

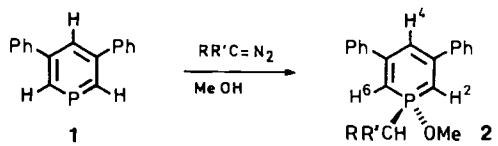
chung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [6] $[\text{Ru}(\text{I})(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$: IR: $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1070–1080 $\nu(\text{S=O})$, 1020 $\nu(\text{Ru-O})$ zusätzlich zu den Banden für **1** und **PF₆**. Elektronenspektrum: $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 377$ (450), 307 nm (428 M⁻¹ cm⁻¹).
- [7] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van den Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathy: DIRDIF, *Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, Universität Nijmegen, Niederlande 1983.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELLX76, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Cambridge, England 1976.
- [9] K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann, H.-J. Küppers, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2953.
- [10] K. Wieghardt, W. Herrmann, M. Köppen, I. Jibril, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1335.

Reaktion von Phosphininen mit Diazoalkanen: Diphosphachiropteraadiene durch intramolekulare, ionische 5s + 5s-[6 + 4]-Cycloadditionen**

Von Gottfried Märkl*, Hans J. Beckh, Klaus K. Mayer, Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

PC-Doppelbindungssysteme und Diazoalkane ergeben je nach Substituenten überraschend unterschiedliche Produkte: Mit offenkettigen Phosphaalkenen reagieren Diazomethan und seine monosubstituierten Derivate als 1,3-Dipole unter [3+2]-Cycloaddition^[1] zu Dihydro-1,2,4-diaza-phospholen, mit Diaryl- und Dialkyldiazomethanen entstehen unter Eliminierung von Stickstoff Phosphirane^[2]. Die P=C-Bindung von Aza- und Diazaphospholen reagiert in vielen Fällen analog^[3]. Die P=C-Bindung in Phosphininen dagegen verhält sich gänzlich anders. Schon K. Dimroth et al.^[4] zeigten, daß bei der Reaktion von 2,4,6-Triaryl-phosphininen mit Diazoalkanen in Gegenwart von Alkoholen 1-Alkoxy-1-alkyl-λ⁵-phosphininen entstehen. Analog reagiert das von uns untersuchte 3,5-Diphenyl-phosphinin **1**, ein in den Positionen 2, 4 und 6 unsubstituiertes Phosphinin, mit allen eingesetzten Diazoalkanen (Diazomethan, mono- und disubstituierte Diazomethane) in Methanol zu 1-Alkyl-1-methoxy-λ⁵-phosphininen **2**^[5].



a, R = R' = H; **b**, R = R' = Me; **c**, R = H, R' = Me; **d**, R = H, R' = Et; **e**, R = Me, R' = Ph; **f**, R = R' = Ph; **g**, R = H, R' = CH₂COOMe

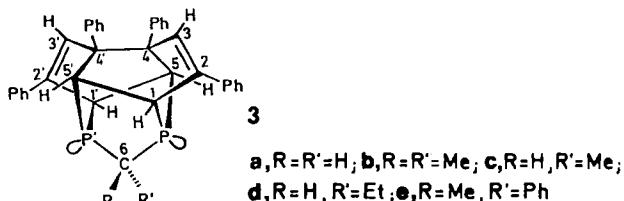
In aprotischen Solventien dagegen zeigt **1** sowohl bei der Umsetzung mit Diazomethan als auch bei der mit mono- und disubstituierten Diazomethanen ein völlig anderes Verhalten. Mit Diazomethan in Ether reagiert **1** bereits bei 0°C innerhalb weniger Minuten; bei sofortiger

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. J. Beckh, Dr. K. K. Mayer
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. T. Zahn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Für den **3** entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff Pentacyclo[7.4.0^{2,6}.0^{1,11}.0^{5,10}]tridecan schlagen wir wegen der fledermausähnlichen Struktur den Trivialnamen "Chiroptera" (Fledermaus: *chiroptera*) vor. Die Verbindungen **3** sind demgemäß Diphospha-2,2'-chiropteradiene. (Die unsystematische Numerierung in Formel **3** erleichtert das Verständnis der spektralen Daten.)

Aufarbeitung erhält man aus Acetonitril in 65–70% Ausbeute **3a** als farblose, kristalline Verbindung. Die Röntgen-Strukturuntersuchung ergibt für **3a** eine völlig uner-



wartete Struktur (Abb. 1)^[6], bei der zwei Phosphacyclohexen-Ringe über eine CH₂-Gruppe (zwischen den Phosphoratomen) und drei σ-Bindungen zu einem System aus zwei Fünf- und vier Sechsringen verbunden sind.

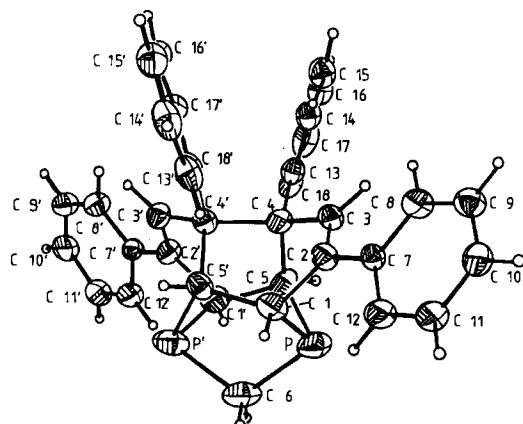


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3a** ist ebenso wie das ¹³C-NMR-Spektrum^[7] in Übereinstimmung mit dieser Struktur (Tabelle 1). Das ³¹P-NMR-Resonanzsignal ($\delta = 66.8$) liegt für tertiäre Phosphane bei extrem tiefem Feld. Ähnliche ungewöhnliche Tieffeldverschiebungen wurden bislang nur für *syn*-7-Phosphanorbornene, *syn*-Benzo-7-phosphanorbornene^[8a] und für *t*Bu₃P^[8b] beobachtet. Die Frage, ob der Grund für die Tieffeldverschiebung bei **3a** die Aufweitung des C5-P-C6-Winkels (97.3°)^[6] oder die räumliche Nähe des freien Elektronenpaares zur C2=C3-Bindung bzw. zum Phenylsubstituenten an C2 ist, ist noch unbeantwortet.

Aus **1** und Dimethyldiazomethan, Diazoethan, Diazo-propan und Methylphenyldiazomethan entstehen analog die Verbindungen **3b–e** (Tabelle 1). Auch hier sind die ³¹P-NMR-Signale für tertiäre Phosphane extrem tieffeld-verschoben ($\delta = 74$ bis 94).

Die Massenspektren von **3** zeigen ebenfalls charakteristische Besonderheiten. In den 70eV-Spektren tritt nur das Molekül-Ion von **1** bei m/z 248 auf und in einigen Fällen (mit geringer Intensität) auch das Radikal-kation von **6** als Fragment-Ion [Phosphinin-CRR']^{•+}, für **3a** z. B. [$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{P}-\text{CH}_2$]^{•+} m/z 262^[9].

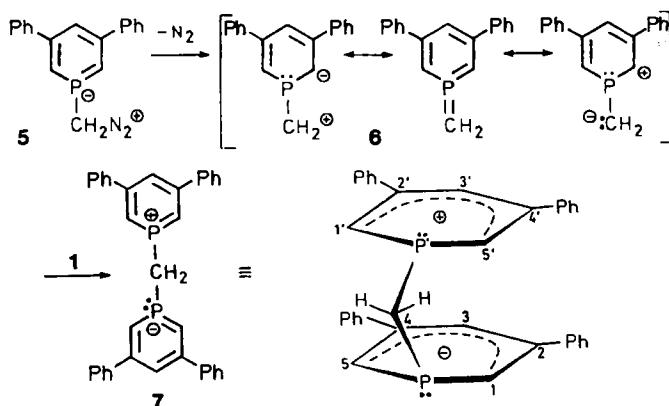
Die Bildung von **3** (für **3a** formuliert) wird durch einen nucleophilen Angriff von Diazomethan am λ³σ²-Phosphoratom von **1** zum Diazoniumsalz **5** und N₂-Eliminierung zur dipolaren Verbindung **6** (cyclisches Derivat der von R. Appel et al. erstmals beschriebenen Bis(methylen)phosphorane^[10]) eingeleitet. Für die Zwischenstufe **6** spricht die Abfangreaktion mit Alkoholen zu den λ⁵-Phosphininen **2**. Durch einen nucleophilen Angriff von **6** auf ein zweites Moleköl **1**^[11] wird das Primäraddukt **7** aus zwei Phosphininmolekülen **1** und einem CH₂-Fragment gebildet, in

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von 3.

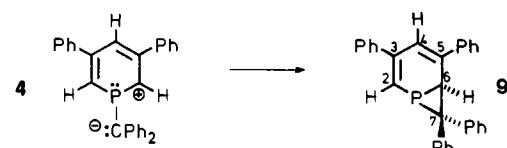
Verbindung	3a	3b	3c	3d	3e
Fp [°C] [a]	146–147 (Zers.)	145–146	115–117 (Zers.)	102–103 (Zers.)	105–107 (Zers.)
Ausbeute [%]	65–75	74	86	84	72
¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃ , δ, J [Hz]):		[b]	[b]		
H1, H1' [c]	3.13 (t)	3.74 (t)	3.31 (d) [d], 3.57 (d) [d]	3.25 (d), 3.50 (d)	H1 3.84 (dd); H1' 2.96, 2.98
² J(PH) [e]	7.14	≈ 6.0	—	—	7.2 (degeneriertes)
³ J(H1, H5') [f]	7.12	≈ 6.1	7.20	≈ 7.0	≈ 7.0 ABX-Spektrum
H5, H5'	2.83 (dd) [d]	3.08 (ABX)	2.90 (d), 2.95 (d)	2.86 (d), 2.93 (d)	3.01 (ddd), 3.12 (ddd)
² J(PH) [g]	28.2	26.0	7.20, 7.04	7.10	24.6, ³ J(PH)=2.7 ³ J(HH)=7.1
H3, H3'	6.05 (dd)	6.06 (dd)	6.02 (d), 6.08 (d)	6.02 (d), 6.07 (d)	6.01 (s), 6.14 (d)
⁴ J(PH)	5.0	4.8	—	—	—
⁴ J(H1, H3)	1.6	1.4	1.6	1.5	1.4
R	1.70 (t)	1.62 (t)	2.07 (q)	1.78–1.98 (m)	1.95 (t)
J(PH) [h]	9.72	10.7	J(HH)=7.6	—	10.1
R'	1.70 (t)	1.62 (t)	1.54 (d)	CH ₃ : 1.32 (t); CH ₂ : 1.78–1.98 (m)	C ₆ H ₅
J(PH)	9.72	10.7		J(HH)=7.2	
³¹ P(¹ H)-NMR (101.25 MHz, CDCl ₃ , H ₃ PO ₄ als int. Standard):					
66.8 (s)	94.3 (s)	79.0, 89.0		73.6, 74.5	80.8, 91.7
J(PP)		18.9 [i]		17.2 [i]	20.9 [i]

[a] Nach Umkristallisation aus CHCl₃/Petrolether (40–60°C) oder Benzol/Petrolether (40–60°C); alle Verbindungen kristallisieren mit 1 Moläquivalent CHCl₃, bzw. Benzol. [b] ¹H(³¹P)-NMR-Spektren. [c] Pseudo-Triplett mit Feinstruktur durch W-Kopplung. [d] Mit Feinstruktur. [e] Diederwinkel α (H1–C–P): ≈ 50° [15]. [f] Identisch mit ³J(H1',H5). [g] Diederwinkel α (H5–C–P): ≈ 10° [15]. [h] Diederwinkel α (R–C–P): ≈ 50° [15]. [i] AB-Spektren.

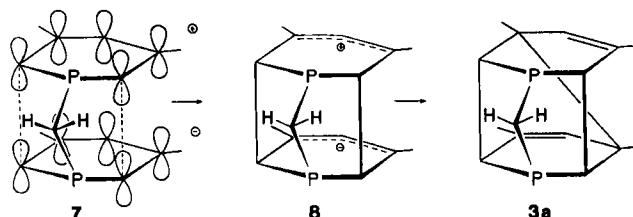
dem ein Phosphinyl-Anion und ein Phosphininium-Ion über eine CH₂-Brücke verknüpft sind.



Für die Bildung von 7 ist ein wenig mesomeriestabilisiertes Diazoalkan Voraussetzung, damit der Dipol 6 für den Angriff auf ein zweites Molekül 1 hinreichend nucleophil ist. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die Umsetzung von 1 mit Diphenyldiazomethan zum bicyclischen Phosphiran 9 führt^[12]. Die 6 entsprechende Zwischenstufe 4 kann sich hier nur durch intramolekularen Ringschluß stabilisieren.



3a entsteht aus 7 vermutlich in einer (5s + 5s)-Reaktion durch eine ionische, intramolekulare [6 + 4]-Cycloaddition unter Knüpfung zweier σ-Bindungen (C1–C5' und C1'–C5) zu 8 mit einem Allylkation- und einem Allyl-anion-Strukturelement, das sich durch die Bildung einer (C4–C4')-σ-Bindung zu 3a stabilisiert^[13].



Während insbesondere kationische (3s + 4s)-, in Einzelfällen aber auch (5s + 2s)-, sowie anionische (5s + 4s)- und (3s + 2s)-Cycloadditionen bereits beschrieben sind^[14], ist der hier angenommene Typ der doppelt ionischen (5s + 5s)-Reaktion unseres Wissens bislang nicht bekannt geworden. Für die Annahme eines nucleophilen Angriffs des Diazoalkans am λ³σ²-Phosphoratom und gegen eine 1,3-dipolare Cycloaddition an die P=C-Bindung spricht auch, daß z. B. Diazoessigester mit 1 in aprotischen Solventien nicht mehr reagiert. Die Elektrophilie der Phosphinine dominiert also klar über deren Dipolarophilie^[15].

Eingegangen am 13. November 1986 [Z 1983]

- [1] T. A. van der Kapp, T. C. Klebach, V. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 40 (1984) 991; G. Märkl, I. Troetsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 901.
- [2] W. Hözl, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1986.
- [3] B. A. Arbuzov, A. F. Lisin, E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1983, 2395; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, Yu. Yu. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 244 (1979) 117; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1977, 1453; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *ibid.* 1981, 1113.
- [4] K. Dimroth, W. Städte, *Angew. Chem.* 80 (1968) 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 881; siehe auch G. Märkl, A. Merz, H. Rausch, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2989.
- [5] Die λ³-Phosphinine bilden farblose Kristalle oder sind ölige Verbindungen mit charakteristischen spektroskopischen Daten (z.B. ¹H-NMR (CDCl₃): δ=4.73–5.04 (dd, ²J(PH)=8.9–10.2 Hz; H2, H6), 6.07–6.11 (dt, ⁴J(PH)=2.22–2.35 Hz, ⁴J(H4, H2 und H4, H6)=1.26–1.36 Hz; H4)).
- [6] Kristallstrukturdaten von 3a·C₆H₆: monoklin, Raumgruppe *P₂/n*, *a*=7.175(3), *b*=11.849(4), *c*=18.293(7) Å, β=96.43(3)°, *V*=1545.45 Å³, *p*_{ber.}=1.29 g cm⁻³, *Z*=2, *F*₀₀₀=552, *μ*(Mo_{Kα})=1.57 cm⁻¹. Im vermessenen Bereich (*h*=11/11, *k*=17/0, 1–26/0; 3<*2θ*<60°) 4508 mögliche unabhängige Reflexe, davon beobachtet (*θ*/2θ-Scans) 1982 (*I*>2.5σ(*I*)),

- Lp und Absorptionskorrektur (empirisch, 6 Reflexe ($6 < 2\theta < 20^\circ$), ψ -Scans), Transmissionsfaktoren: min. 0.672, max. 1.0, Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, Nicolet-R3. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst, H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese. Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop, $R = 0.063$, $R_{\text{w}} = 0.056$; Restelektronendichte: max. 0.521, min. 0.242 e/ \AA^3 . Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P-C1 1.859(3), P-C5 1.891(3), P-C6 1.830(3); C1-P-C6 91.5(1), C5-P-C6 97.3(1), C1-P-C5 90.0(1), P-C6-P 102.9(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52330, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (CDCl₃) von **3a**: $\delta = 44.3$ (d, $J(\text{PC}) = 10.8 \text{ Hz}$; C1, C1'), 37.5 (d, $J(\text{PC}) = 24.4 \text{ Hz}$; C5, C5'), 28.0 (t, $J(\text{PC}) = 25.0 \text{ Hz}$; C6), 59.1 (s; C4, C4'), 143.3 (s; C2, C2'), 137.6, 139.0 (je s; C7, C18, C7', C18'), 125.9–131.7 (C3, C3', übrige Phenyl-C).
- [8] a) L. D. Quin, K. C. Caster, J. C. Kisalus, K. A. Mesch, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7021; b) L. D. Quin, F. C. Bernhardt, *Magn. Reson. Chem.* **23** (1985) 929; b) B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 30.
- [9] In den FD-MS von **3** (MAT 311A – SS 200, 5.5 kV, Eintauchvahren, CH₂Cl₂-Lösungen) sind bei niedrigem Emitterheizstrom (4–5 mA) das Molekül-Ion und das protonierte Molekül-Ion von **3** ($M^{\oplus 0}$, $M\text{H}^{\oplus}$) nachweisbar. Zwischen 5 und 10 mA treten zudem das Molekül-Ion von **1** und das zu **6** gehörende Ion [Phosphinin-CRR] $^{n\oplus}$ auf; daneben werden die Molekül-Ionen der Dimere, Trimer und Tetramere von **6** beobachtet. Beispielsweise im FD-MS von **3a**: 4–5 mA: m/z 510 ($M^{\oplus 0}$), 511 ($M\text{H}^{\oplus}$), – 5–10 mA: m/z 248 (1 $^{\oplus 0}$), 249 (1 H^{\oplus}), 262 (6 $^{\oplus 0}$), 510 ($M^{\oplus 0}$), 511 ($M\text{H}^{\oplus}$); 524 (Dimer von **6**, $D^{\oplus 0}$), 525 ($D\text{H}^{\oplus}$); 786 (Trimer, $T^{\oplus 0}$), 787 (TH^{\oplus}), 1048 (Tetramer $TE^{\oplus 0}$), 1049 ($TE\text{H}^{\oplus}$). – 10–15 mA: m/z 248, 249, 280; 524, 525; 786, 787, 800; 1048, 1049. – ca. 20 mA: m/z 248, 249, 524, 525, 535; 552; 786, 787, 788, 800, 814; 1048, 1049.
- [10] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94** (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 80.
- [11] Reaktion von Phosphanen mit den Nucleophilen RLi, RMgX: G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1967) 458; G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1755.
- [12] **9**: Ausbeute 65% gelbe Kristalle, $F_p = 171^\circ\text{C}$ (Zers.; aus EtOH), ^1H -NMR: $\delta = 3.86$ (dd, $J(\text{PH}) = 13.5 \text{ Hz}$, $J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 0.7 \text{ Hz}$; H6), 6.43 (d; H4), 6.22 (d, $J(\text{PH}) = 55.1 \text{ Hz}$; H2); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR: $\delta = -121.3$ (s).
- [13] **3a** unterliegt bereits in siedendem Benzol der Cycloreversion: Nach 8 h wird ein Moläquivalent **1** in ca. 70% Ausbeute zurückgehalten. In Übereinstimmung damit treten mit gealterten CH₂Cl₂-Lösungen (2 h, Raumtemperatur) im FD-MS starke Signale für **1** sowie die Di-, Tri- und Tetramere von **6** auf (Emitterheizstrom 5–15 mA); entsprechend sind die Intensitäten von $M^{\oplus 0}$ und $M\text{H}^{\oplus}$ für $M = \text{3a}$ stark erniedrigt.
- [14] Siehe z.B. Nguyen Trong Anh: *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 154–156, 164.
- [15] Die beobachteten *J*-Werte stimmen mit den publizierten Daten zur Abhängigkeit der PH-Kopplung vom Diederwinkel α (H–C–P) überein: J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 40.
- [16] 1,3-dipolare Cycloadditionen an die P=C-Bindung von **1**: G. Märkl et al., unveröffentlicht.

Vierkernige gemischvalente Mangankomplexe mit reduziertem TCNE oder TCNQ als η^4 -Brückenliganden**

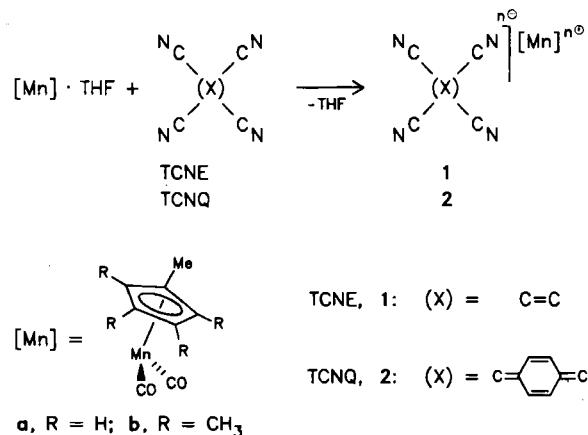
Von Renate Groß und Wolfgang Kaim*

Das Konzept der Einelektronenübertragung (Single Electron Transfer, SET) hat in letzter Zeit viel zum Verständnis der Reaktionen anorganischer^[1a,b] und metallorganischer^[1c,d] Verbindungen beigetragen. Häufig standen dabei mechanistische Aspekte bekannter Reaktionen im Vordergrund^[1i]. Wir zeigen nun, daß die Anwendung dieses Konzepts auch zur Synthese neuer, unerwarteter Komplexverbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften führen kann.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. R. Groß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Hermann-Wilhelm-Stiftung und der Flughafen Frankfurt/Main AG gefördert. Für Absorptionsmessungen im NIR-Bereich danken wir Dr. K. Pohl und Prof. Dr. K. Wieghardt (Bochum).

Setzt man die photolytisch erzeugten Tetrahydrofuran(THF)-Solvate der Organometall-Fragmente **[Mn]** (siehe Schema 1) in äquimolarem Verhältnis mit Tetracyanethylen (TCNE) oder 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) um, so findet eine spontane (!) oxidative Addition zu isolierbaren 1:1-Produkten **1** bzw. **2** statt^[2].



Schema 1. Bildung der TCNE-Komplexe **1** und der TCNQ-Komplexe **2**, jeweils $n=1$. Für $[\text{Mn}]$ -THF, $R=H$, beträgt $E_{\text{ox}}^{\text{p}} + 0.3 \text{ V}$ [3]; für TCNE und für TCNQ beträgt $E_{\text{red}}^{\text{p}}$ gegen SCE.

Ursache der Elektronenübertragung ist zunächst das Verhältnis der Redoxpotentiale beider Reaktionspartner; es existieren jedoch weitere Argumente für eine Formulierung nach Schema 1:

- In den Komplexen **1** und **2** sind die IR-Schwingungsfrequenzen der Organometall-Fragmente ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) zu höheren und die der koordinierten Liganden ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$) zu niedrigeren Energien verschoben^[4] (Tabelle 1); Lage und Intensität der starken C=C(TCNE)-Streckschwingungsbande bei 1420 cm^{-1} weisen ebenso wie die ^{13}C -NMR-Daten (siehe Arbeitsvorschrift) auf unsymmetrische Komplexe mit σ -koordinierten Organometall-Fragmenten^[2] und Radikalion-Liganden^[4–7] hin.
- Mit den elektronenreichereren $C_5(\text{CH}_3)_5$ -Liganden am Metallfragment (**1b**, **2b**) wird die Charge-Transfer-Absorptionsbande zu *höheren* Energien verschoben (Tabelle 1); es handelt sich demnach^[5a] in erster Näherung um einen Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Übergang, bei dem die Destabilisierung der Metallniveaus vor allem das Zielorbital betrifft (vgl. A) in Schema 3).
- Die Reduktionspotentiale der Komplexe **1** und **2** sind *negativer* als die der freien Liganden (Schema 1, Tabelle 1), wogegen Liganden-Reduktionspotentiale ohne vorangehende Elektronenübertragung in der Regel durch Koordination *positiver* werden^[6].
- Während die Komplexe **1** mit reduziertem TCNE stabil sind und aufgrund von Spin-Spin-Kopplung (vgl. A) in Schema 3^[7] scharfe NMR-Signale aufweisen, dissoziert der TCNQ-Komplex **2b** in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante, etwa THF, zu ESR-spektroskopisch nachweisbaren low-spin-Mn^{II}-Spezies^[5b] und freiem TCNQ^{•+}^[8].

Die wohl eindrucksvollste Konsequenz aus der Einelektronenübertragung ist jedoch die Erhöhung der Koordinationsfähigkeit an den drei weiteren σ -Koordinationszentren der potentiellen μ, η^4 -Liganden TCNE und TCNQ. Als Folge der „Cyanophilie“ der $[\text{Mn}]$ -Fragmente^[5c] findet weitere Komplexierung von **1** und **2** bis hin zu **3** bzw. **4** mit erstmal beobachteter maximaler koordinativer Absättigung statt (Schema 2).