> C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (774.6)		54.27 54.06	4.68 4.70	3.62 3.55	
<b>11a'</b> C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (626.8)		76.65 76.67	6.11 6.15	4.47 4.44	5.12 5.34
<b>12a</b> C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (760.6)		53.70 53.78	4.51 4.56	3.68 3.57	
<b>11b'</b> C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (626.8)		76.65 76.41	6.11 6.09	4.47 4.40	5.12 5.20
<b>12b</b> C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (760.6)		53.70 53.69	4.51 4.65	3.68 3.67	
<b>13d</b> C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (692.5)		48.56 48.32	5.53 5.51	4.05 4.02	
<b>13e</b> C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (720.6)		50.00 49.74	5.87 5.79	3.89 3.84	
<b>2a</b>		9.1-8.85 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.8-8.6 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.43 (s, 1H, 10-H), 8.4-7.9 (m, 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.67 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.55-7.3 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.15 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 5.05 (t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 4.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> N), 4.33 (t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.3 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )			
<b>2b</b>		9.15-8.85 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.5-8.1 (m, 7H, H <sub>Bpy</sub> 1-, 8-, 10-H), 8.0-7.6 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.7 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.6-7.3 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.15 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 4.85-4.45 (m, 2H, CH <sub>2</sub> N), 4.4 (s, 3H, CH <sub>3</sub> N), 3.8-3.4 (m, 2H, 9A-CH <sub>2</sub> ), 2.25 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 2.2-1.5 (m, 4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )			
<b>2c</b>		8.8-8.5 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.4 (s, 2H, 9-, 10-H), 8.2-7.85 (m, 8H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 8.15-7.9 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 7.75 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.6-7.25 (m, 8H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.13 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 4.97 (t, 4H, CH <sub>2</sub> N), 4.25 (t, 4H, CH <sub>2</sub> ), 2.22 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )			
<b>7</b>		9.3-9.15 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 9.05 (s, 2H, 1-, 8-H), 8.75-8.6 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.47 (s, 1H, 10-H), 8.15-8.0 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.6-7.35 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.47 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.07 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 4.49 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 4.43 (s, 3H, CH <sub>3</sub> N), 3.55 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.25 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.5-1.33 (m, 6H, H <sub>Bicy</sub> ), 1.33-1.15 (m, 6H, H <sub>Bicy</sub> )			
<b>12a</b>		9.05-8.90 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.8 (s, 1H, 9-H), 8.6-8.4 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.31 (s, 1H, 10-H), 8.0-7.65 (m, 3H, 4-, 5-, 8-H), 7.71 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.45-7.10 (m, 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.15 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 4.51 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 4.4 (s, 3H, CH <sub>3</sub> N), 2.22 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 2.3-2.05 (m, 6H, H <sub>Bicy</sub> ), 1.8-1.55 (m, 6H, H <sub>Bicy</sub> )			
<b>12b</b>		9.05-8.9 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.55-8.4 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.29 (s, 1H, 9-H), 8.26 (s, 1H, 10-H), 7.94-7.65 (m, 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.7 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.4-7.3 (m, 3H, 3-, 6-, 7-H), 7.18 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 4.42 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 4.4 (s, 3H, CH <sub>3</sub> N), 2.27 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.8-1.7 (m, 6H, H <sub>Bicy</sub> ), 1.65-1.45 (m, 6H, H <sub>Bicy</sub> )			
<b>13d</b>		9.7-9.25 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.9-8.5 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 7.75 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.25 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 2.6-2.05 (m, 12H, H <sub>Bicy</sub> ), 2.35 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 2.0-1.5 (m, 12H, H <sub>Bicy</sub> ), 0.93 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )			
<b>13e</b>		9.18-9.0 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 8.7-8.55 (m, 4H, H <sub>Bpy</sub> ), 7.67 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 7.21 (d, 4H, H <sub>Tos</sub> ), 4.5 (s, 4H, CH <sub>2</sub> N), 2.35 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.6-1.35 (m, 24H, H <sub>Bicy</sub> ), 0.78 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )			

<sup>a</sup>) <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 4-Toluolsulfonate.



CH<sub>2</sub>O), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.15–1.78 (m, 6H, Bicyclus-H), 1.76–1.4 (m, 6H, Bicyclus-H).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>S (470.6) Ber. C 76.56 H 6.43 S 6.81  
Gef. C 76.48 H 6.45 S 6.68

(4-Methylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[22a]</sup>.

(4-Methylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethyl)-4-toluolsulfonat: Nach Lit.<sup>[22b]</sup> aus 1.54 g (10 mmol) 4-Methylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylmethanol, 2.28 g (12 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid und 15 ml Pyridin; Ausb. 3.06 g (99%), Schmp. 128–129°C (Lit.<sup>[22b]</sup> 121–122°C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.87 (d, 2H, Tosyl-H), 7.4 (d, 2H, Tosyl-H), 3.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 12H, Bicyclus-H), 0.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

*N*-Monoalkyl-4,4'-bipyridinium-4-toluolsulfonate und deren Alkylierung zu **2**, **7**, **12** sowie Darstellung der Viologene **13d,e**: Die Ausgangsverbindungen werden mit 4,4'-Bipyridin wie angegeben (Tab. 3) zu den 4-Toluolsulfonaten der Viologene **13d,e** bzw. zu den Monoalkyl-4,4'-bipyridinium-4-toluolsulfonaten umgesetzt, die zweimal mit Methanol behandelt, abfiltriert, gegebenenfalls umkristallisiert und mit Methyl-4-toluolsulfonat methyliert werden. Durch Zutropfen einer methanolischen Lösung von Kaliumhexafluorophosphat zu den Rohprodukten in Methanol werden die Verbindungen **2**, **7**, **12** und **13** hergestellt; nach Abfiltrieren werden sie aus Methanol oder Methanol/Acetonitril umkristallisiert und i. Hochvak. bei 100–140°C getrocknet.

*Elektrochemische Untersuchungen.* — *Apparatur:* Konische Glaszellen der Fa. EG & G (Fassungsvermögen 5–20 ml Elektrolytlösung) verbunden mit einem Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Firma EG & G Princeton Applied Research. Aufzeichnung der Voltammogramme erfolgte mit einem Metrawatt Servogor xy-Schreiber. Arbeitselektrode: Pt-Elektrode; Gegenelektrode: Ag-Elektrode; Referenzelektrode: Silber-Innensystem Ag/Ag<sup>+</sup> und 0.01 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung in CH<sub>3</sub>CN.

*Durchführung der Messungen:* 5/10 ml 0.1 M Elektrolytlösung [zweimal aus Ethanol umkristallisiertes und i. Hochvak. getrocknetes Leitsalz Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP) in Acetonitril, an Aluminiumoxid chromatographiert und unter Argon getrocknet] werden in die gereinigte, bei 80°C getrocknete, mit Argon gespülte Meßzelle eingebracht und 30 min mit Argon begast. Nach Messen der Elektrolytlösung wird ein Teil entnommen, das Substrat darin gelöst und in die Zelle zurückgeführt. Der Grundelektrolyt mit Substrat wird 30 min mit Argon gespült. Die Messungen werden mit jeweils 10<sup>-3</sup> M Lösungen der Substrate im Grundelektrolyt ohne Rühren durchgeführt.

*Bestimmung der Halbstufenpotentiale:* Die Halbstufenpotentiale wurden bei irreversiblen Prozessen durch den Wert bestimmt, bei dem der Strom  $i = 0.865 \cdot i_p$  ( $i_p$  = Peakstrom) beträgt, bei reversiblen Prozessen aus der Peakpotentialdifferenz  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$  ( $E_{pa}$  = anodisches,  $E_{pc}$  = kathodisches Peakpotential).

*Emissionsmessungen:* Die Probenlösungen (Konzentration 2.5 · 10<sup>-5</sup> M in Methanol) wurden durch jeweils 4 Einfrier-Pump-Auftau-Cyclen entgast, in Quarzküvetten umgefüllt und diese sofort zugeschmolzen. Als Lichtquelle wurden eine Xenon-Hochdrucklampe (XBO; 450 W) bzw. eine Quecksilber-Hochdrucklampe (HBO; 150 W) eingesetzt. Die Anregung erfolgte bei Raumtemp. bei der jeweils angegebenen Wellenlänge. Vor jeder Messung wurde die Extinktion der Proben bei der Anregungswellenlänge gemessen, und unter Berücksichtigung dieser Werte wurden die rel. Fluoreszenzquantenausbeuten durch Integration der Emissionsbande bestimmt.

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 54060-73-0 / **1a** (Tosylat): 4455-07-6 / **1a'**: 138925-68-5 / **1b**: 138925-69-6 / **1b** (Tosylat): 138925-70-9 / **1b'**: 138925-72-1 / **1b** (9,10-dihydro): 27684-00-0 / **2a**: 138925-74-3 / **2b**: 138925-76-5 / **2c**: 138925-78-7 / **3**: 138925-79-8 / **3** (OEt statt Cl): 1659-75-2 / **4**: 138925-80-1 / **4** (ungesättigt): 138925-81-2 / **4** (CHOH statt CO): 138925-82-3 / **4** (CHOSO<sub>2</sub>Me statt CO): 138925-83-4 / **5**: 138925-84-5 / **5** (Methylester): 138925-85-6 / **6**: 138925-86-7 / **6** (Tosylat): 138925-87-8 / **6'**: 138925-89-0 / **7**: 138925-91-4 / **8**: 23450-18-2 / **9**: 138925-92-5 / **10a**: 138925-93-6 / **10b**: 138925-94-7 / **11a**: 138925-95-8 / **11a** (Tosylat): 138925-96-9 / **11a'**: 138925-98-1 / **11b**: 138925-99-2 / **11b** (Tosylat): 138926-00-8 / **11b'**: 138926-02-0 / **12a**: 138926-04-2 / **12b**: 138926-06-4 / **13a**: 67994-95-0 / **13b**: 138926-07-5 / **13d**: 138926-09-7 / **13e**: 138926-11-1 / **15**: 25033-01-6 / **16**: 2509-44-6 / Anthracen: 120-12-7 / 4,4'-Bipyridin: 553-26-4

[1] N. S. Sariciftci, A. Werner, A. Grupp, M. Mehring, G. Götz, P. Bäuerle, F. Effenberger, *Mol. Phys.*, im Druck.

[2] G. Götz, Dissertation, Universität Stuttgart, 1990.

[3] [3a] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1988. — [3b] J. Breton, A. Vermeglio, *The Photosynthetic Bacterial Reaction Center — Structure and Dynamics*, Plenum Press, New York, 1988.

[4] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991, Kapitel 5, S. 89.

[5] [5a] M. R. Wasielewski in Lit.<sup>[3a]</sup>, Bd. A, S. 161 ff. — [5b] J. S. Connolly, J. R. Bolton in Lit.<sup>[3a]</sup>, Bd. D, S. 303 ff.

[6] [6a] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281–284. — [6b] B. Heine, E. Sigmund, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, F. Effenberger, H. Schlosser, *J. Mol. Electron.* **1990**, *6*, 51–60.

[7] F. Effenberger, C.-P. Niesert, G. Quapil, H. Port, H. C. Wolf, Publikation in Vorbereitung.

[8] J. M. Warman, M. P. de Haas, H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 95–99.

[9] [9a] M. Mehring, H. Sixl in *WOPLOT'86, Parallel Processing: Logic, Organization and Technology* (Hrsg.: J. Becker, I. Eisele), Proceedings of the Workshop Neubiberg, Springer Verlag, Berlin, **1987**, S. 11. — [9b] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687–5692.

[10] [10a] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1990**, *40*, 15–975. — [10b] G. Götz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **1984**. — [10c] K. Ulrich, H. Port, P. Bäuerle, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 437–442.

[11] P. Bäuerle, K.-U. Gaudl, *Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.)* **1990**, *2*, 185–188.

[12] H. A. H. Craenen, J. W. Verhoeven, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 405–416.

[13] H. Nakamura, A. Motonaga, T. Ogata, S. Nakao, T. Nagamura, T. Matsu, *Chem. Lett.* **1986**, 1615–1618.

[14] [14a] A. L. J. Beckwith, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1108–1115. — [14b] H. Hock, F. Ernst, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2732–2740.

[15] J. D. Roberts, W. T. Moreland, W. Frazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 637–640.

[16] E. Vedejs, *Org. React.* **1974**, *22*, 401–422.

[17] H. E. Zimmerman, T. D. Goldman, T. K. Hirzel, S. P. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3933–3951.

[18] I. Barnes, J. G. Robinson, G. Marr, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1979) **1980**, *30*, 731–734.

[19] F. A. Vingiello, T. J. Delia, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1005–1008.

[20] [20a] P. P. Fu, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2407–2410. — [20b] C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of NMR-Spectra*, 2. Aufl., Aldrich Chem. Comp., **1983**, Bd. 1, S. 764 C. — [20c] R. C. Parish, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4265–4267.

[21] S. Hünig, W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 727–742.

[22] [22a] W. Kraus, C. Chassin, R. Chassin, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3681–3692. — [22b] S. S. Wang, C. N. Sukenik, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 653–656.

[23] J. H. Ross, R. I. Krieger, *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28*, 1026–1031.

[24] [24a] C. K. Bradsher, *Chem. Rev.* **1946**, *38*, 447–499. — [24b] C. K. Bradsher, F. A. Vingiello, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1434–1436.

- [25] B. Jahn, H. Dreeskamp, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 42–47.
- [26] F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 882–892.
- [27] [27a] V. A. Koptug, V. G. Shubin, *Zh. Org. Khim.* **1980**, *16*, 1977–2008. — [27b] B. G. Derendyaev, V. I. Mamatyuk, V. A. Koptug, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5–8.
- [28] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4754–4767.
- [29] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6873–6877.
- [30] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [31] [31a] F. Beck, *Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**, S. 83. — [31b] J. M. Masnovi, E. A. Seddon, J. K. Kochi, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2552–2559.
- [32] D. J. Harrison, G. S. Calabrese, A. J. Ricco, J. Dresner, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4212–4219.
- [33] [33a] L. A. Summers, *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, New York, **1971**, S. 91. — [33b] Lit. [33a], S. 111.
- [34] [34a] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1971**, S. 358. — [34b] R. G. Bennett, P. J. McCartin, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1969–1972.
- [35] J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, **1966**, S. 310.
- [36] UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. 2, E2/T1, Butterworths/Verlag Chemie, London/Weinheim, **1966**.
- [37] V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 243–250.
- [38] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 559.

[433/91]