

Die Aromatenkomplexe des Chroms

Der lange Weg von der ersten Synthese bis zur Aufklärung der Struktur

Egon Uhlig, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, 07743 Jena

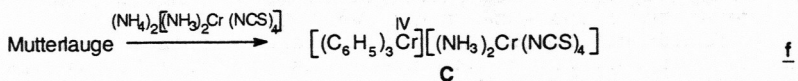
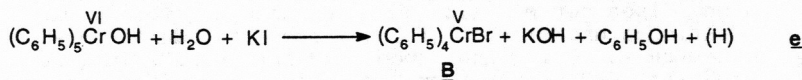
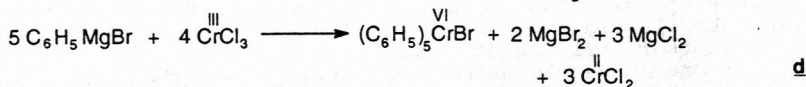
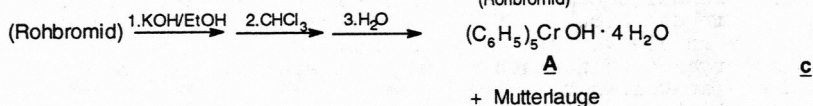
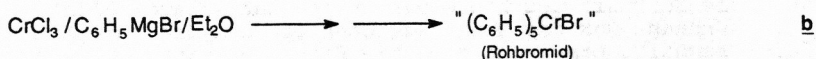
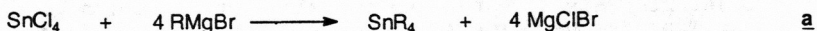
Das Jahr 1993 ist für die Komplexchemiker ein Jubeljahr: Vor nunmehr 100 Jahren erschien in einer der ersten Nummern der Zeitschrift für Anorganische Chemie ein Artikel von Alfred Werner (1866-1919) "Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen" (1). Dieser Artikel legte den Grundstein der Komplexchemie, und er ist nicht nur für die Chemiegeschichte, sondern auch noch für die heutige anorganische Chemie von eminenter Bedeutung.

Vor knapp einem Jahr, nämlich am 30. Juni 1992, begingen wir den 100. Geburtstag von Franz Hein (1892 - 1976), dem Verfasser der "Chemie der Komplexverbindungen" (2), einem deutschen Standardwerk der fünfziger Jahre. Heins Einordnung in die wissenschaftliche Familie wird wohl am besten durch einen verbürgten Ausspruch Walter Hiebers (1892-1976) deutlich: "Es gibt in Deutschland zwei Komplexchemiker, der andere ist Herr Hein." Es besteht eine historische Beziehung zwischen Werner und Hein: Werner war einer der ersten Doktoranden von Arthur Hantzsch (1857-1935) in Zürich. Er promovierte mit einer Arbeit über die Stereochemie von Verbindungen mit Doppelbindungen unter Stickstoffbeteiligung. Die Ergebnisse wurden 1890 publiziert (3). Es sei nur der Kommentar Hantzschs am Ende dieser Abhandlung zitiert:

Schließlich erfüllt der Unterzeichnete nur eine Pflicht der Gerechtigkeit, indem er für den Fall, daß obigen Entwicklungen einige Bedeutung zuerkannt werden sollte, die Erklärung abgibt, daß diese gemeinsam mit Herrn A. Werner veröffentlichte Theorie in allem Wesentlichen das geistige Eigentum des Herrn Werner ist.

Hein arbeitete fast 30 Jahre später im Institut von Hantzsch, nunmehr in Leipzig und promovierte 1917. In einer Publikation aus dieser Zeit geht es um die Konstitution der Alkalisalze aromatischer Polynitroverbindungen (4). Die Autoren führen die sichtbaren Absorptionsmaxima, die zu kräftigen violetten Färbungen führen, auf "konjugierte chinoiden" Strukturen zurück. Es ist nicht mehr weit zu moderneren Vorstellungen, die das Gewicht polarer Grenzstrukturen mit einer weitgehenden Ladungsdelokalisierung in den Vordergrund stellen.

Wenig früher (vgl. die Eingangsdaten bei der Redaktion) erschien eine Kurzmiteilung von Hein allein (5). Er beschreibt die ersten Vertreter einer nachmals so berühmten Verbindungsklasse, nämlich der π -Aromatenkomplexe, hier speziell des Chroms. Es war bekannt (6), daß Organoverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Umsetzung vor Grignardverbindungen mit binären Halogeniden dargestellt werden können (Gl. a). Hein versuchte nun in analoger Weise die Synthese der Organoverbindungen der Übergangsmetalle am Beispiel des Chroms. Die Präparationsvorschrift publizierte er 1921 (7): Chrom(III)-chlorid wird in Ether mit Phenyl-



magnesiumbromid unter Eis-Kochsalz-Kühlung umgesetzt. Nach mühsamer Aufarbeitung, die auch den bei Grignardumsetzungen üblichen Hydrolyseschritt umfaßt, erhält man eine Verbindung mit ungewöhnlichen Analysendaten: Pentaphenylchrombromid (Gl. b). (Im folgenden werden zunächst die Heinschen Verbindungsamen benutzt, da sie ja elementaranalytisch völlig unantastbar sind). Im einzelnen heißt es:

Die Ausbeute ist nicht hervorragend und beträgt kaum mehr als 20 % des angewandten Chrom(III)-chlorids; sie wird leicht geringer, wenn man nicht für genügend Kühlung sorgt und es unterläßt, zumal während der ersten halben Stunde nach dem Eintragen des Chrom(III)-chlorids, auf gute Durchmischung zu achten. Es kann dann sogar passieren, daß sich die Reaktion - selbst bei starker Außenkühlung - explosionsartig steigert und un-

ter rapider Erwärmung binnen weniger Minuten der ganze Ether wegkocht. Natürlich ist die Ausbeute dann auch gleich Null.

Pentaphenylchrom-bromid wäre eine Verbindung des Chrom(VI). Hein wußte, daß seine Verbindung nicht analysenrein war, deshalb die Bezeichnung "Rohbromid" und deshalb die vielfältigen Bemühungen, zu einer sauberen Verbindung zu kommen. Die wurde schließlich in dem "Hydroxid" (A) gefunden (Gl. e).

Interessant sind die Heinschen Vorstellungen über die Bildungsreaktion des Bromids: Er formuliert eine Disproportionierung des Chrom(III)-chlorids unter Bildung von Chrom(VI) und Chrom(II) (Gl. d). Er konnte damit auch die Ausbeute von nicht mehr als 20 % bezogen auf eingesetztes Chrom erklären. Trotzdem war eigentlich nichts bewiesen, vor allem auch die Herkunft des Diphenyls in der Mutterlauge nicht, und überhaupt war das Ganze ungewöhnlich und damit erfolgsträchtig. Das macht auch die Bitte verständlich, die schon in der Arbeit vor 1919 ausgesprochen wurde (5): "Ich möchte an die verehrten Fachgenossen die Bitte richten, die Chromorganoverbindungen mir zur weiteren Bearbeitung überlassen zu wollen."

Diese Bitte war naheliegend, aber über Jahrzehnte eigentlich überflüssig. Die Gründe nennt F.A. Cotton in einem Übersichtsartikel aus dem Jahre 1955 (8):

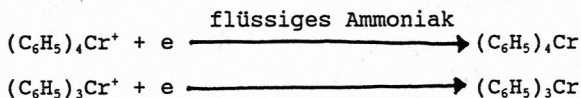
Die Chemie der Heinschen Polyphenylchromverbindungen ist lange eine der faszinierendsten, aber auch verblüffendsten Phasen der metallorganischen Chemie gewesen. Die Reaktionen und Eigenschaften dieser Verbindungen erscheinen so völlig unorthodox und ihre Herstellung so ermüdend, daß Skeptizismus, heimlich oder offen, gegenüber Heins Angaben geäußert wurde.

Das "Ermüdende" belegt die oben zitierte eigene Aussage Heins. Das Unorthodoxe war zweifellos das Chrom(VI) in einer metallorganischen Verbindung, wenn das Ganze auch heute wieder etwas zu relativieren wäre, angesichts des Hexamethylwolframs von Wilkinson (9) und des Methylrheniumtrioxids von Herrmann (10).

Chronologisch gesehen folgten auf das "Hydroxid" A die Tetraphenylchromsalze B (11) und die Triphenylchromsalze C (12), formal mit den Oxidationsstufen V und IV des Chroms. B entsteht durch "anomale Salzbildung" aus A (Gl. e). (H) wurde um der Stöchiometrie willen formuliert; über den Verbleib war keine Aussage möglich. Aber in der Gleichung e taucht eine Species auf, die sicher nachgewiesen wurde: Phenol, und Phenol bzw. Phenolat werden bei der abschließenden Diskussion der "unorthodoxen" Synthese der Polyphenylchromverbindungen noch eine wesentliche Rolle spielen. Als Triphenylchromsalz wurde das Reineckat C aus der nach Abtrennung von A verbleibenden Mutterlauge in Form orange-roter Kristalle gefällt (Gl. f).

Nun war Hein in den zwanziger und frühen dreißiger Jahren

auch in der Elektrochemie engagiert. Beispielhaft seien die Untersuchungen über den Elektrolytcharakter von Alkaliäthylen in Metalläthylen als Lösungsmitteln genannt (13,14). Was lag daher näher, als die kathodische Reduktion von Polyphenylchromsalzen zu untersuchen? Das gelang in flüssigem Ammoniak (15). Tetraphenylchrom und Triphenylchrom konnten als gelbbraune, amorphe, allerdings sehr instabile und nie völlig ammoniakfreie Substanzen erhalten werden.

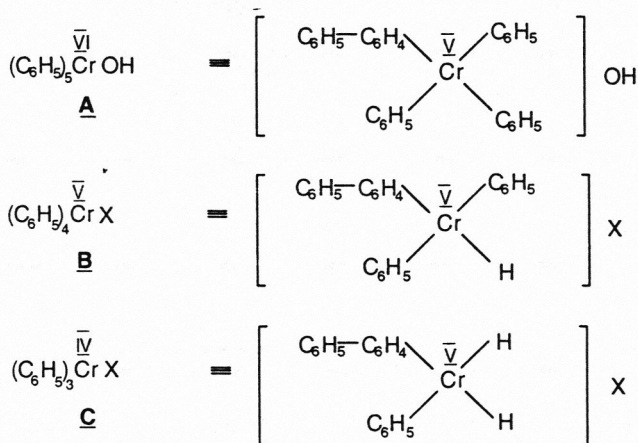


Resumiert man die Kenntnisse über die Polyphenylchromverbindungen vom Anfang der dreißiger Jahre, so fallen trotz der formulierten Wertigkeitsunterschiede des Chroms in A, B und C bemerkenswerte Analogien auf:

- Alle Verbindungen, Hydroxide und Salze, haben die gleiche orangefarbene Farbe; ungewöhnlich in Anbetracht der Abhängigkeit der Farbe einfacher Chromverbindungen von der Oxidationsstufe;
- alle Verbindungen sind gegenüber Wasser hinreichend stabil; bemerkenswert für metallorganische Verbindungen;
- es ist eine kathodische Reduktion der Kationen zu den entsprechenden neutralen Species (Hein spricht von Radikalen) möglich.

So war es vielleicht auch nicht so überraschend als Klemm und Neubert (16) eine vollkommene Analogie der Salze in bezug auf das magnetische Verhalten fanden: 1.73 B.M., entsprechend einem ungepaarten Elektron. Das war nach den damaligen Erfahrungen nur mit Chrom(V) zu vereinbaren. Die Autoren machten daher entsprechende Strukturvorschläge: Erwähnenswert ist die Formulierung von Diphenyl neben Phenyl als Ligand und für B und C die Annahme von Hydridoliganden. Einen sicheren Nachweis für die Hydridoliganden gab es allerdings nicht. Klemm setzt Valenzstriche zwischen Chrom und Arylrest. Nach unserem heutigen Verständnis hat er damit σ -Chrom-Kohlenstoff-Bindungen angesprochen.

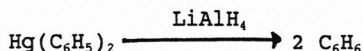
Um 1950 begann die neue Ära der metallorganischen Chemie; ein Markstein ist die Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren; ein anderer die Entdeckung des Ferrocens durch Pauson (17) und Miller (18), unabhängig voneinander. Bald wurde die Sandwich-Struktur erkannt und die Befolgung der 18-Elektronenregel postuliert. Danach werden die insgesamt 12 π -Elektronen der beiden aromatischen Cyclopentadienylanionen für die koordinative Bindung herangezogen, damals eine ungeheuerliche Neuigkeit.



Dieser Aufschwung der metallorganischen Chemie war auch der Anlaß, die Heinschen Polyphenylchromverbindungen erneut aufzugreifen, in Heins eigenem Laboratorium, nunmehr in Jena, und anderwärts. Hier sind zwei Namen zu nennen: Harald Zeiss und Minoru Tsutsui. Oben wurde der Artikel von F.A. Cotton (8) aus dem Jahre 1955 zitiert, in dem die damalige Position der Chemiker zu der Heinschen Verbindung reflektiert wird. Cotton fügt aber hinzu, daß Zeiss und Tsutsui einen großen Teil von Heins experimentellen Ergebnissen bestätigt hätten. Die Autoren selbst schreiben in ihrer 1957 erschienenen Arbeit (19):

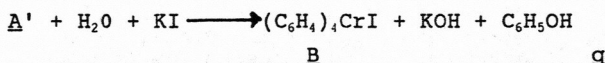
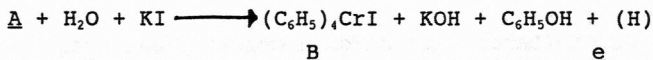
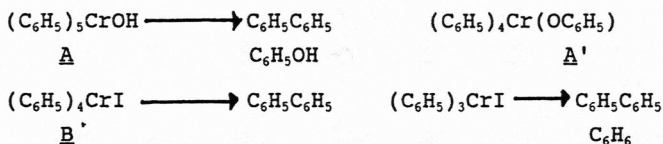
Nur in drei von über fünfzig Versuchen erhielten wir das Rohbromid, aus dem Pentaphenylchromhydroxid hergestellt werden konnte. Wir schreiben diese Mißerfolge unseren Bemühungen um den Ausschluß von Luftsauerstoff zu, wodurch die Phenolatbildung ausgeschlossen wird.

Zeiss und Tsutsui reproduzierten aber nicht nur, wenigstens sporadisch, die Synthese, sondern sie führten mit den Polyphenylchromverbindungen auch die Experimente durch, die die Strukturdiskussion zum Abschluß führen. Sie setzten die Heinschen Verbindungen mit den damals in Mode gekommenen Lithiumalanat um. Sie hatten vorher gefunden, daß dieses Reagenz z. B. aus Diphenylquecksilber Benzol in Freiheit setzt:



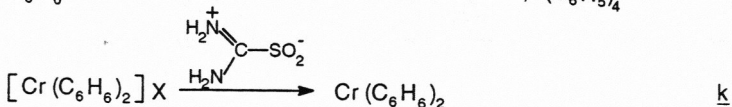
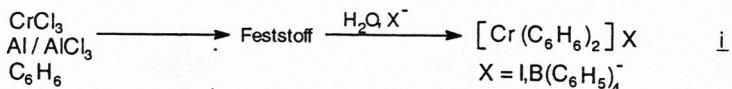
Wenn die Strukturvorschläge für die Polyphenylchromverbindungen stimmten, dann war bei den Umsetzungen mit Lithium-

alanat nur Benzol als aromatischer Kohlenwasserstoff zu erwarten. Aber es kam anders. Halbquantitativ wurden folgende Produkte nachgewiesen:



Ein erstes Ergebnis war damit, daß es sich bei A um ein Phenolat A' handelt mit Tetraphenylchrom als Gegenion, um zunächst noch bei der Heinschen Nomenklatur zu bleiben. Über A oder A' ist elementaranalytisch nicht zu entscheiden: 26 H bei A stehen 25 bei A' gegenüber. Mit A' erweist sich die früher als anomal angesehene Salzbildung gemäß Gl. e als sehr normal (Gl. g). Es entfällt das nicht gesicherte (H) und die alkalische Reaktion von A' geht auf die Protolyse des Phenolates zurück. Aber noch wichtiger war ein zweiter Schluß, der aus der Umsetzung von A' mit Lithiumalanat zu ziehen war: Die Verbindung kann kein Phenyl enthalten, allenfalls Diphenyl (vgl. dazu die Strukturvorschläge von Klemm!)

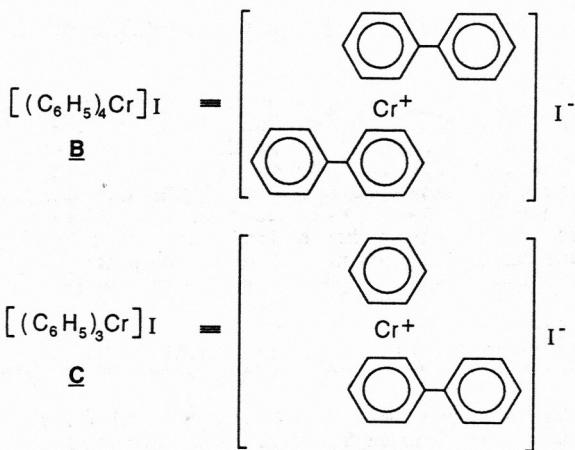
Zum Verständnis der weiteren Entwicklung muß man das wissenschaftliche Klima jener Jahre bedenken. Dem Ferrocen folgte ein ganzer Schwall von Metallocenen, synthetisiert von E.O. Fischer und G. Wilkinson in jenem atemberaubenden Wettbewerb. Fischer und Hafner hatten auch eine neue ergiebige Synthese von Chromhexacarbonyl mit Aluminium/Aluminiumtrichlorid als Reduktionsmittel gefunden (Gl. h). Sie sprachen von "reduzierenden Friedel-Crafts-Bedingungen". In folgenden Versuchen arbeiteten sie ohne Kohlenmonoxid (20). Das Produkt war ein Feststoff, der mit Wasser neben einem amorphen Rückstand eine gelbe Lösung ergab. Daraus ließen sich nach entsprechender Aufarbeitung mit großvolumigen Anionen (I^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$) Salze fällen (Gl. i), die nach der Analyse Benzol enthalten mußten. Die Autoren gingen einen Schritt weiter: Sie behandelten die Chrom(I)-Salze mit Formamidinsulfonat, einem der stärksten Reduktionsmittel in wäßriger Lösung, und erhielten Di(benzol)-Chrom (Gl. k) in tiefbraunen, diamagnetischen Kristallen. Die Ferrocenologie unter Befolgung der 18-Elektronenregel war perfekt.



Der wissenschaftliche Erfahrungsschatz der mittleren fünfziger Jahre, der in besonderem Maße in den Arbeiten von Fischer, Wilkinson und Cotton zum Ausdruck kam, war für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse von Zeiss und Tsutsui notwendig, aber es bedurfte des individuellen Anstoßes, um diesen Erfahrungsschatz in eine solide Aussage umzumünzen. Zeiss (10) berichtet, daß der entscheidende Gedanke von Lars Onsager stammt, dem Nobelpreisträger des Jahres 1968 für Chemie (etwas ungewöhnlich für einen theoretischen Physiker). Er war wie Zeiss an der Yale-Universität tätig, zeigte ein reges Interesse für dessen Arbeiten und besaß die notwendige Unbefangenheit für den Vorschlag, die Heinschen Polyphenylchromsalze seien keine σ -Verbindungen, sondern π -Komplexe des Chrom(I).

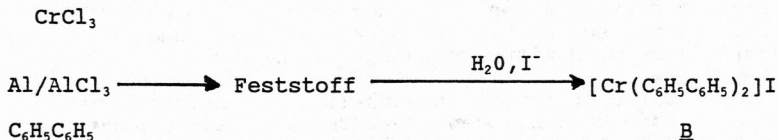
Daß zu diesem Vorschlag Unbefangenheit gehörte, vermögen Zeitzeugen zu belegen: Das π -Komplexpostulat wurde einer breiteren wissenschaftlichen Öffentlichkeit erstmals von Cotton (8) in dem mehrfach zitierten Artikel aus dem Jahre 1955 mitgeteilt. Es ging in diesem Artikel um eine Darstellung des Status quo in Sachen Übergangsmetallorganischer Verbindungen. Cotton konnte die Position des Betrachters beziehen; vielleicht veranlaßte diese Position die Herausgabe der "Chemical Reviews", dem π -Komplexpostulat eine Chance zu geben.

Die Redaktion des "Journal of American Chemical Society" jedenfalls akzeptierte die Originalarbeit von Zeiss und Tsutsui (19) erst am 29.11.1956, immerhin 13 Monate nach der Annahme der Publikation von Fischer und Hafner (20) über das Di(benzol)-Chrom. Trotzdem muß man wohl Zeiss und Tsutsui die berühmte Nasenlänge voraus bei der Kreation der π -Komplexvorstellungen für die, und nun sei der Name zum letzten Mal gebraucht, Polyphenylchromsalze zubilligen: Sie haben nämlich im September 1954 auf der 126. Tagung der American Chemical Society darüber vorgetragen und noch im gleichen Jahr eine vorläufige Publikation eingereicht (19). Aber ein offenbar gewichtiger Gutachter verhielt sich zurückhaltend: Eine stabile Bindung des stabilen Benzols an ein Metall war wohl doch zu ungewöhnlich. Die Redakteure der "Zeitschrift für Naturforschung" hatten 1955 den bes-



seren Blick. Dabei darf aber nicht vergessen werden, E.O. Fischer entstammte der Hieberschule in München; die hatte Gewicht in Deutschland. Das mußte eine Redaktion beachten.

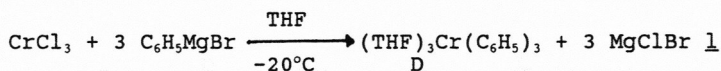
Den letzten Beweis für die Entstehung von Bis(diphenyl)-chrom(I)-Salzen im Zuge eines Grignardansatzes erbrachte eine unabhängige Synthese (21): Die reduzierende Friedel-Crafts-Synthese mit Diphenyl anstelle von Benzol als Reaktionspartner ergab ein völlig identisches Produkt:



Das π -Komplexkonzept erklärt nunmehr zwanglos die für den Komplexchemiker besonders wichtigen physikalischen Eigenschaften der Heinschen Salze:

- Es handelt sich bei $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2](\text{OC}_6\text{H}_5)$ (A'), $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{I}$ (B) und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (C) um Low-spin-Komplexe des Chrom(I), denen an der 18-Elektronenkonfiguration ein Elektron fehlt. Wie beim Ferricinium-Ion beträgt daher das magnetische Moment 1,73 B.M.
- Der mit Chrom(I) zentrierte Chromophor ist bei allen drei Verbindungen gleich, deshalb die uniforme orangefarbene Farbe.

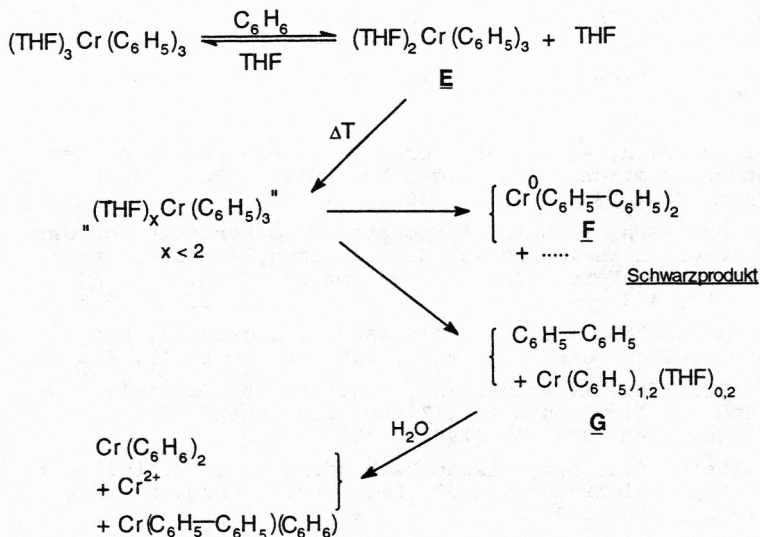
Das Konzept der normalen Chrom-Kohlenstoff-Bindungen, in unserer heutigen Sprachregelung der σ -Chrom-Kohlenstoffbindungen, in den Heinschen Komplexen war damit überwunden. Aber die Wiedergeburt folgte auf dem Fuße. Sie war verbunden mit der breiten Einführung eines neuen Lösungsmittels in die metallorganische Chemie, nämlich des Tetrahydrofurans. Wie Diethylether ist THF ein Sauerstoffdonator, aber als solcher ungleich wirkungsvoller. Zeiss und Herwig (22) konnten durch den Übergang in das Lösungsmittel THF die Verbindung herstellen, die Hein 1919 erwartet hatte: Triphenylchrom, allerdings stabilisiert durch drei THF-Liganden, die die Koordinationsphäre des Chrom(III) auf 6 ergänzen (1):



Es gibt genetische Beziehungen zwischen D als σ -Verbindung des Chrom(III) und etwa Bis(diphenyl)-chrom als π -Aromatenkomplexe des Chrom(0). Weil sie etwas Licht in den komplizierten Mechanismus der Entstehung der π -Aromatenkomplexe des Chrom(I) über den Grignardweg bringen, seien sie zum Abschluß vorgestellt.

Die Abspaltung des stabilisierenden THF aus den roten Komplex D vollzieht sich in Stufen. Aus einer rot gefärbten Lösung von D in wenig Benzol scheidet sich alsbald der grüne Komplex $(\text{THF})_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (E) ab. E ist thermolabil: Beim Erwärmen im Vakuum, aber auch bei längerer Behandlung mit Ether spaltet es unter durchgreifender Zersetzung das THF ab. Es entsteht ein "Schwarzprodukt", das bei der Umsetzung in Ether direkt erhalten wird. Der stärkere Donator THF stabilisiert also das Primärprodukt der Umsetzung von Chrom(III)-chlorid mit Phenylgrignardreagenz.

Das Schwarzprodukt ist nicht einheitlich. Intensive und, um bei dem Ausdruck zu bleiben, "ermüdende" Untersuchungen der Heinschen Schule, die sich bis in das Jahr 1965 erstreckten, führten zur Identifizierung zweier Bestandteile und zur analytischen Charakterisierung eines dritten (23,24): Etwa 11 % des eingesetzten Chroms erscheinen als Bis(diphenyl)-chrom(0) (F). Die Heinsche Schule bezeichnet den zugrunde liegenden Bildungsprozeß als "Umklappen" und zwar von einem σ -Phenyl in einen π -Aromatenkomplex. Die Hauptprodukte sind jedoch Diphenyl, offenbar entstanden aus einer Chrom(III)-Verbindung durch reduktive Eliminierung, und das eigentliche schwarze Prinzip G, ein molekular uneinheitlicher Cluster: Dieser Cluster enthält bevorzugt Chrom(I) und disproportioniert bei der Hydrolyse. Es entstehen Chrom(II) und die beiden noch fehlenden Aromatenkomplexe. In Anwesenheit von Luft, und davon muß man bei



einem normalen Grignardansatz ausgehen, werden diese zu den ursprünglichen Heinschen π -Komplexen mit Chrom der Oxidationsstufe +I oxidiert. Damit ist der stoffliche Kreis geschlossen, und die mechanistischen Vorstellungen über den Bildungsprozeß der π -Aromatenkomplexe in Folge der Grignardumsetzung haben Konturen gewonnen. Der Abschluß steht aus.

Zum Schluß sei noch einmal Franz Hein zitiert. Er spricht zwar von seinen chromorganischen Verbindungen, aber seine Worte haben allgemeinere Gültigkeit. Wir sollten sie bedenken, wenn wir über Interpretation und Interpretationsmöglichkeiten ungewöhnlicher experimenteller Ergebnisse in ihrer Zeit urteilen. Das Zitat (25) stammt aus dem Jahre 1956, nachdem der entscheidende Durchbruch im Strukturverständnis erzielt war:

Es ist angebracht, noch kurz zu erläutern, warum ich seinerzeit 1919 bei der Auffindung der Chromorganoverbindungen für die "Tetraphenylchromverbindungen" nicht Formulierungen der Art, wie sie jetzt von Zeiss und Tsutsui vorgeschlagen werden, in Betracht ziehen konnte. Der wesentliche Grund war der, daß damals jeder Anhaltspunkt für eine solche Betrachtungsweise fehlte, und ich glaube bestimmt behaupten zu können, daß, wenn ich Formeln dieser Art in Erwägung gezogen hatte, ich bei dem damaligen Stand der Erkenntnisse nicht ernst genommen worden wäre.

- (1) A. Werner, "Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen", Z. anorg. Chem. 3 (1893), 267-330
- (2) F. Hein, "Chemie der Komplexverbindungen, Chemische Koordinationslehre", 2. Auflage, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1971
- (3) A. Hantzsch, A. Werner, "Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890), 11-30
- (4) A. Hantzsch, F. Hein, "Absorption und Konstitution der farbigen Alkalisalze aus Nitrotriphenylmethanen und verwandten Verbindungen", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52 (1919), 493-509 28.12.1918
- (5) F. Hein, "Notiz über Chromorganoverbindungen", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52 (1919), 195-196 15.11.1918
- (6) P. Pfeiffer, K. Schnurmann, "Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37 (1904), 319
- (7) F. Hein, "Chromorganische Verbindungen, I. Mitteilung: Pentaphenylchromhydroxid", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921), 1905-1938
- (8) F.A. Cotton, "Alkyls and Aryls of Transition Metals", Chem. Rev. 65 (1955), 551-594 10.01.1955
- (9) A. Shortland, G. Wilkinson, "Preparation and Properties of Hexamethyltungsten" J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1973), 872-875
- (10) W.A. Herrmann, J. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, "Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen - eine Herausforderung - das Beispiel des Rheniums", Angew. Chem. 100 (1987), 1269-1286
- (11) F. Hein, Chromorganische Verbindungen, II. Mitteilung: "Die abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxids; Tetraphenylchromsalze" (Abstoßung einer Phenylgruppe), Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921), 2708-2727
- (12) F. Hein, Chromorganische Verbindungen, III. Mitteilung: "Über das Triphenyl-chromhydroxid und seine Salze", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921), 2727-2744
- (13) F. Hein, E. Petzschner, K. Wagler, F. Segnitz, "Über das salzartige Verhalten der Alkalialkyle in Metallalkylen als Lösungsmittel", Z. anorg. allg. Chem. 141 (1924), 161-227
- (14) F. Hein, H. Pauling, "Leitfähigkeit und Zustand von Elektrolyten in Metallalkylen", Z. Phys. Chem. A165 (1933), 338-366

- (15) F. Hein, E. Markert, "Über das Triphenylchrom sowie zur Kenntnis des Tetraphenylchroms und Diethylthalliums", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61 (1928), 2255-2267
- (16) W. Klemm, A. Neuber, "Magnetische Eigenschaften von Phenylchromverbindungen", Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 261-271
- (17) P.L. Pauson, T.J. Kealy, "A New Type of Organo-iron Compound", Nature 168 (1951), 1039-1040
- (18) S.A. Miller, T.A. Tebboth, J.F. Fremaine, "Dicyclopentadienyliron", J. Chem. Soc. 1952, 632-639 01.07.51
- (19) H.H. Zeiss, M. Tsutsui, " π -Complexes of the Transition Metals, I." Hein's Polyaromatic Chromium Compounds, J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957), 3062-3066 29.11.1956
- (20) E.O. Fischer, W. Hafner, "Dibenzol-Chrom", Z. Naturforsch. 10b (1955) 665-667 11.10.1955
- (21) E.O. Fischer, D. Seus, "Zur Frage der Struktur von Chrom-phenyl-Verbindungen", Chem. Ber. 89 (1956), 1809-1815
- (22) H.H. Zeiss u. W. Herwig, "Triphenylchromium" J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957), 6561
- (23) J. Höhle, "Übergang von σ -Organochrom - in π -Aromatenchromkomplexen", Dissertation Universität Jena 1965
- (24) G. Stolze, "Beiträge zum Problem des Überganges des Triphenylchrom(III)-tris(tetrahydrofuranates) und einiger seiner Methyl-derivate in Aromaten(0)-Komplex", Dissertation Universität Jena 1965