

## Phosphor-Heterocyclen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201605963  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201605963

## Ein stabiles kristallines Triarylphosphinoxidradikalanion

Tobias A. Schaub, Eva M. Zolnhofer, Dominik P. Halter, Tatyana E. Shubina, Frank Hampel, Karsten Meyer und Milan Kivala\*

**Abstract:** Triarylphosphinoxide ( $Ar_3P=O$ ) werden zurzeit intensiv als elektronenarme Halbleitermaterialien untersucht. Trotz ihres weitverbreiteten Einsatzes als Elektronenleiter gibt es kaum experimentelle Daten bezüglich der strukturellen und elektronischen Besonderheiten von negativ geladenen Triarylphosphinoxiden, was unter anderem ihrer Neigung zu Folge-Reaktionen zuzuschreiben ist. Im Hinblick darauf wurde ein Triarylphosphinoxid konzipiert und synthetisiert, bei dem die zentrale fragile Phosphorylgruppe ( $P=O$ ) durch sterisch anspruchsvolle Spirofluorenyleinheiten abgeschirmt ist. Die Verbindung kann chemisch zum entsprechenden Triarylphosphinoxidradikalanion reduziert werden, das, aufgrund seiner außergewöhnlichen Stabilität, erstmals mittels Einzelkristall-Röntgenbeugung charakterisiert werden konnte. Die gewonnenen experimentellen Daten wurden durch spektroskopische Messungen und quantenchemische Berechnungen ergänzt, um ein umfassendes Bild der vorliegenden anionischen Spezies zu erhalten. Unsere Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung für den Entwurf von phosphinoxidbasierten Materialien mit erhöhter Stabilität im einfach negativ geladenen Zustand.

Infolge der einzigartigen Bindungssituation in pentavalenten Phosphorzentren agieren Phosphorylgruppen als Elektronenakzeptoren.<sup>[1]</sup> Die formale Doppelbindung im  $P=O$ -Fragment ist dabei signifikant polarisiert und kann deshalb im Rahmen des Konzepts der negativen Hyperkonjugation beschrieben werden, d. h. der  $\pi$ -Rückbindung der Elektronenpaare am Sauerstoff zu den antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitalen am Phosphorzentrum.<sup>[2,3]</sup> Es sind diese Eigenheiten, die die Phosphorylgruppe zu einem wertvollen Baustein für die Herstellung von vielseitig einsetzbaren Elektronenakzeptoren in der organischen Elektronik machen.<sup>[4]</sup> Dementsprechend haben sich Triarylphosphinoxide zu einer vielversprechenden Substanzklasse für die Anwendung in phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden entwickelt,<sup>[5]</sup> was nicht zuletzt auf ihre hervorragenden elektronenleitenden Eigenschaften, morphologische Stabilität und hohen Triplettener-

gien zurückzuführen ist.<sup>[6]</sup> Obwohl Triarylphosphinoxide beinahe alle Anforderungen an fortschrittliche n-Halbleiter erfüllen, haben neueste Untersuchungen gezeigt, dass die Lebenszeit entsprechender Bauteile deutlich unter der chemischen Instabilität dieser Substanzklasse während des Betriebs leidet.<sup>[7,8]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Materialermüdung hauptsächlich durch erniedrigte  $P-C(sp^2)$ -Bindungsdissoziationsenergien im negativ geladenen Zustand verursacht wird, wie er während des Elektronentransports auftritt.<sup>[7]</sup> Tatsächlich datieren erste Forschungsbemühungen hinsichtlich der elektrochemischen Einelektronenreduktion von Triarylphosphinoxiden<sup>[9,10]</sup> sowie deren chemische Reduktion mit Alkalimetallen bereits auf die 1950er Jahre zurück,<sup>[11–13]</sup> in Analogie zum Ketylradikalanion.<sup>[14]</sup> Diese frühen Arbeiten basieren überwiegend auf Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) der anionischen Spezies und liefern Hinweise auf eine Verteilung der Elektronenspindichte auf die angrenzenden Phenylringe.<sup>[9,10]</sup> Die Isolierung und ausführliche Charakterisierung der entstandenen Radikalanionen im Festkörper wurde allerdings durch deren hohe Reaktivität verhindert, welche zu zahlreichen paramagnetischen und nicht paramagnetischen Nebenprodukten führte.<sup>[11–13,15]</sup> Abgesehen von diesen frühen spektroskopischen Untersuchungen sowie späteren theoretischen Studien,<sup>[16]</sup> existieren in der neueren Literatur keine Berichte, die Aufschluss über die strukturellen Eigenschaften von Triarylphosphinoxidradikalanionen geben.

Im Anbetracht der kontinuierlich wachsenden Bedeutung von organischen phosphinoxidbasierten Materialien ist es wünschenswert, strukturelle Informationen über die entsprechenden Radikalanionen im Festkörper zu gewinnen und damit zur Entwicklung neuartiger Phosphinoxidverbindungen mit verbesserter Stabilität beizutragen. Zu diesem Zweck ist es entscheidend, das Phosphorzentrum solcher Verbindungen sterisch zu schützen und darüber hinaus die  $P-C(sp^2)$ -Bindung zu stabilisieren, da diese im negativ geladenen Zustand in besonderem Maße geschwächt wird. Diese beiden Anforderungen können durch das Einbinden des Phosphoratoms in  $\pi$ -konjugierte polycyclische Systeme erfüllt werden, in Anlehnung an das Dimethylmethylen-verbrückte Phosphin **A**<sup>[17]</sup> sowie dessen vor kurzem beschriebenen O- und S-verbrückten Derivaten **B1**<sup>[18]</sup> bzw. **B2** (Abbildung 1).<sup>[19]</sup>

Auf dieser Grundlage wurde Verbindung **1** synthetisiert, deren  $C(sp^3)$ -verbrücktes Triarylphosphinoxidgrundgerüst mit sterisch anspruchsvollen Spirofluorenylsubstituenten versehen wurde, um die zentrale Phosphoryleinheit zu schützen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass **1** befähigt ist, sowohl elektrochemisch als auch chemisch Einelektronenreduktionsreaktionen einzugehen. Das resultierende Radikalanion **1**<sup>•−</sup> weist eine bemerkenswerte Stabilität auf, die uns erstmals in die Lage versetzt, ein Triarylphosphinoxid in

[\*] T. A. Schaub, Dr. F. Hampel, Dr. M. Kivala  
Lehrstuhl für Organische Chemie I, Department für Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: milan.kivala@fau.de

E. M. Zolnhofer, D. P. Halter, Prof. Dr. K. Meyer  
Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie, Department für Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Dr. T. E. Shubina  
Computer Chemie Zentrum (CCC), Universität Erlangen-Nürnberg  
Nägelsbachstraße 25, 91052 Erlangen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605963> zu finden.



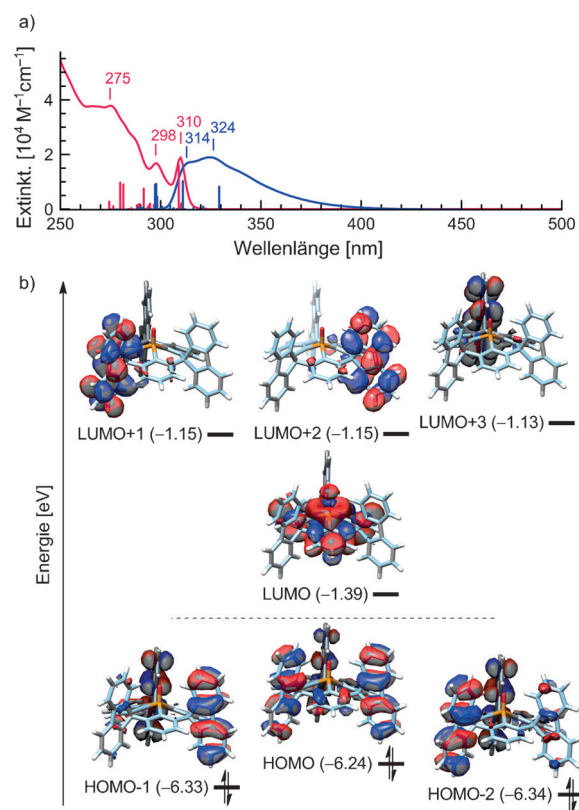
einstimmung mit vorhergehenden Veröffentlichungen (Abbildung S35a).<sup>[24]</sup> Des Weiteren zeigt sich, dass die Mayer'sche Bindungsordnung im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (2.05–2.10) für **1** (1.59–1.76) in Abhängigkeit vom Niveau der Berechnungen erniedrigt ist. Die Analyse des reduzierten Dichtegradienten (RDG) illustriert zudem die beobachtete intramolekulare  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}\cdots\text{O}$  Wasserstoffbrücke (Abbildung S35b). Zusammen mit den Ergebnissen der ACID-Rechnungen (anisotropy of the induced current density) (Abbildung S32) ergeben diese Daten ein klares Bild der ungewöhnlichen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von **1**: ausgeprägte elektronische Kommunikation des Phosphorkerns mit den angrenzenden aromatischen Arylringen, effektive  $\pi$ -Rückbindung der antibindenden Orbitale am Sauerstoff zu den  $\sigma^*$ -Orbitalen am Phosphor (negative Hyperkonjugation) sowie sterische Effekte der 6-gliedrigen Phosphorcyclen.

Das elektronische Absorptionsspektrum von **1**, aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur, zeigt drei Banden bei 275, 298 und 310 nm, wohingegen die Emission bei 314 und 324 nm mit einer Quantenausbeute von 0.07 beobachtet wird (Abbildung 3a). Zeitabhängige (TD) DFT-Rechnungen belegen, dass sich die UV/vis-Absorptions- und -Emissionseigenschaften aus elektronischen Übergängen zwischen dem HOMO sowie HOMO–2 zum LUMO+1, LUMO+2, und LUMO+3 ergeben, wobei das ausschließlich am Triarylphosphinoxid befindliche LUMO nicht beteiligt ist (Abbildung 3b). Demzufolge besitzen alle Übergänge  $\pi$ - $\pi^*$ -Charakter und finden ausschließlich an den elektronisch entkoppelten Fluorenyleinheiten statt, die durch die  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Spirobrücken mit dem Triarylphosphinoxidkern verbunden sind (Tabelle S5 und S6).

Mithilfe zyklischer Voltammetrie (CV) können weitere Rückschlüsse auf die elektronischen Merkmale von Verbindung **1** gezogen werden (Abbildung 4c). Wie sich zeigt, kann **1** am elektronenarmen Triarylphosphinoxidkern bei einem Potential von –2.85 V in THF reversibel reduziert werden (alle Potentiale wurden gegen  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  referenziert, Abbildung 4c). Im Übrigen werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zwei individuelle Oxidationsvorgänge beobachtet, die zum einen der Oxidation der peripheren Fluorenylgruppen bei einem Halbwellenpotential von +1.44 V zuzuordnen sind und zum anderen der dadurch verursachten Abscheidung einer elektroaktiven Polymerschicht auf der Arbeitselektrodenoberfläche, wie bereits in der Literatur beschrieben wurde (SI).<sup>[25]</sup>

Wird Verbindung **1** mit einem Überschuss an Kalium und in Gegenwart von 18-Krone-6 oder [2.2.2]Kryptand bei Raumtemperatur in THF behandelt, resultiert eine tiefrot gefärbte Lösung von Radikalanion **1**<sup>•–</sup> (Abbildung 4a). Damit einhergehend tritt im UV/vis-Absorptionsspektrum ein neues Maximum bei 378 nm zutage, sowie eine breite Bande bei 485 nm, die nach 14 h Sättigung erreicht (Abbildung 4b). Die beschriebenen spektralen Charakteristika bleiben selbst bei andauernder Behandlung mit einem Überschuss an Kalium über drei Tage hinweg erhalten, was auf ausreichende Stabilität der geladenen Spezies unter diesen Bedingungen schließen lässt.<sup>[26]</sup>

Da sich TD-DFT-Rechnungen als ungeeignet herausstellten, um das beobachtete Absorptionsspektrum von Radikalanion **1**<sup>•–</sup> zu reproduzieren, wurde stattdessen die

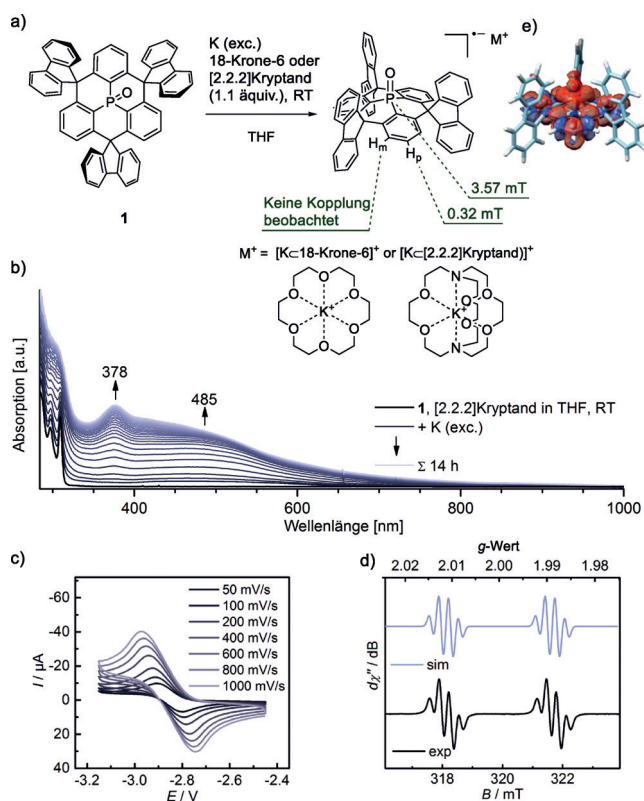


**Abbildung 3.** a) Experimentelles UV/vis-Absorptions- (rot) und -Emissionsspektrum (blau,  $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ) gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT zusammen mit den Oszillatorstärken (rote und blaue Balken) aus TD-DFT-Rechnungen (B3PW91/def2-TZVP//PBE0/def2-TZVP). Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist das berechnete Spektrum um 20 nm rotverschoben. b) Kohn-Sham-Molekülorbitale (DFT, PBE0/def2-QZVP).

ZINDO/S-Methode angewendet (Abbildung S33). Wenn gleich sich die Lage der Maxima immer noch um 40–60 nm verschoben zeigt, liegt der Schluss nahe, dass die beobachtete Absorptionsbande bei 485 nm auf mehreren Anregungen vom SOMO zum LUMO und in höher liegende LUMO+ $n$  beruht und dass das Maximum bei 378 nm aus einer Mehrzahl von Übergängen vom HOMO– $n$  zum LUMO+ $n$  resultiert.

Das Continuous-Wave-X-Band-ESR-Spektrum der tiefroten Lösung von **1**<sup>•–</sup> in THF, die durch Umsatz von **1** mit elementarem Kalium in der Gegenwart von [2.2.2]Kryptand erhalten wurde, erbringt den Nachweis für das Vorliegen einer radikalischen Spezies mit einem scharfen Signal bei  $g \approx 2$  und gut aufgelöster Hyperfeinstruktur (Abbildung 4d). Die Zugabe von [2.2.2]Kryptand führt zu einer erheblich verbesserten Auflösung des ESR-Spektrums, was vermutlich einer Unterbrechung der Wechselwirkung zwischen dem Radikalanion und dem Kaliumkation durch Einlagerung von  $\text{K}^+$  in den Kryptanden zuzuschreiben ist (siehe SI). Die Feinstruktur des Signals resultiert aus der Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit dem  $^{31}\text{P}$ -Atom ( $I = 1/2$ , 100 %) und der Superhyperfeinkopplung mit den drei äquivalenten *para*- $^1\text{H}$ -Atomen ( $I = 1/2$ , 99.9 %), wobei keine Kopplung zu *meta*- $^1\text{H}$ -Atomen beobachtet wird.<sup>[9]</sup> Das Spektrum wurde mit einem effektiven  $g$ -Wert von  $g_{\text{iso}} = 2.0001$ <sup>[27]</sup> mit einer Linienbreite von  $W_{\text{iso}} = 0.10 \text{ mT}$  und Hyperfeinkopplungskonstanten von  $A(^{31}\text{P}) = 99.9 \text{ MHz}$  (3.57 mT) und  $A(^1\text{H}_{\text{para}}) =$

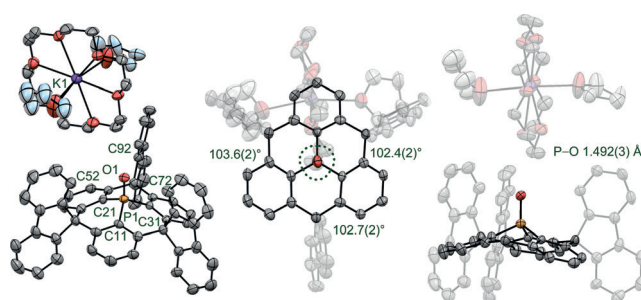




**Abbildung 4.** a) Chemische Reduktion von **1** mit Kalium und 18-Krone-6 bzw. [2.2.2]Kryptand. b) Entstehung der UV/vis-Absorptionsbanden während der Reduktion von **1**. c) Zyklisches Voltammogramm von **1** in THF (+0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , RT, gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). d) ESR-Spektrum von **1**•<sup>−</sup> in Gegenwart von [2.2.2]Kryptand bei RT in THF (schwarz) zusammen mit dem simulierten Signal (blau).<sup>[27]</sup> e) Mulliken-Spindichten aus den DFT-Rechnungen (blau: „−“, rot: „+“ Spindichte, Iso-Wert −0.0004).

8.96 MHz (0.32 mT) simuliert. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Werten literaturbekannter persistenter Radikalanionen von Acylphosphinoxiden, bei denen jedoch zusätzliche Stabilisierung der negativen Ladung durch Delokalisierung in die elektronenarmen Carbonylfunktionalitäten auftritt.<sup>[28]</sup> In Übereinstimmung mit vorhergehenden Veröffentlichungen konnte keine Kopplung zu den *meta*-Wasserstoffatomen beobachtet werden.<sup>[9]</sup> Folglich bestätigt das diskutierte ESR-Spektrum von **1**•<sup>−</sup> die Bildung eines eigenständigen Triarylphosphinoxidradikalanions, bei dem der ungepaarte Elektronenspin über die zentrale Phosphorylgruppe und die drei angrenzenden Arylringe delokalisiert ist.<sup>[29]</sup> Die experimentellen Daten werden von der Verteilung der Mulliken-Spindichten aus DFT-Rechnungen gestützt, die nahelegen, dass nur Wasserstoffe in *para*-Position zum zentralen <sup>31</sup>P-Atom Spindichte aufweisen (Abbildung 4e, Tabelle S1). Der berechnete *g*-Wert von 2.0028 sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten (−0.25, −0.30 und −0.32 mT) für die drei *para*-<sup>1</sup>H-Atome stimmen gut mit dem Experiment überein, wohingegen die Berechnungen auch sehr schwache Kopplung zu den *meta*-<sup>1</sup>H-Atomen nahelegen (sechs Werte von 0.03 bis 0.08 mT).

Einkristalle des Salzes **1**•<sup>−</sup>[K18-crown-6]<sup>+</sup> konnten durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine THF-Lösung der Verbindung bei −35 °C unter Stickstoffatmosphäre ge-



**Abbildung 5.** Röntgenkristallstruktur von **1**•<sup>−</sup>[K18-crown-6]<sup>+</sup> und Darstellung der C–P–C-Winkel (50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide, H-Atome und fehlgeordnete Lösungsmittelatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen, Kohlenstoffatome von THF sind hellblau gekennzeichnet).

züchtet werden. Dies versetzt uns erstmals in die Lage, die strukturellen Veränderungen nachzuvollziehen, die aus der Einelektronenreduktion von Triarylphosphinoxiden hervorgehen (Abbildung 5, für weitere Informationen siehe SI). Es zeigt sich, dass das Radikalanion **1**•<sup>−</sup> die grundlegende Geometrie der neutralen Verbindung **1** beibehält, wenngleich sich deutliche Veränderungen in der näheren Umgebung des Phosphorzentrums ergeben. Die stärkere Pyramidalisierung des Phosphoratoms im anionischen Zustand findet Ausdruck in einer niedrigeren Summe der C–P–C-Winkel von 308.7(6)° für **1**•<sup>−</sup> im Vergleich zu 312.8(3)° für **1**. Gleichzeitig erhöht sich die Schalentiefe von 1.50 Å für **1** auf 1.71 Å für Anion **1**•<sup>−</sup>. Zudem führt die Elektronenaufnahme zu einer leichten Verkürzung der durchschnittlichen P–C<sub>av</sub>-Bindungslänge von 1.762(2) Å für **1** auf 1.747(4) Å für **1**•<sup>−</sup> und gleichzeitigen Verlängerung der P–O-Bindung von 1.4853(13) auf 1.492(3) Å. Diese Veränderungen deuten auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die zentrale C(sp<sup>2</sup>)<sub>3</sub>P–O-Gruppe hin, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ESR-Messungen. Vergleichbare Veränderungen einzelner Molekülfragmente wurden bereits für die Einelektronenreduktion von Benzophenon zum entsprechenden Kaliumsalz des Ketylradikalanions (Ph<sub>2</sub>CO)•<sup>−</sup>K<sup>+</sup> berichtet. Hierbei wurde eine Verlängerung der C–O-Bindung von 1.222 Å auf 1.311(5) Å beobachtet, sowie eine damit einhergehende Verkürzung der OC–C(sp<sup>2</sup>)-Bindung von 1.496 Å auf 1.460(6) Å.<sup>[30]</sup> Darüber hinaus ergeben sich durch die Elektronenaufnahme keine Veränderungen für die Längen der intramolekularen Wasserstoffbrücken C(sp<sup>2</sup>)–H⋯O 3.21(6) Å.

Das zugrundeliegende Orbitalbild legt den Schluss nahe, dass das Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons zu **1** die Verlängerung der P–O-Bindung bewirkt. In der Tat stützen unsere DFT-Rechnungen von **1**•<sup>−</sup> diese Hypothese. Demnach beträgt die berechnete P–O-Bindungslänge 1.501 Å (Exp. 1.4853(13) Å), die durchschnittliche P–C-Bindungslänge 1.752 Å (Exp. 1.747(4) Å) und die Summe der C–P–C-Winkel 305.8° (Exp. 308.7(6)°, Tabelle 1), und diese Werte stimmen mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ausreichend überein. Das SOMO des Radikalanions **1**•<sup>−</sup> gleicht stark dem LUMO der neutralen Verbindung **1**, wonach das ungepaarte Elektron auf dem zentralen Triarylphosphinoxidfragment delokalisiert ist (Abbildung 3b). Aufgrund der Mulliken-Ladungsverteilung lässt sich schlussfolgern, dass die negative

Ladung auf dem Phosphorylsauerstoff von  $1^{\cdot-}$  zunimmt ( $-0.66e$ ), wohingegen die positive Ladung verglichen mit der neutralen Verbindung **1** (O:  $-0.62e$ , P:  $0.50e$ ) am Phosphoratom reduziert wird ( $0.39e$ ). Dementsprechend nimmt die Mayer'sche Bindungsordnung der P-O-Bindung von 1.59 für **1** auf 1.48 für  $1^{\cdot-}$  ab, was auch die beobachtete Verlängerung der P-O-Bindung um  $0.014 \text{ \AA}$  in der Kristallstruktur erklärt (Tabelle 1, für entsprechende Berechnungen von  $\text{Ph}_3\text{PO}$  und seinem Radikalanion siehe SI). Ein Vergleich der AIM-Analyse des Radikalanions  $1^{\cdot-}$  (P-bcp  $0.82 \text{ \AA}$ , O-bcp  $0.68 \text{ \AA}$ ) mit dem neutralen **1** (P-bcp  $0.88 \text{ \AA}$ , O-bcp  $0.61 \text{ \AA}$ ) offenbart, dass der bcp im Radikalanion hin zum Phosphoratom verschoben ist, wie auch an der experimentell beobachteten Verkürzung der P-C-Bindungslängen für  $1^{\cdot-}$  ersichtlich wird.

Als Teil dieser Arbeit wurde eine neuartige Organophosphorverbindung konzipiert und synthetisiert, indem  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -hybridisierte Spirofluorenylbrücken in das Triarylphosphinoxidgrundgerüst eingeführt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die so gewonnene  $\pi$ -konjugierte polycyclische Verbindung mit eingebauter elektronenziehender Phosphorylgruppe im Zusammenwirken mit den sterisch schützenden Fluorenyleinheiten geeignet ist, effektiv ein zusätzliches Elektron zu stabilisieren. Das resultierende Triarylphosphinoxidradikalanion konnte erstmals im Festkörper isoliert und mittels Einzelkristallröntgenbeugung charakterisiert werden. Weiterführende spektroskopische Messungen und quantenchemische Berechnungen lieferten ein umfassendes Bild der strukturellen und elektronischen Eigenheiten von negativ geladenen Phosphinoxiden, wie sie beim Ladungstransport in organischer Elektronik vorkommen. Unsere Ergebnisse bilden eine Grundlage für fortschrittliche phosphinoxidbasierte Materialien mit erhöhter Lebensdauer unter operativen Bedingungen und bieten darüber hinaus Richtlinien für das molekulare Design von Heteroatom-zentrierten Radikalverbindungen, die bisher aufgrund ihrer inhärenten Instabilität nicht isoliert werden konnten.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 953 „Synthetic Carbon Allotropes“, der „Solar Technologies Go Hybrid“ (SolTech) Initiative des Freistaates Bayern, dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ (EAM) der FAU Erlangen-Nürnberg, dem Deutschen Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Graduiertenschule Molecular Science (GSMS) der FAU Erlangen-Nürnberg unterstützt. T.E.S. bedankt sich für die Unterstützung durch das Bayerische „Equal Opportunities Sponsorship“ für die Förderung von Frauen in Forschung und Lehre (FFL).

**Stichwörter:** Cyclisierung · Phosphor-Heterocyclus · Polycyclische Systeme · Radikalanionen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13597–13601  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 13795–13799

- [1] T. Baumgartner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1613–1622.
- [2] T. Leyssens, D. Peeters, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2725–2730.
- [3] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434–1445.
- [4] M. Stolar, T. Baumgartner, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1212–1225.
- [5] S. O. Jeon, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4233–4243.
- [6] C. Han, Z. Zhang, H. Xu, J. Li, G. Xie, R. Chen, Y. Zhao, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10104–10108; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10251–10255.
- [7] N. Lin, J. Qiao, L. Duan, H. Li, L. Wang, Y. Qiu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19451–19457.
- [8] N. Lin, J. Qiao, L. Duan, L. Wang, Y. Qiu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 7569–7578.
- [9] A. V. Il'yasov, Yu. M. Kargin, Ya. A. Levin, I. D. Morozova, B. V. Mel'nikov, A. A. Vafina, N. N. Sotnikova, V. S. Galeev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 770–776.
- [10] A. V. Ilyasov, Ya. A. Levin, I. D. Morosova, *J. Mol. Struct.* **1973**, 19, 671–681.
- [11] F. Hein, H. Plust, H. Pohlemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 272, 25–31.
- [12] A. K. Hoffmann, A. G. Tesch, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5519–5520.
- [13] A. H. Cowley, M. H. Hnoosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2595–2597.
- [14] E. Beckmann, T. Paul, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 266, 1–28.
- [15] A. G. Evans, J. C. Evans, D. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1166–1169.
- [16] X. Gu, H. Zhang, T. Fei, B. Yang, H. Xu, Y. Ma, X. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 965–972.
- [17] D. Hellwinkel, A. Wiel, G. Sattler, B. Nuber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 689–692; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 677–680.
- [18] F. C. Krebs, P. S. Larsen, J. Larsen, C. S. Jacobsen, C. Boutton, N. Thorup, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1208–1216.
- [19] M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, *Org. Lett.* **2016**, 18, 816–819.
- [20] H. Tsuji, T. Inoue, Y. Kaneta, S. Sase, A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* **2006**, 25, 6142–6148.
- [21] Für die Definition der Schalentiefe siehe SI, Abbildung S22.
- [22] A. A.-F. Khalid, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, 22, 687–689.
- [23] J. M. Casper, E. E. Remsen, *Spectrochim. Acta Part A* **1978**, 34, 1–4.
- [24] T. Kuivalainen, J. El-Bahraoui, R. Uggla, R. Kostianen, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8073–8074.
- [25] a) J. Rault-Berthelot, M. M. Granger, L. Mattiello, *Synth. Met.* **1998**, 97, 211–215; b) D. Horhant, J.-J. Liang, M. Virboul, C. Poriol, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, *Org. Lett.* **2006**, 8, 257–260.
- [26] Während eine THF-Lösung von  $1^{\cdot-}[\text{KC18-crown-6}]^+$  unter Argon bei  $-35^\circ\text{C}$  für mehrere Wochen stabil war, wurde bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage allmähliche Zersetzung zu EPR-inaktiven Produkten beobachtet. Bei Luftkontakt zersetzt sich das Salz  $1^{\cdot-}[\text{KC18-crown-6}]^+$  im Festkörper sofort.
- [27] F. Neese, Diplomarbeit, Universität Konstanz **1993**.
- [28] M. Zalibera, P.-N. Stébé, K. Dietliker, H. Grützmacher, M. Spichty, G. Gescheidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 331–337.
- [29] Der Vergleichbarkeit halber wurden die ESR-Untersuchungen an Radikalanionen von  $\text{Ph}_3\text{PO}$  unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, siehe SI.
- [30] T. A. Scott, B. A. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruk, A. Yakovenko, K. R. Dunbar, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 65–67.

Eingegangen am 20. Juni 2016,  
veränderte Fassung am 18. August 2016  
Online veröffentlicht am 27. September 2016