

259. E. Otto Fischer und Dietlinde Seus: Zur Frage der Struktur der Chrom-phenyl-Verbindungen. Über Aromatenkomplexe von Metallen VI¹⁾

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 8. Februar 1956)

Professor Franz Hein in aufrichtiger Verehrung gewidmet

Es wird über die Darstellung von orangem Bis-diphenyl-chrom(I)-jodid $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ aus Diphenyl und CrCl_3 mittels reduzierender Friedel-Crafts-Synthese und nachfolgender Ausfällung des dabei entstehenden $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]^0$ -Kations als Jodid berichtet. Ein Vergleich mit einem nach dem Hein schen Verfahren der Grignardierung von CrCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ hergestellten Tetraphenylchromjodid $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ zeigt im Magnetismus, der Lichtabsorption, der Röntgenabsorptionskante sowie dem Infrarotspektrum Identität der beiden Verbindungen. Hieraus folgt, daß die Chromphenylverbindungen als Aromatenkomplexe in der Art des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aufzufassen sind. Eine vor einiger Zeit von Zeiss vorgeschlagene Deutung dieser Art findet damit ihre Bestätigung.

Im Anschluß an die Entdeckung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁾ war von uns sehr bald begonnen worden, die Anwendbarkeit der hierfür entwickelten „reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese“ auch auf substituierte Aromaten zu überprüfen. Eine zugleich noch in anderer Hinsicht besonders interessante Problemstellung lag im Falle des Diphenyls als Komplexligand vor.

In einer klassischen Reihe schwierigster Untersuchungen haben in den Jahren seit 1919 Hein und Mitarbb. eine große Zahl von Chromphenylverbindungen des Typs $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{X}$ ($n=3, 4, 5$) (X = Anionen verschiedenster Art wie Jodid, Anthranilat, Hydroxyd usw.) dargestellt³⁾. Daneben konnten von ihnen auch die ungeladenen „Radikale“ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erhalten werden. Magnetische Untersuchungen an verschiedenen Verbindungen vom Typ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{X}$ mit unterschiedlicher Zahl der Phenylreste hatten dabei übereinstimmend stets die Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons ergeben⁴⁾. Dies führte seinerzeit zu dem Vorschlag, die Anwesenheit von Chrom(V) darin anzunehmen. Eine allseits befriedigende Deutung, insbesondere der sterischen Verhältnisse, ließ sich jedoch niemals geben. Die Existenz echter metallorganischer σ -Bindungen zwischen dem Übergangsmetall und Phenyl- bzw. Diphenylresten wurde indessen ziemlich allgemein angenommen.

In jüngster Zeit hatte nun die nach der Entdeckung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁵⁾ rasch einsetzende Entwicklung der Chemie der Cyclopentadienylmetallkomplexe bald zu einer eingehenden Diskussion der Bindungsverhältnisse derselben ge-

¹⁾ V. Mitteil.: E. O. Fischer u. H.-O. Stahl, Chem. Ber. 89, 1805 [1956]; voranstehend.

²⁾ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955].

³⁾ Fr. Hein, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 195 [1919], und zahlreiche folgende Arbeiten.

⁴⁾ W. Klemm u. A. Neuber, Z. anorg. allg. Chem. 227, 261 [1936].

⁵⁾ a) S. A. Miller, J. A. Tebbott u. J. F. Tremaine, J. chem. Soc. [London] 1952, 632; b) T. J. Kealy u. P. L. Paulson, Nature [London] 168, 1039 [1951].

führt. So war von uns⁶⁾ zusammen mit Ruch von theoretischer Seite⁷⁾ vorgeschlagen worden, daß in diesen zunächst überraschenden „Doppelkegel“- oder „sandwich“-Verbindungen eine neue Art von Durchdringungskomplexen vorliegen sollte. Die aromatisiert anionisch angenommenen Cyclopentadienylreste sollten in den Übergangsmetallkomplexen je drei koordinative Kovalenzen zum zentrisch gelagerten Metall ausbilden. Dem wurde von anderer Seite die Vorstellung einer im wesentlichen nur einfachen $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Ring und Übergangsmetall gegenübergestellt⁸⁾.

Im Jahre 1954 schlug Zeiss (Yale-University) in einer sehr originellen Weise vor, auch die vorerwähnten Heinschen Verbindungen im Sinne unserer Bindungsauffassung als Durchdringungskomplexe mit Doppelkegelstruktur zu deuten⁹⁾. Ihm zufolge sollten im $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{X}$ -Typ Bis-diphenylchrom(I)-Verbindungen vorliegen, während Triphenylchrom-Verbindungen z. B. Benzol-chrom-diphenyl-Komplexen entsprechen. Ein gesicherter Beweis für diese Auffassung konnte jedoch von ihm bisher nicht geführt werden.

Vor kurzem war uns nach langer Suche die Darstellung des Di-benzolchroms $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gelungen. Es lag nahe, die dafür entwickelte neue Darstellungsmethode auch auf die Fragestellung der Struktur der Chromphenylverbindungen anzuwenden. Geling es mittels derselben, etwa ein Bis-diphenylchrom-Derivat aus Diphenyl und CrCl_3 in einer reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese zu erhalten und Identität mit dem entsprechenden Tetraphenylchrom-Derivat, dargestellt nach der klassischen Methode der Grignardierung von CrCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, zu beweisen, so war eine einfache experimentelle Klärung der Strukturfrage möglich.

In enger Zusammenarbeit mit Fr. Hein wurde als geeignete Vergleichssubstanz das Tetraphenylchromjodid bzw. Bis-diphenylchrom(I)-jodid ausgewählt und beiderseits jeweils nach der eigenen Methode dargestellt.

Unsere Versuche zur Synthese des letzteren führten rasch zum Erfolg. In einer sehr einfachen Reaktion läßt sich wasserfreies CrCl_3 mit geschmolzenem Diphenyl bei Anwesenheit von AlCl_3/Al , wie es schon früher Verwendung gefunden hatte, bei etwa 140° zur gewünschten Umsetzung bringen. Es entsteht ein dunkelbraunes Reaktionsgemisch, welches anschließend mit Methanol und Wasser vorsichtig zersetzt wird. Nach der Neutralisation kann man aus dem unlöslich ausfallenden Hydroxydgemisch mit Wasser die nur wenig lösliche, orangefarbene Bis-diphenylchrom(I)-Base herauslösen. Ihre Entstehung entspricht offensichtlich einem Reaktionsgang, wie er auch bei der Synthese des $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ zugrunde liegen dürfte, und hier noch in Untersuchung steht.

Das Kation läßt sich als schwerlösliches Jodid im wäßrigen Medium ausfällen. Die orangefarbene Komplexverbindung kann zur weiteren Reinigung

⁶⁾ E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforsch. **7b**, 377 [1952].

⁷⁾ E. Ruch u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. **7b**, 676 [1952]; E. Ruch, S.-B. math.-naturwiss. Kl. bayer. Akad. Wiss. München **1954**, Sonderdruck Nr. 20.

⁸⁾ J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Nature [London] **171**, 121 [1953]; W. Moffitt, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3386 [1954]; F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. **9b**, 453 [1954]. ⁹⁾ Vergl. hierzu F. A. Cotton, Chem. Reviews **55**, 567 [1955].

in Aceton gelöst und mit Äther wieder ausgefällt werden. Auch zahlreiche weitere Fällungen von schwerlöslichen Salzen sind möglich. So erhält man ein gelbes Pikrat, ein orangefarbenes Tetraphenylborat und ein dunkelbraunes Reineckeat. Mit Phenolat entsteht ein seidig nadeliger Niederschlag, wie er als charakteristisch für die Tetraphenylchrombase schon früher beschrieben wurde.

Durch Behandlung mit starken Reduktionsmitteln läßt sich das Kation in ungeladenes Bis-diphenyl-chrom(0) überführen. Es kann in organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden und läßt sich nach deren Abdestillieren durch Sublimation im Hochvakuum in Form einer braunroten, diamagnetischen Kristallmasse erhalten.

Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen fand ein nach der obigen Methode erhaltenes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ sowie ein von Hein freundlicherweise zur Verfügung gestelltes $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ Verwendung.

a) Magnetische Untersuchung

Tetraphenyl-chrom-jodid, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$, wurde bereits früher magnetisch untersucht⁴⁾. Es wurde dabei im Mittel ein Paramagnetismus, entspr. 1.70 Bohrschen Magnetonen, festgestellt. Eine nochmalige Messung schien unnötig.

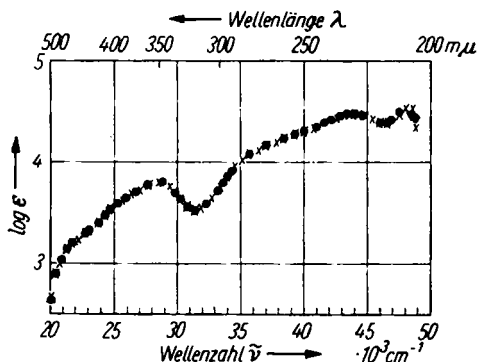
Das von uns neu dargestellte Bis-diphenyl-chrom(I)-jodid erwies sich gleichfalls als paramagnetisch. Es wurden die folgenden Molsuszeptibilitäten gemessen:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} &= +4.140 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} & \chi_{\text{Mol}}^{198^\circ\text{K}} &= +1.900 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} \\ \chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} &= +1.300 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}\end{aligned}$$

Demnach lag auch im $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$, entspr. 1.75 Bohrschen Magnetonen, ein ungepaartes Elektron vor. Der Paramagnetismus der beiden Verbindungen entsprach sich praktisch.

b) Lichtabsorption

Eine Messung der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich sowie im nahen UV, durchgeführt an einem Unicam-Gerät, zeigte für die Vergleichssubstanzen völlige Identität zweier Maxima bei 348 m μ und 228 m μ . Ein gemeinsames Minimum liegt bei 318 m μ . Abbild. 1 gibt das Ergebnis der Untersuchung

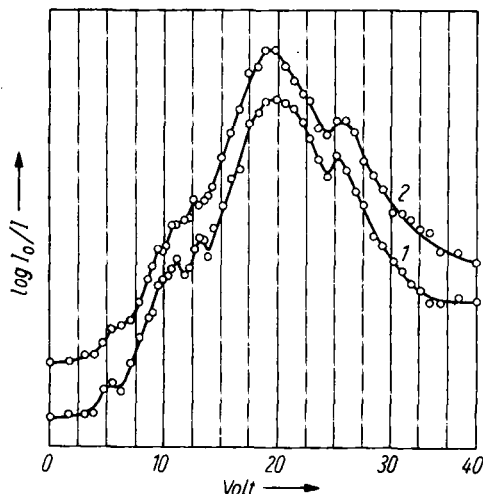


Abbild. 1. Lichtabsorption von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}(\times \times \times)$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}(\bullet \bullet \bullet)$

wieder. Damit war auf Grund des optischen Verhaltens eine Identität der beiden Verbindungen bereits sehr nahegelegt.

c) Röntgenabsorptionskante

Entsprechend unseren schon seit längerer Zeit laufenden Untersuchungen an Komplexverbindungen mittels der Röntgenabsorptionskantenmethode¹⁰⁾ wurde auch diese zum Vergleich mit herangezogen. In einer charakteristischen Feinstruktur, die vor allem im Bereich von 10 und 25 Volt scharf ausgeprägt



Abbild. 2. Röntgenabsorptionskante von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ (1) und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ (2)

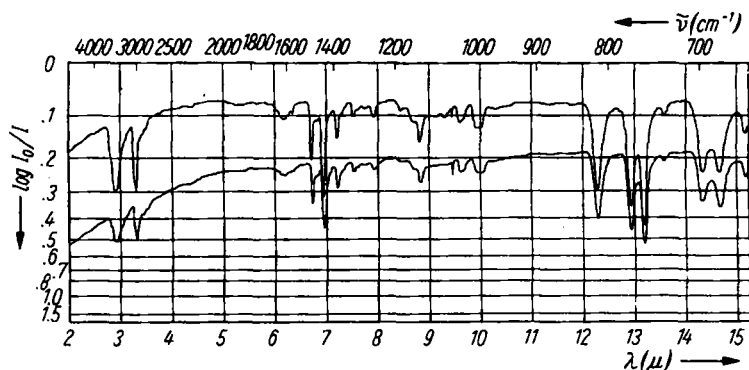
ist, bewiesen beide Substanzen wiederum völlige Identität. Den aufgefundenen Kurvenverlauf der Absorption für $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ gibt Abbild. 2 wieder¹¹⁾.

d) Infrarotspektrum

Da man einwenden konnte, daß die bisher angewandten Methoden vorwiegend nur auf das zentrale Metall ansprechen, wurde schließlich auch noch die das Gesamtmolekül und seine Struktur erfassende Infrarotabsorption untersucht. Dies empfahl sich um so mehr, als ein röntgenographischer Vergleich an der Unmöglichkeit, brauchbare Debye-Scherrer-Diagramme zu erhalten, scheiterte. Abbild. 3 gibt die mit einem Perkin-Elmer-Gerät gemessene Absorption wieder. Der Anschaulichkeit halber ist $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ etwas tiefer gesetzt.

¹⁰⁾ E. O. Fischer, Proc. Int. Conf. Coord. Comp. 1955 im Erscheinen; E. O. Fischer, Angew. Chem. **67**, 479 [1955]; E. Kauer, Z. physik. Chem., N. F. **8**, 105 [1956].

¹¹⁾ Für die Durchführung der Messungen sind wir Hrn. Dipl.-Phys. K. Böke, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.



Abbild. 3. IR-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ (obere Kurve)
und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ (untere Kurve)

Eindeutig ist daraus zu folgern, daß tatsächlich zwei völlig strukturgleiche Substanzen vorliegen. $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$, erhalten aus CrCl_3 , auf den ganz unterschiedlichen Wegen der Grignardierung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und der Umsetzung mit Diphenyl im System Al/AlCl_3 , sind identisch.

e) Folgerungen

Erfahrungen in der Anwendung der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese mit Al/AlCl_3 , wie sie nach der Darstellung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ inzwischen auch zu analogen Durchdringungskomplexen mit Toluol, Tetralin, Mesitylen, Hexamethylbenzol u. a. geführt haben, lassen es als sicher erscheinen, daß bei der Reaktion von CrCl_3 mit Diphenyl gleichfalls eine Verbindung mit „Doppelkegel“-Struktur entsteht. Vor kurzem wurde am schwarzbraunen, ungeladenen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ das Dipolmoment 0, entsprechend einer *trans*-Stellung der beiden Methylreste im Molekül, gefunden¹²⁾. So dürfen auch hier dieselben Verhältnisse bezüglich der Lage der beiden weiteren, an der Bindung zum Metall jeweils unbeteiligt bleibenden Benzolringe erwartet werden.

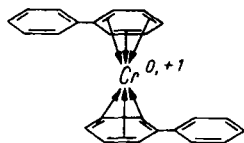
Damit aber ist zu folgern, daß das mit $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ als identisch befundene frühere $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ gleichfalls diesen Bau aufweist. Die Deutung von Zeiss im gleichen Sinne findet damit ihre experimentelle Bestätigung.

Die Bindungsverhältnisse entsprechen wieder denjenigen des Di-benzolchroms und seines Kations. Während bei letzterem das zentrale Metall mit insgesamt 35 Elektronen noch eine Lücke – wohl im 3d-Niveau – aufweist, erreicht es in der ungeladenen Verbindung $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ die volle Kryptonschale. In beiden Fällen erfolgt die Bindung an die parallel in Deckung einander gegenüberstehenden Benzolringe über 6 koordinative Kovalenzen, die aus deren paarweise zusammengefaßten insgesamt 12π -Elektronen gebildet werden. Der Diamagnetismus des ungeladenen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wie das eine ungepaarte Elektron bei dessen Kation zeigen die Analogie der Verhältnisse.

¹²⁾ Nach Untersuchungen von E. Weiss.

Abbild. 4 gibt schematisch unsere Vorstellung für das Diphenyl-chrom-System wieder.

Angesichts dieser Ergebnisse am „ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ “ steht es wohl außer Zweifel, daß auch die Triphenylchromverbindungen tatsächlich eine „Benzol-chrom-



Abbild. 4. Molekülgestalt und Bindung in Bis-diphenyl-chrom-Komplexen

diphenyl“-Struktur besitzen dürften.

Die Überprüfung dieser Verhältnisse, wie auch die der Pentaphenylchromverbindungen, in welchen in Wirklichkeit nach Zeiss Bis-diphenyl-chrom-Kationen, abgesättigt mit Phenolat, vorliegen sollen, wird ohne Zweifel ergeben, daß in allen Fällen das eigentlich das Über-

gangsmetall bindende Prinzip im Einbau zwischen zwei Benzolringen auf dem Weg der inzwischen am $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ exakt nachgewiesenen Doppelkegelstruktur¹³⁾ und Durchdringungskomplexbildung besteht.

So stellen heute die von Hein vor über 30 Jahren entdeckten Chromphenylverbindungen die wohl am längsten bekannten Aromatenkomplexe dieses Typs überhaupt dar. Es bedurfte jedoch erst der Entdeckung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und der Entwicklung der letzten Jahre, bis sich schließlich ihr lange ungeklärter Aufbau in einer nun so einfachen Weise klären ließ.

Wir danken Hrn. Privatdozent Dr. H. Hoyer, Bayerwerke Leverkusen, für die Aufnahme der Infrarotspektren, Hrn. cand. phys. U. Piesbergen, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, für die Durchführung der magnetischen Messungen. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte uns mit einer wertvollen Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Bis-diphenyl-chrom(I)-jodid: In einem hohen Porzellantiegel von 100 ccm Inhalt werden rasch 10 g (0.063 Mol) wasserfreies, getrocknetes CrCl_3 , 1.2 g (0.044 Mol) getrocknetes Al-Pulver, 20 g (0.13 Mol) sublimiertes Diphenyl und 6 g (0.044 Mol) wasserfreies AlCl_3 in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. Man mischt mit einem Glasstab durch, gibt den Tiegel auf ein Tondreieck und bedeckt ihn sofort mit einem Uhrglas, um anschließend die Reaktion beobachten zu können. Dann wird mit fäehlender Flamme vorsichtig allseits erhitzt. Bei etwa 70° fällt die Reaktionsmischung zusammen und wird flüssig. Jetzt wird mit kleiner Flamme 10 Min. auf 140° erwärmt, gerade so hoch, daß noch keine braunvioletten Dämpfe entweichen. Sie sollen sich eben unterhalb des Uhrglases im Tiegel halten. Nach 10 Min. entnimmt man der dunkelbraunen Schmelze eine kleine Probe und zersetzt sie mit sehr wenig Methanol. Wird die Lösung dunkelgelb, ist die Reaktion beendet, wird die Probe dagegen grünlich oder bleibt sie farblos, so muß länger und unter Umständen höher erhitzt werden, bis die gewünschte Farbreaktion eintritt.

Wenn die Schmelze auf etwa 50° abgekühlt ist, wird sie mit 100 ccm Methanol unter Kühlung in einem 600-ccm-Becherglas zersetzt. Anschließend gibt man 400 ccm dest. Wasser zu. Die Ausfällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird durch Zugabe verdünnten Ammoniaks bis zur eben erkennbaren alkalischen Reaktion vervollständigt. Das gelbe Hydroxydgemisch wird dann unter Umrühren auf 70° erhitzt und anschließend auf einer großen Nutsche abgesaugt. Die so erhaltene tiefgelbe Lösung des Bis-diphenyl-chrom(I)-hydroxyds, welches in kaltem Wasser verhältnismäßig schwerlöslich ist, wird dreimal mit je 30 ccm Benzol in einem Scheidetrichter zur Entfernung von Diphenyl

¹³⁾ E. Weiss u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

ausgeschüttelt. Der gelbe Hydroxydniederschlag auf der Nutsche wird ins Becherglas zurückgegeben und erneut so oft mit Wasser ausgezogen, bis alles gelbe $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{OH}$ gelöst ist und nur noch grünes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ zurückbleibt.

Die gesammelten Hydroxydlösungen werden anschließend schwach mit Essigsäure angesäuert und unter Rühren portionsweise mit gesätt. KJ-Lösung versetzt, bis keine zusätzliche Fällung mehr zu beobachten ist. Der anfänglich als milchige Trübung auftretende Niederschlag setzt sich innerhalb von 2 Stdn. oder besser noch beim Stehenlassen über Nacht am Gefäßboden ab. Die überstehende Lösung wird in der Masse abdekantiert und dann der Rest filtriert. Extraktion des abgetrennten Filtrats mit Chloroform liefert nach Abziehen des Lösungsmittels weiteres $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ als CHCl_3 -Anlagerungsverbindung. Dieses läßt sich i. Vak. entfernen.

Das gelbrote, mit Wasser gewaschene Rohprodukt wird in ca. 800 ccm Aceton gelöst und nach Filtration mit ca. 1 l Äther wieder ausgefällt. Dabei verbleibt noch Produkt in der Aceton-Äthermischung. Eine weitere Aufarbeitung derselben lohnt nicht, da sich beim Eindampfen der größte Teil des Jodids zersetzt.

Der feine, gelbe Niederschlag von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ wird auf einem Filter ohne abzusaugen gesammelt und in einem gegen Licht geschützten Schlenk-Rohr 3 Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Er ist dann luftbeständig, schwach lichtempfindlich und schmilzt ohne vorheriges Sintern bei 157°. Ausb. 3.4 g (11% d. Th., bez. auf CrCl_3).

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ (487.3) Ber. Cr 10.68 J 26.05 Gef. Cr 10.58 J 26.20

Andere Salze und Reduktion zu Bis-diphenyl-chrom(0): Das nach der zuvor beschriebenen Schmelzreaktion erhältliche orangefarbene, ganz gut luftbeständige $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ -Kation läßt sich zahlreichen weiteren Fällungsreaktionen unterwerfen. Zum großen Teil wurden diese schon früher für das $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\oplus}$ -Kation angegeben. So entsteht mit Pikrinsäure gelbes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]$. Es ist gut löslich in allen organischen Medien, lichtempfindlich und verpufft an der Flamme. Mit NaClO_4 fällt hellgelbes, in trockenem Zustand explosives $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$. Auch Tetraphenylborat gibt gelbes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, mit Reineckeat entsteht braunes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_2]$. Dunkelgelbes Dichromat sowie dunkelbraunes Polyjodid sind gleichfalls erhältlich.

Reduziert man in stark ammoniakalischer Lösung das komplexe Kation unter Stickstoff mit Formamidinsulfinsäure oder noch besser mit diaminomethan-disulfinsäurem Kalium¹⁴⁾, so läßt sich ungeladenes $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, löslich in überschichtetem Benzol, erhalten. Nach dem Trocknen des Solvens mit festem KOH und anschließendem Abziehen desselben i. Vak. verbleibt ein dunkler Rückstand. Er wird bei 170°–180° i. Hochvak. sublimiert. Die nach mehrmaliger Sublimation erhältlichen, dunkel orangefarbenen Kristalle von $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ sind in allen organischen Medien unter Luftausschluß vorzüglich löslich und schmelzen nicht sehr scharf bei 112°.

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (360.4) Ber. Cr 14.43 Gef. Cr 14.10

¹⁴⁾ Über seine Darstellung nach Arbeiten mit H. Puchala wird demnächst gesondert berichtet werden.