

wohl der Ringkohlenstoffatome als auch der Methylgruppen. Die ^1H - und die ^{13}C -NMR-Signale zeigen die wegen der Kopplung zu P erwartete Triplettstruktur. Wir führen die geringe Aktivierungsenergie für die Umlagerung (keine Änderung der Spektren bis -80°C) auf die stabilisierende Wechselwirkung des Cp*-Liganden mit dem π^* -Orbital der (p-p) π -Bindung im η^2 -Übergangszustand zurück^[12, 14].

Wie aufgrund der in **3** etwas aufgeweiteten P-C-Bindungen erhofft, lassen sich die Cp*-Liganden leicht substituieren, z.B. schrittweise durch Umsetzung mit Lithiumamiden oder Lithioalkanen (Schema 1). Die unsymmetrischen Diphosphene **4–7** sind durch das AX-Muster in den ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig charakterisiert (Tabelle 1). Die bei der Substitution des zweiten Cp*-Liganden entstehenden Diphosphene **8–11** und deren ^{31}P -NMR-Daten sind bereits bekannt^[6].

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Diphosphene R-P_A-P_B-C₅Me₅ **4–7**. Die Spektren wurden in Lösung mit H₃PO₄ als externem Standard aufgenommen.

Verbindung	δ P _A	δ P _B	J_{PP} [Hz]
4	440.1	529.1	640
5	546.2	478.3	632
6	522.8	492.6	599
7	545.8	522.2	635

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Cp*-Ligand eine P=P-Bindung hinreichend kinetisch stabilisiert, zu einem Diphosphen mit fluktuerender Struktur führt und erstmals Substitutionen an einer P=P-Bindung ermöglicht.

Eingegangen am 6. Juni,
veränderte Fassung am 7. Juli 1986 [Z 1805]

- [1] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **117** (1984) 222.
- [2] P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2481.
- [3] P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl, H. Grohe, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 29.
- [4] A. H. Cowley, E. A. V. Ebsworth, S. K. Mehrotra, D. W. H. Rankin, D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1099.
- [5] P. Jutzi, B. Hielscher, *Organometallics* **5** (1986) 1201; P. Jutzi, B. Hampe, *ibid.* **5** (1986) 730.
- [6] A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389; C. Couret, J. Escudie, H. Ranai vonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* **5** (1986) 113.
- [7] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C 5.
- [8] 2: Diastereomerengemisch 40:60; ^{31}P -NMR (123 MHz): δ = 150.0 (d, $J_{\text{PP}}=273$ Hz, PCl), -28.9 (dd, $J_{\text{PP}}=273$ Hz, $J_{\text{PH}}=257$ Hz); 150.4 (d, $J_{\text{PP}}=233$ Hz, PCl), -53.8 (dd, $J_{\text{PP}}=233$ Hz, $J_{\text{PH}}=269$ Hz). Nebenprodukt ist Me₂C₅-P(Cl)P(Cl)-C₅Me₅ (ca. 10%): ^{31}P -NMR (123 MHz): δ = 140.0 (s), 131.5 (s).
- [9] In Analogie zu E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 1593; *Angew. Chem.* **95** (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 155; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *ibid.* **95** (1983) 495 bzw. **22** (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 639.
- [10] *Arbeitsvorschrift:* Zu 32.8 g (139 mmol) 1 in 270 mL Petrolether 30/70 werden bei 0°C 1.97 g (51.9 mmol) LiAlH₄ in 25 mL Et₂O getropft. Nach 4 h Röhren wird vom Unlöslichen filtriert. Das Filtrat wird mit 100 mL (725 mmol) Triethylamin 5 d gerührt. Nach Filtration und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Toluol aufgenommen. Durch Kristallisation bei -30°C erhält man 5.42 g (23%). **3** als gelbe Kristalle (Fp = 120°C , thermochromes Verhalten: bei -80°C hellgelb, bei 100°C rotorange). – Korrekte Elementaranalyse. $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = 504 (s). ^1H -NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.80 („t“, Me₃, $^1\text{J}_{\text{PH}}+^4\text{J}_{\text{PH}}=1.2$ Hz), $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 123.9 („t“, C₅, $^1\text{J}_{\text{PC}}+^2\text{J}_{\text{PC}}=1.8$ Hz), 12.4 („t“, Me₃, $^1\text{J}_{\text{PC}}+^3\text{J}_{\text{PC}}=3.1$ Hz). MS (70 eV): m/z 332 (M^+ , 6%), 197 ($M^+-\text{C}_5\text{Me}_5$, 18%), 135 (C₅Me₅, 100%). UV/VIS (Pentan): $\lambda(\lg \epsilon)$ = 236 (4.2), 275 (4.1), 407 nm (3.3).
- [11] **3** kristallisiert monoklin; $P2_1/c$, $a=8.297(5)$, $b=17.883(10)$, $c=13.562(7)$ Å, $\beta=99.88(7)^\circ$, $V=1982.4$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.11$ g cm⁻³; Lösung der Struktur mit direkten Methoden (SHELXTL), $R=0.087$ für 1977 unabhängige Reflexe mit $I>2.5\sigma(I)$, Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie,

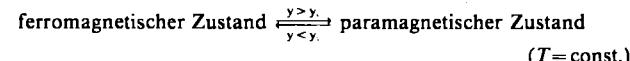
Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52104, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277.
- [13] M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; J. Escudie, C. Couret, H. Ranai vonjatovo, J. Satgé, *Phosphorus Sulfur* **17** (1983) 221; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4845.
- [14] Aufgrund des isolobalen Verhaltens der Fragmente $-\bar{\text{P}}=$ und $-\text{C}(\text{H})=$ liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Verbindung Me₂C₅-CHO vor: R. J. Bushby, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 688.

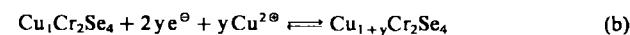
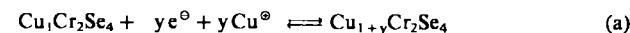
Steuerung magnetischer Eigenschaften durch isotherme Phasenumwandlungen über reversible Elektronen/Ionen-Transferreaktionen

Von Robert Schöllhorn* und Andreas Payer

Zu den interessantesten Aspekten der Einlagerungskemie von Wirtgittern mit elektronischer Leitfähigkeit gehört die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern über chemische Reaktionen bei Raumtemperatur reversibel ändern zu können^[1]. Das bisherige Interesse bezog sich im wesentlichen auf die Modifizierung der elektronischen und optischen Eigenschaften, der Supraleitung und der Struktur in Abhängigkeit vom Reaktionszustand. Wir berichten hier über die Steuerung *magnetischer* Eigenschaften durch Phasenumwandlungen über reversible Elektronen/Ionen-Transferreaktionen bei 300 K mit Kupferselenospinellen Cu_{1+y}Cr₂Se₄ als Modellsystem. Der Vorgang ist korreliert mit der Änderung des stöchiometrischen Index y; bei einer kritischen Konzentration y_c findet die *isotherme* Phasenumwandlung statt nach dem Schema



Strukturen des Spinelltyps weisen formal einen Überschuss an tetraedrischen und oktaedrischen Gitterleerstellen auf, die sich potentiell für Aufnahme und Volumentransport zusätzlicher Kationen eignen. Wir konnten bereits nachweisen, daß Kupferchalcogenospinelle mit geeigneten elektronischen Eigenschaften und beweglichen Cu⁺-Ionen prinzipiell zu topotaktischen Redoxreaktionen fähig sind^[2]. Da der Kupferchromselenospinell CuCr₂Se₄ bei Raumtemperatur sowohl metallische als auch ferromagnetische Eigenschaften hat^[3], untersuchten wir das elektrochemische Verhalten dieser Verbindung in aprotischen und in wässrigen Elektrolytlösungen (Cu⁺/CH₃CN, Cu²⁺/H₂O). Wir fanden, daß die Kupfer-Ionen in CuCr₂Se₄ beweglich sind; der gemessene chemische Diffusionskoeffizient entspricht $\tilde{D}(300\text{ K})=5 \cdot 10^{-11}$ cm² s⁻¹. Der Selenospinell vermag reversible Elektronen/Ionen-Transferreaktionen einzugehen. Gleichung (a) und (b) beschreiben diese Prozesse für den Fall von Cu⁺-bzw. Cu²⁺-Elektrolyten.



Das Potential-Ladungstransfer-Diagramm unter dynamischen Bedingungen (galvanostatische Reaktion) sowie

[*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, Dipl.-Chem. A. Payer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

die Gleichgewichtspotentiale für die kathodische Reduktion von CuCr_2Se_4 im $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrolyt sind in Abbildung 1a wiedergegeben. Ein nahezu gleichförmiger Abfall der Kurve wird beobachtet bis zum Erreichen des Potentials der Kupferabscheidung, das dem Endpunkt der Festkörperreaktion entspricht. Der integrale Ladungstransferwert beträgt dabei $n(\text{e}^\ominus/\text{CuCr}_2\text{Se}_4) = 2$. Für wäßrige Elektrolyte, die Cu^{2+} -Ionen enthalten, sind n und der stöchiometrische Index y durch $y = n/2$ formal korreliert. Die Gültigkeit dieser Beziehung wird durch die analytischen Werte bestätigt, d.h. es tritt keine meßbare Nebenreaktion auf, und die Einlagerung von Cu verläuft quantitativ nach Gleichung (b). Die röntgenographischen Werte (Abb. 1b) entsprechen einem Einphasensystem mit einer kontinuierlichen Änderung der Gitterkonstante im Bereich $0 \leq y \leq 1$. Die Reaktionsprodukte haben kubische Symmetrie; die Gitterkonstante der Endphase ($y = 1$) ist $a = 10.57 \text{ \AA}$, wobei die Gesamtänderung des Einheitszellvolumens 7.0% beträgt. Bei anodischer Oxidation von $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4$ wird der beschriebene Prozeß umgekehrt; nach einem Ladungstransfer von $n=2$ wird die Ausgangsphase ($y=0$) zurück erhalten. Die chemische Oxidation von $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4$, z.B. mit $\text{I}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, führt in ähnlicher Weise zu CuCr_2Se_4 und (löslichem) CuI .

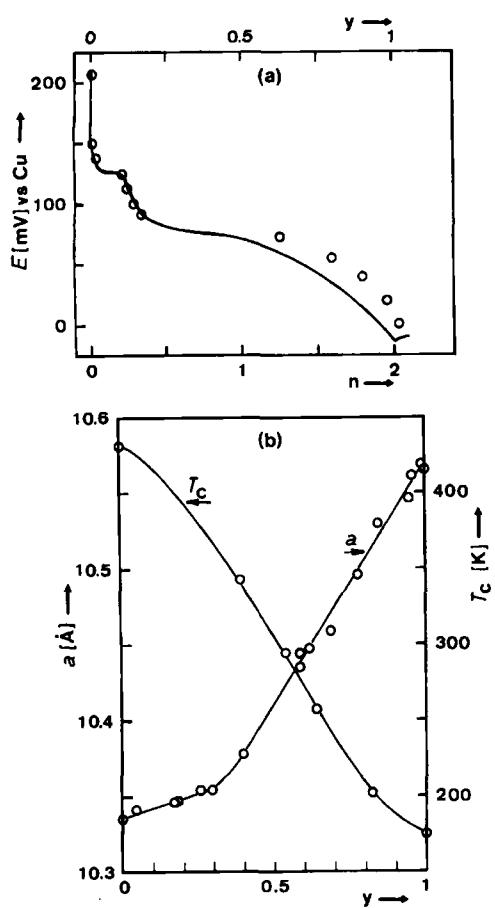
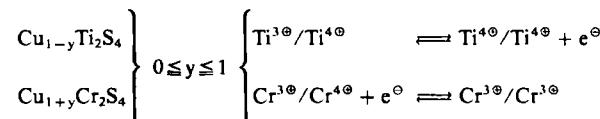


Abb. 1. a) Potential-Ladungstransfer-Diagramm für die galvanostatische kathodische Reduktion von CuCr_2Se_4 (gepreßte polykristalline Arbeitselektroden, Kupfer als Gegen- und Referenzelektrode) zu $\text{Cu}_{1+y}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ in wäßriger Elektrolytlösung ($0.5 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$); Ladungstransfer $n(\text{e}^\ominus/\text{CuCr}_2\text{Se}_4)$; y = stöchiometrischer Index; nominelle Stromdichte 1 A/m^2 ; offene Kreise entsprechen Gleichgewichtspotentialwerten. b) Änderung der kubischen Gitterkonstante a und der Curie-Temperatur T_c mit dem stöchiometrischen Index y von $\text{Cu}_{1+y}\text{Cr}_2\text{Se}_4$. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einer Faradaywaage bestimmt, T_c -Werte wurden aus χ^{-1}/T -Kurven ermittelt. Die Reaktion führte in wäßrigen ($\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$) und in aprotischen ($\text{Cu}^{2+}/\text{CH}_3\text{CN}$) Elektrolyten zu den gleichen Ergebnissen.

Abbildung 1b zeigt die Änderung der Curie-Temperatur T_c der Phasen $\text{Cu}_{1+y}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ als Funktion der Zusammensetzung im Bereich $0 \leq y \leq 1$. Mit steigendem Kupfergehalt verringert sich die kritische Temperatur der Phasenumwandlung erheblich – von 432 K ($y=0$) auf 175 K ($y=1$). Im Verlauf der *isothermen* elektrochemischen Reaktion bei 300 K [Gl. (a), (b)] wird T_c bei $y_c = 0.52$ erreicht (Abb. 1b); dabei findet eine Phasenumwandlung vom spingeordneten ferromagnetischen Zustand zum ungeordneten paramagnetischen Zustand statt. Die kritische Zusammensetzung y_c ist selbst wiederum eine Funktion der Temperatur, bei der der Prozeß abläuft. Die chemische Reaktion ist umkehrbar und kann demnach zur Steuerung der magnetischen Eigenschaften des Festkörpers in Abhängigkeit vom Reaktionszustand benutzt werden. Systeme dieser Art sind für potentielle Anwendungen von Interesse; Untersuchungen mit Permanentmagneten, die sich in Kontakt mit einer durch Rückholfeder gesicherten $\text{Cu}_{1+y}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ -Arbeitselektrode befanden, bewiesen grundsätzlich die Möglichkeit des Aufbaus von Magnetschaltern, die isotherm über die beschriebene chemische Reaktion gesteuert werden. Umgekehrt bildet diese Anordnung im Prinzip einen magnetischen Sensor für die Ermittlung des Reaktionszustandes des chemischen Systems.

Der charakteristische Unterschied in der Reaktionsrichtung zwischen CuTi_2S_4 (vgl. [2]) und CuCr_2Se_4 kann qualitativ auf der Basis der relativen Stabilität der formalen Oxidationszustände der beteiligten Übergangsmetall-Ionen in Chalkogenospinellgittern erklärt werden. Da den Kupfer-Ionen in Chalkogenen die Oxidationszahl +1 zugeschrieben werden muß[4], können die beiden Verbindungen in einem ionischen Modell als gemischtvalente Phasen $\text{Cu}^{\oplus}(\text{Ti}^{3\oplus}\text{Ti}^{4\oplus})(\text{S}^{2\ominus})_4$ und $\text{Cu}^{\oplus}(\text{Cr}^{3\oplus}\text{Cr}^{4\oplus})(\text{Se}^{2\ominus})_4$ formuliert werden. Während CuTi_2S_4 nur *oxidiert* werden kann (zu Ti_2S_4), läßt sich CuCr_2Se_4 unter den angewendeten Bedingungen nur *reduzieren* (zu $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4$):



Dieser Sachverhalt ist auf der Basis der geringeren Stabilität von $\text{Ti}^{3\oplus}$ und der höheren Stabilität von $\text{Cr}^{3\oplus}$ im Vergleich zu den koexistierenden Ionen $\text{Ti}^{4\oplus}$ bzw. $\text{Cr}^{4\oplus}$ (in Chalkogenospinellen) zu verstehen.

Die magnetische Ordnung in Kupferchalkogenospinellen kann aufgrund von $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{III}$ - (Superaustausch) und $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{IV}$ -Wechselwirkungen interpretiert werden^[5a,b]. Der Abfall von T_c mit zunehmendem Einlagerungsgrad y ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die ferromagnetische Kopplung $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{IV}$ erheblich stärker ist als die Kopplung $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{III}$ ^[5].

An den verwandten ferromagnetischen Chalkogenospinellen CuCr_2S_4 und CuCr_2Te_4 fanden wir ein Verhalten, das dem des beschriebenen Selenospinellsystems entspricht. Weiterführende Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß der Einlagerung von Li^\ominus im Hinblick auf den starken Unterschied in der Bindungsionizität Cu/X und Li/X ; die Möglichkeit der Li^\ominus -Einlagerung in Oxide und Chalkogenide vom Spinelltyp wurde in neueren Veröffentlichungen nachgewiesen^[2,6,7].

Eingegangen am 12. Mai 1986 [Z 1770]

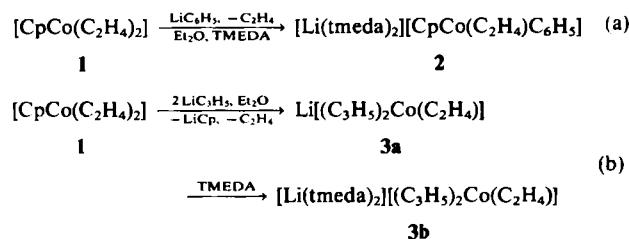
CAS-Registry-Nummern:
 CuCr_2Se_4 : 12140-05-5.

- [1] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; R. Schöllhorn in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds, Vol. 1*, Academic Press, New York 1984, S. 249; M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982; F. A. Lévy: *Intercalated Layered Materials*, Reidel, Dordrecht 1979.
- [2] R. Schöllhorn, A. Payer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 67.
- [3] T. Kanomata, H. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* 36 (1974) 1322.
- [4] J. C. W. Folmer, F. Jelinek, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 153.
- [5] a) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 261; b) R. J. Bouchar, P. A. Russo, A. Wold, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 685; c) F. K. Lotgering, G. H. A. M. van der Steen, *Solid State Commun.* 9 (1971) 1741.
- [6] J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, *Rev. Chim. Minér.* 21 (1984) 435.
- [7] S. Sinha, D. W. Murphy, *Solid State Ionics* 20 (1986) 81.

Heterometall-Zweikernkomplexe durch Ethenverdrängung mit Grignard- oder Diorganomagnesium-Verbindungen**

Von Klaus Jonas*, Gerd Koepe und Carl Krüger

Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt **1**^[1], Quelle für die synthetisch vielseitig verwendbare CpCo-Einheit^[1-4], reagiert mit Phenyllithium unter Ethenverdrängung zum CpCo-Komplexsalz **2** [Gl. (a)]^[5, 6]. Gegenüber Allyllithium in Diethylether verhält sich **1** hingegen so, wie man es von einem Ethencobalt(I)halogenid erwarten würde: Der Cp-Ligand wird glatt gegen eine Allylgruppe ausgetauscht, und als Produkt erhält man die Lithium-Cobalt-Verbindung **3a**, die als Ethenkomplex mit zwei an Cobalt koordinierten π -Allylgruppen in den *N,N,N',N'*-Tetramethylallylendiamin(TMEDA)-Komplex **3b** überführt werden kann [Gl. (b)]^[2, 5, 6].

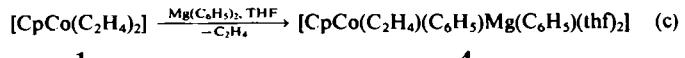


Wir haben nun gefunden, daß die partielle und vollständige Verdrängung der Ethenliganden in **1** auch mit Diorganomagnesium-Verbindungen gelingt [Gl. (c) und (d)] und daß selbst Grignard-Verbindungen dafür noch reaktiv genug sind [Gl. (e) und (f)]. Gemeinsam ist den Umsetzungen nach (c)-(f), daß sie im Unterschied zu der nach (b) unter Erhaltung der Bindungsbeziehung im CpCo-Fragment verlaufen^[7]. Aus **1** und $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in Tetrahydrofuran (THF) entsteht **4** [Gl. (c)] und aus **1** und $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ der ethenfreie MgCo-Zweikernkomplex **5** [Gl. (d)], der durch zwei verschiedene Allyl-Liganden gekennzeichnet ist. Der eine ist π -koordiniert und der andere an Magnesium σ -koordiniert (mit dynamischem Verhalten)^[6]. Der Aufbau von Dreikernkomplexen durch Anbindung zweier CpCo-Einheiten an $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ gelingt nicht: Bei Umsetzung von **1** z. B. mit $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 2:1 wird nur ein Äquivalent Ethen freigesetzt.

[*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. G. Koepe, Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

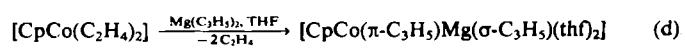
[†] Kristallstrukturanalyse.

[**] Priv.-Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott danken wir für die NMR-Spektren.



1

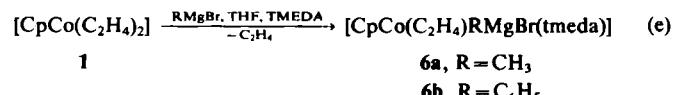
4



1

5

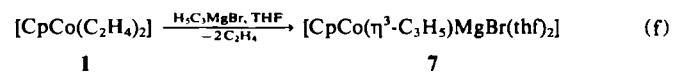
Methyl- oder Phenylmagnesiumbromid reagieren mit **1** bei Raumtemperatur in Diethylether nicht; erst der Zusatz von THF oder die Verwendung von THF als Lösungsmittel machen die Grignard-Verbindungen so reaktiv, daß Ethen freigesetzt wird und nach Zugabe von TMEDA die Ethen-Komplexe **6** entstehen [Gl. (e)]. Allylmagnesiumbromid und **1** ergeben in THF den ethenfreien Zweikernkomplex **7** [Gl. (f)].



1

6a, R = CH₃

6b, R = C₆H₅



1

7

Die Zusammensetzung der neuen CoMg-Komplexe ist durch Elementaranalysen gesichert, für **6b** und **7** sowie für **2**, **3b** und **5** liegen NMR-Daten vor^[6]. Charakteristisch für den Komplex **6b** ist die deutliche Hochfeldverschiebung der ¹³C-NMR-Signale des Ethenliganden im Vergleich zum Ethenignal von **1**^[1]. Um Genaueres über Struktur und Bindungsverhältnisse zu erfahren, wurden Kristallstrukturanalysen von **6b** und **7** durchgeführt.

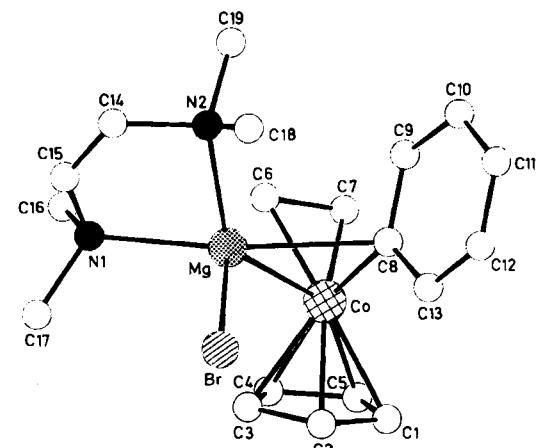


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall [8, 15].

Neuartig am Zweikernkomplex **6b** ist – abgesehen von seiner Darstellung durch Umsetzung einer halogenfreien Übergangsmetallverbindung mit einer Grignard-Verbindung unter Freisetzung von Ethen^[9] –, daß er eine TMEDA-modifizierte, komplett Grignard-Verbindung in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetallatoms enthält (Abb. 1). Das zentrale Cobaltatom in **6b** ist annähernd pseudo-tetraedrisch koordiniert: Ethen und der Cp-Ring beanspruchen je eine Koordinationsstelle, die beiden anderen sind von Magnesium und der carbanionischen Phenylgruppe besetzt. Die Phenylgruppe ist über eine σ -Bindung an das Cobaltatom gebunden; ihre Ringebene ist so ausgerichtet, daß zusätzlich zur Co–Mg-Bindung (2.565(3) Å)^[10] eine Ionenpaarwechselwirkung^[11] mit dem Magnesiumatom möglich ist (Mg–C8 2.572(9) Å). Das Vor-