

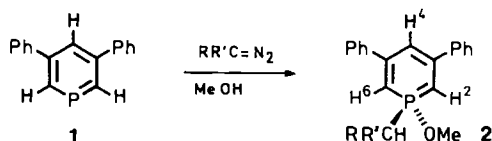
chung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [6] $[\text{Ru}(\text{I})(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)$: IR: $\bar{\nu}$ $[\text{cm}^{-1}] = 1070\text{--}1080$ $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1020 $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ zusätzlich zu den Banden für 1 und PF_6^- . Elektronenspektrum: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 377$ (450), 307 nm (428 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- [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. Parthasarathi: DIRDIF, *Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, Universität Nijmegen, Niederlande 1983.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX76, 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: Diphosphachiropteradiene durch intramolekulare, ionische 5s + 5s-[6 + 4]-Cycloadditionen**

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

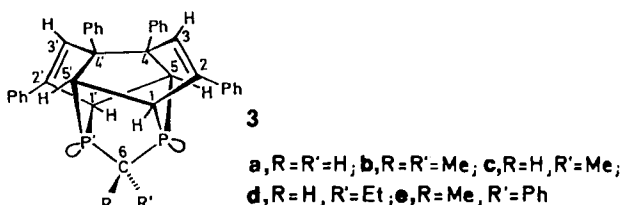
PC-Doppelbindungssysteme und Diazoalkane ergeben je nach Substituenten überraschend unterschiedliche Produkte: Mit offenkettigen Phosphaalkenen reagieren Diazo-methan und seine monosubstituierten Derivate als 1,3-Dipole unter [3 + 2]-Cycloaddition^[1] zu Dihydro-1,2,4-diazaphospholen, mit Diaryl- und Dialkyldiazomethanen entstehen unter Eliminierung von Stickstoff Phosphirane^[2]. Die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung von Aza- und Diazaphospholen reagiert in vielen Fällen analog^[3]. Die $\text{P}=\text{C}$ -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- λ^5 -phosphinine 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- λ^5 -phosphininen 2^[5].



a, $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; **b**, $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$; **c**, $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Me}$; **d**, $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Et}$;
e, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$; **f**, $\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$; **g**, $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_2\text{COOMe}$

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

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 CH_2 -Gruppe (zwischen den Phosphor-Atomen) und drei σ -Bindungen zu einem System aus zwei Fünf- und vier Sechsringen verbunden sind.

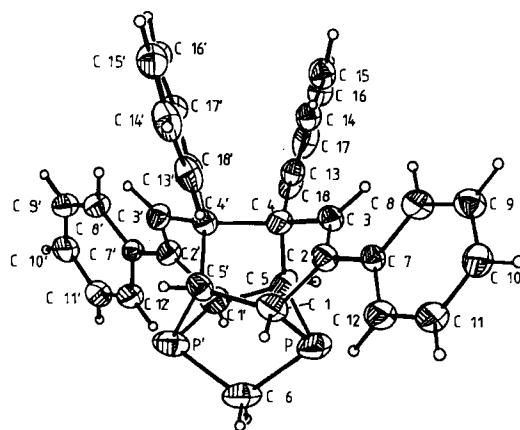


Abb. 1. Struktur von 3a im Kristall.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 3a ist ebenso wie das ^{13}C -NMR-Spektrum^[7] in Übereinstimmung mit dieser Struktur (Tabelle 1). Das ^{31}P -NMR-Resonanzsignal ($\delta = 66.8$) liegt für tertiäre Phosphate bei extrem tiefem Feld. Ähnliche ungewöhnliche Tieffeldverschiebungen wurden bislang nur für *syn*-7-Phosphanorbornene, *syn*-Benzo-7-phosphanorbornene^[8a] und für tBu_3P ^[8b] beobachtet. Die Frage, ob der Grund für die Tieffeldverschiebung bei 3a die Aufweitung des $\text{C}5\text{--P--C}6$ -Winkels (97.3°)^[6] oder die räumliche Nähe des freien Elektronenpaares zur $\text{C}2=\text{C}3$ -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 ^{31}P -NMR-Signale für tertiäre Phosphate extrem tieffeldverschoben ($\delta = 74$ 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 Radikalkation von 6 als Fragment-Ion [Phosphinin-CRR'] $^{\oplus\oplus}$, für 3a z.B. $[\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{P--CH}_2]^{\oplus\oplus}$ m/z 262^[9].

Die Bildung von 3 (für 3a formuliert) wird durch einen nucleophilen Angriff von Diazomethan am $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom von 1 zum Diazoniumsalz 5 und N_2 -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 λ^5 -Phosphininen 2. Durch einen nucleophilen Angriff von 6 auf ein zweites Molekül 1^[11] wird das Primäraddukt 7 aus zwei Phosphininmolekülen 1 und einem CH_2 -Fragment gebildet, in

[*] 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

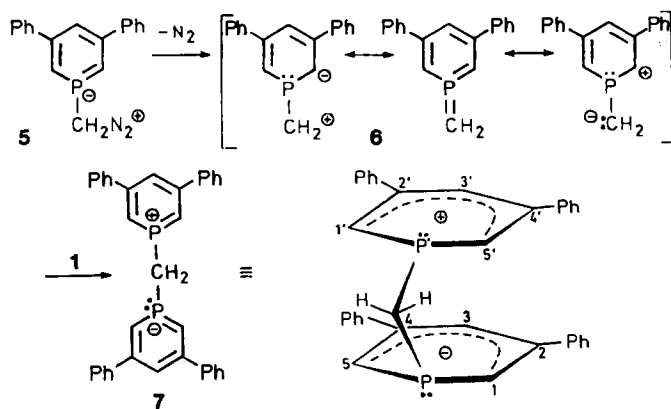
[**] Für den 3 entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff Pentacyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{5,10}]tridecan schlagen wir wegen der fledermausähnlichen Struktur den Trivialnamen „Chiropteran“ (Fledermaus: *chiroptera*) vor. Die Verbindungen 3 sind demgemäß Diphospha-2,2'-chiropteradiene. (Die unsystematische Numerierung in Formel 3 erleichtert das Verständnis der spektralen Daten.)

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von 3.

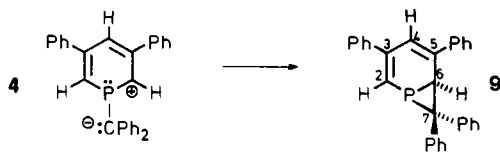
Verbindung	3a	3b	3c	3d	3e
Fp [°C] [a]	146–147 (Zers.)	145–146	115–117 (Zers.)	102–103 (Zers.)	105–107 (Zers.)
Ausbeute [%]	65–75	74	86	84	72
¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃ , δ, J [Hz]):			[b]	[b]	
H1, H1' [c]	3.13 (t)	3.74 (t)	3.31 (d) [d], 3.57 (d) [d]	3.25 (d), 3.50 (d)	H1 3.84 (dd); H1' 2.96, 2.98
² J(PH) [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):					
J(PP)	66.8 (s)	94.3 (s)	79.0, 89.0 18.9 [i]	73.6, 74.5 17.2 [i]	80.8, 91.7 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.

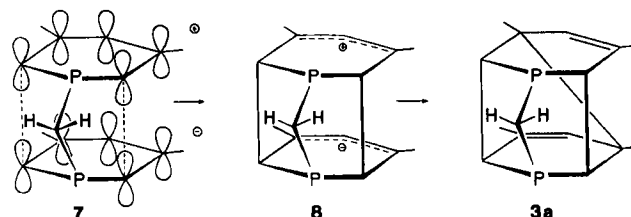
dem ein Phosphinyl-Anion und ein Phosphinium-Ion über eine CH₂-Brücke verknüpft sind.



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 Phosphine dominiert also klar über deren Dipolarophilie^[16].

Eingegangen am 13. November 1986 [Z 1983]

- [1] T. A. van der Knapp, 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. Städe, *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, ρ_{ber.} = 1.29 g cm⁻³, Z = 2, F₀₀₀ = 552, μ(MoKα) = 1.57 cm⁻¹. Im vermessenen Bereich (h = 11/11, k = 17/0, l = 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, M_{ox} ($\chi = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, Nicolet-R3. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst, H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese. Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop, $R = 0.063$, $R_w = 0.056$; Restelektronendichte: max. 0.521, min. 0.242 e/\AA^3 , Ausgewählte Bindungslängen [\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] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) von **3a**: $\delta = 44.3$ (d, $^1J(\text{PC}) = 10.8 \text{ Hz}$; C1, C1'), 37.5 (d, $^1J(\text{PC}) = 24.4 \text{ Hz}$; C5, C5'), 28.0 (t, $^1J(\text{PC}) = 25.0 \text{ Hz}$; 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; 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, Eintauchverfahren, CH_2Cl_2 -Lösungen) sind bei niedrigem Emittierheizstrom (4–5 mA) das Molekül-Ion und das protonierte Molekül-Ion von **3** (M^{\oplus} , MH^{\oplus}) nachweisbar. Zwischen 5 und 10 mA treten zudem das Molekül-Ion von **1** und das zu **6** gehörende Ion [Phosphinin-CRR] $^{\oplus}$ auf; daneben werden die Molekül-Ionen der Dimere, Trimere und Tetramere von **6** beobachtet. Beispielsweise im FD-MS von **3a**: 4–5 mA: m/z 510 (M^{\oplus}), 511 (MH^{\oplus}), 5–10 mA: m/z 248 (1^{\oplus}), 249 ($1H^{\oplus}$), 262 (6^{\oplus}), 510 (M^{\oplus}), 511 (MH^{\oplus}); 524 (Dimer von **6**, D^{\oplus}), 525 (DH^{\oplus}); 786 (Trimer, T^{\oplus}), 787 (TH^{\oplus}), 1048 (Tetramer TE^{\oplus}), 1049 (TEH^{\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, $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$ (Zers.; aus EtOH), ^1H -NMR: $\delta = 3.86$ (dd, $^2J(\text{PH}) = 13.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H4}, \text{H6}) = 0.7 \text{ Hz}$; H6), 6.43 (d; H4), 6.22 (d, $^2J(\text{PH}) = 55.1 \text{ Hz}$; H2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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 zurückerhalten. In Übereinstimmung damit treten mit gealterten CH_2Cl_2 -Lösungen (2 h, Raumtemperatur) im FD-MS starke Signale für **1** sowie die Di-, Tri- und Tetramere von **6** auf (Emittierheizstrom 5–15 mA); entsprechend sind die Intensitäten von M^{\oplus} und MH^{\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 ($\text{H}-\text{C}-\text{P}$): überein: J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 40.
- [16] 1,3-dipolare Cycloadditionen an die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung von **1**: G. Märkl et al., unveröffentlicht.

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

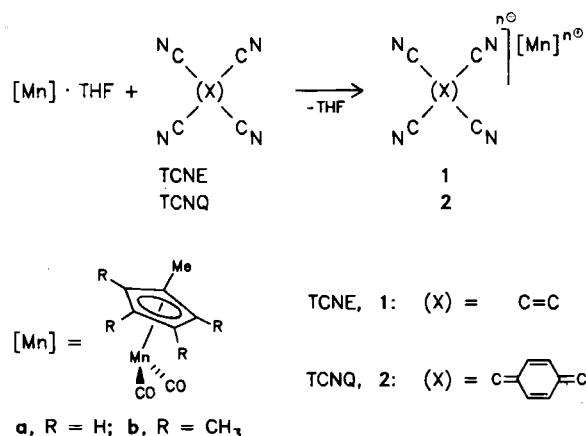
Von Renate Groß und Wolfgang Kaim*

Das Konzept der Eielektronenübertragung (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^[1]. 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-Willkomm-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 $[\text{Mn}] \cdot \text{THF}$, $\text{R} = \text{H}$, beträgt $E_{\text{ox}}^{\text{ox}} + 0.3 \text{ V}$ [3]; für TCNE und für TCNQ beträgt $E_{\text{red}}^{\text{red}} + 0.33 \text{ V}$ 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 $\text{C}=\text{C}(\text{TCNE})$ -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 Radikalanion-Liganden^[4–7] hin.
- Mit den elektronenreicheren $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -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, dissoziiert der TCNQ-Komplex **2b** in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante, etwa THF, zu ESR-spektroskopisch nachweisbaren low-spin- Mn^{II} -Spezies^[5b] und freiem TCNQ^{\ominus} ^[8].

Die wohl eindrucksvollste Konsequenz aus der Eielektronenübertragung 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 [Mn]-Fragmente^[5c] findet weitere Komplexierung von **1** und **2** bis hin zu **3** bzw. **4** mit erstmals beobachteter maximaler koordinativer Absättigung statt (Schema 2).