

**Hoch substituierte hydrochinoide  
Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und  
Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe:  
Synthesen, Strukturen und haptotrope Metallwanderungen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
Hans-Joachim Stendel jr.  
aus Brühl (Rhld.)  
Bonn 2005



Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 2000 bis April 2004 unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn [http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.

1.Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz

2.Referent: Prof. Dr. F. Vögtle

Tag der Promotion: 30.09.2004

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Karl Heinz Dötz danke ich für die Möglichkeit, mich auf dem Gebiet der Benzanellierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbenkomplexe mit Alkinen und der haptotropen Metallwanderung in polycyclischen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen betätigen zu können, sowie für seine bei der Entstehung der vorliegenden Arbeit gewährten Freiheiten.

Herrn Prof. Dr. Fritz Vögtle danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Für das (sprachlich und fachlich) aufmerksam-kritische Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Corinna Atalay und Daniel Möhring.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dötz danke ich für das freundliche Arbeitsklima. Den Kaffeetrinkern in unserem Arbeitskreis danke ich für ihr (langjähriges) Vertrauen, mir einen Teil ihres hart verdienten Geldes für das Aufstocken der Kaffeevorräte anzuvertrauen.

Den früheren und derzeitigen Mitgliedern des Großraumlabor 5.103, Thorsten Klawonn, Ana Minatti, Frank Otto, Dr. Lothar Quast und Dr. Jürgen Wolf, danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Dr. Holger Jahr danke ich für seine Hilfen und Informationen (z. B. Projekt „USA-R“).

Dmytri, Anne und Marco danke ich für ihre praktische Arbeiten.

Herrn Dr. Martin Nieger danke ich für die Röntgenstrukturkristallanalysen und für das Zurverfügungstellen älterer Kristallstrukturdaten zu Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen.

Den Mitgliedern der Kernresonanzspektroskopie der Analytischen Abteilung der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* in Bonn (Herrn Claus Schmidt, Frau Hannelore Spitz und Frau Ulrike Weynand) danke ich für die von ihnen ausgeführten Routinemessungen an den 300, 400 und 500 MHz-NMR-Spektrometern. Herrn Andreas Schneider danke ich für die von ihm am (merry-old) 250 MHz-Spektrometer durchgeführten NMR-Messungen. Frau Weynand danke ich darüber hinaus für die zahlreichen Hochtemperaturmessungen im Zusammenhang mit den Haptotropen Metallwanderungen am 500 MHz-NMR-Spektrometer. Herrn Dr. Gert Eckhard und seinen Mitarbeiter(innen) danke ich für die Messung der Massenspektren.

*Meiner Familie*

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I</b>	<b>EINFÜHRUNG</b> .....	1
<b>II</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b> .....	3
<b>II.1</b>	<b>Organometallverbindungen von Phenanthrenen und Triphenylen mit <math>\eta^6</math>-koordiniertem Metall</b> .....	3
II.1.1	Einkernige Tricarbonylchrom-Komplexe .....	3
II.1.1.1	Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe .....	3
II.1.1.2	Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe .....	7
II.1.2	Bis-Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und Bis-Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe .....	7
II.1.3	Weitere Organometallverbindungen .....	8
<b>II.2</b>	<b>Zur Darstellung von Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen</b> .....	10
II.2.1	Reaktion von benzoiden Aromaten mit $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ -Komplexen (Direktsynthese) .....	10
II.2.2	Reaktion von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy- <i>Fischer</i> -Chromcarben- Komplexen mit Alkinen (Benzanellierung) .....	11
II.2.2.1	Darstellung, Eigenschaften und Chemie der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy- <i>Fischer</i> -Carben-Komplexe .....	12
II.2.2.1.1	Darstellung der $\alpha,\beta$ -ungesättigten <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe .....	12
II.2.2.1.2	Eigenschaften der $\alpha,\beta$ -ungesättigten <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe .....	15
II.2.2.1.3	Chemie der $\alpha,\beta$ -ungesättigten <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe .....	17
II.2.2.2	Benzanellierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy- <i>Fischer</i> -Carben-Komplexen mit Alkinen .....	22
II.2.2.2.1	Einleitung und Mechanismus .....	22
II.2.2.2.2	Selektivität .....	27
II.2.2.2.3	Synthese spezieller Zielmoleküle .....	30
<b>II.3</b>	<b>Chemie der Tricarbonyl(aren)chrom(0)-Komplexe</b> .....	35
II.3.1	Eigenschaften .....	35
II.3.2	Synthesepotential .....	36

<b>II.4</b>	<b>Haptotrope Metallwanderungen in <math>\eta^6</math>-koordinierten polycyclischen Übergangsmetallverbindungen</b> .....	41
II.4.1	Umlagerungen von Tricarbonyl(aren)chrom(0)-Komplexen .....	43
II.4.1.1	Einführung .....	43
II.4.1.2	Steuerbare haptotrope Umlagerungen .....	47
II.4.2	Theoretische Untersuchungen .....	49
II.4.3	Zur Durchführung der Experimente .....	50
<b>III</b>	<b>SPEZIELLER TEIL</b> .....	52
<b>III.1</b>	<b>Ausgangspunkt und Aufgabenstellung der Arbeit</b> .....	52
<b>III.2</b>	<b>Darstellung der Pentacarbonyl[methoxy(aryl)carben]chrom-Derivate <u>1-7</u></b> .....	53
III.2.1	Darstellung der Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom-Komplexe <b>1-4</b> .....	53
III.2.1.1	Durchführung und Ergebnisse .....	54
III.2.1.2	Spektroskopische Befunde .....	55
III.2.1.3	Zusammenfassung .....	57
III.2.2	Darstellung der Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom-Komplexe <b>5-7</b> .....	57
III.2.2.1	Durchführung und Ergebnisse .....	58
III.2.2.2	Spektroskopische Befunde .....	58
III.2.2.3	Zusammenfassung .....	60
III.2.3	Darstellung des Pentacarbonyl[methoxy(5-acenaphthyl)carben]chrom-Komplexes <b>8</b> .....	60
III.2.3.1	Durchführung und Ergebnisse .....	61
III.2.3.2	Spektroskopische Befunde .....	62
III.2.3.3	Zusammenfassung .....	63
III.2.4	Darstellung des Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)carben]chrom-Komplexes <b>9</b> .....	63
III.2.4.1	Durchführung und Ergebnisse .....	63
III.2.4.2	Spektroskopische Befunde .....	64
III.2.4.3	Zusammenfassung .....	65
<b>III.3</b>	<b>Darstellung der Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-, Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom- und Tricarbonyl(1-methoxytriphenylen)chrom-Derivate <u>10-22</u></b> .....	65

III.3.1	Darstellung der 2,3-Diethyl-substituierten Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom(0)- Komplexe <b>10-12</b> .....	66
III.3.1.1	Durchführung und Ergebnisse .....	66
III.3.1.2	Spektroskopische Befunde .....	67
III.3.1.3	Zusammenfassung .....	69
III.3.2	Darstellung der 2,3-Diethyl-substituierten Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)-Komplexe <b>13-16</b> .....	69
III.3.2.1	Durchführung und Ergebnisse .....	69
III.3.2.2	Spektroskopische Befunde .....	70
III.3.2.3	Zusammenfassung .....	72
III.3.3	Darstellung der 2,3-unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)- Komplexe <b>17 und 18</b> .....	72
III.3.3.1	Durchführung und Ergebnisse .....	74
III.3.3.2	Spektroskopische Befunde .....	75
III.3.3.3	Zusammenfassung .....	76
III.3.4	Darstellung des Tricarbonyl(10-methoxyacephenanthren)chrom(0)- Komplexes <b>19</b> .....	77
III.3.4.1	Durchführung und Ergebnisse .....	79
III.3.4.2	Spektroskopische Befunde .....	79
III.3.4.3	Zusammenfassung .....	81
III.3.5	Darstellung der Tricarbonyl(1-methoxytriphenylen)chrom(0)-Komplexe <b>20-22</b> .....	81
III.3.5.1	Durchführung und Ergebnisse .....	82
III.3.5.2	Spektroskopische Befunde .....	83
III.3.5.3	Zusammenfassung .....	85
<b>III.4</b>	<b>Kristallstrukturanalysen von Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexen</b> .....	<b>86</b>
III.4.1	Kristallstrukturen von Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen .....	86
III.4.1.1	Kristallstrukturen literaturbekannter Tricarbonyl(phenanthren)chrom- Komplexe .....	86
III.4.1.2	Kristallstrukturen neuer Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe .....	90
III.4.1.2.1	Kristallstrukturen der Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom- Komplexe <b>10 und 12</b> .....	90
III.4.1.2.2	Kristallstrukturen der Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom- Komplexe <b>13, 14 und 16</b> .....	93
III.4.1.2.3	Kristallstruktur des Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplexes <b>19</b> ....	96
III.4.2	Röntgenstrukturanalysen der neuen Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Komplexe <b>20 und 21</b> .....	98

III.4.3	Zusammenfassung .....	101
<b>III.5</b>	<b>Haptotrope Metallwanderungen .....</b>	<b>102</b>
III.5.1	Zielsetzung und Methodik.....	102
III.5.2	Umsetzung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}- Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom(0)-Derivate <b>10-12</b> .....	105
III.5.2.1	Umsetzung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy- 4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>10</b> .....	105
III.5.2.1.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	105
III.5.2.1.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	106
III.5.2.1.3	Zusammenfassung.....	107
III.5.2.2	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl- 1,7-dimethoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>11</b> ...	108
III.5.2.2.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	108
III.5.2.2.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	109
III.5.2.2.3	Zusammenfassung.....	110
III.5.2.3	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl- 1-methoxy-4-[t-(butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>12</b> .....	111
III.5.2.3.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	111
III.5.2.3.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	112
III.5.2.3.3	Zusammenfassung.....	113
III.5.2.4	Spektroskopische Charakterisierung der Produkte <b>23-25</b> .....	113
III.5.3	Umsetzung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}- Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)-Derivate <b>13-16</b> .....	115
III.5.3.1	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy- 1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>13</b> .....	116
III.5.3.1.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	116
III.5.3.1.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	117
III.5.3.1.3	Zusammenfassung.....	118
III.5.3.2	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy- 9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>14</b> .....	119
III.5.3.2.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	119
III.5.3.2.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	121
III.5.3.2.3	Zusammenfassung.....	121
III.5.3.3	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-brom-2,3-diethyl- 4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>15</b> .....	121
III.5.3.3.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	122
III.5.3.3.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	122
III.5.3.3.3	Zusammenfassung.....	123

III.5.3.4	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-9-fluor-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>16</b> .....	124
III.5.3.4.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	124
III.5.3.4.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	125
III.5.3.4.3	Zusammenfassung.....	126
III.5.3.5	Spektroskopische Charakterisierung der Produkte <b>26-29</b> .....	126
III.5.3.6	Vergleich der aus den Umlagerungen der Verbindungen <b>10-15</b> gewonnenen kinetischen Parameter.....	128
III.5.4	Umsetzung der Tricarbonyl(acephenanthren)chrom(0)- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Derivate <b>19</b> und <b>20</b> .....	130
III.5.4.1	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(5,6-diethyl-7-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) <b>19</b> .....	130
III.5.4.1.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	130
III.5.4.1.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	132
III.5.4.1.3	Zusammenfassung.....	133
III.5.5	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]triphenylen)chrom(0) <b>20</b> .....	134
III.5.5.1	IR-spektroskopische Reaktionskontrolle .....	134
III.5.5.2	NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle.....	138
III.5.5.3	Zusammenfassung .....	139
<b>IV</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>140</b>
<b>IV.1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>140</b>
IV.1.1	Synthese der Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe .....	140
IV.1.2	Kristallstrukturen.....	144
IV.1.3	Haptotrope Metallwanderungen .....	145
<b>IV.2</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>149</b>
<b>V</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>154</b>
<b>V.1</b>	<b>Arbeitstechniken</b> .....	<b>154</b>
V.1.1	Allgemeines .....	154
V.1.2	Chromatographische Verfahren .....	154
V.1.3	Analytische Verfahren.....	154
V.1.3.1	IR-Spektroskopie .....	154

V.1.3.2	NMR-Spektroskopie .....	155
V.1.3.3	Massenspektroskopie .....	156
V.1.3.4	Röntgenstrukturanalyse .....	156
V.1.4	Beschreibung der Apparatur zur Abdestillation von Di(n-butyl)ether.....	156
V.1.5	Chemikalien.....	157
<b>V.2</b>	<b>Versuchsvorschriften</b> .....	<b>158</b>
V.2.1	Darstellung der Aryl-Carbenkomplexe .....	158
V.2.1.1	Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom-Komplexe <b>1-4</b> .....	158
V.2.1.1.1	Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom(0) <b>1</b> .....	158
V.2.1.1.2	Pentacarbonyl[methoxy(4-methyl-1-naphthyl)carben]chrom(0) <b>2</b> .....	159
V.2.1.1.3	Pentacarbonyl[methoxy(1-brom-4-naphthyl)carben]chrom(0) <b>3</b> .....	160
V.2.1.1.4	Pentacarbonyl[methoxy(1-fluor-4-naphthyl)carben]chrom(0) <b>4</b> .....	161
V.2.2.2	Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom-Komplexe <b>5-7</b> .....	161
V.2.2.2.1	Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom(0) <b>5</b> .....	163
V.2.2.2.2	Pentacarbonyl[methoxy(2-methoxy-6-naphthyl)carben]chrom(0) <b>6</b> .....	164
V.2.2.2.3	Pentacarbonyl[methoxy(2-brom-6-naphthyl)carben]chrom(0) <b>7</b> .....	164
V.2.2.3	Pentacarbonyl[methoxy(5-acenaphthyl)carben]chrom(0) <b>8</b> .....	164
V.2.2.4	Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)carben]chrom(0) <b>9</b> .....	166
<b>V.3</b>	<b>Darstellung der <math>\eta^6</math>-{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)-Komplexe <u>10-16</u></b> .....	<b>167</b>
V.3.1	Darstellung der 2,3-substituierten $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom(0)-Komplexe <b>10-12</b> .....	168
V.3.1.1	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>10</b> .....	168
V.3.1.2	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,7-dimethoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>11</b> .....	169
V.3.1.3	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>12</b> .....	170
V.3.2	Darstellung der 2,3-substituierten $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)-Komplexe <b>13-16</b> .....	171
V.3.2.1	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>13</b> .....	171
V.3.2.2	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>14</b> .....	172
V.3.2.3	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-brom-4-methoxy-2,3-diethyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>15</b> .....	173

V.3.2.4	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-fluor-4-methoxy-2,3-diethyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>16</b> .....	174
V.3.3	Darstellung der 2,3-unsubstituierten $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)-Komplexe <b>17-18</b> .....	175
V.3.3.1	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>17</b> .....	175
V.3.3.2	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>18</b> .....	176
V.3.4	Darstellung von $\eta^6$ -{6a,7,8,9,10,10a}-Tricarbonyl(8,9-diethyl-10-methoxy-7-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) <b>19</b> .....	177
V.3.5	Darstellung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Komplexe <b>20-22</b> .....	179
V.3.5.1	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]triphenylen)chrom(0) <b>20</b> .....	180
V.3.5.2	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)chrom(0) <b>21</b> .....	181
V.3.5.3	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(1-ethoxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen)chrom(0) <b>22</b> .....	182
<b>V.4</b>	<b>Haptotrope Metallwanderungen</b> .....	183
V.4.1	NMR-Spektroskopie als Sonde (Analytische Ansätze).....	183
V.4.2	IR-Spektroskopie als Sonde (Präparative Ansätze).....	183
V.4.2.1	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>10</b> .....	184
V.4.2.2	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,7-dimethoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>11</b> .....	185
V.4.2.3	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>12</b> .....	186
V.4.2.4	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>13</b> .....	187
V.4.2.5	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>14</b> .....	189
V.4.2.6	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(9-brom-2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>15</b> .....	190
V.4.2.7	Umlagerung von $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-9-fluor-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>16</b> .....	191
V.4.2.8	Umlagerung von $\eta^6$ -{3a,4,5,6,7,7a}-Tricarbonyl(5,6-diethyl-7-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) <b>19</b> .....	192

V.4.2.9	Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]triphenylen)chrom(0) <b>20</b> .....	193
<b>VI</b>	<b>ANHANG</b> .....	195
VI.1	Röntgenstrukturanalysen.....	195
VI.1.1	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>10</b> .....	195
VI.1.2	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>12</b> .....	206
VI.1.3	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>13</b> .....	218
VI.1.4	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>14</b> .....	229
VI.1.5	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-fluor-4-methoxy-2,3-diethyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) <b>16</b> .....	241
VI.1.6	$\eta^6$ -{6a,7,8,9,10,10a}-Tricarbonyl(8,9-diethyl-10-methoxy-7-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) <b>19</b> .....	262
VI.1.7	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]triphenylen)chrom(0) <b>20</b> .....	274
VI.1.8	$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)chrom(0) <b>21</b> .....	286
<b>VI.2</b>	<b>Ausgewählte NMR-Spektren</b> .....	298
<b>VI.3</b>	<b>Strukturen ausgewählter Verbindungen</b> .....	364
VI.3.1	Literaturbekannte Verbindungen.....	364
VI.3.2	Neue Verbindungen.....	365
<b>VI.4</b>	<b>Publikationsliste</b> .....	368
<b>VI.5</b>	<b>Lebenslauf</b> .....	369

# I EINFÜHRUNG

Die Phenanthren-Leitstruktur kommt (teilweise hydriert vorliegend) in biologisch aktiven Verbindungen, wie Alkaloiden (z. B. Morphin [1]), Antibiotika [2] und Steroiden [3], vor. Daneben tritt der Phenanthren-Carbocyclus auch in vielen höheren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Partialstruktur auf [4].

Bei Übergangsmetall-katalysierten Kupplungen haben Phenanthrene neuerdings als Bestandteil eines effizienten Ligandensystems für die gekreuzte *Suzuki*-Reaktion auf sich aufmerksam gemacht [5]. Auf diesem Weg werden gehinderte Biphenyle in hoher Selektivität und Ausbeute erhalten, wenn auf das 9-Phenylphenanthren-System basierende Phosphane eingesetzt werden. Organometallkomplexe von Phenanthrenen sind bei der Suche nach Methoden zur selektiven Funktionalisierung polycyclischer Aromaten hilfreich (siehe auch Kapitel II.3.2) [6]. An Phenanthrenen sind u. a. auch neue Synthesestrategien zu polycyclischen Aromaten erprobt worden, die durch eine hohe Zahl (linearer) Syntheseschritte charakterisierte frühere Darstellungsmethoden [7] an Effizienz bei weitem übertreffen. Zu diesen neuen Verfahren zählen die *Diels-Alder*-Reaktion von Vinylnaphthalinen und 1,4-Benzochinonen [8a,b], die Kupplung von Didehydronaphthalinen [8c] und Biphenylen [8d] mit Alkinen in Gegenwart von Organopalladium-Verbindungen, die Synthese von 4,5-Diarylphenanthrenen durch intramolekulare Cyclisierung von Endiinen [8e] und die Kombination aus dirigierender *ortho*-Metallierung und Metall-katalysierter Kreuzkupplung [8f,g,h] oder aus *Ullmann*- und *McMurry*-Reaktion [8i].

Phenanthrene bilden als [3]Helicene die einfachsten helicalen Moleküle. Bedingung für die Helicität von Phenanthrenen sind repulsive sterische und/oder elektrostatische Wechselwirkung von Substituenten an C4 und C5 (*Bay*-Region); dabei sind bei ausreichend starker helicaler Verdrillung die Enantiomere stabil. Während sich die Enantiomere des 4,5-Dimethylphenanthrens leicht racemisieren, können Modifizierungen sowohl der konkaven (*Bay*-Region), wie auch der konvexen Seite des Phenanthrens die Helicität verstärken. So

---

[1] P. R. Blakemore, J. D. White, *Chem. Commun.* **2002**, 1159-1168.

[2] siehe z. B.: A. Kalogerakis, U. Groth, *Org. Lett.* **2003**, 5, 843-844.

[3]a) J.-F. Biellmann, *Chem Rev.* **2003**, 103, 2019-2033; b) J. R. Dias, *Polycycl. Arom. Comp.* **1999**, 14-15, 71-76.

[4] R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim (Bergstr.) **1997**.

[5] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1162-1163.

[6] R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim (Bergstr.) **1997**, S. 89-127.

[7] Übersicht: A. J. Floyd, S. F. Dyke, S. E. Ward, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 509-562.

[8]a) M. C. Carreño, A. Urbano, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4117-4121; b) Z. Zhang, F. Flachsmann, F. M. Moghaddam, P. Rüedi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2153-2156; c) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Synlett* **2000**, 1061-1063; d) R. C. Larock, M. J. Doty, Q. Tian, J. M. Zenner, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7536-7537; e) H. Li, J. L. Petersen, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7804-7810; f) J. Fu, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **2001**, 78, 905-919; g) B. Chauder, L. Green, V. Snieckus, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1521-1529; h) S. Chowdhury, B. Zhao, V. Snieckus, *Polycycl. Aromat. Comp.* **1994**, 5, 27-34; i) A.-E. Gies, M. Pfeffer, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3650-3654.

weisen 4,5-disubstituierte 9,10-Phenanthrochinone **[9a,b]** ebenso eine markante Helicität auf, wie zusätzlich in 1- und 8-Position substituierte 4,5-Bisalkylphenanthrene **[9c]**. Das 1,5,8-Trimethyl-4-(t-butyl)phenanthren zählt zu den am stärksten helical verdrillten Phenanthren-Derivaten, die dargestellt werden konnten (das durch GC-MS nachgewiesene aber bislang nicht isolierbare 4,5-Di-(t-butyl)phenanthren sollte nach theoretischen Berechnungen noch stärker verdrillt sein) **[10]**. Auf *Coulomb*-Abstoßung beruht die Helicität des 4,5-Difluorphenanthrens **[11]** und des 1,10-Phenanthrolin-*N,N'*-dioxids **[12]** als heterocyclisches [3]Helicen.

Das Interesse an den helicalen Eigenschaften von höheren [n]Helicenen ist groß, da sie die Entwicklung von neuen Materialien mit chiroptischen, photochromischen und selbstorganisierenden Eigenschaften ermöglichen. Darüber hinaus eignen sie sich für nicht-lineare optische Materialien und molekulare Maschinen und sind in der asymmetrischen molekularen Erkennung und Katalyse anwendbar **[13]**.

Während demnach der Schwerpunkt bei der Entwicklung neuer Materialien eher auf den höheren Helicenen liegt, besteht auch am Phenanthren-Stammsystem und an dessen Benzo-anellierten Derivaten, wie z. B. den Benzo[*l*]phenanthrenen (Triphenylenen), Interesse. Einzelne Triphenylene eignen sich als Flüssigkristalle **[14]**, wobei auch Tricarbonylchrom-Komplexe untersucht wurden **[15]**. Daneben wird aktuell von *Blunk* die Eignung von in der *Bay*-Region sterisch überladener Phenanthrene als neue schaltbare Materialien untersucht **[16]**. Grundlage hierfür soll die reversible Überführung des einen Enantiomers der helicalen Phenanthrene in das andere sein. Für schaltbare Materialien ist auch die Umwandlung zueinander konstitutionsisomerer  $\pi$ -Metallkomplexe polycyclischer Aromaten ineinander durch haptotrope Verschiebung des Metalltemplats interessant. Hier erscheinen die Tricarbonylchrom-Komplexe mit  $\eta^6$ -koordinierten Phenanthrenen als Homologe der intensiv untersuchten Naphthaline (siehe Kapitel II.4) als eine attraktive und bislang so gut wie nicht untersuchte Substanzklasse.

---

**[9]a)** R. Fritsch, E. Hartmann, G. Brandl, A. Mannschreck, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 433-455; **b)** R. Fritsch, E. Hartmann, D. Andert, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 849-855; **c)** A. Mannschreck, E. Gmahl, T. Burgemeister, F. Kastner, V. Sinnwell, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 299-301.

**[10]** S. Grimme, I. Pischel, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2771-2774.

**[11]a)** R. Cosmo, T. W. Hambley, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3119-3123; **b)** S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491-1509.

**[12]** S. Rozen, S. Dayan, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3680-3682.

**[13]a)** siehe Fußnoten 4-9 in M. C. Carreño, S. García-Cerrada, A. Urbano, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4118-4131; **b)** T. J. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1997-1999.

**[14]a)** S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.* **1998**, 1427-1428; **b)** K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 113-119; **c)** K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 757.

**[15]** J. L. Schulte, S. Laschat, R. Schulte-Ladbeck, V. von Arnim, A. Schneider, H. Finkelmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 171-176.

**[16]a)** D. Blunk, <http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/fgchemie/group/blunk.htm> und [http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/orgchem/blunk/BMBF\\_Beitrags\\_Blunk.html](http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/orgchem/blunk/BMBF_Beitrags_Blunk.html); **b)** D. Blunk, *Science and Supercomputing at CINECA - 2001 Report*, Bologna **2001** (<http://www.cineca.it/editions/ssc2001/615.pdf>); **c)** D. Blunk, *Neue schaltbare Materialien auf Basis helical verdrillter Phenanthrenderivate - Schlußbericht für den Zeitraum 01.05.2000 bis 30.11.2001*, Köln **2002** (<http://www.edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb02/36216357x.pdf>); **d)** D. Blunk, *Dissertation*, TU Berlin **1999**.

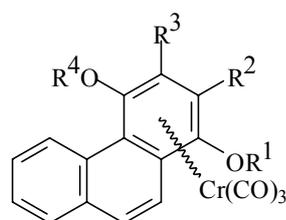
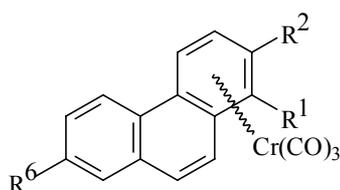
## II ALLGEMEINER TEIL

### II.1 Organometallverbindungen von Phenanthrenen und Triphenylenen mit $\eta^6$ -koordiniertem Metall

Literaturbekannt sind  $\eta^6$ -gebundene  $\pi$ -Organometallverbindungen mit Phenanthrenen und Triphenylenen als Mono- und Bis-Tricarbonylchrom(0)-Komplexe (Kapitel II.1.1 und II.1.2), sowie als Chrom-Sandwich- und Ruthenium- bzw. Eisen-Komplexe (Kapitel II.1.3).

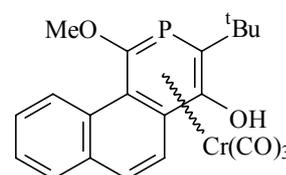
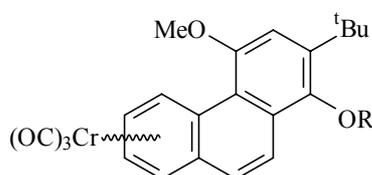
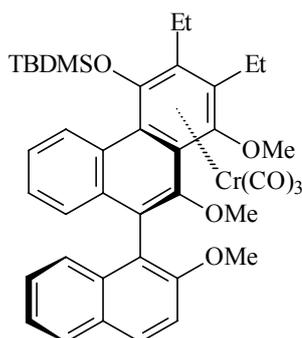
#### II.1.1 Einkernige Tricarbonylchrom-Komplexe

##### II.1.1.1 Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe



- I** ( $R^1 = R^2 = R^6 = H$ ) [17,18]  
**II** ( $R^1 = Me, R^2 = R^6 = H$ ) [19]  
**III** ( $R^2 = Me, R^1 = R^6 = H$ ) [19b]  
**IV** ( $R^6 = COMe, R^1 = R^2 = H$ ) [19b]

- Va** ( $R^2 = R^3 = Ph, R^1 = Me, R^4 = H$ ) [20a]  
**Vb** ( $R^2 = R^3 = Ph, R^1 = Me, R^4 = TBDMS$ ) [21]  
**Vc** ( $R^2 = R^3 = Et, R^1 = Me, R^4 = TBDMS$ ) [21]  
**VIa** ( $R^2 = R^3 = Ph, R^4 = Me, R^1 = H$ ) [20a]  
**VIb** ( $R^2 = R^3 = Ph, R^4 = Me, R^1 = TBDMS$ ) [21]  
**VIc** ( $R^2 = tBu, R^4 = Me, R^1 = TBDMS, R^3 = H$ ) [21]



VII [22]

VIII ( $R = H$ ) [20b]  
IX ( $R = TBDMS$ ) [21]

X [23]

**Abb. II.1.1.1-1:** Literaturbekannte Mono-Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe: Vollständig ungesättigte Verbindungen.

Einkernige  $\eta^6$ -koordinierte Tricarbonylchrom-Komplexe des Phenanthrens liegen außer mit vollständig ungesättigten (**Abb. II.1.1.1-1** und **II.1.1.1-2**) auch mit einem partiell hydrierten Phenanthren-Carbocyclus (**Abb. II.1.1.1-3**) vor.

In die erste Gruppierung (**Abb. II.1.1.1-1**) fällt die Stammverbindung **I [a]**, über die erstmals 1959/1960 von *Fischer* und *Kriebitzsch* [**17a**] bzw. *King* und *Stone* berichtet wurde [**17b**]. Aus der Messung des Dipolmomentes und des IR-Spektrums wurde zunächst abgeleitet, daß das Organometallfragment an den zentralen Ring gebunden sein müsse. Diese Auffassung wurde nachfolgend durch mehrere, unabhängig voneinander vorgenommene Kristallstrukturanalysen widerlegt, nach denen das Metall an einen der terminalen Ringe koordiniert ist [**18**]. Bei dieser Art der Koordination bleibt die maximale Zahl der Ringe mit einer aromatischen Benzol-Struktur erhalten.

Die durch die Übertragung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes auf den aromatischen Liganden (siehe Kapitel II.2.1) erhaltenen monosubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Derivate **II-IV** [**19**] demonstrieren, daß bei mehreren, in einem polycyclischen Kohlenwasserstoff für die Komplexierung zur Verfügung stehenden (terminalen) Ringen derjenige Ring koordiniert wird, der die höchste Elektronendichte besitzt.

Die durch die Benzanellierung erhaltenen  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-koordinierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **Va** und **VIa** [**20**], **Vb**, **Vc**, **VIb** und **VIc** [**21**], bei denen das Tricarbonylchrom-Fragment am hydrochinoiden Ring koordiniert ist, sind selektiv durch die Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chromcarbenkomplexen zugänglich (siehe Kapitel II.2.2). Diese Herstellungsmethode führte auch bei der Synthese des Biaryls **VII** [**22**] und des Phosphaphenanthrens **X** [**23**] zum Erfolg. Bei **VIII** und **IX** handelt es sich im Gegensatz zu den vorgenannten Beispielen um durch haptotrope Metallwanderung (siehe

---

[a] Mit römischen Ziffern sind literaturbekannte Verbindungen und sonstige Strukturen im Allgemeinen Teil und im Speziellen Teil (Kapitel III.4) gekennzeichnet. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten neuen Verbindungen sind dagegen mit arabischen Ziffern gekennzeichnet. Bis auf die in Kapitel III.4 erwähnten literaturbekannten Verbindungen sind die Verbindungen mit römischen Ziffern im Strukturanhang (Kapitel VI.3) nicht berücksichtigt.

[17]a) E. O. Fischer, N. Kriebitzsch, R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3214-3222; b) R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4557-4562.

[18]a) H. Deuschl, W. Hoppe, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 800-804; b) K. W. Muir, G. Ferguson, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 467-476; c) J. M. Guss, R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1834-1840; d) M. Cais, M. Kaftory, D. H. Kohn, D. Tatarsky, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 184, 103-112 (diese Publikation enthält auch Phosphan- und Phosphit-Dicarbonylchrom-Komplexe des Phenanthrens); e) als Charge-Transfer-Komplex mit 1,3,5-Trinitrobenzol: R. L. De, J. von Seyerl, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 185-191.

[19]a) D. A. Brown, J. R. Raju, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1617-1620; b) Z. Y. Own, S. M. Wang, J. F. Chung, D. W. Miller, P. P. Fu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 152-159.

[20]a) K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2517-2526; b) J. Bao, W. D. Wulff, J. B. Dominy, M. J. Fumo, E. B. Grant, A. C. Rob, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3392-3405 (in dieser Literaturstelle wird auch über die Isolation eines  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes berichtet, der an dem Phenyl-Substituenten des 1-Acetoxy-4-methoxy-2-phenylphenanthrens koordiniert ist, siehe Verbindung **LXI** in Kapitel II.4.1).

[21] J. Stendel jr., *Diplomarbeit*, Universität Bonn **2000**.

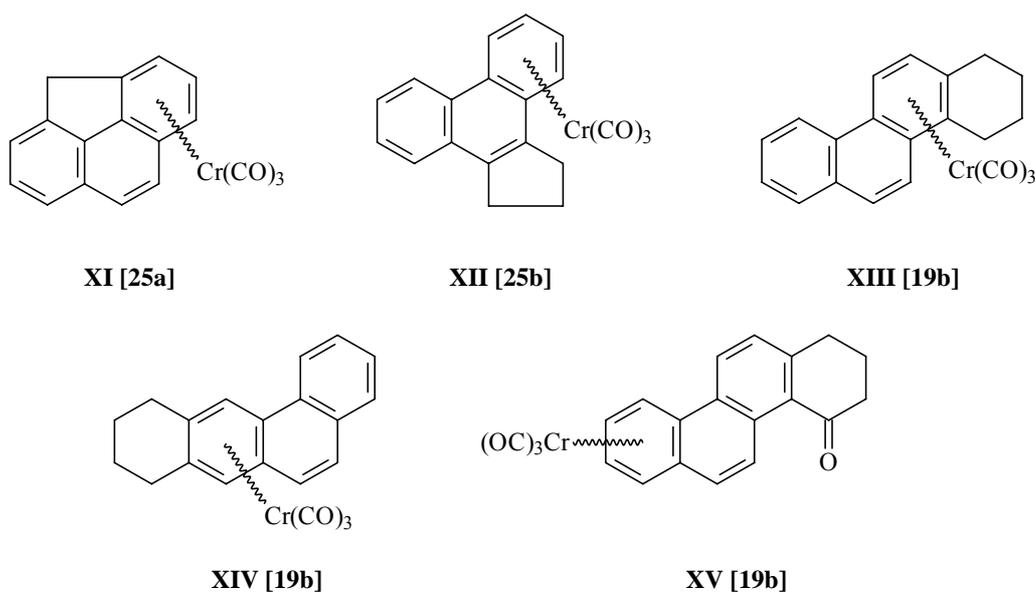
[22] P. Tomuschat, *Dissertation*, Universität Bonn **1999**, S. 80-85.

[23] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5577-5597.

Kapitel II.4) erhaltene  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-koordinierte Tricarbonylchrom-Komplexe [20b,21,24].

Eine weitere Gruppierung bilden  $\eta^6$ -Tricarbonylchrom-Komplexe von Phenanthrenen mit einem zusätzlichen anellierten (Cycloalkan-)Ring. Diese Verbindungen wurden durch direkte Übertragung des Chromtricarbonyl-Fragmentes auf den Liganden synthetisiert (Abb. II.1.1.1-2).

Bei den Cyclopenta[def]- bzw. Cyclopenta[l]-anellierten Verbindungen **XI** und **XII** [25] liegt laut Röntgenstrukturanalyse der tetracyclische Ligand nicht planar vor, sondern erscheint am unkoordinierten terminalen Ring des Phenanthrens leicht vom Organometallfragment weggebogen. Das Tricarbonyl(cyclohexa[a]phenanthren)chrom(0) **XIII** und das Tricarbonyl(cyclohexa[h]phenanthren)chrom(0) **XIV** zeigen den begünstigenden Einfluß eines terminal anellierten Cyclohexanringes für die Tricarbonylchrom-Koordination (+I-Effekt). Die Einführung einer Carbonylfunktion in die  $\alpha$ -Stellung des Cyclohexan-Ringes (**XV**) deaktiviert dagegen den benachbarten Benzolring für die Koordination [19b,26].



**Abb. II.1.1.1-2:** Literaturbekannte einkernige Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe: Verbindungen mit zusätzlichem anellierten Cycloalkan-Ring.

Teilweise gesättigte Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)-Komplexe liegen mit dem 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-Liganden (**XVI**) [18b], mit dem 1,4-Dihydrophenanthren-Liganden

[24] In Lit. [20b] wird für **VIII** die Struktur des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-koordinierten Komplexes angegeben; diese Struktur stimmt aber nicht mit den für **VIII** angegebenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten überein.

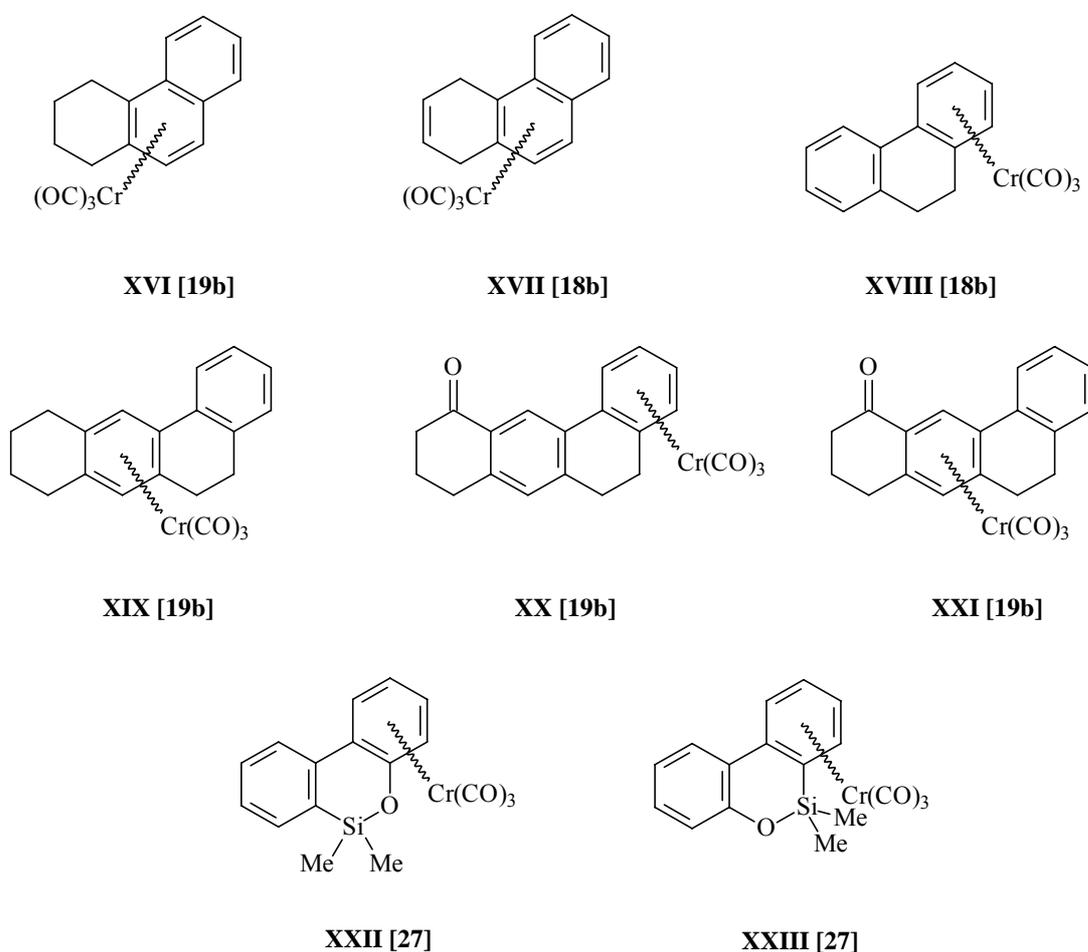
[25]a) A. Decken, J. F. Britten, M. J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7275-7284; b) S. S. Rigby, A. Decken, A. D. Bain, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 372-381.

[26] Einen deaktivierenden Effekt hat auch die Einführung eines Stickstoffatoms in einen der beiden terminalen Ringe des Phenanthrens (Benzo[f]- und Benzo[h]chinolin): E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons jr., K. Sonogashira, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 359-374.

(XVII) [18b] und mit dem 9,10-Dihydrophenanthren-Liganden (XVIII-XXI) [18b,19b] vor (Abb. II.1.1.1-3).

Das Beispiel der Verbindungen XVI und XVII zeigt, daß bei Aufhebung des aromatischen Zustandes eines der beiden terminalen Ringe des Phenanthrens der zentrale (elektronenreichste) Ring bevorzugt koordiniert wird. Derselbe Einfluß zeigt sich auch durch die terminale Anellierung eines Cyclohexanringes an das 9,10-Dihydrophenanthren-System (XIX). Im Gegensatz zum Phenanthrenliganden in Verbindung XV erfolgt beim 9,10-Dihydrophenanthren durch das Einführen eines terminal anellierten Cyclohexanon-Systems die Komplexierung sowohl am terminalen (XX), wie auch am zum Cyclohexanon benachbarten Benzolring (XXI) (XX : XXI = 1 : 2.5).

Weitere Verbindungen mit 9,10-Dihydrophenanthren-Liganden sind die 10-Oxa-9-silaphenanthren-Chromtricarbyl-Komplexe XXII und XXIII [27].

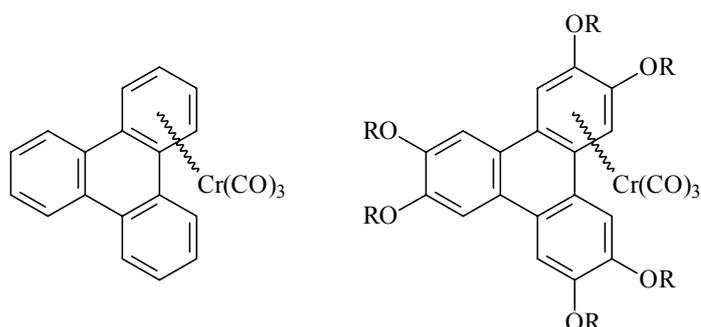


**Abb. II.1.1.1-3: Literaturbekannte Mono-Tricarbyl(phenanthren)chrom-Komplexe: Verbindungen mit partiell hydriertem Phenanthren-System.**

[27]a) N. I. Kirillova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, O. B. Afanasova, Y. E. Zubarev, N. V. Aleksev, E. A. Chernyshev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 55-62; b) O. B. Afanasova, Y. E. Zubarev, V. A. Sharapov, N. I. Kirillova, A. I. Gusev, N. V. Alekseev, T. L. Krasnova, E. A. Chernyshev, Y. T. Struchkov, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, 54, 1714-1715; c) N. I. Vasyukova, Y. S. Nekrasov, O. B. Afanasova, E. A. Chernyshev, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1984**, 1642-1645.

### II.1.1.2 Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe

Neben dem Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Derivat **XXIV** (*Abb. II.1.1.2*) [28] sind nur wenige am aromatischen Ligand substituierte Tricarbonylchrom-Komplexe bekannt. In den  $\eta^6$ -Tricarbonyl(hexakisalkoxytriphenylen)chrom-Komplexen **XXVa-XXVe** können sich die Triphenylen-Liganden wegen des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripods nicht mehr im Sinne des  $\pi$ -stacking stapelförmig anordnen. Vielmehr sind die Triphenylen-Einheiten hier gegeneinander versetzt [15].



**XXIV** [28]

**XXVa** (R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) [15]

**XXVb** (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) [15]

**XXVc** (R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) [15]

**XXVd** (R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) [15]

**XXVe** (R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) [15]

*Abb. II.1.1.2: Literaturbekannte einkernige Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe.*

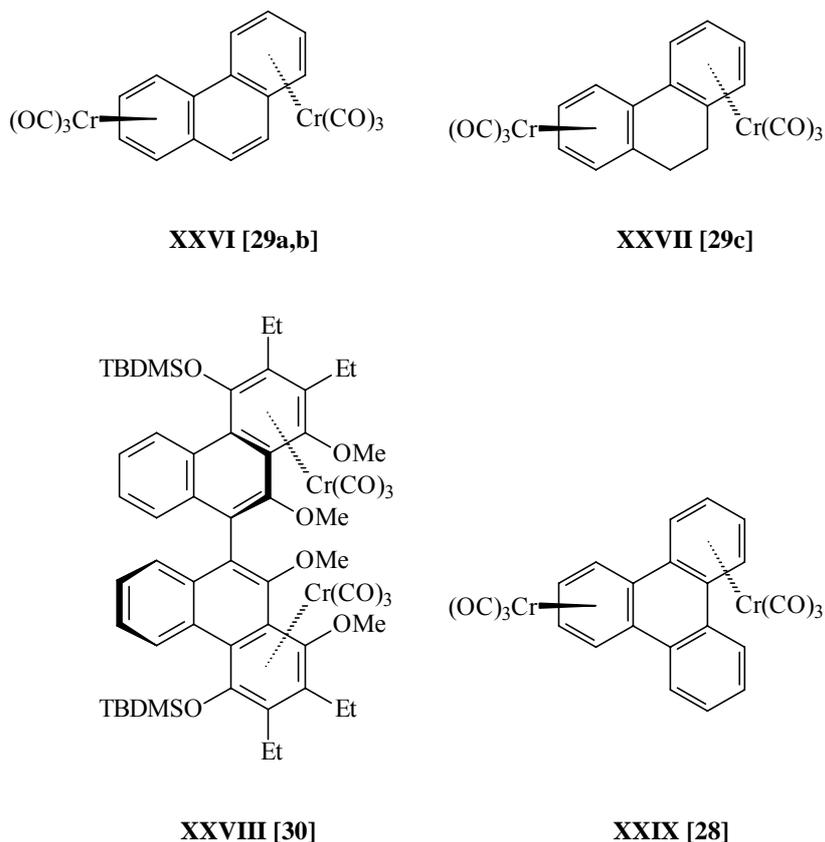
### II.1.2 Bis-Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und Bis-Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe

Die terminalen Ringe im Phenanthren und Triphenylen befähigen die Liganden zur Ausbildung von Oligo-Tricarbonylchrom-Komplexen, wobei die Metalleinheiten zueinander *anti* konfiguriert sind. Beim Phenanthren und 9,10-Dihydrophenanthren werden beide terminalen Ringe komplexiert (Bis-Addukte **XXVI** [29a,b] und **XXVII** [29c]) (*Abb. II.1.2*), ohne daß es zu einer Desaktivierung durch das primär koordinierte Tricarbonylchrom-

[28]a) R. D. Rogers, J. L. Atwood, T. A. Albright, W. A. Lee, M. D. Rausch, *Organometallics* **1982**, 2, 263-270; b) M. Sato, Y. Ishida, Y. Nakamura, M. Kajiwara, *Nippon Kagaku Zasshi* **1970**, 91, 1188-1189; *Chem. Abstr.* **1971**, 74, 125819.

[29]a) D. J. Peitz, R. T. Palmer, L. J. Radonovich, N. F. Woolsey, *Organometallics* **1993**, 12, 4580-4584; b) R. H. Mitchell, Y. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6665-6668; c) R. D. Rieke, I. Tucker, S. N. Milligan, D. R. Wright, B. R. Willeford, L. J. Radonovich, M. W. Eyring, *Organometallics* **1982**, 1, 938-950.

Fragment bezüglich der Zweitkoordination kommt. Ein Bis-Tricarbonylchrom-Komplex eines Biphenanthryls liegt mit der Verbindung **XXVIII** vor [30]. Beim Triphenylen ist nur die Koordination von zwei der drei terminalen Ringe (**XXIX**) beobachtet worden [28], wofür sowohl elektronische Desaktivierung des Liganden durch bereits koordinierte Tricarbonylchrom-Einheiten, als auch sterische Wechselwirkungen zwischen den Organometallfragmenten verantwortlich sein können.



**Abb. II.1.2:** Literaturbekannte Bis-Tricarbonylchrom-Komplexe des Phenanthrens und Triphenylens.

### II.1.3 Weitere Organometallverbindungen

Außer den als Halbsandwich-Komplexe auffassbaren Tricarbonylchrom-Komplexen sind auch Sandwich-Verbindungen des Chroms für das Phenanthren [31a] und Triphenylen [31b] bekannt.

Neben Chrom sind weitere Übergangsmetalle als Koordinationszentren in  $\pi$ -Komplexen mit  $\eta^6$ -gebundenem Phenanthren, 9,10-Dihydrophenanthren und Triphenylen untersucht worden.

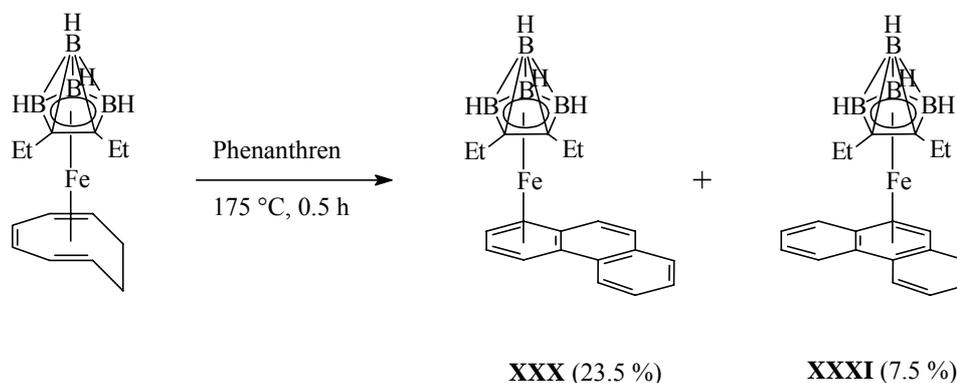
[30] P. Tomuschat, L. Kröner, E. Steckhan, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 700-707.

[31]a) C. Elschenbroich, E. Bilger, R. Möckel, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1357-1364; b) C. Elschenbroich, R. Möckel, A. Vasilkov, B. Metz, K. Harms, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1391-1401.

Hierbei handelt es sich um Eisen [32] und Ruthenium [33]. Je nach Metall kann die Coligandensphäre am Eisen bzw. Ruthenium  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl-, Hexamethylbenzol-, Cyclooctadien- oder einen Carboran-Liganden aufweisen und das Metall Oxidationsstufen von 0 bis +2 besitzen.

Eisen und Ruthenium bilden zweikernige Phenanthren- und Triphenylen-Komplexe, wobei keine gemischte Metallkomplexe bekannt sind [33b,34,35]. Für das 9,10-Dihydrophenanthren ist nur ein Bis-Eisenkomplex, nicht aber ein Bis-Ruthenium-Komplex bekannt.

In allen vorgenannten Verbindungen sind die Metalle an den terminalen Ringen des Phenanthrens bzw. Triphenylens koordiniert. Im Zusammenhang mit der Darstellung eines  $\eta^6$ -Phenanthren-Carboran-Eisen-Komplexes berichteten *Grimes* und Mitarbeiter über einen, neben dem Hauptprodukt **XXX** (rot) auftretenden zweiten (gelben) Komplex, für den die Autoren die Struktur **XXXI** postulierten (*Abb. II.1.3*) [32b].



**Abb. II.1.3:** Bildung von {1,2,3,4,4a,10a}- und {4a,4b,8a,9,10,10a}- $\eta^6$ -koordinierten Eisen-Carboran-Komplexen.

Ein Versuch zur kristallographischen Absicherung der Struktur **XXXI** gelang nicht. Als Beleg für die ungewöhnliche Komplexierung des zentralen Ringes im Phenanthren führen die Autoren spektroskopische Daten an. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **XXXI** ist relativ zu **XXX** linienarm, was für die zentrosymmetrische Koordination spricht. Für H9/H10 wird ein Signal und für H1/H4/H5/H8 sowie für H2/H3/H6/H7 jeweils eine weitere Resonanz beobachtet.

[32]a) M. Lacoste, H. Rabaâ, D. Astruc, A. Le Beuze, J.-Y. Saillard, G. Précigoux, C. Courseille, N. Ardoin, W. Bowyer, *Organometallics* **1989**, *8*, 2233-2242; b) R. G. Swisher, E. Sinn, R. N. Grimes, *Organometallics* **1985**, *4*, 896-901.

[33]a) M. Hirano, T. Shibasaki, S. Komiya, M. A. Bennett, *Organometallics* **2002**, *21*, 5738-5745; b) K.-D. Plitzko, G. Wehrle, B. Gollas, B. Rapko, J. Dannheim, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6556-6564.

[34]a) H. Rabaâ, M. Lacoste, M.-H. Delville-Desbois, J. Ruiz, B. Gloaguen, N. Ardoin, D. Astruc, A. Le Beuze, J.-Y. Saillard, J. Linares, F. Varret, J.-M. Dance, E. Marquestaut, *Organometallics* **1995**, *14*, 5078-5092; b) W. H. Morrison jr., E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 500-506.

[35] U. Koelle, M. Hong Wang, *Organometallics* **1990**, *9*, 195-198.

## II.2 Zur Darstellung von Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen

Für die Darstellung von (polycyclischen) Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen stehen zwei Methoden zur Verfügung. Beim ersten Weg werden die aromatischen Liganden mit Chromhexacarbonyl ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ) oder davon abgeleiteten Verbindungen,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$  (L = Acetonitril, Pyridin, Ammoniak) als Quelle für das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment umgesetzt (**Direktsynthese**, Kapitel II.2.1). Im dazu alternativen Zugang erfolgt der Aufbau des aromatischen Ringsystems durch die Umsetzung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chromcarbenkomplexes mit Alkinen (**Benzanellierung**, Kapitel II.2.2). Beide Synthesemöglichkeiten sind für Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Derivate bekannt, während literaturbekannte Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe nur durch die Direktsynthese synthetisiert worden sind.

### II.2.1 Reaktion von benzoiden Aromaten mit $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ -Komplexen (Direktsynthese)

Die heute routinemäßig für mono- und polycyclischer Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe [36] verwendete Darstellungsmethode ist das *Pauson-Mahaffy*-Verfahren. Es sieht die Umsetzung des Aromaten mit einem leichten Überschuß Chromhexacarbonyl und einem Lösungsmittelgemisch aus Di(n-butyl)ether und Tetrahydrofuran (Volumenverhältnisse von 5 : 1 bis 10 : 1) unter Rückfluß und Lichtausschluß über mehrere Stunden vor [37].

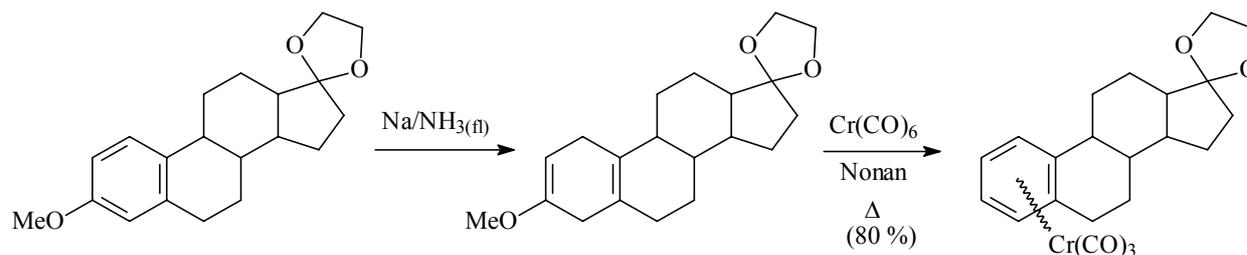
Verwandt mit dem *Pauson-Mahaffy*-Verfahren ist eine von *Birch* et al. Mitte der 1960er zur Darstellung Tricarbonylchrom-komplexierter Östrogene (cyclopenta[*h*]-anellierter Octahydrophenanthrene) benutzte Route. Die Dihydroanisol-Derivate (durch *Birch*-Reduktion aus den Anisolen zugänglich) werden in Nonan bei Siedetemperatur mit Chromhexacarbonyl umgesetzt [38a], wobei es zur Abspaltung eines Methoxy-Substituenten unter Aromatisierung (z. B. zu einem Tricarbonyl(1,3,5-östratrien)chrom-Derivat mit einer Ausbeute von 80 % für den Komplexierungsschritt (*Abb. II.2.1-1*) [38b]) kommt.

---

[36] Übersichten: **a**) M. J. Morris, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford **1995**, S. 480-483, 485-491; **b**) R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, in: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry I*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford **1982**, S. 1001-1019.

[37]**a**) C. A. L. Mahaffy, P. Pauson, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 137-140; **b**) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 154-158; **c**) S. Top, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 381-392.

[38]**a**) A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 366-367; **b**) A. J. Birch, P. E. Cross, D. T. Connor, G. S. R. Subba Rao, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 54-56.



**Abb. II.2.1-1:** Zur Darstellung von  $\eta^6$ -Cr(CO)<sub>3</sub>-koordinierten Aromaten nach Birch.

Der Ersatz von drei Carbonyl-Liganden im Chromhexacarbonyl durch labilere Liganden zu Verbindungen des Typs Cr(CO)<sub>3</sub>L<sub>3</sub> erlaubt es, die Komplexierung von Aromaten unter milderem Bedingungen als beim *Pauson-Mahaffy*-Verfahren durchzuführen (*Rausch-Moser*-Verfahren) [39]. Damit können auch thermisch empfindliche Substanzen (z. B. Styrole und Cyclopropa- bzw. Cyclobutabenzole) umgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil bei der Benutzung des (schon bei Raumtemperatur einsetzbaren) Cr(CO)<sub>3</sub>L<sub>3</sub> als (nicht-flüchtige) Cr(CO)<sub>3</sub>-Quelle besteht in der Bevorzugung desjenigen Komplexes, bei dem die Organometall-Einheit an den höher substituierten Ring des polycyclischen Aromaten koordiniert ist. Neben Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0) (*Kündig*-Reagenz, siehe Kapitel II.3.2) liefert diesen Vorteil auch aufgrund der großer Anwendungsbreite besonders die nachfolgend abgehandelte Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen.

Mit Ausnahme der über die Benzanellierungsrouten gewonnenen Verbindungen **Va-Vc**, **VIa-VIc**, **VII-X** und **XXVIII** (siehe *Abb. II.1.1.1-1*, *Abb. II.1.1.1-2* und *Abb. II.1.2*) sind alle in Kapitel II.1 vorgestellten Phenanthren- und Triphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexe durch das *Pauson-Mahaffy*- oder das *Rausch-Moser*-Verfahren erhalten worden.

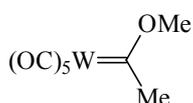
## II.2.2 Reaktion von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-*Fischer*-Chromcarben-Komplexen mit Alkinen (Benzanellierung)

Die Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten *Fischer*-Chromcarbenkomplexen mit Alkinen erlaubt die Darstellung einer großen Anzahl hoch funktionalisierter mono- und polycyclischer, hydrochinoider Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe über den Aufbau der Hydrochinon-Partialstruktur. Die Reaktion ist von großem synthetischen Wert, weil *terminale Alkine regioselektiv eingebaut* werden und die Reaktion unter besonders *milden Bedingungen*

[39]a) G. A. Moser, M. D. Rausch, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 37-48; b) G. R. Knox, D. G. Leppard, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 347-352; c) M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman jr., *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 185-192.

verläuft, welche die *selektive Koordination* des Tricarbonylchrom-Fragmentes bei polycyclischen Aromaten *an den hydrochinoiden Ring* gestatten.

Die seit 1964 [40,41] bekannten *Fischer*-Carbenkomplexe [42,43] (z. B. der Prototyp **XXXII**) (*Abb. II.2.2*) besitzen in der Regel ein Metall der 6. bis 8. Nebengruppe in einer niedrigen Oxidationsstufe, das in der Coligandensphäre am Metall gute  $\pi$ -Akzeptor-Liganden (wie z. B. CO) trägt. Der (elektrophile) Carbenkohlenstoffatom weist in der überwiegenden Zahl der Verbindungen (mindestens) einen  $\pi$ -Donor-Substituenten auf, der den durch  $\pi$ -Akzeptor-Liganden in der Coligandensphäre des Metalls ausgelösten Elektronenmangel des Carbenkohlenstoffatoms teilweise ausgleicht.

**XXXII**

(Fischer und Maasböl, 1964)

- "spätes" Übergangsmetall (6. bis 8. Nebengruppe) in niedriger Oxidationsstufe
- gute  $\pi$ -Akzeptoren in Coligandensphäre
- (überwiegend)  $\pi$ -Donoren als Substituent(en) am Carbenkohlenstoff
- elektrophiles Kohlenstoffatom

***Abb. II.2.2: Prototyp und Charakteristika der Fischer-Carbenkomplexe.***

## II.2.2.1 Darstellung, Eigenschaften und Chemie der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-Fischer-Carben-Komplexe

### II.2.2.1.1 Darstellung der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexe

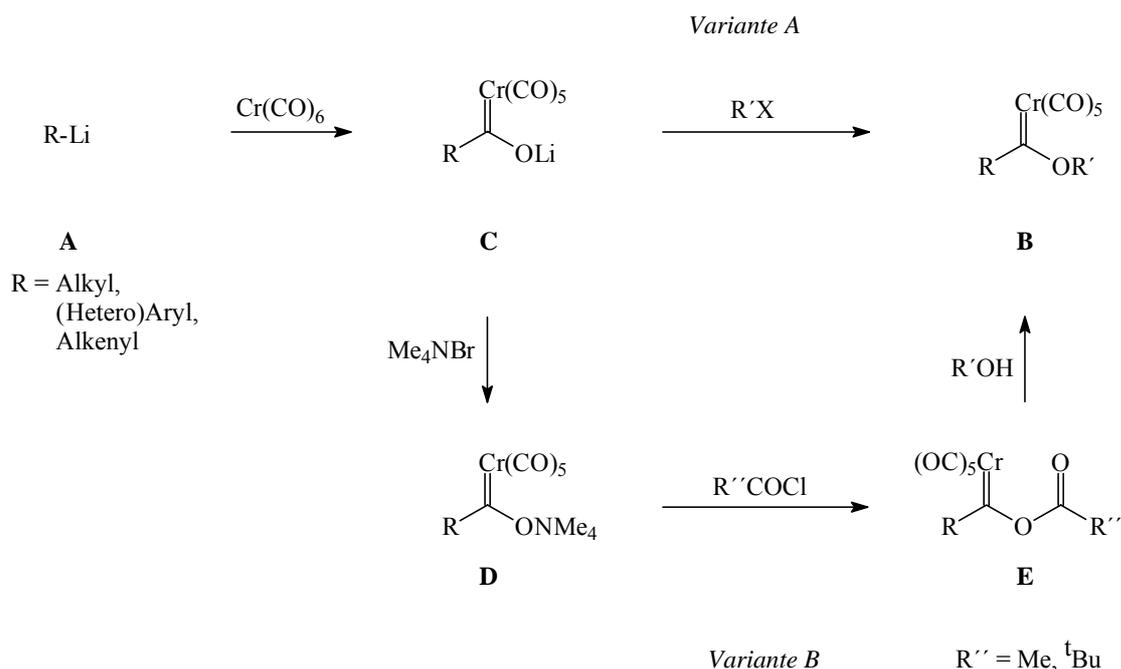
Für die Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-Fischer-Carbenkomplexen gibt es drei Möglichkeiten. Durch die *Fischer*- und *Semmelhack-Hegedus*-Route sind die Verbindungen direkt ausgehend von Chromhexacarbonyl zugänglich. Erstgenannter Weg ist besonders für Alkynyl- und Arylcarbenkomplexe bedeutend. Alternativ dazu können die Alkenyl-Carbenkomplexe durch Modifizierung eines gesättigten Carbenkomplexes dargestellt werden (siehe weiter unten).

[40] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 644-645.

[41] Bereits vor 1964 waren von *Chugaev* (1916, 1925) und *King* (1963) Carbenkomplexe erhalten worden, die zunächst aber nicht als solche erkannt wurden.

[42] Übersichten: **a)** K. H. Dötz, H. C. Jahr, in G. Bertrand (Hrsg.), *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, Fontis Media/Marcel Dekker, Lausanne/New York **2002**, S. 231-269; **b)** K. H. Dötz, J. Pfeiffer, in: M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (Bergstr.) **1983**, S. 335-360; **c)** M. J. Winter, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Volume 5, Pergamon Press, New York **1994**, S. 172-192; **d)** R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, in: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry I*, Volume 3, Pergamon Press, New York **1982**, S. 888-907.

[43] Die zu den *Fischer*-Carbenkomplexen komplementären *Schrock*-Carbenkomplexe besitzen ein Metall der 3.-6. Nebengruppe in hoher Oxidationsstufe, keine oder schlechte  $\pi$ -Akzeptoren in der Coligandensphäre und keine  $\pi$ -Donoren als Substituenten am (nucleophilen) Carbenkohlenstoffatom.



**Abb. II.2.2.1.1-1:** Die Fischer-Route zur Darstellung von (Alkoxy-)Fischer-Carben-Komplexen.

Die **Fischer**-Route beruht auf der Addition einer (durch Deprotonierung, Dehalolithierung oder Transmetallierung erhältlichen) Organolithium-Verbindung **A** [44] an einen CO-Liganden in Metallcarbonylen, gefolgt von *O*-Alkylierung des gebildeten Acylmetallates **C** [45,46] zum Carbenkomplex **B** (Abb. II.2.2.1.1-1). In der *Variante A* wird hierbei das Acylmetallat **C** mit potenten Alkylierungsmitteln direkt zum Carbenkomplex **B** umgesetzt. *Aumann* und *Fischer* ersetzten das zunächst genutzte Diazomethan [45c] durch die auch in größeren Mengen herstellbaren [47] und das Acylmetallat bereitwillig alkylierenden Methyl- und Ethyl-*Meerwein*-Salze (Trimethyl- und Triethyloxoniumtetrafluoroborat) [48,49]. Zusammen mit den Trifluormethansulfonsäurealkylestern [50] gehören sie heute zu den Standardalkylierungsmitteln für die Darstellung der am häufigsten verwendeten Methoxy- und Ethoxycarbenkomplexe.

[44] Grignard-Verbindungen sind fallweise zur Alkylierung des Acylchromates verwendet werden: C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 391-396.

[45]a) E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreissl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947-2955; b) J. A. Connor, E. M. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3368-3372; c) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445-2456.

[46] <sup>13</sup>C-dotierte Acylmetallate: I. Lee, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4389-4390.

[47]a) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257-285; b) Exemplarische Vorschriften zur Darstellung von Methyl- und Ethyl-*Meerwein*-Salzen: T. J. Curphey, *Org. Synth., Coll. Vol. VI* **1988**, 1019-1023; H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 120-121; H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 113-115.

[48]a) E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954-962; b) R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900-901.

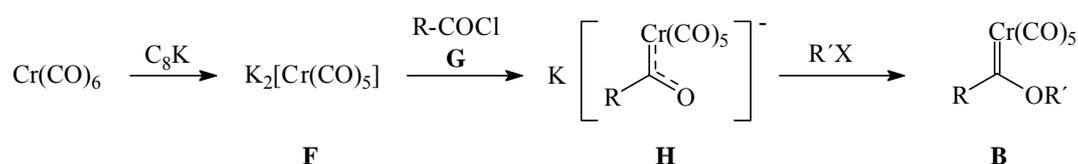
[49] Exemplarische Vorschrift zur Darstellung von Pentacarbonyl[methyl(methoxy)carben]chrom(0): L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth., Coll. Vol. VIII* **1993**, 216-219.

[50] D. F. Harvey, M. F. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2529-2532.

Auch die bekannten Methoxy- bzw. Ethoxy-1- und 2-naphthyl-Chromcarbenkomplexe sind nach *Variante A* hergestellt worden (siehe auch Kapitel III.2) [20b,51].

Für die Herstellung von Carbenkomplexen mit anderen Alkoxy-Gruppen als Methoxy oder Ethoxy oder Aryloxy-Einheiten ist der in *Variante B* in *Abb. II.2.2.1.1-1* gezeigte Umweg einzuschlagen. Hierzu wird das Lithiumacylmetallat **C** zunächst in das Ammoniumsalz **D**, welches die Lagerform von **C** ist, umgewandelt. Nachfolgend wird **D** entweder in den Acetoxy- oder den Pivaloyloxycarbenkomplex **E** umgesetzt, der als hochreaktive Verbindung mit einem Alkohol oder Phenol in den Alkoxy-carbenkomplex **B** umgewandelt wird. Modifizierungen des Verfahrens haben den präparativen Wert der Syntheseroute erhöht [52,53].

Nach *Variante B* wurde Pentacarbonyl[*n*-butoxy(1-naphthyl)carben]chrom(0) dargestellt [54].



**Abb. II.2.2.1.1-2:** Die Semmelhack-Hegedus-Route zur Darstellung von (Alkoxy-)Fischer-Carben-Komplexen.

Die Reaktion von Organolithium-Verbindungen mit Chromhexacarbonyl als Zugang zu Acylchromaten ist dann problematisch, wenn die Herstellung der Organolithium-Verbindungen wegen inkompatibler funktioneller Gruppen Schwierigkeiten bereitet. Hier bietet die *Semmelhack-Hegedus-Route* einen Ausweg. Diese ist im Vergleich zu den Amino-Carbenkomplexen relativ selten für die Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-Carbenkomplexen angewandt worden. Hierbei wird das aus Chromhexacarbonyl durch Reduktion mit  $\text{C}_8\text{K}$  erhältliche Carbonylmetallat **F** mit Säurechloriden **G** in die Acylchromate **H** umgewandelt [55,56], die mit Alkylierungsmitteln zu den Alkoxy-carbenkomplexen **B** reagieren (*Abb. II.2.2.1.1-2*).

[51]a) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4186-4195; b) H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer, M. Lappus, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 65-78; c) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 237-258.

[52] Alkylierung der Acylmetallat-Stufe mit Alkylidiodiden in wäßrigen Lösungsmittelsystemen bzw. mit Fest-Flüssig-Phasentransfer: a) T. R. Hoye, K. Chen, J. R. Vyvyan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2806-2809; b) Q.-H. Zheng, J. Su, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 177-185.

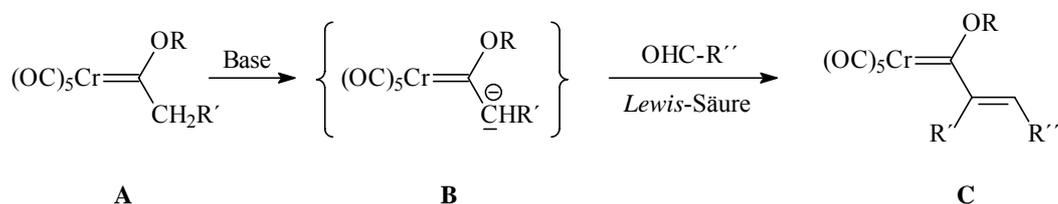
[53] Funktionalisierung der Acylmetallat-Zwischenstufe durch Deprotonierung und Abfangen des Carbanions mit einem Elektrophil: S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2985-2990.

[54] J. Bao, W. D. Wulff, M. J. Fumo, E. B. Grant, D. P. Heller, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2166-2181.

[55] „Vorarbeiten“: a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032-1033; b) C. W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420; Eigentliche Arbeiten: c) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839-1844; d) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814-2819.

[56] Ausgehend von Carbonsäureamiden und mit Chlortrimethylsilan als Desoxygenierungsmittel sind Aminocarbenkomplexe zugänglich. Siehe [55d] und R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702-706.

Ein weiterer, häufig genutzter Zugang zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-*Fischer*-Carbenkomplexen geht von den gesättigten Komplexen aus. Nach dem Isolobalprinzip [57] weist die Chemie der Alkoxy-Chromcarbenkomplexe Analogien mit den Carbonsäureestern auf. Dazu gehört als Folge des elektropositiven Carbenkohlenstoffatoms die hohe CH-Acidität  $\alpha$ -ständiger Alkylgruppen in **A** (Abb. II.2.2.1.1-3). Beispielsweise liegt der  $pK_s$ -Wert für Pentacarbonyl[methyl(methoxy)carben]chrom(0) bei ungefähr 8 und entspricht damit etwa der CH-Acidität der für C-C-Verknüpfungsreaktionen intensiv genutzten Malonsäurederivate [58,59]. Als Folge dieser CH-Acidität sind Carbanionen **B** zugänglich, die mit Aldehyden in Aldol-Kondensationen zu den Vinylcarben-Komplexen **C** abeagieren. Vorteilhaft für diese Reaktion ist die Verwendung substöchiometrischer Mengen Base und *Lewis*-Säuren (letztere zur Aktivierung der Carbonyl-Komponente) [60].



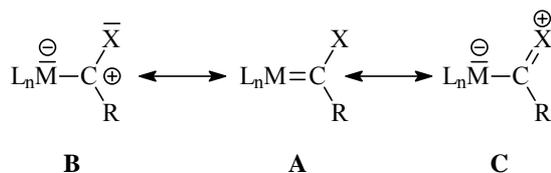
**Abb. II.2.2.1.1-3:** Zugang zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen durch Aldol-Kondensation.

### II.2.2.1.2 Eigenschaften der $\alpha,\beta$ -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexe

Alkoxy-substituierte Vinyl- und Aryl-Pentacarbonylchromcarben-Komplexe sind orange bis rot gefärbte Öle bzw. Feststoffe. In Abwesenheit von Luftsauerstoff sind die Verbindungen bei Raumtemperatur für Zwecke der kurzzeitigen Handhabung stabil genug und können bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  längere Zeit ohne Zersetzung gelagert werden.

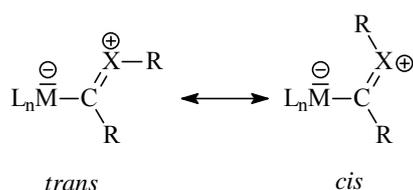
Der Bindungszustand in Bezug auf den Carbenliganden läßt sich durch den Beitrag dreier mesomerer Grenzzustände beschreiben, welcher durch spektroskopische [61a,b] und kristallographische Befunde [61b,c] gestützt wird:

- [57]a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725-739; b) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85-96.  
 [58]a) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1230-1231; b) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8632-8639.  
 [59] Ein erster Hinweis auf die CH-Acidität wurde durch raschen Wasserstoff-Deuterium-Austausch in Gegenwart substöchiometrischer Mengen Natriummethylat erhalten: C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 402.  
 [60]a) H. Wang, R. P. Hsung, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1849-1852; b) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537-540; c) W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 503-505.  
 [61]a) H. Fischer, F. R. Kreißl, in: K. H. Dötz, H. Fischer, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) **1983**, S. 69-72; b) R. P. A. Sneed, *Organochromium Compounds*, Academic Press, New York **1975**, S. 122-130; c) U. Schubert, in: K. H. Dötz, H. Fischer, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) **1983**, S. 73-111.



Die formale Beschreibung eines Carbenkomplexes enthält eine Doppelbindung zwischen Metall und Carbenkohlenstoffatom (Grenzstruktur **A**), wobei die Rotationsbarriere der M-C<sub>Carben</sub>-Bindung aber energetisch unterhalb der einer C-C-Doppelbindung liegt. Nimmt man die Bindungslänge als Kriterium für den Doppelbindungscharakter der M-C<sub>Carben</sub>-Bindung, so wächst dieser mit abnehmender Fähigkeit der Heteroatome am Carbenkohlenstoffatom zur p<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Wechselwirkung. Unter den heteroatomstabilisierten *Fischer*-Carbenkomplexen haben die Alkoxy-Carbenkomplexe deutlich kürzere Metall-Carbenkohlenstoff-Abstände als die Amino-Carbenkomplexe. Das Carbenkohlenstoffatom ist aber auch einem Carbeniumion vergleichbar (Grenzstruktur **B**). Hierfür spricht die Tieffeldlage der Resonanzen für Alkoxy-Carbenkohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, die Verschiebungswerte von ca. 310 bis 360 ppm aufweisen [62,63]. Wie die Signale organischer Carbeniumionen (z. B. δ<sub>C</sub>(Me<sub>3</sub>C<sup>+</sup>) = 336 ppm) erscheinen sie bei relativ tiefen Feld.

Die gehinderte Rotation um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und der gegenüber einer Einfachbindung verkürzte Bindungsabstand dieser Bindung in den Carbenkomplexen weist auf einen teilweisen Doppelbindungsanteil der Carbenkohlenstoff-Heteroatom-Bindung hin (Grenzstruktur **C**) [64], der sich durch das Auftreten von *trans*- und *cis*-Isomeren bemerkbar macht. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch wird das energiereichere *cis*-Isomer durch die stärkere Abschirmung der zum Heteroatom α-ständigen Wasserstoffatome in der Alkyl-Gruppe erkannt. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt noch bei den Aminocarben-Komplexen.



In neuerer Zeit hat für Pentacarbonylchromcarben-Komplexe trotz des kleinen magnetischen Momentes, der geringen Empfindlichkeit, der geringen Häufigkeit und dem Quadrupolmoment des Kerns auch die <sup>53</sup>Cr-NMR-Spektroskopie eine gewisse Bedeutung

[62]a) M. H. Chisholm, S. Godleski, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 20, 299-436 (S. 341-346); b) G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1071-1074; c) D. J. Ciapenelli, F. A. Cotton, L. Kruczynski, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 171-174; d) J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2419-2424; e) C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 155-156.

[63]a) Die obere Grenze der Verschiebungswerte für (nicht Heteroatom-substituierte) Carbenkomplexe liegt bei ca. 420 ppm: J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011-1022; b) Amino-Fischer-Carbenkomplexe bilden mit ca. 240 ppm die untere Grenze des Verschiebungsbereiches im <sup>13</sup>C-NMR für das Carbenkohlenstoffatom, siehe Lit. [62d].

[64] C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 780-781.

gewonnen [65]. Sie erlaubt Aussagen über die Elektronendichte am Chrom und ist damit eine Sonde für die elektronische Wechselwirkung des Carbenkohlenstoffatoms mit dem Metall.

Im **Massenspektrometer** [66] ist für *Fischer*-Carbenkomplexe die sequentielle Abspaltung der fünf Carbonyl-Liganden charakteristisch, die einem Zerfall des Carbenliganden vorausgeht. Der Massenpeak ergibt sich in der Mehrzahl der Verbindungen aus der Abspaltung der fünf Carbonyl-Liganden aus dem Molekül.

Die **IR-Spektroskopie** erlaubt das Verfolgen von Reaktionen mit Carbonylmetallcarben-Komplexe anhand der Veränderungen von Banden(lagen) im Wellenzahlbereich von ca. 1920 bis 2070  $\text{cm}^{-1}$ . Daneben spiegelt die IR-Spektroskopie auch Änderungen im  $\pi$ -Donor-Verhaltens der Substituenten am Carbenkohlenstoffatom wieder [51c,67]. *Fischer*-Carbenkomplexe besitzen eine annähernde  $C_{4v}$ -Symmetrie, woraus drei IR-aktive Banden folgen (Rassen  $A_1$  und E). Bei Pentacarbonyl[alkoxy(aryl)carben]chrom(0)-Komplexen treten wegen der Abweichung der Molekülsymmetrie von der  $C_{4v}$ -Symmetrie weiterhin die  $B_1$ - und eine Aufspaltung der E-Bande in zwei Einzelabsorptionen auf. Die zwei Banden mit  $A_1$ -Symmetrie sind bei ca. 2050-2070  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_1^{(2)}$ ) bzw. 1920-1970  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_1^{(1)}$ ), die  $B_1$ -Bande bei 1970-1995  $\text{cm}^{-1}$  und die aufgespaltene Schwingung der Rasse „E“ bei 1945-1955 bzw. 1935-1945  $\text{cm}^{-1}$  zu finden.

### II.2.2.1.3 Chemie der $\alpha,\beta$ -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexe [68]

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Pentacarbonylchromcarben-Komplexe (Aryl-, Alkenyl- und Alkinyl-Carbenkomplexe) gehen eine Reihe von Cycloadditionsreaktionen und nucleophiler Additionsreaktionen ein (*Abb. II.2.2.1.3-1*) [42,69]. Diese Reaktionen gestatten eine weitreichende Modifizierung der Seitenkette, wobei die Anwesenheit des Metalls eine effektive Reaktionssteuerung und/oder nützliche Folgereaktionen erlaubt.

Hierbei können die Alkenyl- und Alkinyl-Seitenketten zum Aufbau von Carbocyclen (z. B. durch [4+2]-Cycloaddition) oder Heterocyclen (durch [2+2]- und [3+2]-Cycloaddition, sowie *Pauson-Khand*-Reaktion) bzw. zur Verlängerung der Alkylseitenkette (durch *Michael*-Reaktion) genutzt werden. Die Mehrzahl der Reaktionen ist eingehend mechanistisch untersucht worden [70].

[65] A. Hafner, L. S. Hegedus, G. de Weck, B. Hawkins, K. H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8413-8421.

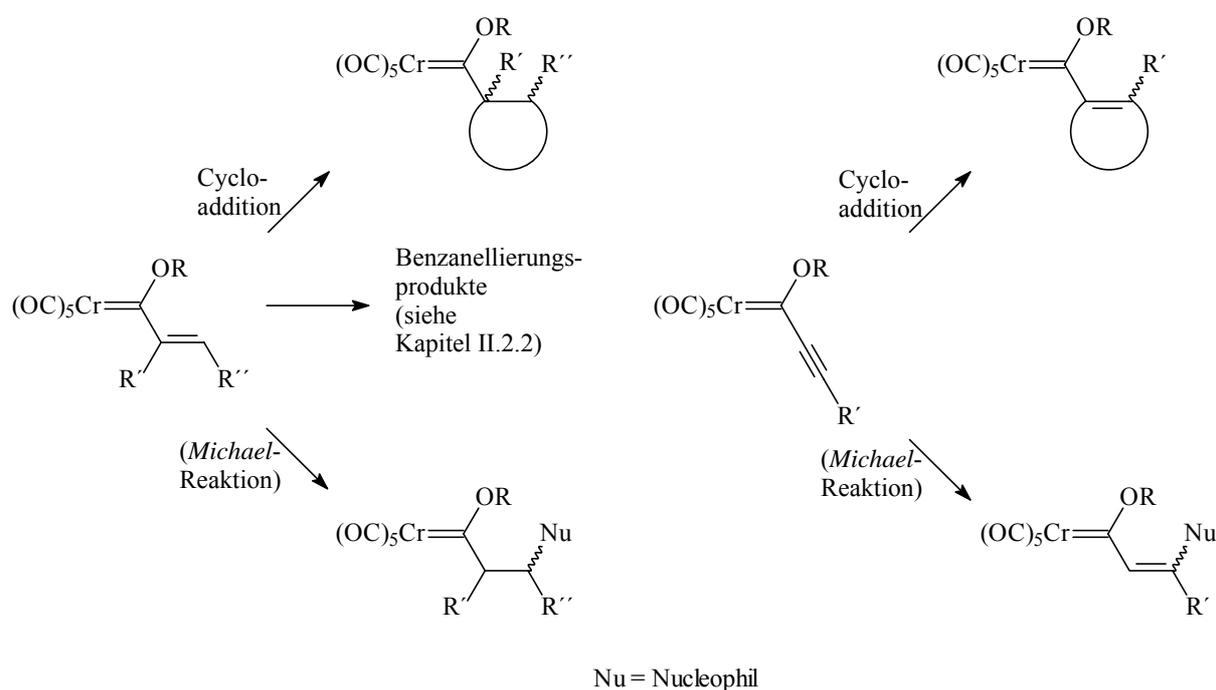
[66] J. Müller, J. A. Connor, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148-1160.

[67]a) E. O. Fischer, H.-J. Kollmeier, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1339-1346; b) M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 32-39.

[68] Übersicht: a) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124-4162; b) W. D. Wulff, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, Oxford **1995**, S. 470-574.

[69]a) J. Barluenga, J. Santamaría, M. Tomás, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259-2283; b) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1385-1391; c) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543-552; d) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573-594.

[70] C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2002**, *37*, 137-237.

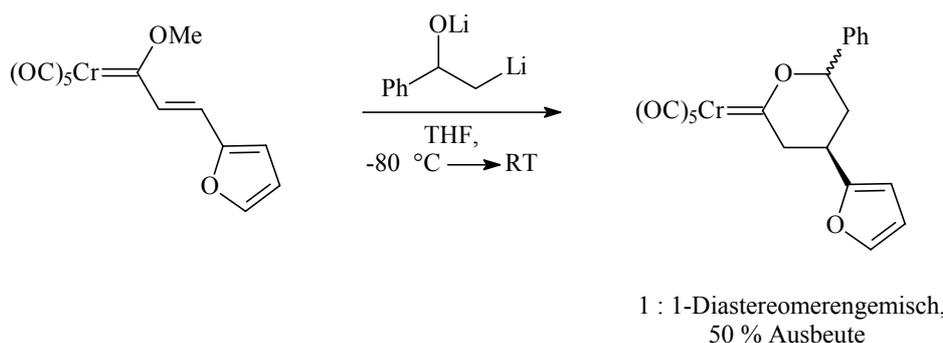


**Abb. II.2.2.1.3-1:** Zur Chemie von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chromcarbenkomplexen.

Carbenkomplexe können bei **Michael-Additionen** sowohl Donor als auch Akzeptor sein [71], wobei die Alkynyl-Carbenkomplexe öfter als Akzeptoren als die Vinyl-Analoga verwendet worden sind. Als Konkurrenz zur *Michael*-Reaktion (1,4-Addition) kann die 1,2-Addition an das Carbenkohlenstoffatom auftreten. Die *Michael*-Addukte werden bei erhöhter Temperatur erhalten; sind organische *Michael*-Donoren (z. B. Enolate) beteiligt, ist außerdem die Größe des Nucleophils für die 1,4- vs. 1,2-Selektivität wichtig; bei kleineren Nucleophilen kommt es zur gleichzeitigen 1,2- und 1,4-Addition. Ein Beispiel für konsekutive 1,2- und 1,4-Additionen eines ambidenten Nucleophils zeigt **Abb. II.2.2.1.3-2** [72].

[71]a) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345-352; b) E. O. Fischer, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C47-C51; für *Michael*-Additionen, in denen Carbenkomplexe sowohl als Donoren wie als Akzeptoren agieren, siehe: C. Atalay, *Dissertation*, in Vorbereitung; K. H. Dötz, C. Atalay, Publikation in Vorbereitung; D. W. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar, M. Liang, R. D. Rogers, *Organometallics* **1991**, 10, 737-746.

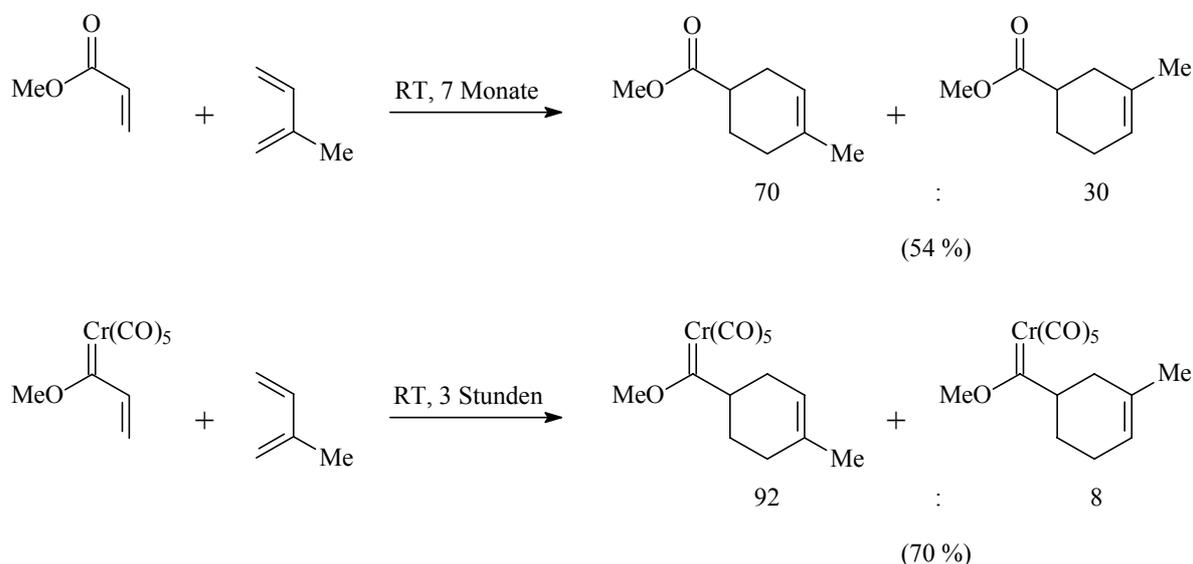
[72] J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1068-1070.



**Abb. II.2.2.1.3-2:** Sukzessive 1,2- und 1,4-Addition eines ambidenten Nucleophils an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Chromcarbenkomplexe.

1,2- und (vinyloge) 1,4-Additionen finden sich auch bei Reaktionen von Alkylolithium-Verbindungen mit Aryl-Carbenkomplexen, in denen die Alkoxy-Gruppe einen raumfüllenden Alkylrest trägt. Dieser unterdrückt den 1,2-Angriff (am Carbenkohlenstoffatom) zugunsten eines 1,6-Angriffes (am *para*-Kohlenstoffatom des Aromaten) [73].

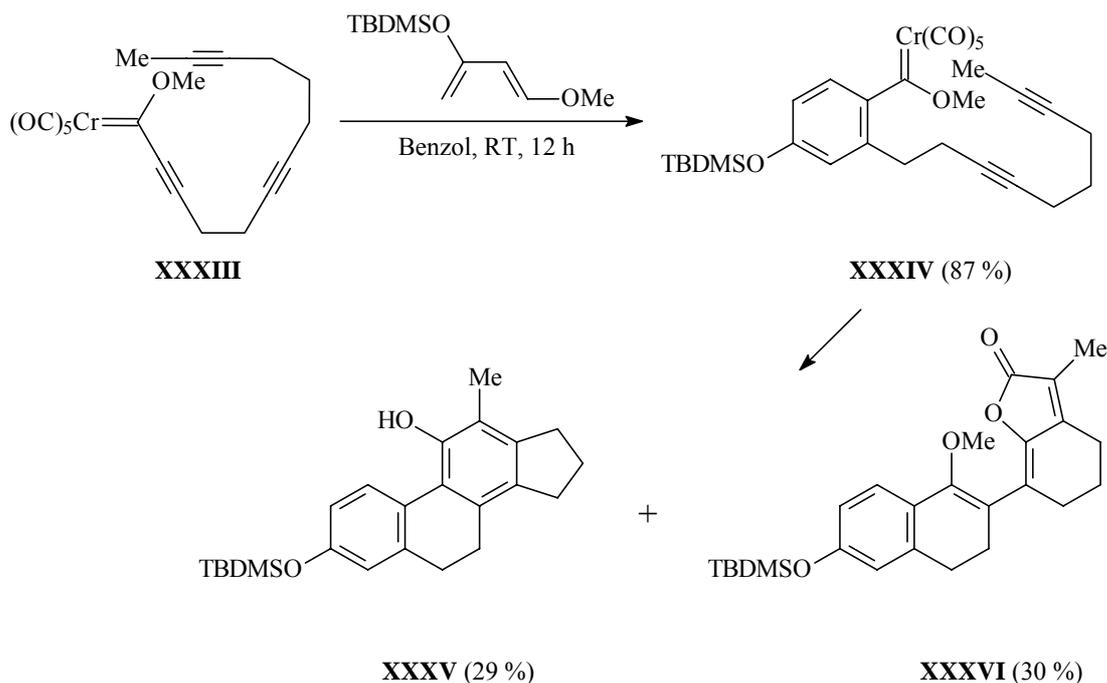
Bei der **Diels-Alder-Reaktion** wirkt sich der Organometallrest im Vergleich zu den isolobalen Acrylsäureestern begünstigend sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch auf die Regioselektivität der Reaktion aus (Abb. II.2.2.1.3-3) [74].



**Abb. II.2.2.1.3-3:** Vergleich der Diels-Alder-Reaktion von Acrylsäureestern und vinyllischen Carbenkomplexen.

[73]a) V. P. Liptak, W. D. Wulff, *Tetrahedron* **2000**, 56, 10229-10247; b) J. Barluenga, A. A. Trabanco, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13099-13100.

[74] W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6726-6727; ein anderes Beispiel der Verwendung der Diels-Alder-Reaktion zur Synthese von Phenanthrenen mittels Carben-Komplexen findet sich bei: R. Aumann, A. G. Meyer, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10853-10861.



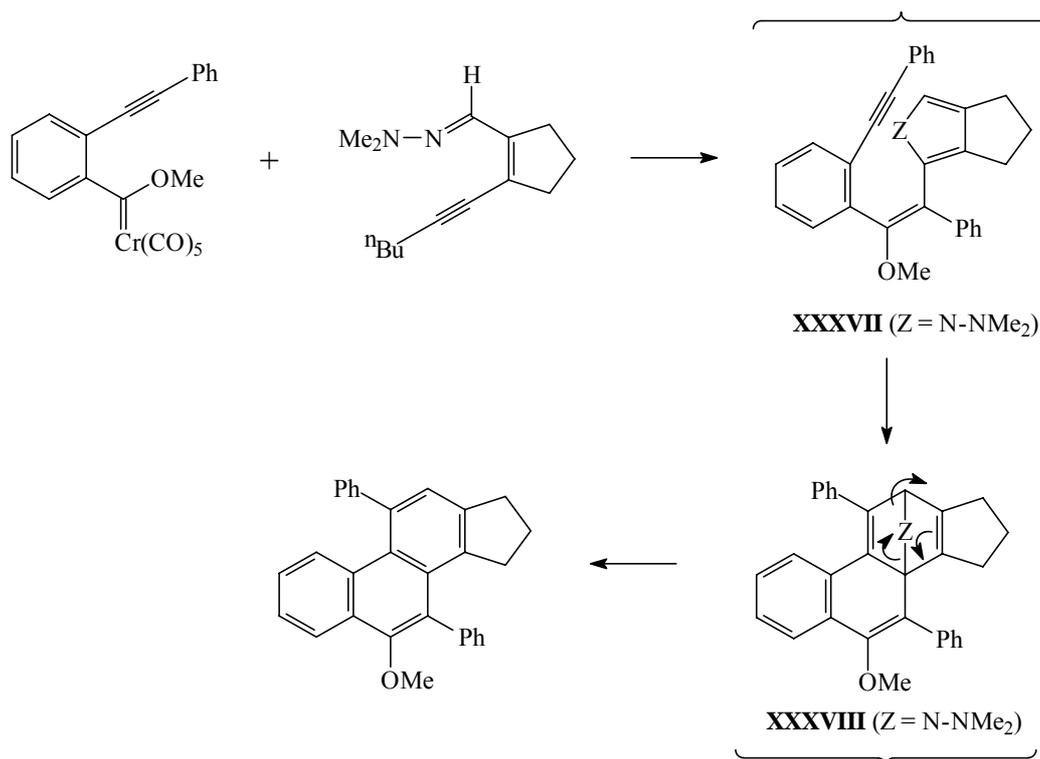
**Abb. II.2.2.1.3-4:** Zur Folgechemie der Diels-Alder-Addukte von Alkinyl-Carbenkomplexen.

Alkinyl-Carbenkomplexe können durch Cycloadditionen und *Michael*-Reaktionen in funktionalisierte Alkenyl-Carbenkomplexe umgewandelt werden (**Abb. II.2.2.1.3-4**) [75]. Die Umsetzung des Trienylcarbenkomplexes **XXXIII** mit dem *Danishefsky*-Dien liefert schließlich den Phenylcarbenkomplex **XXXIV**. Dieser reagiert zum 1 : 1-Produktgemisch aus **XXXV** (Cyclopenta[*h*]-anelliertes 9,10-Dihydrophenanthren als Produkt einer [2+2+1+1]-Cycloaddition) und **XXXVI** (Produkt einer Carbonyl-Insertion mit nachfolgender Lactonisierung) ab. Bessere Selektivitäten zugunsten des Phenanthrens liefert der analoge Wolfram-Carbenkomplex.

Die *Insertion* von Donor-substituierten Alkinen (Inimine, Inether und an der Dreifachbindung mit Phosphor substituierte Alkine) in die Metall-Carben-Bindung führt zur Verlängerung der Seitenkette. **Abb. II.2.2.1.3-5** zeigt eine aktuelle präparative Anwendung der Insertion von Eniniminen mit *o*-Alkinylphenylchromcarben-Komplexen, die zum Aufbau von Phenanthrenen genutzt wird [76]. Dabei wird zunächst durch Insertion des Eninimins in die Chrom-Carben-Bindung des Carbenkomplexes, gefolgt vom nucleophilen Angriff des Stickstoffes an das ehemalige Carbenkohlenstoffatom das Pyrrol **XXXVII** gebildet. In der sich anschließenden intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion entsteht das Dihydrophenanthren-Derivat **XXXVIII**, das sich durch Extrusion eines Aminonitrens zum Phenanthren aromatisiert. Verbindungen **XXXVII** und **XXXVIII** werden dabei nicht isoliert.

[75] J. Bao, W. D. Wulff, V. Dragisich, S. Wenglowky, R. G. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7616-7630.

[76] Y. Zhang, J. W. Herndon, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2043-2045.



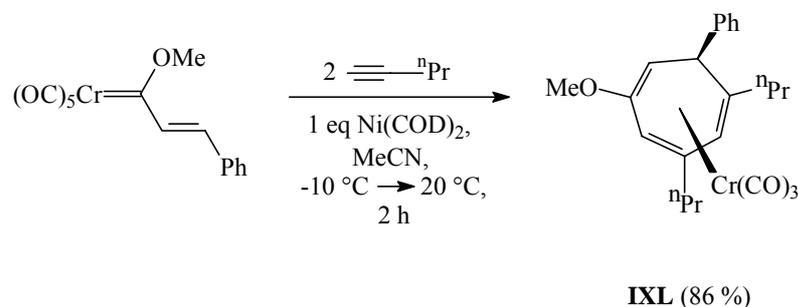
**Abb. II.2.2.1.3-5:** Darstellung von Cyclopenta[h]phenanthrenen durch Insertion von Enimininen mit Carbenkomplexen und nachfolgender intramolekularer Diels-Alder-Reaktion.

Die **Demetallierung** des Carbenkomplexes kann thermisch durch die Gegenwart von Liganden mit besseren  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften als der Carbenligand ( $\text{CO}$ ,  $\text{PR}_3$ ) unter relativ schonenden Reaktionsbedingungen erreicht werden. Dabei kommt es zur Dimerisierung der Carbenliganden unter Bildung von Alkenen. Reduktiv wird der Carbenligand durch Hydrogenolyse abgespalten, wobei dieser in einen gesättigten Kohlenwasserstoff umgewandelt wird. Diese Methode erfordert recht drastische Reaktionsbedingungen. Die oxidative Spaltung der Chrom-Carben-Bindung ist die bislang am häufigsten genutzte Methode zur Abspaltung des Pentacarbonylchrom-Fragmentes. Genutzt wurden Oxidationsmittel wie DMSO, Pyridin-N-Oxid, Kaliummonoperoxosulfat (Oxon), PhIO, Luft und vor allem Cer(IV)ammoniumnitrat (CAN) [77].

Aktuell wird von verschiedenen Arbeitsgruppen der Carbenligand-Transfer (**Transmetallierung**) zwischen Gruppe VIa-Komplexen und anderen Metallen einschließlich der Chemie der transmetallierten Organometallverbindungen untersucht. Damit ist es möglich geworden, handhabbare Carbenkomplexe der 6. Nebengruppe in weniger stabile (wenn auch

[77] siehe Zusammenstellung bei: D. Perdicchia, E. Licandro, S. Maiorana, B. Vandoni, C. Baldoli, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 827-830.

teilweise isolierbare [78a]) Kupfer- [78a], Palladium- [78c,d], Rhodium- [78b] und Nickel-Carbenkomplexe [78e] zu verwandeln und mit diesen Folgechemie zu betreiben.



**Abb. II.2.2.1.3-6:** Reaktionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chromcarben-Komplexen mit Alkinen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ .

So konnten Barluenga et al. ausgehend von Pentacarbonyl[styryl(methoxy)carben]chrom(0) durch Verwendung stöchiometrischer Mengen Bis(cyclooctadien)nickel(0) das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koordinierte Cycloheptatrien **IXL** darstellen (Abb. II.2.2.1.3-6) [78a]. Der Einfluß des Nickels auf die Cycloaddition des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chromcarbenkomplexes mit Alkinen zeigt sich daran, daß die Reaktion in Abwesenheit von Nickel durch Benzanellierung in einem etherischen Lösungsmittel Tricarbonyl(hydrochinon)chrom(0)-Komplexe liefern würde. Der für den Reaktionsverlauf diskutierte Mechanismus dieser [3+2+2]-Cycloaddition umfaßt nach der Transmetallierung vom Chrom- zum Nickelcarben-Komplex eine zweifache Alkininsertion, gefolgt von der Abspaltung des Organonickel-Fragmentes und der Rekoordination des Chromcarbonyl-Bausteins als Tricarbonylchrom-Einheit.

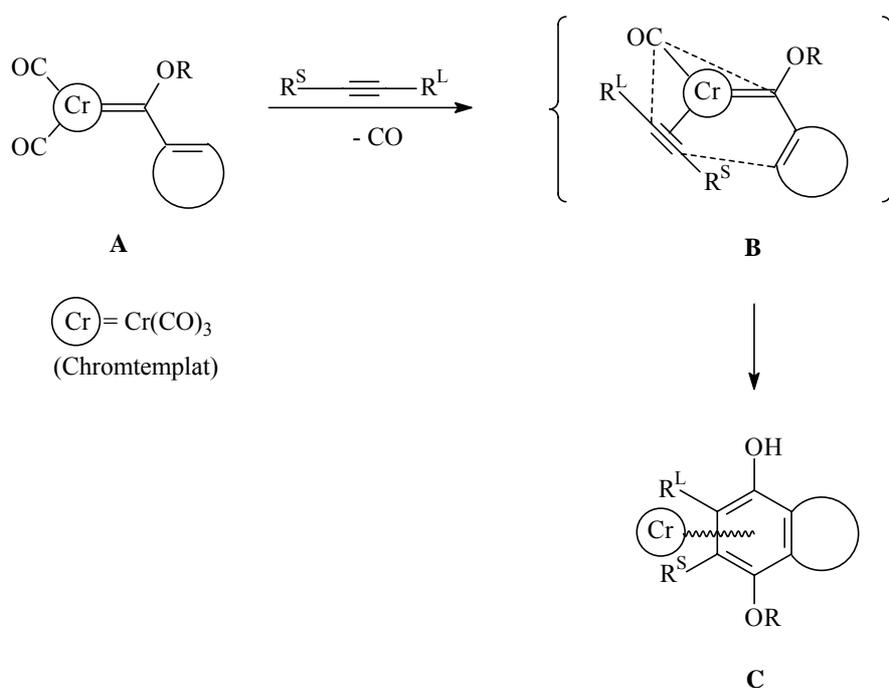
## II.2.2.2 Benzanellierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-Fischer-Carben-Komplexen mit Alkinen

### II.2.2.2.1 Einleitung und Mechanismus

Chromcarbenkomplexe des Fischer-Typs bilden wie freie Carbene auch mit Alkenen in einer [2+1]-Cycloaddition Cyclopropane. Entgegen der analog verlaufenden und Cyclopropene ergebenden Reaktion von freien Carbenen mit Alkinen reagieren  $\alpha,\beta$ -ungesättigte

[78] a) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116-3119; b) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 346-354; c) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851-861; d) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. R. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 1842-1843; e) J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495-3497.

Chromcarben-Komplexe **A** dagegen durch eine formal als [3+2+1]-Cycloaddition auffaßbare Umsetzung zu Tricarbonylchrom-komplexierten Hydrochinonen (*Dötz, 1975 [79]*) (*Abb. II.2.2.2.1-1*). Hierbei wird der neu gebildete Benzolring **C** stufenweise aus dem Carbenligand mit seinen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Substituenten (C3-Baustein), dem Alkin (C2-Einheit) und einem Carbonyl-Ligand (C1-Synthon) aufgebaut, wobei die Reaktanden durch das Chromtemplät in eine für den Ringschluß günstige geometrische Anordnung (**B**) gebracht werden.



**Abb. II.2.2.2.1-1: Zur Rolle des Chromtempläts bei der [3+2+1]-Benzanellierung.**

Die Benzanellierung von Chromcarben-Komplexen **[80]** gehört zu den vielseitigen Methoden zum Aufbau hoch-funktionalisierter Aromaten **[81]**. Sie vereint Eigenschaften anderer Synthesen benzoider Aromaten, wie der Verwendung von Gruppe VIb-Metallen als Templät für die Darstellung von Benzol und seinen Homologen ausgehend von Alkinen **[82]** und der verbreiteten Nutzung von Vinylketenen zur Synthese (hydro)chinoider Verbindungen

**[79]** K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672-673.

**[80]** Übersichten: **a)** K. H. Dötz, J. Stendel jr. in: D. Astruc (Hrsg.), *Modern Arene Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (Bergstr.) **2002**, S. 250-296; **b)** K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187-198; **c)** D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271-288; **d)** N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081-1119.

**[81]** Übersichten: **a)** M. Rubin, A. W. Sromek, V. Gevorgyan, *Synlett* **2003**, 2265-2291; **b)** S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901-2915; **c)** A. R. Karitzky, J. Li, L. Xie, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8263-8293; **d)** I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Li, R. J. Donovan, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635-662; **e)** P. Bamfield, P. F. Gordon, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 441-488; **f)** R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 41-61.

**[82]a)** G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5625-5640; **b)** R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 153-159; **c)** D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross, J. G. Grasselli, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3261-3265; **d)** W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6203-6207; **e)** G. Wilke, M. Kröner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 574.

[83,84,85,86] unter milden Reaktionsbedingungen, hohen Selektivitäten und guten Ausbeuten [87]. Sie bietet damit einen attraktiven Zugang zu den wegen ihrer reichhaltigen Folgechemie (siehe Kapitel II.3) wertvollen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe.

Zur Durchführung der Benzanellierung wird der Carbenkomplex mit einem Überschuß an Alkin in THF oder t-Butylmethylether so lange erhitzt (der typische Temperaturbereich liegt zwischen 45 bis 70 °C), bis im IR-Spektrum keine Edukt-Banden mehr festzustellen sind. Um die Stabilität des Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes zu erhöhen, sollte die gebildete freie phenolische Hydroxy-Gruppe nach Deprotonierung zum Tricarbonyl(phenoxid)chrom-Komplex [88] geschützt werden [89]. Der unkoordinierte Aromat kann aber auch (reduktiv) als Hydrochinon durch Acetonitril oder Kohlenmonoxid bzw. (oxidativ) mit Cer(IV)ammoniumnitrat (CAN) oder Blei(IV)sulfat als Chinon erhalten werden.

Der in *Abb. II.2.2.2.1-2* gezeigte *Mechanismus* der Benzanellierung wurde durch die Isolierung einzelner, den Zwischenstufen entsprechender Modellverbindungen [90,91] (*Abb. II.2.2.2.1-3*) und durch theoretischer Berechnungen plausibel gemacht [92].

Der Aufbau des hydrochinoiden Aromaten, ausgehend vom 18VE-Pentacarbonylcarben-Komplex **A** (entweder ein Alkenyl- oder ein Aryl-Komplex), ergibt durch (thermische oder photochemische) Abspaltung eines Carbonyl-Liganden zunächst den entsprechenden Tetracarbonylcarben-Komplex, der durch ein Lösungsmittelmolekül oder durch direkte Komplexierung des Alkins als 18VE-Spezies **B** stabilisiert wird. Der Gleichgewichtsschritt

[83] Metall-vermittelte Cyclisierungen: **a**) S. E. Gibson, M. A. Peplow, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 276-355 (S. 278-287); **b**) K. G. Morris, S. P. Saberi, M. M. Salter, S. E. Thomas, M. F. Ward, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Tetrahedron* **1993**, *25*, 5617-5634; **c**) M. A. Huffmann, L. S. Liebeskind, W. T. Pennington, *Organometallics* **1992**, *11*, 255-266.

[84] Cyclobutenone als Vorläufer von Vinylketenen: **a**) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1485-1537; **b**) H. W. Moore, B. R. Yerxa, *Adv. Strain Org. Chem.* **1995**, *4*, 81-162; **c**) H. W. Moore, B. R. Yerxa, *Chemtracts* **1992**, *5*, 273-313; **d**) H. W. Moore, O. H. W. Decker, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 821-830; **e**)  $\alpha$ -Diazoketone als Vorläufer von Vinylketenen: R. L. Danheiser, R. G. Brisbois, J. J. Kowalczyk, R. F. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3093-3100.

[85] Diarylketene als stabile Vinylketene: **a**) J. D. Wuest, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2291-2296; **b**) L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1181-1184 und darin zitierte Literatur.

[86] Diels-Alder-Reaktionen von Vinylketenen zu Phenolen: J. L. Loebach, D. M. Bennett, R. L. Danheiser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8380-8389.

[87] Exemplarische Vorschrift: J. M. Timko, A. Yamashita, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 72-76.

[88] J. A. Heppert, T. J. Boyle, F. Takusagawa, *Organometallics* **1989**, *8*, 461-467.

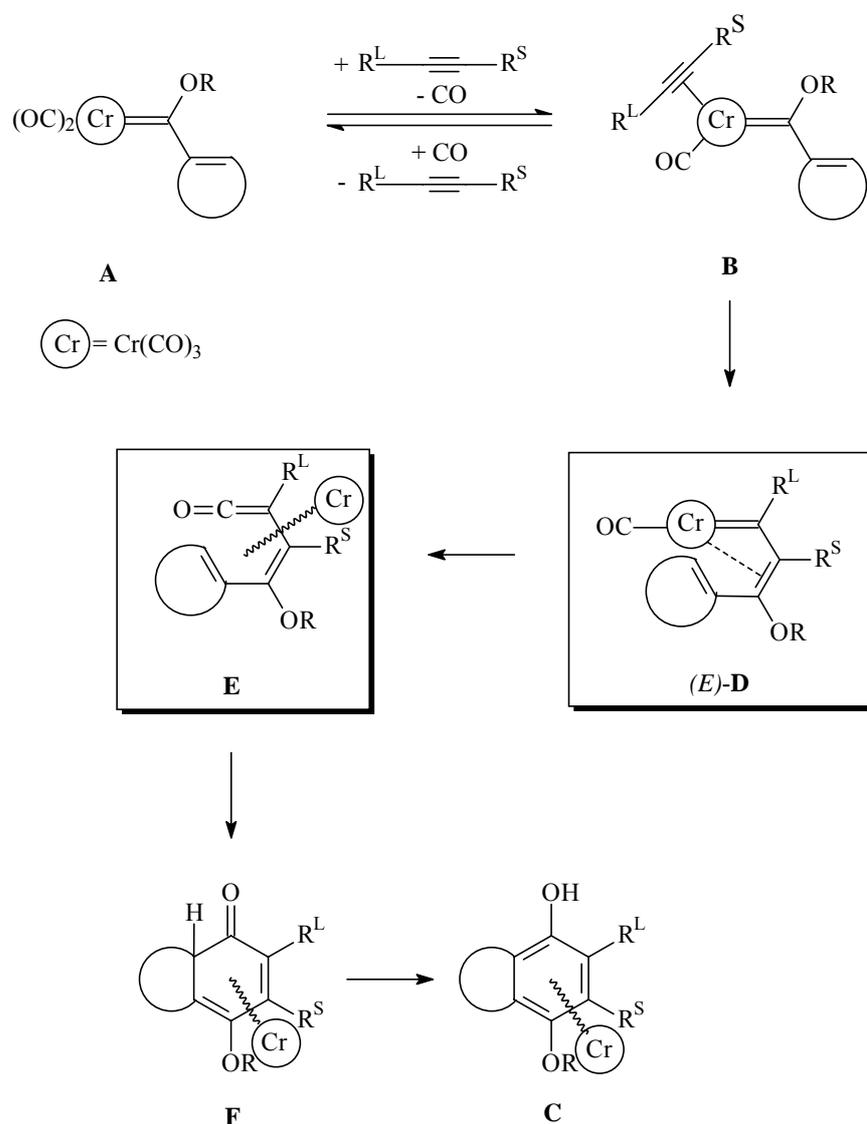
[89]**a**) S. Chamberlin, W. D. Wulff, B. Bax, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5531-5547; **b**) A. Yamashita, T. A. Scahill, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2969-2972.

[90]**a**) K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1257-1259; **b**) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Graciá-Granda, E. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191-11192; E. Chelain, A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, C5-C9; **c**) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8615-8617; K. H. Dötz, W. Sturm, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 205-211; **d**) W. D. Wulff, B. M. Bax T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, *13*, 102-126.

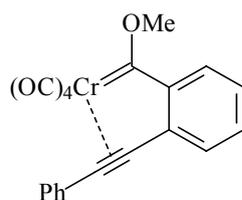
[91] J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutierrez, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314-1324.

[92]**a**) M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439-493; **b**) J. Möllmann, *Dissertation*, Universität Bonn **1997**; **c**) M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551-10560; **d**) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769-789; **e**) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940-942.

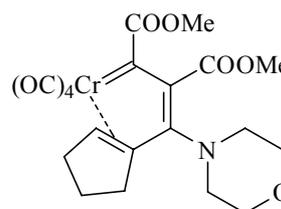
zwischen **A** und **B**, bei dem es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Benzanellierung handelt, wird durch die Untersuchung der Kinetik und durch Inhibierungsstudien mit Kohlenmonoxid gestützt [93]. Ein Analogon von **B** ist der  $\eta^2$ -Alkin-Komplex **XL** (Abb. II.2.2.2.1-3), der seine Stabilität der Verknüpfung von Alkin- und Carbenkomplex-Bauteil über eine (starre) 1,2-Phenyleneinheit verdankt [90a]. Insertion des Alkins in die Chrom-Carben-Bindung von **B** liefert Vinyl-Carbenkomplex **D**, in dem die C=C-Doppelbindung (*E*)-konfiguriert ist. Das Auftreten von (*E*)-**D** während der Benzanellierung wird durch die Isolierung des Tetracarbonylcarben-Komplexes **XLI** gestützt [90b].



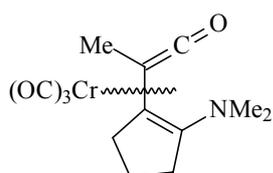
**Abb. II.2.2.2.1-2:** Mechanismus der Chrom-vermittelten Benzanellierung von Carbenkomplexen mit Alkinen.



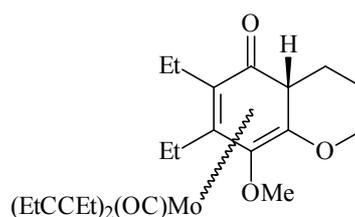
XL



XLI



XLII



XLIII

**Abb. II.2.2.2.1-3: Den Mechanismus der Benzanellierung von Alkoxy-Chromcarbenkomplexen stützende isolierbare Verbindungen.**

Die intramolekulare Insertion eines Carbonyl-Liganden in die Metall-Carben-Bindung von (*E*)-**D** führt zum  $\eta^4$ -Vinylketen-Komplex **E**. Dessen Auftreten wird durch die Isolierung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koordinierten Dienylketens **XLII** (Abb. II.2.2.2.1-3) und das Abfangen von aus Chromcarben-Komplexen erzeugten Vinylketen-Zwischenstufen als Vinylactone [**90c**] gestützt.

Die Elektrocyclisierung von **E** ergibt den Cyclohexadienon-Komplex **F** als Folgeprodukt von **E**; eine dazu verwandte Spezies ist Komplex **XLIII**, in dem zwei Carbonyl- durch Alkin-Liganden ersetzt sind. **XLIII** wurde bei der Reaktion eines Vinyl-Molybdäncarben-Komplexes mit 3-Hexin isoliert [**90d**]. Trägt **F** Substituenten wie  $\text{R} = \text{H}, \text{SiR}_3$  [**86,89a,94**] an einer der beiden  $\alpha$ -Positionen zur Carbonylgruppe, so tritt Tautomerisierung zum Phenol **C** als Endprodukt der Benzanellierungssequenz ein. Bei  $\text{R} = \text{Alkyl}$  tritt der 1,3-Shift dagegen in der Regel nicht auf; die Reaktion stoppt in diesem Fall auf der Cyclohexadienon-Stufe [**95**].

DFT-Berechnungen haben anschauliche Energiewerte für die einzelnen Schritte der Benzanellierung ergeben [**92b,c**]. So besitzen die Schritte, in denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden, niedrige Aktivierungsenergien (10-25 kJ/mol), wohingegen die bei der Tautomerisierung des Cyclohexadienones **F** zum Phenol **C** (Abb. II.2.2.2.1-2) frei werdende Energie ca. 175 kJ/mol beträgt.

[**94**] W. H. Moser, L. Sun, J. C. Huffmann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3389-3391.

[**95**] R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challener, *Synthesis* **1996**, 773-789.

### II.2.2.2 Selektivität

Präparativ wertvolle Eigenschaften der Benzanellierung von Alkoxy-Chromcarbenkomplexen mit Alkinen ist ihre ausgeprägte **Regio-, Stereo- und Chemoselektivität**. So treten hohe Regioselektivitäten beim Einbau der Alkine in die Hydrochinone, hohe Stereoselektivitäten bei der Synthese diastereomerenangereicherter Tricarbonylchrom-Komplexe durch die Verwendung chiraler Carbenkomplexe oder Alkine und hohe Chemoselektivitäten bei Verwendung von Chrom gegenüber anderen Übergangsmetallen und bei der Benzanellierung polycyclischer Carbenkomplexe auf.

Die **Regioselektivität** beim Einbau des Alkins in das Cycloaddukt, die zumindest weitgehend auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen ist, ist für die Verwendung terminaler Alkine typisch, wogegen die Regioselektivität bei der Verwendung interner Alkine mit sich wenig unterscheidenden Alkylgruppen so gut wie nicht ausgeprägt ist. In der überwiegenden Zahl der Reaktionen wird das Alkin so in das Hydrochinon eingebaut, daß sich im Produkt der größere Substituent in Nachbarschaft zur phenolischen Hydroxy-Gruppe befindet [96]. Für terminale Stannylalkine [97a] wird dagegen die umgekehrte Regioselektivität beobachtet, die auch durch intramolekulare Benzanellierungen erreicht werden kann [97b,c].

Der Zugang zu planar chiralen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe mittels Benzanellierung von Chromcarben-Komplexen ist für die Synthese enantiomeren- bzw. diastereomerenreiner Verbindungen geeignet (**Stereoselektivität**) [98]. Unter den hierbei benutzten drei Strategien (chirale Information im Alkin, im Alkoxy- oder im  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Substituenten des Carbenliganden) hat sich die zweite Strategie in Gestalt eines chiralen Menthylloxycarben-Komplexes mit einer Diastereoselektivität von bis zu 10 : 1 als die am ehesten allgemein anwendbare Methode herausgestellt [98b]. Die Benzanellierung erlaubt darüber hinaus den gleichzeitigen Aufbau von axialer und planarer Chiralität in einem Reaktionsschritt [99].

Die **Chemoselektivität** von Alkoxy-Chromcarben-Komplexen in der Benzanellierung mit Alkinen macht sich auf zweierlei Weise bemerkbar. Während die Umsetzung mit Chrom als Metalltemplat chemoselektiv zu Hydrochinonen führt, liefern Molybdän und Wolfram

---

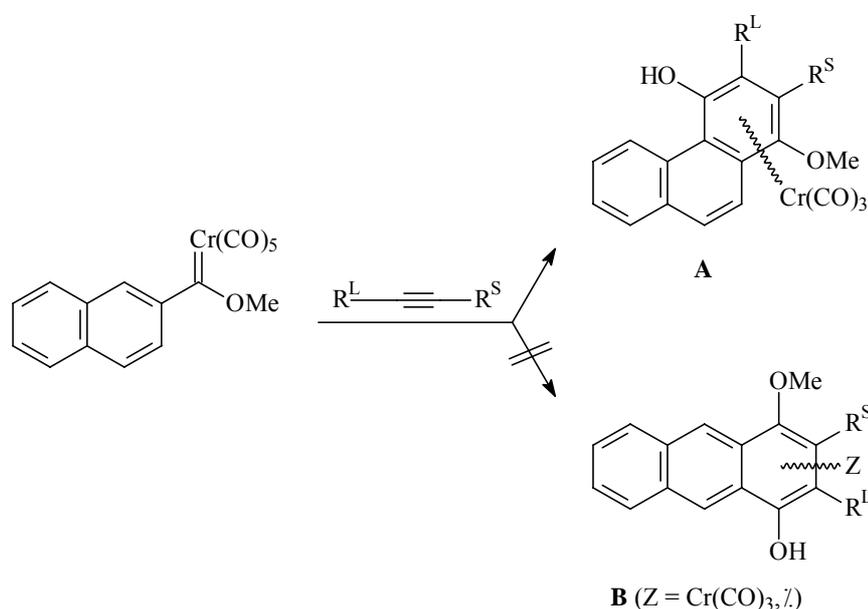
[96]a) A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3471-3474; b) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 187-201; c) W. D. Wulff, P.-C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7677-7678.

[97]a) S. Chamberlin, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3113-3114; b) M. F. Gross, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10921-10933; c) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5803-5812.

[98]a) R. P. Hsung, W. D. Wulff, S. Chamberlin, Y. Liu, R.-Y. Liu, H. Wang, J. F. Quinn, S. L. B. Wang, A. L. Rheingold, *Synthesis* **2000**, 200-220; b) K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1751-1765; c) K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2535-2536; d) R. L. Beddoes, J. D. King, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3027-3028; e) R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6449-6450.

[99] L. Fogel, R. P. Hsung, W. D. Wulff, R. G. Sommer, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5580-5581.

**[100a,b]** vermehrt Nebenprodukte (Cyclopentadiene, Indanone, Cyclobutenone, Furane etc.). Auch andere Metalle wie Eisen **[100c]**, Mangan **[100d]** und Ruthenium **[100e]** sind weit weniger allgemein anwendbar. Zum Auftreten von Nebenprodukten auf Kosten der Benzanellierung kommt es ebenso, wenn Amino- anstelle von Alkoxy-Chromcarbenkomplexen eingesetzt werden, da die besseren Donor-Eigenschaften des Stickstoffes die Carbonylinsertion in die Metall-Carben-Bindung unterdrücken. Wird diese Fähigkeit durch Einbringen von N-Acyl-Substituenten geschwächt, so nimmt der Anteil der Benzanellierungsprodukte wieder zu **[101b,c]**. Den gleichen Effekt zeigen elektronenziehende Gruppen im Vinyl-Substituenten **[101a]** und auch Pyrrolyl-Chromcarbenkomplexe bilden Hydrochinone **[101d]**.



**Abb. II.2.2.2-1:** Chemoselektivität bei der Benzanellierung polycyclischer Aryl-Chromcarbenkomplexe I: Phenanthrene vs. Anthracene.

Ein zweiter Aspekt der Chemoselektivität tritt bei der Reaktion polycyclischer Aryl-Carbenkomplexe auf, in der die Möglichkeit zur Bildung linearer und angularer Benzanellierungsprodukte besteht. Hierbei entstehen die angularen Produkte mit größeren Anteilen oder chemospezifisch. Dieser Tatbestand ist schon seit den von *Haworth* ausgeführten *Friedel-Crafts*-Reaktionen bekannt **[102]**. Analog werden ausgehend von 2-

**[100a)** K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 9-56; **b)** K. H. Dötz, H. Larbig, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 579-584; **c)** Atiqur-Rahman, W. F. K. Schnatter, N. Manolache, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9848-9849; **d)** B. L. Balzer, M. Cazanoue, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8735-8736; **e)** K. E. Stockman, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8733-8735.

**[101a)** J. Barluenga, L. A. Lopez, S. Martinez, M. Tomás, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4967-4975; **b)** D. B. Grotjahn, F. E. K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K. H. Dötz, *Organometallics* **1992**, 11, 298-310; **c)** D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381-390; **d)** I. Merino, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1995**, 14, 2522-2531.

**[102a)** R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1125-1132; **b)** A. H. Jackson, P. V. R. Shannon, P. W. Taylor, *J. Chem Soc, Perkin Trans. 2* **1981**, 286-297.

Naphthylchromcarben-Komplexen ausschließlich Phenanthren- (und nicht Anthracen-) Tricarbonylchrom-Komplexe gebildet (**Abb. II.2.2.2.2-1**).

Verständlich wird die Chemospezifität zugunsten der Phenanthren-Derivate durch die höhere Elektronendichte an C1 relativ zu C3 im Naphthalin, so daß der elektrocyclische Ringschluß der 2-Naphthylvinylketen-Zwischenstufe das angulare Produkt A und nicht das Anthracen B ergibt. Auch besitzen die angularen Benzolringe im Phenanthren eine höhere Aromatizität als im Anthracen. Diese Chemospezifität hat Parallelen in der Benzanellierung von 2-Naphthylcyclobutenonen [**103a**] und in der Palladium-katalysierten Cyclocarbonylierung von 2-Naphthylallylacetaten [**103b**]. Bei den Vinylketenen, die ausgehend vom 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2-diazoketon photochemisch erhalten werden, findet man nach der anschließenden (metallfreien) Cycloaddition dagegen sowohl das angulare wie auch das lineare Benzanellierungsprodukt im Verhältnis 3 : 1 [**84e**]. Im Fall der Chrom(III)-vermittelten Cocyclotrimerisierung von 2-Naphthylmagnesiumbromid mit 2-Butin entsteht ebenfalls neben dem Hauptprodukt 1,2,3,4-Tetramethylphenanthren auch 1,2,3,4-Tetramethylantracen [**82d**]; bei der Palladium-katalysierten Anellierung von 2-Iodnaphthalin mit Acetylendicarbonsäurediethylester entsteht sogar das Anthracen-Derivat bevorzugt gegenüber dem Phenanthren (Verhältnis von 10 : 1) [**103c**].

Es hat verschiedene Bemühungen gegeben, eine selektive lineare Benzanellierung von Naphthalinen zu Anthracenen zu erreichen [**104**]. Diese Ansätze waren nur von einem vergleichsweise geringem Erfolg begleitet.

Neben den Synthesen der Komplexverbindungen **Va-Vc**, **VIa-VIc**, **VII-X** (**Abb. II.1.1.1-1**) und **XXVIII** (**Abb. II.1.2**) hat die Benzanellierung von Naphthylcarbenkomplexen zu Phenanthrenen auch für die Darstellung (metallfreier) Biphenanthryl-Derivate Anwendung gefunden [**20b,54**].

Angulare und lineare Benzanellierung wird auch bei 3-Dibenzofuryl- und 3-Dibenzothieryl-Carbenkomplexen beobachtet, wodurch Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan- bzw. Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan- und Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen- bzw. Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]thiophen-Tricarbonylchrom-Komplexe entstehen können (**Abb. II.2.2.2.2-2**). Im Vergleich zu der entsprechenden Reaktion von 2-Naphthylcarbenkomplexen ist dabei die Chemospezifität bei den heterocyclischen Systemen schlechter, wobei die Benzanellierung des Dibenzofuran-Systems nach Schützen der phenolischen Hydroxy-Gruppe mit einem Verhältnis von angularen (**XLIV**) zu linearen Produkt (**XLV**) von 1 : 1.3 sogar leicht auf der Seite der linearen Verbindung liegt [**105a**]. Dieses Verhältnis kehrt sich

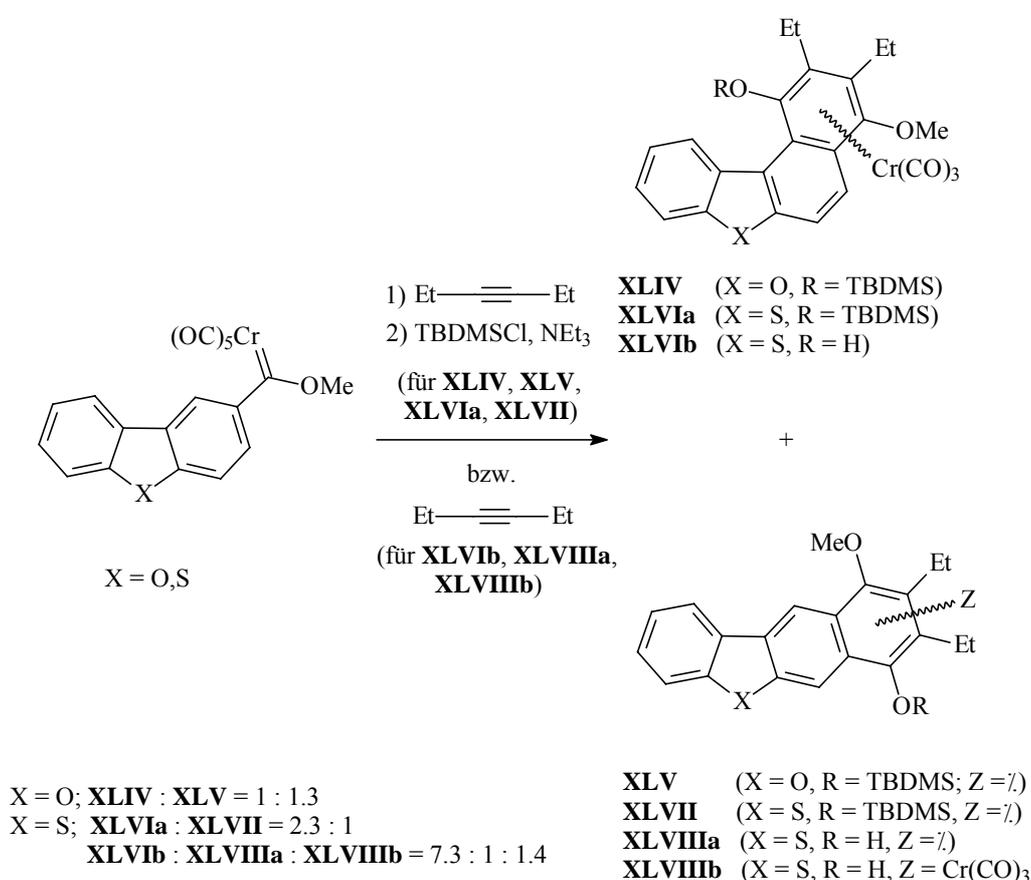
---

[**103a**] J. M. Heering, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4048-4050; S. Koo, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3389-3404; **b**) M. Iwasaki, H. Matsuzaka, Y. Hiroe, Y. Ishii, Y. Koyasu, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1988**, 1159-1162; M. Iwasaki, Y. Ishii, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 435-442; **c**) S. Kawasaki, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6836-6838.

[**104a**] S. Teckenbrock, *Dissertation*, Universität Bonn **1996**; **b**) M. F. Semmelhack, S. Ho, D. Cohen, M. Steigerwald, M. C. Lee, G. Lee, A. M. Gilbert, W. D. Wulff, R. G. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7108-7122; **b**) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5797-5802

[**105a**] H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185-194; **b**) H. C. Jahr, *Dissertation*, Universität Bonn **2003**, S. 72-79.

zugunsten des angularen Benzanellierungsproduktes nach der O-Silylierung im Benzonaphthothiophen-System (**XLVIa** : **XLVII** = 2.3 : 1) um. Verzichtet man dagegen auf das Schützen der phenolischen Hydroxy-Gruppe, so tritt zusätzlich das Tricarbonylchrom-komplexierte *lineare* Benzanellierungsprodukt (**XLVIIIb**) neben dem freien Liganden **XLVIIIa** auf; die Chemoselektivität für die angular anellierte Verbindung **XLVIb** ist in diesem Fall maximal (**XLVIb** : **XLVIIIa** : **XLVIIIb** = 7.3 : 1 : 1.4) [105b]. Die Gründe für die Entstehung des linearen, Tricarbonylchrom-komplexierten Benzanellierungsproduktes sind bislang nicht klar; möglich erscheinen sowohl die Bildung des Komplexes aus dem entsprechenden Tricarbonylchrom-koordinierten Vinylketen, wie auch die nachträgliche Komplexierung des freien Liganden.



**Abb. II.2.2.2-2:** Chemoselektivität bei der Benzanellierung polycyclischer Aryl-Chromcarbenkomplexe II: Benzo[b]naphtho[1,2-d]furane und -thiophene vs. Benzo[b]naphtho[2,3-d]furane und -thiophene.

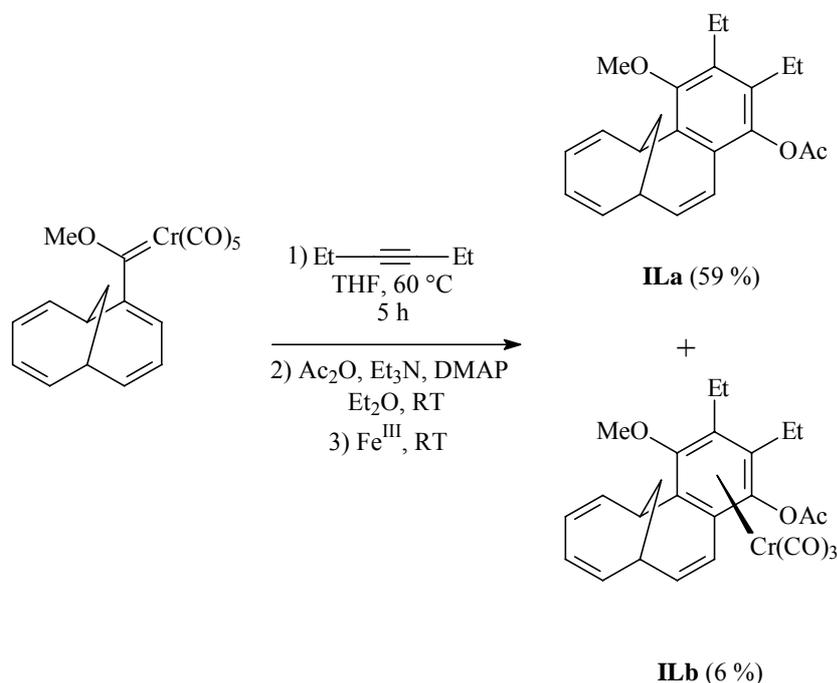
### II.2.2.2.3 Synthese spezieller Zielmoleküle

Die vielseitige Anwendbarkeit der chromvermittelten Benzanellierung zeigt sich auch darin, daß mit Hilfe dieser Synthesestrategie Vertreter verschiedener Verbindungsklassen effizient aufgebaut werden konnten. Dazu zählen neben den Cyclophanen, Annulenen, dendritischen

Aromaten und Benzo-anellierten Heterocyclen auch biologisch aktive Verbindungen (Vitamine, Antibiotika und Alkaloide).

In den Cyclophanen wird der Einfluss der Ringspannung auf die Aromatizität der Areneinheiten untersucht. Diese gespannten Moleküle sind mittels (inter- und intramolekularer) Benzanellierung zugänglich, wie die Synthesen von [2.2]Metacyclophanen zeigen [106]. Hierbei ist speziell die Darstellung eines [2.2]Metabenzonaphthocyclophan [106d] interessant, von dem die haptotrope Umlagerung der beiden Diastereomeren getrennt voneinander untersucht werden konnte (siehe Kapitel II.4).

Durch die [3+2+1]-Cycloaddition von Carbenkomplexen ist ferner die Funktionalisierung von Annulenen möglich, wie die Arbeiten von Neidlein und Mitarbeitern am 1,6-Methano[10]annulen-Gerüst gezeigt haben. Der im Produktgemisch neben dem als Hauptprodukt gebildeten freien Liganden **IIa** vorliegende Tricarbonylchrom-Komplex **IIb** zeigt dabei zwei erstaunliche Eigenschaften: er toleriert (zumindest teilweise) die verwendeten oxidativen Reaktionsbedingungen und in der Verbindung steht das Tricarbonylchrom-Fragment *syn* zur Methano-Brücke, wie durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte (*Abb. II.2.2.2.3-1*) [107].



**Abb. II.2.2.2.3-1:** Zur Benzanellierung von [10]Annulen-Chromcarbenkomplexen.

[106a) K. H. Dötz, S. Mittenzwey, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 39-47; b) H. Wang, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9862-9863; c) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 223-228; d) A. Longen, M. Nieger, K. Airola, K. H. Dötz, *Organometallics* **1998**, 17, 1538-1545; e) J. Höfer, *Dissertation*, Universität Hamburg **1989**, zitiert auch in Lit. [68a].

[107] R. Neidlein, S. Gürtler, C. Krieger, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2303-2322.

Werden Aromaten eingesetzt, die mehrere Carbeneinheiten tragen, so können diese mehrfach-benzanellierte Addukte bilden [30,108]. Dies ist u. a. zu einer vierfachen Modifizierung der Aren-Einheiten in dendritischen, vom Pentaerythrol abgeleiteten Verbindungen genutzt worden [108a].

Benzo-anellierte Heterocyclen können leicht durch die Umsetzung der heterocyclischen Carbenkomplexe gewonnen werden [109]. Auf diese Weise konnten u. a. benzanellierte Heterocyclen, ausgehend von Furyl-, Thienyl- und Pyrrolyl-Carbenkomplexen, erhalten werden. Während 2- und 3-Furyl-Carbenkomplexe [b]-anellierte Benzofurane ergeben, liefert nur der 2-Pyrrolyl-Carbenkomplex das [b]-anellierte Benzopyrrol (Indol). Im Fall des 2,5-dimethylierten 3-Pyrrolyl-Carbenkomplexes entsteht dagegen das Benzo[c]pyrrol-Gerüst [109b].

Bedingt durch die große Anwendbarkeit auf *biologisch aktive Substanzen* mit 1,4-Hydrochinon- oder 1,4-Chinon-Partialstrukturen wurde die Benzanellierung schon bald nach ihrer Entdeckung als wertvolle organische Synthesemethode erkannt. Die ersten mit der Benzanellierung hergestellten Verbindungen waren *Vitamine* der K- und E-Reihe [110]. Durch die Anwendung der Benzanellierung war es insbesondere beim Vitamin K möglich, die bei anderen Verfahren auftretenden sauren Reaktionsbedingungen und damit die unerwünschte Equilibrierung zwischen den (E)/(Z)-Isomeren in der olefinischen Terpenseitenkette zu vermeiden.

Die Vielseitigkeit der Benzanellierungsstrategie zeigt sich besonders bei den *Antibiotika* [111]. Je nachdem, ob die Chinon- oder die benachbarte Hydrochinon-Partialstruktur aufgebaut werden soll, sind beispielsweise für das Anthracyclinon Daunomycinon **L** gleich vier verschiedene Kombinationen von Aryl-Carbenkomplexen und Alkinen möglich (*Abb. II.2.2.2.3-2*) [111c]. Neben den Anthracyclinen mit ihrer Anthrachinon-Partialstruktur sind auch komplexere Naphthochinon-Antibiotika (z. B. das Fredericamycin A [112]) mit Hilfe der Benzanellierung aufgebaut worden.

---

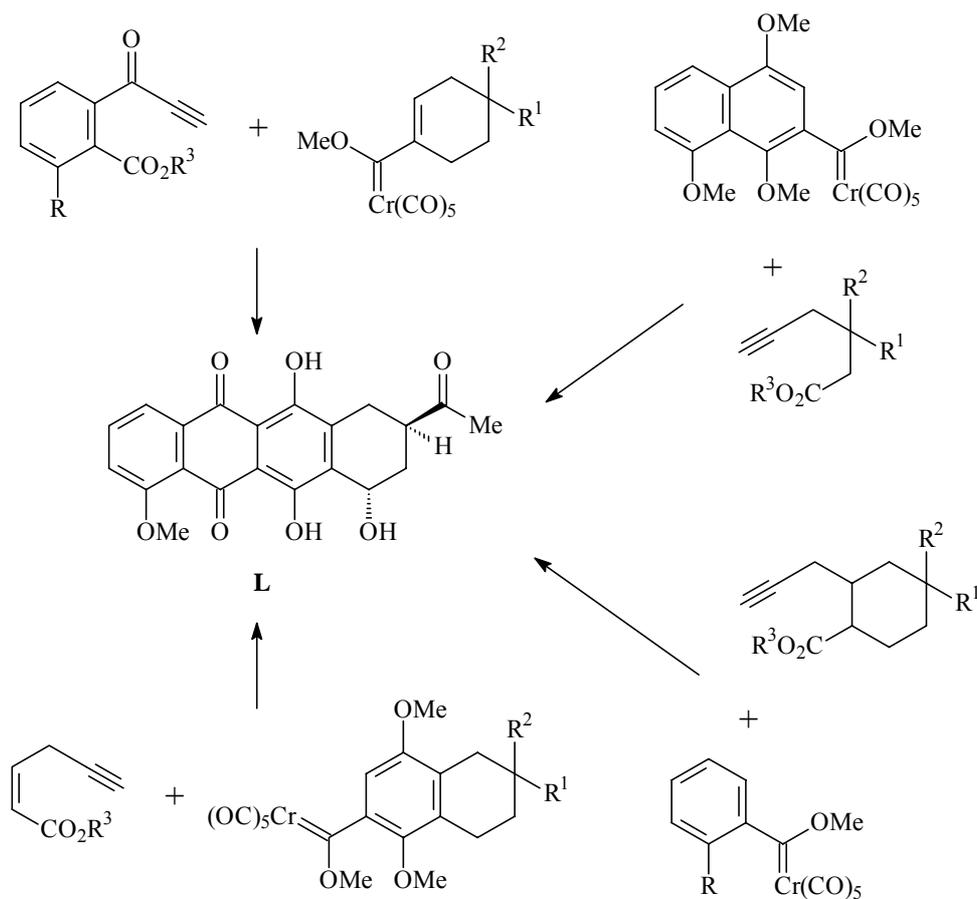
[108a) L. Quast, M. Nieger, K. H. Dötz, *Organometallics* **2000**, *19*, 2179-2183; b) N. Hoa Tran Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 303-311.

[109a) G. A. Peterson, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5587-5590; b) K. H. Dötz, J. Glänzer, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 2969-2972; c) A. Yamashita, R. G. Schaub, M. K. Bach, G. J. White, A. Toy, N. B. Ghazal, M. D. Burdick, J. R. Brashler, M. S. Holm, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 775-781; d) A. Yamashita, A. Toy, T. A. Scahill, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3625-3634; e) W. D. Wulff, J. S. McCallum, F.-A. Kunng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7419-7434; f) A. Yamashita, T. A. Scahill, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2969-2972.

[110a) K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750-751; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1045-1052; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem Ber.* **1982**, *115*, 1278-1285.

[111a) W. D. Wulff, J. Su, P.-C. Tang, Y.-C. Xu, *Synthesis* **1999**, 415-422; b) J. Su, W. D. Wulff, R. G. Ball, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8440-8447; c) K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 665-672; d) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5797-5802; e) W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813-5832;.

[112a) D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839-11849; b) D. Boger, I. C. Jacobson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2115-2122; c) D. L. Boger, I. C. Jacobson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1919-1928.



**Abb. II.2.2.3-2:** Die Benzanellierung als vielseitig anwendbare Synthesestrategie zum Antibiotikum Daunomycinon **L**.

Weitere biologisch aktive Targetmoleküle für die Benzanellierung bilden die *Alkaloide*. Dazu zählen mit den Colchicin-Alkaloiden verwandte Verbindungen (Allocolchicinoide) [113] und synthetische Indolcarbazole mit einem zu Naturstoffen komplementären Pharmakophor [114].

[113] A. V. Vorogushin, W. D. Wulff, H.-J. Hansen, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2641-2644

[114] C. A. Merlic, Y. You, D. M. Innes, A. L. Zechman, M. M. Miller, Q. Deng, *Tetrahedron* **2001**, 57, 5199-5212.

## II.3 Chemie der Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe

### II.3.1 Eigenschaften [115]

Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe sind je nach Aromat und dessen Substituenten gelbe (Benzole) über rote (elektronenziehende Substituenten bei polycyclischen Aromaten) bis violette (Chinone oder Benzocyclopentenone) Substanzen. Sie besitzen ein Dipolmoment, dessen negatives Ende das Organometallfragment trägt. Die hohen Werte des Dipolmomentes (z. B. 5.08 Debye für Tricarbonyl(benzol)chrom(0) und 5.03 Debye für Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)) sind Ausdruck der ausgeprägten elektronenziehenden Wirkung des Organometallfragmentes. Daher reagiert der komplexierte Aromat eher mit nucleophilen als elektrophilen Reaktionspartnern (siehe Kapitel II.3.2). Der vom Organometallfragment ausgeübte Elektronenzug ist mit einem Nitro-Substituenten in p-Stellung zum Substitutionsort vergleichbar [116].

Die spektroskopische Charakterisierung von Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen erfolgt hauptsächlich durch die Anwendung der *IR*-, der *NMR*- und der *Massenspektroskopie*. Weitere Erkenntnisse liefert die *Röntgenstrukturanalyse* bezüglich der Konformation des Cr(CO)<sub>3</sub>-Tripods, sowie zum Zusammenhang zwischen Substituenten am Aromaten und Struktur des Komplexes im Festkörper.

Die *IR-Spektroskopie* erlaubt einen schnellen qualitativen Nachweis von Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen anhand ihrer charakteristischen Banden [19a,117], was auch zur Reaktionskontrolle bei der Synthese und Umsetzung der Organometallverbindungen genutzt wird. Entsprechend der Symmetriegruppe C<sub>3v</sub> treten zwei Bandengruppen im Bereich von ca. 2000-1800 cm<sup>-1</sup> auf; zwischen 2000 und 1950 cm<sup>-1</sup> zeigt sich eine Bande der Rasse A<sub>1</sub> und zwischen 1920-1870 cm<sup>-1</sup> ist eine zweifach entartete Bande der Rasse E zu sehen [118]. Diese Entartung ist nicht selten aufgehoben, wenn der koordinierte aromatische Ring eine unsymmetrische Substitution aufweist oder polycyclischer Natur ist. Je nachdem, ob die Substituenten Elektronendonoren oder -akzeptoren sind, liegen die IR-Banden im längerwelligen bzw. kürzerwelligen Bereich, was die Folge der Schwächung bzw. Stärkung der Carbonyl-Bindung durch Erhöhung oder Abzug von Elektronendichte in das bzw. aus dem π\*-Molekülorbital ist. Aus der Wellenzahl einer CO-Schwingung ist über die Kraftkonstante der Carbonyl-Bindung eine Korrelation mit elektronischen

---

[115] Übersichten: **a)** M. J. Morris, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford **1995**, S. 491-497; **b)** R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, in: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry I*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford **1982**, S. 1021-1035.

[116] B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551-556.

[117]**a)** D. M. Adams, A. Squire, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 558-565; **b)** R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 165-175.

[118] Ein recht umfangreicher Datensatz zu Tricarbonyl(benzol)chrom-Derivaten findet sich bei A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *Organometallics* **1992**, *11*, 2251-2262.

Substituenteneffekten möglich [119]. Als Ergänzung der schwingungsspektrometrischen Analyse von Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen ist die Anwendung der FT-Raman-Spektroskopie dokumentiert [117a,120].

Für die  $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$  von Tricarbonyl(aren)chrom-Verbindungen [121] ist in erster Linie die Verschiebung der Carbonyl-Liganden des Tricarbonylchrom-Fragmentes diagnostisch. Dabei können die Werte für Tricarbonylchrom-Komplexe elektronenarmer Benzole unterhalb 230 ppm liegen, während Tricarbonyl(benzol)chrom selbst bei 233 ppm absorbiert und die Koordinationsverbindungen elektronenreicher Benzole eine Verschiebung von bis zu 238 ppm besitzen [118].

Die Koordination eines Aromaten als  $\pi$ -Komplex an das Organometallfragment lässt sich anhand der Hochfeldverschiebung der Signale des koordinierten Aromaten in der NMR-Spektroskopie ablesen [122]. Dieser Effekt beträgt in der  $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$  ca. 10-20 ppm [123] (in der  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$  ca. 1.5-2 ppm [124]). Die Hochfeldverschiebung hat die Frage aufkommen lassen, inwieweit durch die Koordination mit dem Metalltemplat der aromatische Charakter des Liganden verloren geht. Als Erklärung für den bei der  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$  beobachteten Hochfeldshift wurde eine Herabsetzung des aromatischen Ringstromeffekts diskutiert [125]. Auf der anderen Seite attestieren Aromatizitätskriterien wie NICS (Nucleus Independent Chemical Shifts) Tricarbonyl(benzol)chrom eine ähnlich große Aromatizität wie dem Benzol selbst [126]. Neben der  $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$  ist die  $^{17}\text{O-NMR-Spektroskopie}$  fallweise (im Bereich der Carbonyl-Liganden) auf Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen angewandt worden [127]. Wie bei der  $^{53}\text{Cr-NMR-Spektroskopie}$  handelt es sich auch bei  $^{17}\text{O}$  um ein „problematisches“ Isotop, da es in der Natur nur zu 0.037 % vorkommt, einen Spin von 5/2 und ein beträchtliches, zur Verbreiterung der Signale führendes Quadrupolmoment besitzt.

In ähnlicher Weise wie die IR- und die NMR-Spektroskopie erlaubt auch die **Massenspektroskopie** eine schnelle Aussage bezüglich dem Vorhandensein eines Tricarbonyl(aren)chrom-Derivates [128]. Wie bei den Pentacarbonylchromcarben-Komplexen erfolgt auch hier zunächst die Fragmentierung des Organometallfragmentes. Dabei tritt die

---

[119]a) F. van Meurs, J. M. A. Baas, H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 353-360; b) E. W. Neuse, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 287-295.

[120] S. M. Barnett, F. Dicaire, A. A. Ismail, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1196-1200.

[121] L. A. Fedotrov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, G. A. Panosyan, A. A. Tsoi, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 499-510.

[122] G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 360-363.

[123] F. Coletta, A. Gambaro, G. Rigatti, A. Venzo, *Spectros. Lett.* **1977**, *10*, 971-977.

[124]a) B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H. D. Simmons jr., B. R. Willeford jr., *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3084-3096; b) B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 289-299.

[125] M. J. McGlinchey, R. C. Burns, R. Hofer, S. Top, G. Jaouen, *Organometallics* **1986**, *5*, 104-109.

[126] P. von R. Schleyer, B. Kiran, D. V. Simion, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 510-513.

[127]a) J. P. Hickey, J. R. Wilkinson, L. J. Todd, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 159-168; b) D. Cozak, I. S. Butler, J. P. Hickey, L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **1979**, *33*, 149-157.

[128]a) J. Müller, F. Lüdemann, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 361-376; b) M. Cais, M. S. Lupin, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 211-333 (S. 227-231); c) J. Müller, P. Göser, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3314-3323.

Abspaltung der drei Carbonyl-Liganden schrittweise auf, wobei die Dissoziationsenergie des zuerst abgespaltenen Liganden so niedrig sein kann, daß die Abspaltung der ersten beiden CO-Liganden auch in einem gekoppelten Prozeß erfolgt und der Peak für das monodecarbonylierte Fragment nicht detektiert wird. Aus dem zweifach decarbonylierten Molekülfragment  $[\text{MCr}(\text{CO})]^+$  kann das Metall und der verbliebene Carbonyl-Ligand in einem Schritt oder stufenweise abgespalten werden. Beim stufenweisen Zerfall wurde für Tricarbonyl(benzol)chrom-Derivate als Basispeak das Ion  $\text{Cr}^+$  gefunden.

Die **Röntgenstrukturanalyse** von Tricarbonyl(aren)chrom-Derivaten erlaubt es bei koordinierten Benzolen, den Einfluß von Akzeptor- und Donor-Substituenten am Aren auf die Struktur im Festkörper zu untersuchen [129]. Hierbei wurde die Nichtplanarität des aromatischen Ringes festgestellt, wobei die durch Elektronendonoren substituierten Ringkohlenstoffatome sich weiter weg vom Organometallfragment als die durch Elektronenakzeptoren substituierten Ringkohlenstoffatome befinden. Letztere liegen entweder in der Ringebene oder nehmen eine Boot-Konformation zum Organometallfragment hin ein. Generell weisen die drei Carbonyl-Liganden zusammen mit dem Metall eine „Klavierstuhl“-Struktur auf. Bei monocyclischen Halbsandwichkomplexen ist das Metall direkt unter der Mitte des Ringes positioniert und weist gleiche Abstände zu allen koordinierten Ringatomen auf. Im Gegensatz dazu ist das Metall in den Komplexen mit polycyclischen Aromaten asymmetrisch zum Ring angeordnet; zwei der sechs Chrom-Ringkohlenstoff-Bindungen sind deutlich länger als die restlichen vier. Ferner gibt es zwei mögliche Konformationsarten, in denen die Carbonyl-Liganden zwischen den Ringkohlenstoffatomen (gestaffelt) liegen oder mit diesen auf Deckung (ekliptisch) stehen. In der Mehrzahl der Komplexe (z. B. für das Tricarbonyl(phenanthren)chrom [18]) findet man die ekliptische Anordnung. Darüber hinaus zeigen die Carbonyl-Liganden des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripods bei der überwiegenden Anzahl der polycyclischen Chrom-Aren-Komplexen vom aromatischen Liganden weg („exo-Konformation“). Befunde, in denen einer der CO-Liganden über dem zum koordinierten Ring benachbarten Ring liegt („endo-Konformation“), sind selten.

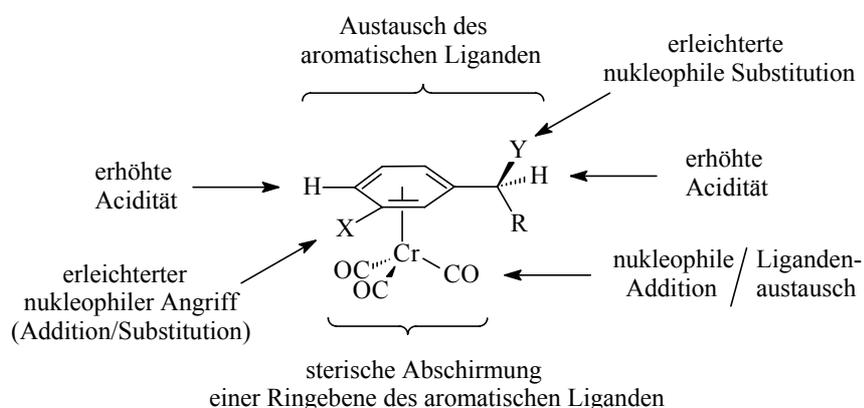
### II.3.2 Synthesepotential

Tricarbonyl(benzol)chrom-Verbindungen und deren Homologe sind vielgenutzte Synthesebausteine in der Organischen Chemie. Die Reaktionsmöglichkeiten der Komplexe umfassen den Austausch des aromatischen Liganden, die Modifizierung des Aromaten und Transformationen in der Coligandensphäre des Metalltemplats (**Abb. II.3.2-1**). Tricarbonylchrom-koordinierte polycyclische Kohlenwasserstoffe sind mit dem Ziel einer regioselektiven Funktionalisierung des Aromaten untersucht worden; hierbei können bei der

---

[129] Eine detaillierte Studie findet sich bei A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1992**, *11*, 1550-1560.

Umsetzung des Komplexes im Vergleich zum freien Aromaten andere Regioselektivitäten auftreten [130].



**Abb. II.3.2-1: Reaktionsmöglichkeiten von benzoiden Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen.**

Der *aromatische Ligandenaustausch* ist wegen seiner Beteiligung in katalytischen Prozessen mit Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen ein aktuelles Forschungsgebiet [131]. Der Austausch eines komplexierten Aromaten gegen andere *Lewis*-Basen wird thermisch erreicht. Dabei sind polycyclische Aromaten leichter austauschbar als monocyclische Liganden, was sich schon durch die oben erwähnten Unterschiede bei den Längen der Metall-Kohlenstoff-Bindungen andeutet. Die Bereitschaft zum Austausch von Benzol-Liganden steigt mit elektronenziehenden Substituenten am Aren [132]. Während mit zur  $\sigma$ -Bindung an das Organometallfragment befähigte starke *Lewis*-Basen wie Acetonitril zur vollständige Verdrängung des Aromaten führen, stellen sich mit Ethern Gleichgewichte ein. In THF nimmt die Austauschgeschwindigkeit in der Reihe Anthracen > Naphthalin > Phenanthren ab, wobei sich das Gleichgewicht zunehmend auf die Seite des Edukt-Komplexes verschiebt. Mechanistisch wird hierbei angenommen, daß es zunächst am aromatischen Liganden zum Haptizitätswechsel von  $\eta^6$  nach  $\eta^4$  kommt, wobei die frei werdenden Koordinationsstellen am Metall durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden. Triebkraft für diesen Haptizitätswechsel ist die Erlangung des aromatischen Zustandes in einem der verbleibenden nicht-koordinierten Ringe des Polycyclus. Die Labilität von polycyclischen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen gegenüber als  $\pi$ -*Lewis*-Basen wirkenden Aromaten macht man sich im Fall von

[130]a) Z. Y. Own, L.-T. Chiu, *J. Chin. Chem. Soc.* **1998**, *45*, 707-710; b) Z. Y. Own, *J. Chin. Chem. Soc.* **1998**, *45*, 417-423; c) N. F. Woolsey, J. A. Morley, D. J. Peitz, *Trends Org. Chem.* **1993**, *4*, 505-515; d) J. A. Morley, N. F. Woolsey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6487-6495; e) P. M. Treichel, R. U. Kirss, *Organometallics* **1987**, *6*, 249-254; f) R. U. Kirss, P. M. Treichel, K. J. Haller, *Organometallics* **1987**, *6*, 242-249.

[131]a) M. F. Semmelhack, A. Chlenov, L. Wu, D. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8438-8439; b) E. P. Kündig, M. Kondratenko, P. Romanens, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3329-3332; c) J. S. Howell, P. C. Yates, N. F. Ashford, D. T. Dixon, R. Warren, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3959-3966; d) S. Zhang, J. K. Shen, F. Basolo, T. D. Ju, R. F. Lang, G. Kiss, C. D. Hoff, *Organometallics* **1994**, *13*, 3692-3702; e) S. L. Mukerjee, R. F. Lang, T. Ju, G. Kiss, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4885-4889; f) J. A. S. Howell, N. F. Ashford, D. T. Dixon, J. C. Kola, T. A. Albright, S. K. Kang, *Organometallics* **1991**, *10*, 1852-1854.

Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0) zur Synthese anderer Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe unter milden Reaktionsbedingungen zunutze; hier läßt sich der relativ labil gebundene Naphthalin-Ligand leicht gegen andere Aromaten austauschen [133].

Der Ligandenaustausch der aromatischen Liganden in polycyclischen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen wird als der einleitende Prozeß (Induktionsperiode) in der von diesen Verbindungen katalysierten Reaktionen betrachtet [134]. Zu diesen Reaktionen zählt die Polymerisation von Alkinen zu linearen polykonjugierten Verbindungen und die regioselektive Hydrogenierung von konjugierten und 1,4-Dienen zu Alkenen.

Der *Ligandenaustausch in der Coligandensphäre* des Chroms verläuft im Gegensatz zur thermischen Aren-Substitution in der Regel photochemisch [135]. Mit Phenanthrenen ist der direkte Austausch von Carbonyl-Liganden in Tricarbonylchrom-Komplexen möglich [136]. Gewöhnlich wird nur ein Carbonyl-Ligand ausgetauscht. Eine indirekte Synthese von Naphthalin-Komplexen des Typs  $[(\eta^6\text{-Naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$  gelingt unter Nutzung von 1,4-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin als Liganden nach Abspaltung der Epoxy-Verbrückung [137].

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Coligandensphäre besteht in der *Addition von Nucleophilen* an die Carbonyl-Liganden. So reagiert Phenyllithium als weiche Organolithium-Verbindung mit Tricarbonyl(benzol)chrom-Komplexen und liefert nach *O*-Alkylierung entsprechend der *Fischer*-Route Dicarbonyl(benzol)chrom-Carbenkomplexe [138].

Härtere Alkylolithium-Derivate greifen dagegen den aromatischen Ring nucleophil an, da die Elektronendichte des Aromates durch das elektronenziehende Organometallfragment herabgesetzt wird (*Umpolung*). Dies kann entweder zur *elektrophilen Substitution* unter Erhalt des Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes oder zur *nucleophilen Substitution* oder *nucleophilen Addition* genutzt werden. Letztere Modifizierung ist wegen des Bezuges zur Darstellung von Naturstoffen ein aktuelles Forschungsgebiet [139].

Im Fall der *elektrophilen Substitution* kann die Lithiierung durch Deprotonierung eines Ringwasserstoffes [140] oder (seltener) durch Dehalolithiierung eines Ring-gebundenen

---

[132]a) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 128; b) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 126-127.

[133] E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernadelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183-200.

[134]a) M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 643-658; b) M. Cais, D. Fraenkel, K. Weidenbaum, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 16, 27-34.

[135] Übersicht: E. A. Koener von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischler, R. N. Perutz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 19, 65-183.

[136] M. Cais, M. Kaftory, D. H. Kohn, D. Tatarsky, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 184, 103-112.

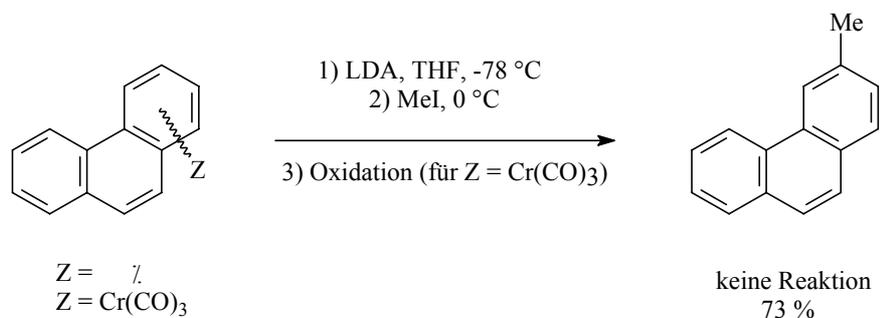
[137]a) P. C. Nirchio, D. J. Wink, *Organometallics* **1991**, 10, 2499-2505; b) P. C. Nirchio, D. J. Wink, *Organometallics* **1991**, 10, 336-340.

[138] E. O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3089-3098.

[139] A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2917-2940.

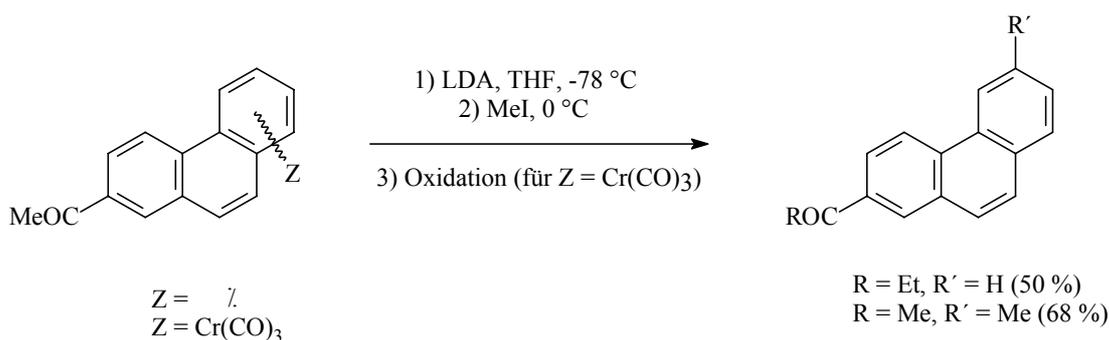
[140] Übersicht: M. F. Semmelhack, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York **1995**, S. 1017-1038.

Halogens [141] erreicht werden. Die Deprotonierung verläuft glatt, da durch die Koordination des Aromaten durch das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment dessen CH-Acidität um 6-9  $\text{pK}_s$ -Einheiten erhöht wird, während der Aromat selbst ohne die Anwesenheit aktivierender Funktionalitäten oder des Organometallfragmentes oder von Superbasen nicht reagiert. Ein Beispiel mit Phenanthren zeigt **Abb. II.3.2-2** [130a].



**Abb. II.3.2-2:** Das Tricarbonylchrom-Fragment als aktivierende Funktionalität bei der Lithierung von Phenanthren.

Der Vorteil der Dehalolithierung (Halogen = Brom, Iod) und Transmetallierung (Metall = Zinn) besteht in der Regioselektivität dieser *ipso*-Substitutionen, wohingegen die Regioselektivität der Deprotonierung bei substituierten Aromaten auf *ortho*-dirigierende Substituenten (wie OR, F, CONHR) oder auf sterisch anspruchsvolle und in die *meta*-Position dirigierende Gruppen (wie bei TBDMS-funktionalisierten Phenolen und Anilinen) angewiesen ist. Durch mehrfache Deprotonierung bzw. Transmetallierung ist es gelungen, bis hin zu trilithiierten Tricarbonyl(benzol)chrom-Derivaten zu gelangen [142].



**Abb. II.3.2-3:** Zur Regioselektivität der Lithierung von freien und koordinierten Phenanthrenen.

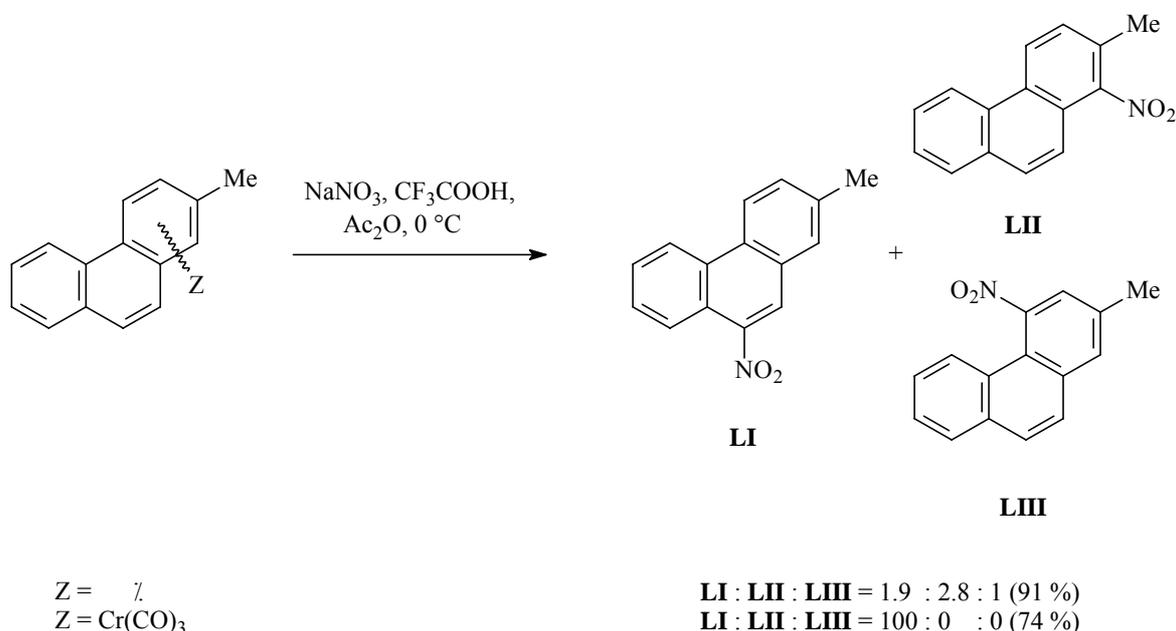
[141] R. S. Card, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2560-2566.

[142]a) A. Berger, J.-P. Djukic, C. Michon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 215-238; b) S. E. Gibson, J. W. Steed, S. Sur, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 636-641.

Ein Beispiel zur veränderten Regioselektivität bei der Lithiierung von komplexierten Aromaten im Vergleich zum freien Liganden zeigt **Abb. II.3.2-3 [130a]**. Während das unkoordinierte Phenanthrylmethylketon in der Seitenkette angegriffen wird, reagiert der komplexierte Aromat bei identischen Reaktionsbedingungen unter Kernsubstitution.

Die *nucleophile aromatische Substitution* erlaubt den Ersatz von Alkoxy- oder Amino-Gruppen und Halogenen gegen eine Reihe von Nucleophilen wie Hydriden [143], Carbanionen und Alkoxiden.

Bei der Addition von Nucleophilen (Alkoxiden, nucleophilen Carbanionen) an substituierte Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe [144] kommt es primär zur Ausbildung einer anionischen  $\eta^5$ -Tricarbonyl(cyclohexadienyl)chrom-Zwischenstufe. Diese kann sich entweder durch Eliminierung einer *ipso*-ständigen Abgangsgruppe (z. B. Fluorid) in einen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplex zurückbilden (nucleophile aromatische Substitution), bei *ipso*-ständigem Wasserstoffatom durch Oxidation (gewöhnlich mit Iod [145]) unter Abspaltung des Organometallfragmentes zu einem substituierten Aromaten abreagieren oder mit einem Elektrophil als 1,3-Cyclohexadien abgefangen werden. Durch Tritylkationen kann aus dem Cyclohexadien dann wieder durch Hydrid-Abspaltung das aromatische System erzeugt werden.



**Abb. II.3.2-4: Kern-Nitrierung bei nicht-koordinierten und koordinierten Phenanthrenen.**

[143] J.-P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose, F. Simon, Y. Dromzee, *Organometallics* **1995**, *14*, 2027-2038.

[144] Übersicht: M. F. Semmelhack, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York **1995**, S. 979-1015.

[145] J. J. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1487-1489.

Durch die herabgesetzte Elektronendichte des koordinierten aromatischen Liganden laufen **elektrophile aromatische Substitutionen** wie die *Friedel-Crafts*-Alkylierung/Acylierung, die Kernbromierung oder die Kernnitrierung weniger bereitwillig, dafür aber mit erhöhter Selektivität als bei unkoordinierten Aromaten ab. Während beispielsweise bei der Nitrierung des freien 2-Methylphenanthrens ein Produktgemisch von 1-, 4- und 9-Nitrophenanthren mit geringer Selektivität zugunsten des 1-substituierten Derivates **LII** entsteht, bildet sich bei der Reaktion des 1,2,3,4,4a,10a-koordinierten Tricarbonylchrom-Komplexes nur das 2-Methyl-9-nitrophenanthren **LI** [130b]. Das 2-Methyl-4-nitrophenanthren **LIII** entsteht entweder im Unterschub oder wird gar nicht gebildet.

Die Anwesenheit des Tricarbonylchrom-Fragmentes aktiviert Alkyl-Seitenketten gegenüber Deprotonierung (aber auch für die Bildung von Carbokationen). Für Toluole und Xylole tritt so eine Erhöhung der Acidität der benzyllischen Wasserstoffatome durch Koordination an das Organometallfragment um den Faktor  $10^4$  bis  $10^5$  auf.

Substituierte Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe mit zusätzlichen unterschiedlichen Substituenten in *ortho*- oder *meta*-Stellung sind planar chiral und deshalb von großem präparativem Interesse [146]. Eine Zugangsmöglichkeit zu diesen Verbindungen ist die Komplexierung von chiralen Aromaten, wobei besonders eine in der Seitenkette  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständige Hydroxyl-Gruppe durch Chelationskontrolle über Präkoordination mit dem Metall bei möglichst niedrigen Reaktionstemperaturen während der Komplexierung gute Ergebnisse liefert.

Eine weitere, bislang ungenutzte Möglichkeit zur synthetischen Nutzung des Tricarbonylchrom-Fragmentes besteht in der Anwendung der im folgenden Kapitel beschriebenen haptotropen Metallwanderung auf polycyclische aromatische Liganden. Hierbei wird das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment durch die Umlagerung entlang des Liganden verschoben und könnte so als bewegliche funktionelle Gruppe dienen.

## II.4 Haptotrope Metallwanderungen in $\eta^6$ -koordinierten polycyclischen Übergangsmetallverbindungen

Bei der haptotropen Metallwanderung in polycyclischen  $\pi$ -Metallkomplexen tritt eine inter- oder intramolekulare Umkoordinierung des Metalltemplats zwischen einzelnen Ringen des

---

[146] Übersicht: S. G. Davies, T. D. McCarthy, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York 1995, S. 1039-1070.

aromatischen Kohlenwasserstoffes auf [147]. In Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln und freien Liganden verläuft die Umlagerung intramolekular, ansonsten intermolekular. Im letzten Fall ist ein dissoziativer oder ein bimolekularer Mechanismus möglich. Der dissoziative Mechanismus wird bei Verwendung eines Lösungsmittels mit guten  $\sigma$ - (z. B. THF) oder  $\pi$ -Donor-Eigenschaften (z. B. Benzol oder Toluol) wahrscheinlich. Im bimolekularen Mechanismus wird dagegen angenommen, daß das Tricarbonylchrom-Fragment zwischen zwei verschiedenen Komplex-Molekülen oder zwischen Komplex und einem Molekül des nicht-koordinierten Aromaten ausgetauscht wird.

Das für die Umlagerungen meistgenutzte Organometallfragment ist das Tricarbonylchrom-Fragment; daneben sind aber auch Umlagerungen unter Beteiligung anderer Übergangsmetalle, wie Mangan, Eisen ( $\eta^6$ - bzw.  $\eta^5$ -Koordination), Nickel, Palladium, Platin und Rhodium ( $\eta^2$ - oder  $\eta^3$ -Koordination), bekannt. In der überwiegenden Zahl der Metallwanderungen ist mindestens ein Sechsring als Ausgangs- oder Endpunkt einer  $\eta^6$ - $\eta^6$ - (Biphenyl, Biphenylen, Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoranthen, Phenanthren, Anthracen, Dibenzothiophen, Benzonaphthofuran bzw. -thiophen, Dinaphthofuran und Benzocyclooctatetraen), oder einer  $\eta^6$ - $\eta^5$ -Umlagerung (Cyclopentadienylbenzol, Inden, Fluoren, Indenoinden und Cyclopenta[*l*]- bzw. Cyclopenta[*def*]phenanthren) beteiligt. Selten sind dagegen Umlagerungen vom  $\eta^5$ - $\eta^5$ -Typ [148]. Generell laufen die Umlagerungen von  $\eta^6$ - $\eta^5$ -Systemen unterhalb oder bei Raumtemperatur ab, wogegen die Isomerisierung vom  $\eta^6$ - $\eta^6$ -Typ in der Regel eine höhere Aktivierungsenergie benötigt. Die haptotropen Umlagerungen haben neuerdings an Attraktivität im Zusammenhang mit molekularen Schaltern gewonnen (siehe Kapitel 4.2).

Die ersten Beispiele einer Umlagerung, die zwischen den Ringen eines polycyclischen Liganden auftritt, wurden um 1970 gefunden. Müller et al. beschrieben 1969 einen  $\eta^4$ - $\eta^6$ -Prozess, der beim Erhitzen des auf dem zentralen Ring koordinierten Tetracarbonyl( $\eta^4$ -dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen)chrom(0) nach CO-Eliminierung eintrat [149a]. Nicholas et al. veröffentlichten 1971 das erste Beispiel der nach Deprotonierung einsetzenden  $\eta^6$ - $\eta^5$ -Umlagerung bei einem Tricarbonyl( $\eta^6$ -fluoren)chrom-Komplex [149b].

---

[147] Übersichten: **a)** Y. F. Opruneko, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 683-704; **b)** M. J. Morris, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, New York **1995**, S. 501-504; **c)** N. A. Ustynyuk, *Organomet. Chem. USSR* **1989**, *2*, 20-26.

[148] Y. A. Ustynyuk, O. I. Trifonova, Y. F. Oprunenko, V. I. Mstislavskii, I. P. Gloriov, N. A. Ustynyuk, *Organometallics* **1990**, *9*, 1707-1709.

[149a] J. Müller, P. Göser, M. Elian, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 331-332; **b)** K. M. Nicholas, R. C. Kerber, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1519-1521.

## II.4.1 Umlagerungen von Tricarbonyl(aren)chrom(0)-Komplexen

### II.4.1.1 Einführung

Naphthaline gehören neben den Indenen zu den am meisten in der haptotropen Umlagerung von Tricarbonyl(aren)chrom-Systemen untersuchten Polycyclen [150]. Während die Umlagerung am unsubstituierten Naphthalin-Ligand entartet ist und nicht beobachtet werden kann, genügt bereits die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Deuterium, um den Metallshift nachweisen zu können [150f].

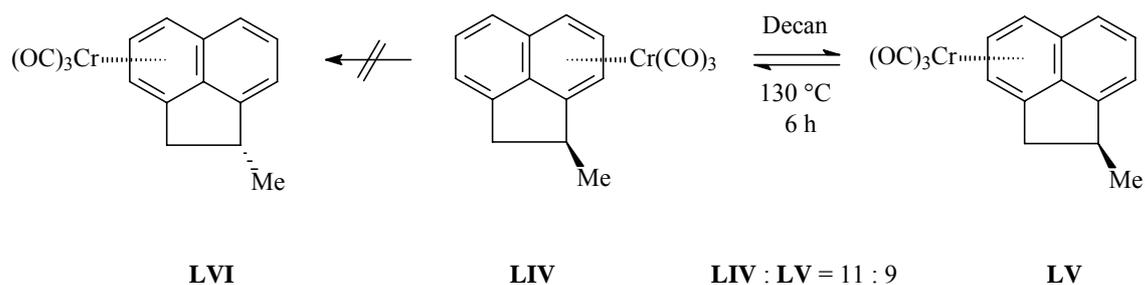
Dötz und Stinner haben die haptotrope Umlagerung von enantiomerenreinen Tricarbonyl(menthyloxynaphthalin)chrom(0)-Derivaten in Di(n-butyl)ether untersucht. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (Di(n-butyl)ether, 90 °C) konnten sie dabei keine Racemisierung feststellen, woraus ein intramolekularer Reaktionsverlauf gefolgert wurde [150e].

Dasselbe Kriterium zur Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Reaktionsverlauf wurde beim mit dem Naphthalin strukturell eng verwandten Acenaphthalin-System angewendet [150f,151]. Sowohl mit Acenaphthalin-Derivaten als auch mit Acenaphthylen als Liganden gelingt die metallotrope Umlagerung. Am (1*S*)-Methylacenaphthalin-Liganden konnte nachgewiesen werden, daß der haptotrope Metallshift von **LIV** in Decan bei 130 °C intramolekular verläuft. Nach 6 h konnte so ein aus **LIV** und **LV** im Verhältnis 55 : 45 bestehendes Gleichgewichtsgemisch isoliert werden. Die Stereochemie am asymmetrischen Zentrum blieb erhalten; eine Bildung von **LVI** konnte nicht festgestellt werden (*Abb. II.4.1.1-I*) [151c].

---

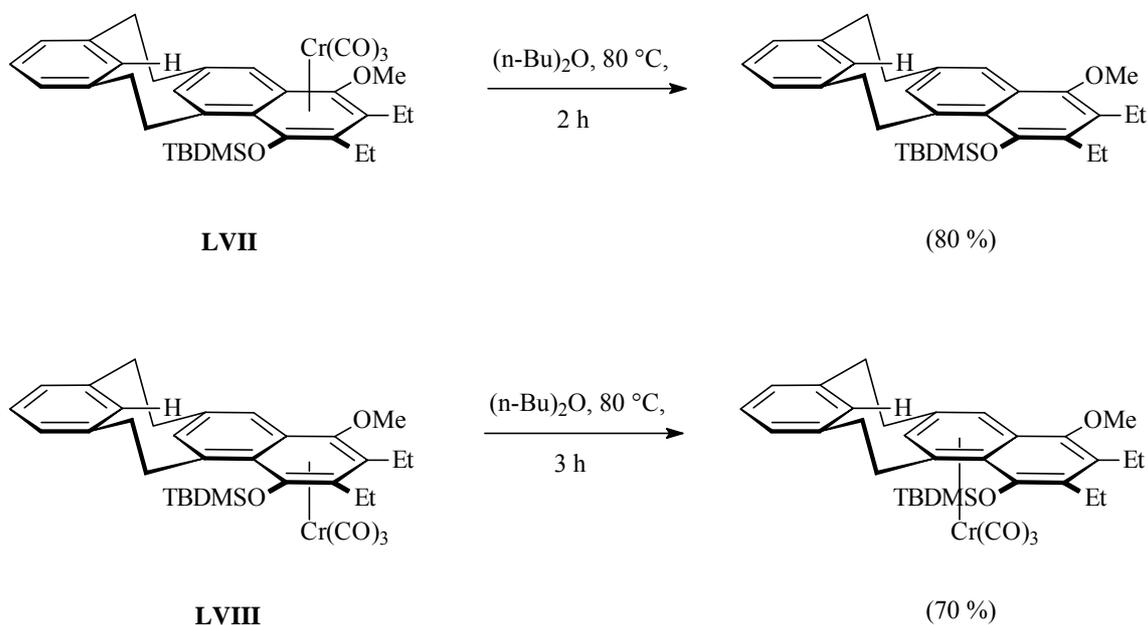
[150a) K. H. Dötz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nättinen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 671, 58-74; b) Y. Oprunenko, S. Malyugina, P. Nesternko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 42-47; c) Y. F. Oprunenko, N. G. Akhmedov, D. N. Laikov, S. G. Malygina, V. I. Mstislavsky, V. A. Roznytovsky, Y. A. Ustynynuk, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 136-145; d) D. Paetsch, K. H. Dötz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 487-488; e) K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1751-1756; f) Y. F. Oprunenko, S. G. Malyugina, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, D. N. Kravtsov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 357-368; g) E. P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173-1180; h) R. U. Kirss, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 853-855.

[151a) Y. F. Oprunenko, O. K. Sokolikova, S. G. Malyugina, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, O. B. Afanasova, *Organomet. Chem. USSR* **1990**, 3, 727-729; b) Y. F. Oprunenko, S. G. Malyugina, O. Y. Babushkina, Y. A. Ustynyuk, P. N. Nesterenko, N. A. Ustynyuk, D. N. Kravtsov, V. A. Piven, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 211-214; c) Y. F. Oprunenko, S. G. Malyugina, O. I. Trifonova, O. Y. Babushkina, A. P. Pisarevskii, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, D. N. Kravtsov, P. N. Nesterenko, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1988**, 357-360; d) E. A. Chernyshev, Y. F. Oprunenko, A. B. Afanasova, V. M. Nosova, Y. E. Zubarev, S. G. Malyugina, A. V. Kisin, V. N. Retunskii, N. A. Ustynyuk, Y. A. Ustynyuk, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1986**, 2127-2128.



**Abb. II.4.1.1-1:** Diastereospezifische haptotrope Umlagerung im (1*S*)-Tricarbonyl(1-methylacenaphthalin)chrom(0).

In einem anderen Fall [106d] konnten die durch Benzanellierung erhaltenen diastereomeren Naphthalin-Metacyclophan-Tricarbonylchromkomplexe **LVII** und **LVIII** durch Säulenchromatographie voneinander getrennt und einzeln der haptotropen Wanderung unterzogen werden (Abb. II.4.1.1-2). Die Umlagerung des *syn*-Diastereomers **LVII** (Di(*n*-butyl)ether, 80 °C) scheitert, da die sterische Abstoßung zwischen dem Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment, dem inneren Wasserstoffatom der Benzol-Einheit und den benzylicischen Wasserstoffatomen der Ethyl-Brücken dies verhindert. Es wird das metallfreie Cyclophan erhalten. Dagegen lagert sich das *anti*-Diastereoisomer **LVIII** unter identischen Bedingungen um.



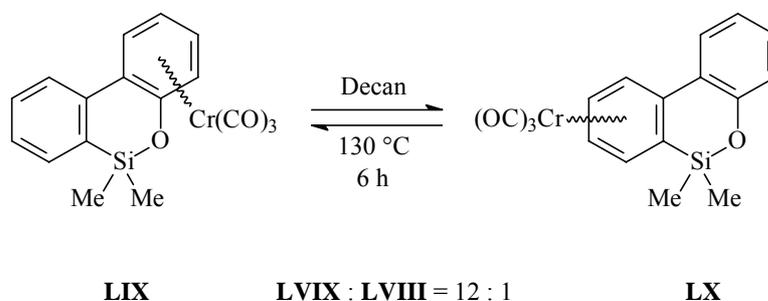
**Abb. II.4.1.1-2:** Zur haptotropen Umlagerung von diastereomerenreinen Metabenzonaphthocyclophan-Tricarbonylchromkomplexen.

Generell benötigen die aus der Benzanellierung von heteroatomsubstituierten Fischer-Carbenkomplexen gebildeten Tricarbonyl(arenyl)chrom-Komplexe für den Organometallshift Temperaturen oberhalb von ca. 50 °C. Dagegen sind die aus nicht-

heteroatomsubstituierten Carbenkomplexen durch Benzanellierung entstandenen Tricarbonylchrom-Komplex reaktiver. In diesem Fall kann die Reaktion nicht nur bei sehr viel niedriger Temperatur (10 °C), sondern darüber hinaus auch noch während der säulenchromatographischen Aufarbeitung auf Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) ablaufen [150d].

Neben den Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0)-Komplexen sind auch Vertreter der nächst höheren Homologen, Anthracene und Phenanthrene als Liganden eingesetzt worden.

Beim Anthracen ist die metallotrope Wanderung u. a. für den *exo*-Tricarbonylchrom-Komplex des 9-Phenylanthracens [152] bekannt. Die Reaktion wurde sowohl in Lösung (Di(n-butyl)ether, 140 °C, 6 h) als auch in der Schmelze (217 °C) durchgeführt. Für den letztgenannten Prozeß wurden als kinetische Daten die Gleichgewichtskonstante zu ca. 1.37 kJ mol<sup>-1</sup> und die Reaktionsenthalpie zu ca. 9.0 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt und wegen der hohen Temperatur ein intermolekularer Verlauf als wahrscheinlich angenommen.



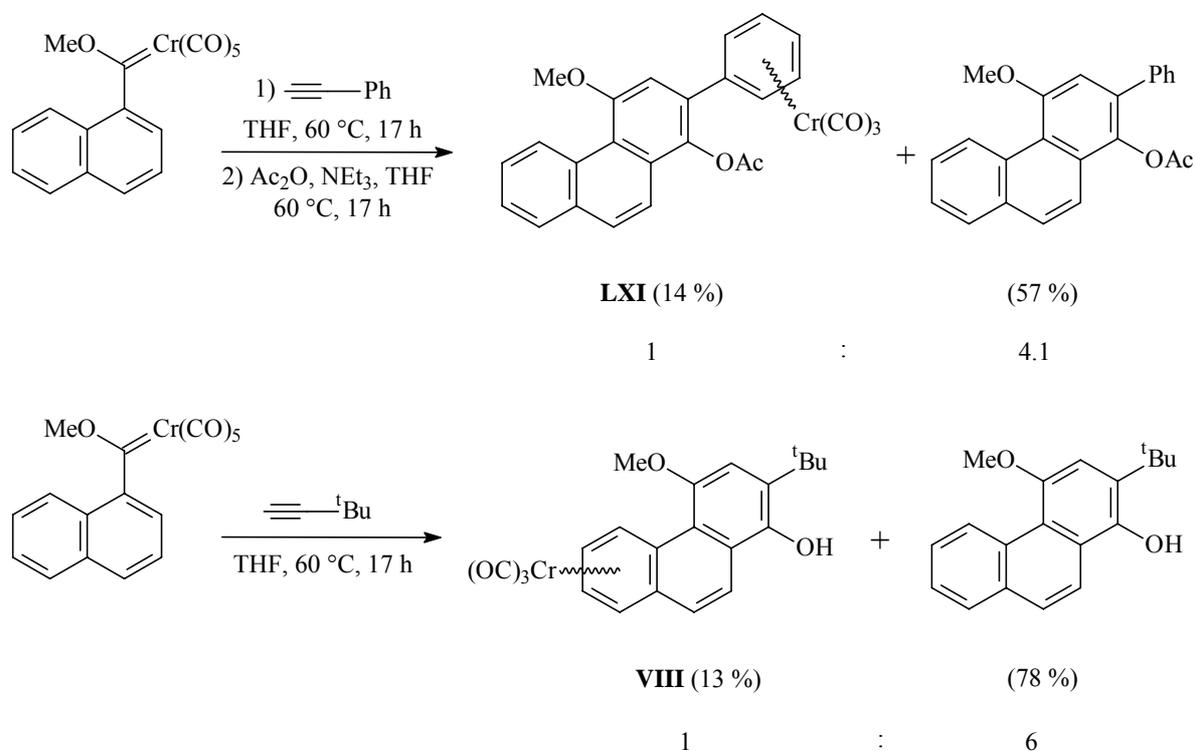
**Abb. II.4.1.1-3:** Haptotrope Umlagerung im Tricarbonyl(10-oxa-9-silaphenanthren)chrom(0).

Haptotrope Umlagerungen von Tricarbonylmetall-Komplexen von Phenanthrenen vom  $\eta^6$ - $\eta^6$ -Typ waren neben den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Vorarbeiten [21] nur mit dem 9,10-Dihydro-9-oxa-10-silaphenanthren-System [153] als aromatischer Ligand bekannt, wobei sowohl Tricarbonylchrom- wie Tricarbonylwolfram-Komplexe verwendet wurden. Während der Metallshift der Tricarbonylchrom-Komplexe erst bei 130 °C abläuft, gelingt die Umlagerung der Komplexe mit einem Tricarbonylwolfram-Fragment bereits bei ca. 100 °C. Die nachfolgenden Daten über die haptotropen Metallwanderungen der beiden isomeren Tricarbonylchrom-Komplexe **LIX** und **LX** in Decan wurden publiziert (Abb. II.4.1.1-3). Unabhängig davon, ob **LIX** oder **LX** in der Umlagerung eingesetzt wurden, ergab sich in Decan nach 6 Stunden bei 130 °C ein Produktgemisch von 12 : 1 zugunsten von **LX**. Neben den Komplexen waren auch geringe Mengen des freien Phenanthrens und des Bis-Tricarbonylchrom-Komplexes zu beobachten; ein Hinweis darauf, daß es bei der Umlagerung in Gegenwart des nicht-koordinierenden Decans teilweise zur Zersetzung der Komplexe

[152] S. D. Cunningham, K. Öfele, B. R. Willeford, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3724-3725.

[153]a) Y. F. Oprunenko, O. B. Afanasova, I. A. Shaposhnikova, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, D. N. Kravtsov, E. A. Chernyshev, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 452-454; b) N. Kirillova, A. I. Gusev, V. A.

kommt. Das dabei freigesetzte Tricarbonylchrom-Fragment wird auf ein Molekül Phenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex (**LXI** und/oder **LX**) übertragen, so daß es zur Bildung des Bis-Tricarbonylchrom-Komplexes kommt.



**Abb. II.4.1.1-4:** Produkte einer formalen haptotropen Metallwanderung von Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen unter Benzanellierungsbedingungen.

Der große Vorteil der Benzanellierung besteht in den milden Darstellungsbedingungen, die zur ausschließlichen Bildung des für die haptotrope Metallwanderung benötigten Tricarbonylchrom-Komplexes führt. Führt man die Benzanellierung allerdings in stärker koordinierendem Lösungsmittel Tetrahydrofuran durch und verlängert die Reaktionszeit über das übliche Maß (durchschnittlich 2 bis 3 Stunden) hinaus, dann können diese Bedingungen Produkte hervorbringen, die formal einer haptotropen Umlagerung entsprechen (**Abb. II. 4.1.1-4**) [20b]. Tatsächlich ist aber das Auftreten einer haptotropen Metallwanderung entlang der Oberfläche des polycyclischen  $\pi$ -Liganden in Gegenwart des stark koordinierenden Lösungsmittels Tetrahydrofuran unwahrscheinlich. Wahrscheinlich ist dagegen, daß das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment intermolekular übertragen wird, wodurch neben den freien Liganden auch die Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **VIII** bzw. **LXI** isoliert werden können.

Weitere  $\eta^6$ - $\eta^6$ -Umlagerungen sind mit dem Biphenyl- [154], Biphenylen- [151b,155], Phenalen- [156] und Fluoranthren-System [157] bekannt.

Shaparov, O. B. Afanasova, Y. E. Zubarev, N. V. Alekseev, E. A. Chernyshev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 55-62.

[154] Y. F. Oprunenko, I. A. Shaposhnikova, Y. A. Ustynyuk, *Organomet. Chem. USSR* **1991**, 4, 684-692.

Für Umlagerungen in heterocyclischen Ligandensystemen sind bislang Dibenzothiophene [158], Benzonaphthothiophene [105a] und Benzonaphthofurane [159], die auch Bestandteil einer größeren helicalen Struktur sein können [160], berücksichtigt worden. Eine der Fragestellungen bei den beiden letztgenannten Liganden war, ob sich der Metallshift nur auf die Naphthalin-Partialstruktur beschränkt. Tatsächlich bezieht die Umlagerung über den Heterocyclus hinaus auch den „isolierten“ terminalen Benzol-Ring mit ein; der Thiophen- bzw. Furan-Heterocyclus wirkt also nicht als (unüberwindbare) Barriere.

Indene, Fluorene und ihre benzanellierte Homologen sind oft genutzte Liganden für die haptotrope Metallwanderung [149b,161,162]. Hierbei tritt gleichzeitig ein Haptizitätswechsel von  $\eta^6$ - in die  $\eta^5$ -Koordination und umgekehrt auf. Ersterer Prozeß wird durch die Deprotonierung des Cyclopentadienringes eingeleitet, in umgekehrter Richtung ist die Protonierung des Cyclopentadienyl-Systems die Triebkraft der  $\eta^5$ - $\eta^6$ -Umlagerung.

Ein Haptizitätswechsel von  $\eta^6$  nach  $\eta^5$  tritt auch bei der metallotropen Umlagerung des mit  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ - bzw.  $\text{FeCp}$ -komplexierten Cyclopenta[def]phenanthrens nach Deprotonierung des Cyclopentadien-Ringes zum Cyclopentadienyl-System auf [25]. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen wurde keine Umlagerung vom  $\eta^6$ - $\eta^6$ -Typ beobachtet. Der Cyclopenta[l]phenanthren-Ligand ist im Gegensatz dazu gegen einen  $\eta^5$ - $\eta^6$ -Shift resistent [163].

#### II.4.1.2 Steuerbare haptotrope Umlagerungen

In neuerer Zeit ist es gelungen, die haptotropen Umlagerungen von (*R*)-LXII zu (*S*)-LXIII als auch umgekehrt ablaufen zu lassen (Abb. II.4.1.2). Diese Steuerung ist nach Modifizierung der Coligandsphäre des Chromtemplates möglich und könnte prinzipiell für molekulare Schalter [164] ausgenutzt werden. Voraussetzung hierfür ist, daß die haptotrope Umlagerung irreversibel und vollständig von der Seite des Edukt-Komplexes (beispielsweise der Schalterstellung „Aus“ entsprechend) auf die Seite des Produkt-Komplexes (der

---

[155] M. Nambu, D. L. Mohler, K. Hardcastle, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6138-6142.

[156] N. G. Akhmedov, S. G. Malyugina, V. I. Mstislavsky, Y. F. Oprunenko, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, A. S. Batsanov, N. A. Ustynyuk, *Organometallics* **1998**, *17*, 4607-4619.

[157] Y. Oprunenko, S. Malyugina, A. Vasilko, K. Lyssenko, C. Elschenbroich, K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 208-214.

[158] M. V. Zabalov, I. P. Gloriov, Y. F. Oprunenko, D. A. Lemenovskii, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1567-1572.

[159] H. C. Jahr, *Dissertation*, Universität Bonn **2003**, S. 79-84.

[160] J. Schneider, *Dissertation*, in Vorbereitung; K. H. Dötz, J. Schneider, Publikation in Vorbereitung.

[161]a) A. Cecon, A. Gambaro, A. Venzo, V. Lucchini, T. E. Bitterwolf, J. Shade, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 55-62; b) N. A. Ustynyuk, B. V. Kokshin, Y. F. Oprunenko, V. A. Roznyatovsky, Y. N. Luzikov, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 279-289.

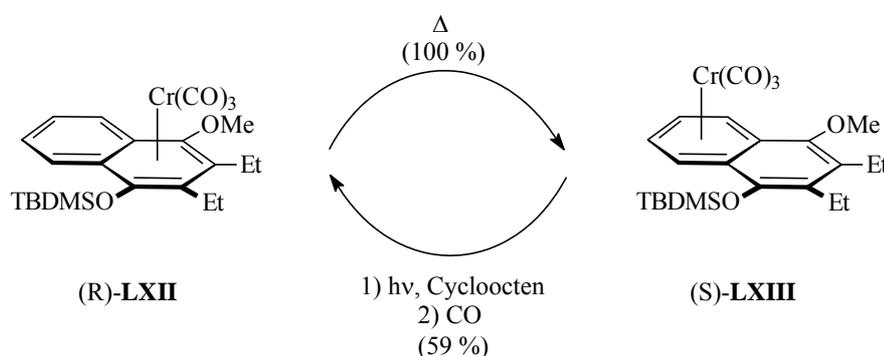
[162] O. I. Trifonova, E. A. Ochertyanova, N. G. Akhmedov, V. A. Roznyatovsky, D. N. Laikov, N. A. Ustynyuk, Y. A. Ustynyuk, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 328-338.

[163] A. Decken, S. S. Rigby, L. Girard, A. D. Bain, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1997**, *16*, 1308-1315.

[164] B. L. Feringa (Hrsg.), *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim (Bergstr.) **2001**.

Schalterstellung „Ein“ entsprechend) und umgekehrt führt, ohne daß eine Zersetzung der Komplexe auftritt.

Ein vielversprechendes Beispiel einer schaltbaren organometallischen Verbindung beruht auf der thermooptischen reversiblen Umlagerung des Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0)-Systems (R)-**LXII**/(S)-**LXIII** (Abb. II.4.2) [165a]. Die thermische Metallwanderung führt von (R)-**LXII** zu (S)-**LXIII**. In (S)-**LXIII** wird anschließend bei -50 °C photochemisch ein Carbonyl-Liganden abgespalten und die freie Koordinationsstelle durch Cycloocten besetzt. Der momentane Stand der Kenntnis geht davon aus, daß der dadurch gebildete Cycloocten-Dicarbonylchrom-Komplex sich umlagert und der Austausch des Cyclooctens im umgelagerten Komplexes mit CO dann bei Raumtemperatur zurück zu (R)-**LXII** führt.



**Abb. II.4.1.2:** Bidirektionale thermooptische haptotrope Umlagerungen eines Tricarbonyl(naphthalin)chrom-Komplexes.

Während die Hinreaktion (R)-**LXII**  $\rightarrow$  (S)-**LXIII** quantitativ abläuft, ist die während des „Rückweges“ (S)-**LXIII**  $\rightarrow$  (R)-**LXII** (59 % Ausbeute) auftretende partielle Zersetzung für die Verwendung des Molekülsystems als molekularer Schalter ungünstig. Allerdings würde es die planare Chiralität in beiden Verbindungen erlauben, das System als stereospezifisch arbeitenden metallorganischen Schalter zu betreiben.

In einer anderen Arbeit basiert die thermisch ausgeführte  $\eta^5$ - $\eta^6$ -Metallwanderung auf einem (achiralen) Indol-Liganden mit einem Trimethylphosphan(hydrido)molybdän-Templat. Die hierbei auftretende photochemische Rückreaktion vom Sechs- zum Fünfring verläuft ebenfalls nicht quantitativ [165b].

Eine Reihe von thermooptischen reversiblen Umlagerungen mit polycyclischen Carbocyclen als Liganden (Acenaphthylen, Aceanthrylen) ist mit dinuklearen Organometallkomplexen (Metall = Eisen, Ruthenium; Coliganden = Carbonyl, Phosphane, Phosphite) ausgeführt worden [166]. Diese Prozesse sind sowohl in Lösung, wie auch im Festkörper möglich.

[165a] H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2003**, 2866-2867; b) G. Zhu, J. M. Tanski, D. G. Churchill, K. E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13658-13659.

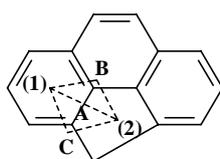
[166] S. Niibayashi, K. Matsubara, M. Haga, H. Nagashima, *Organometallics* **2004**, 23, 635-646 und darin zit. Literatur.

## II.4.2 Theoretische Untersuchungen

Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, durch theoretische Berechnungen einen genaueren Einblick in den Ablauf der haptotropen Umlagerung von polycyclischen  $\pi$ -Metallkomplexen zu gewinnen. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag dabei auf dem Naphthalin-System als Ligand. Als Untersuchungsmethoden dienten die DFT- und die EHMO-Methode.

Die klassische Arbeit darunter bildet die auf der EHMO-Methodik basierende Veröffentlichung von *Albright* und *Hoffmann* [167]. Nach dieser verläuft der Shift eines  $ML_n$ -Templats in einem Naphthalin-Liganden nicht auf dem direkten Weg über die Mitte der den beiden Ringen gemeinsamen Bindung C4A-C8A, sondern nimmt den energetisch günstigeren Umweg an der Peripherie des Ringsystems entlang. Eine Untersuchung auf DFT-Level von *Oprunenko* und Mitarbeitern unterstützt diesen Befund [150c].

Der für das Naphthalin-System gefundene Wanderungsweg wird auch bei der im Cyclopenta[def]phenanthren-System auftretenden und von *McGlinchey* und Mitarbeitern mit der EHMO-Theorie untersuchten  $\eta^6$ - $\eta^5$ -Umlagerung eingeschlagen (*Abb. II.4.3-1*, Weg **C** zwischen (1) und (2)), wobei als Übergangszustand ein *exocyclischer* Trimethylenmethan-artiger  $\eta^4$ -Komplex der wahrscheinlichste ist, bei dem ein  $10\pi$  (Naphthalin)-artiger aromatischer Charakter in der Phenanthren-Partialstruktur im Cyclopenta[def]phenanthren erhalten bleibt (Energiebedarf:  $154.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [25a]. Ein ähnlich großer Energiewert wurde für den über den mittleren Ring der Phenanthren-Partialstruktur verlaufenden Weg **B** ( $165.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zwischen (1) und (2) gefunden. Dagegen wurde für den *least motion path* zwischen (1) und (2) (Weg **A**) eine deutlich höhere Aktivierungsenergie von  $235.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet.

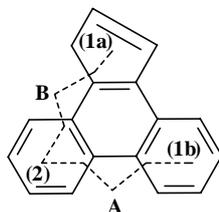


**Abb. II.4.3-1:** Berechnete Umlagerungswege bei der  $\eta^6$ - $\eta^5$ -Umlagerung im Cyclopenta[def]phenanthren-Liganden.

Die energetischen Verhältnisse bei der Umlagerung im Cyclopenta[l]phenanthren-System (auf Basis des FeCp-Systems) haben ebenfalls *McGlinchey* und Mitarbeiter auf EHMO-Level untersucht [25b]. Von den theoretisch untersuchten und in *Abb. II.4.3-2* wiedergegebenen Umlagerungen ( $\eta^6$ - $\eta^6$  und  $\eta^5$ - $\eta^6$ ) wurden die Aktivierungsenergien bestimmt. Während die (entartete) haptotrope Wanderung zwischen den beiden terminalen benzoiden Ringen von

[167] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lilliya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396-3411.

(1b) nach (2) (Weg A) eine Energiebarriere von  $159.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  überwinden muß, benötigt der  $\eta^5$ - $\eta^6$ -Shift von (1a) nach (2) (Weg B)  $163.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Abb. II.4.3-2:** Berechnete Umlagerungswege bei der  $\eta^6$ - $\eta^5$ - bzw.  $\eta^6$ - $\eta^6$ -Umlagerung im Cyclopenta[l]phenanthren-Liganden.

### II.4.3 Zur Durchführung der Experimente

Zum Verfolgen der haptotropen Metallwanderung kann entweder die NMR-Spektroskopie oder die IR-Spektroskopie als Sonde verwendet werden.

Für die analytische Durchführung der Umlagerung wird die Substanz in einem Lösungsmittel mit möglichst geringer Neigung zur Ausbildung von  $\pi$ -Komplexen [168] oder stabilen  $\sigma$ -Komplexen gelöst (beispielsweise ist Hexafluorbenzol für Umsetzungen von Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0)-Komplexen etabliert [150b,c]) und in einer separaten Kapillare im NMR-Röhrchen ein deuteriertes Lösungsmittel als externer Standard hinzugefügt. Man beobachtet während der haptotropen Umlagerung einen Hochfeldshift derjenigen aromatischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, die vor der Wanderung nicht an das abschirmende Organometallfragment koordiniert waren; umgekehrt kommt es während der Umlagerung zu einem Tieffeldshift der zu Beginn der Reaktion koordinierten aromatischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Der Nachteil des NMR-Verfahrens besteht darin, daß bei Anwesenheit polarer Substituenten im zu untersuchenden Komplex die Löslichkeit der betreffenden Verbindung im unpolaren Lösungsmittel ziemlich niedrig ist. Somit kommt meistens die relativ kleine Substanzmengen tolerierende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (und nicht die größere Substanzmengen benötigende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie)

[168] Nur wenige elektronenarme Benzolderivate sind als Liganden in  $\pi$ -Komplexen bekannt. Einige dieser Komplexe sind nicht durch Ligandenaustausch in flüssiger Phase hergestellt worden oder zugänglich: **a**)  $[\text{C}_6\text{H}_4(1,4\text{-F}_2)]\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $[\text{C}_6\text{H}_4(1,4\text{-Cl}_2)]\text{Cr}(\text{CO})_3$ : W. Strohmeier, *Z. Naturforsch. B* **1962**, 17, 627-628; **b**)  $[\text{C}_6\text{H}_4(1,3\text{-F}_2)]\text{Cr}(\text{CO})_3$ : J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 1525-1529; **c**)  $[\text{C}_6\text{H}_4(1,2\text{-}\{\text{COOMe}\}_2)]\text{Cr}(\text{CO})_3$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_4(1,3\text{-}\{\text{COOMe}\}_2)]\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $[\text{C}_6\text{H}_4(1,4\text{-}\{\text{COOMe}\}_2)]\text{Cr}(\text{CO})_3$ : G. Klopman, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 977-981; **d**)  $[\text{C}_6\text{Cl}_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$ , dargestellt durch schrittweise Einführung der Chlor-Substituenten ausgehend von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]\text{Cr}(\text{CO})_3$ : P. G. Gassman, P. A. Deck, *Organometallics* **1994**, 13, 1934-1939; **e**)  $[\text{C}_6\text{H}_3(1,3,5\text{-}\{\text{COOMe}\}_3)]\text{Cr}(\text{CO})_3$ : Lit. [118]; **f**)  $[\text{C}_6\text{F}_6]\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ , dargestellt durch Metall-Cokondensation: R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 120-124; weitere Komplexe dieser Art finden sich bei: P. L. Timms, T. W. Turney, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 53-112 (S. 74-76); **g**) Ein Bericht über die geglückte Darstellung von  $[(1,3,5\text{-}\{\text{NO}_2\}_3)\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}]\text{Cr}(\text{CO})_3$  ist aufgrund der fehlenden Banden im Bereich zwischen  $2000$  und  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (und der

zur Anwendung. In neuerer Zeit ist daneben die Festkörper-NMR-Spektroskopie (im besonderen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-MAS-Spektroskopie) als Alternative in der haptotropen Metallwanderung eingesetzt worden [169]. Durch die NMR-Spektroskopie sind kinetische und thermodynamische Aussagen (Ordnung, Geschwindigkeitskonstante und freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion) der untersuchten Reaktion möglich.

Will man das Umlagerungsprodukt isolieren, dann bietet sich die IR-Spektroskopie zum Verfolgen der Umlagerung an. Charakteristisch ist hierbei bei den Tricarbonylchrom-Komplexen eine hypsochrome Verschiebung der Banden der Carbonyl-Valenzschwingungen des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmentes um Wellenzahlbeträgen von 5 bis  $15\text{ cm}^{-1}$ .

---

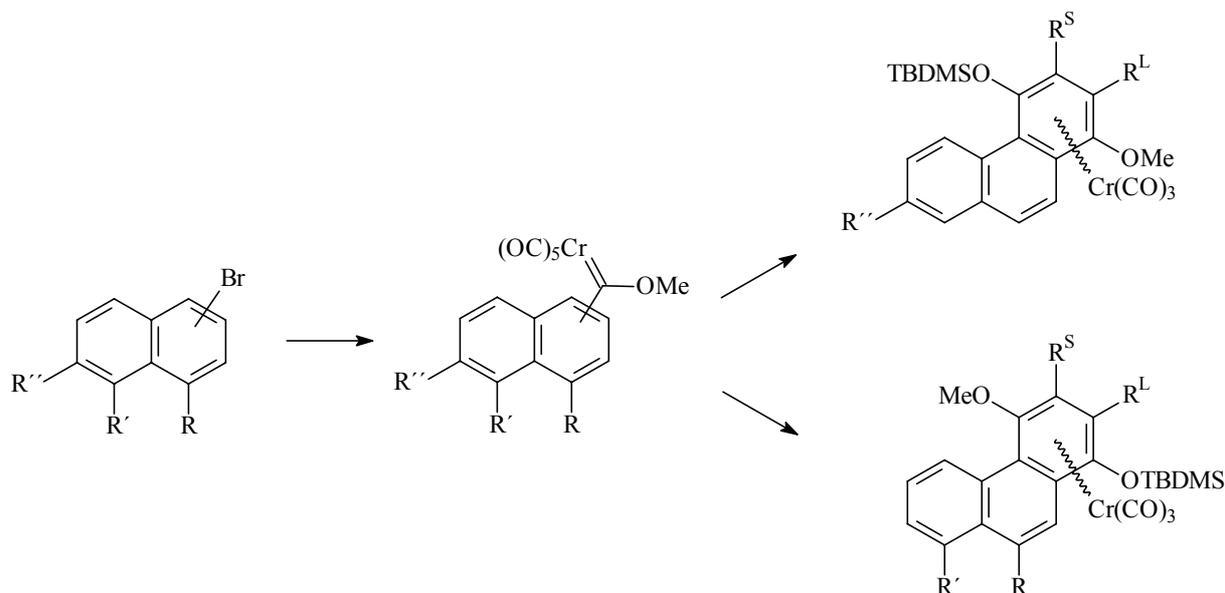
nicht angegebenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten) fraglich (K. A. Azam, S. E. Kabir, A. B. Kazi, A. H. Molla, S. S. Ullah, *J. Bangl. Acad. Sci.* **1987**, *11*, 239-241), zumal auch  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$  bislang nicht isoliert werden konnte. [169] Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 907-929.

### III SPEZIELLER TEIL

#### III.1 Ausgangspunkt und Aufgabenstellung der Arbeit

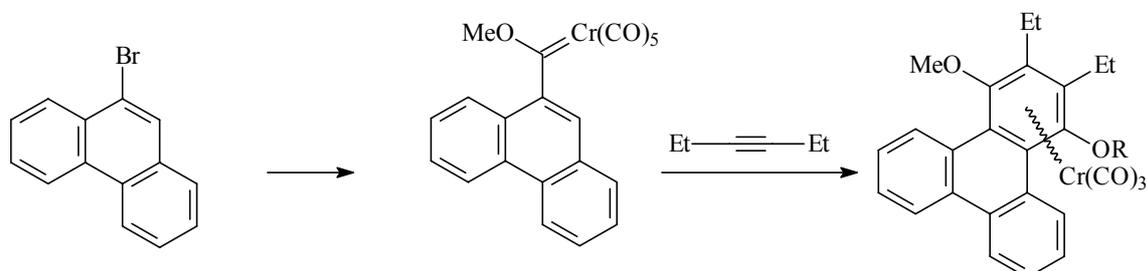
Erste Arbeiten konnten zeigen, daß die Benzenellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chromcarbenkomplexen auch für die Darstellung von Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen (siehe *Abb. II.1.1.1-1*) geeignet ist [20]. In deren Folge konnten neue Tricarbonyl(4-methoxyphenanthrol)chrom-Komplexe hergestellt werden, die anschließend durch *O*-Silylierung [89a] in oxidationsstabile [(*t*-Butyl)dimethyldimethylsilyloxy]-Derivate umgewandelt wurden [21]. Weitere Versuche ergaben, daß diese  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe in Di(*n*-butyl)ether bei 90 °C zu den am nicht nicht-hydrochinoiden terminalen Ring,  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-koordinierten Verbindungen isomerisieren [21].

In Fortsetzung der letztgenannten Arbeiten sollten in der vorliegenden Arbeit zunächst mittels Benzenellierung weitere, substituierte  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe dargestellt (*Abb. III.1-1*) und anschließend haptotrop umgelagert werden. Um genauere Information über die Auswirkung einer etwaig vorhandener helicaler Verdrillung auf die metallotrope Umlagerung zu gewinnen, sollten zusätzlich von einigen, in der Metallwanderung eingesetzten Edukten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden.



*Abb. III.1-1: Geplante Darstellung von Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe durch Benzenellierung.*

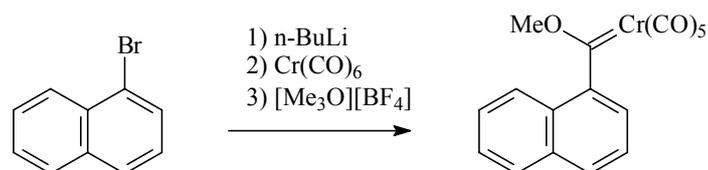
Auch die metallotropen Umlagerungen von Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexen wurden ins Auge gefaßt. Die über die Benzanellierung von Phenanthryl-Carbenkomplexen geplante Synthese einfacherer Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Derivate zeigt **Abb. III.1-2**.



**Abb. III.1-2:** Geplante Darstellung für die haptotrope Umlagerung nutzbarer Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe.

## III.2 Darstellung der Pentacarbonyl[methoxy(aryl)carben]chrom-Derivate 1-7

### III.2.1 Darstellung der Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom-Komplexe 1-4



**1** (66 % [51c])  
(81 % [20b])

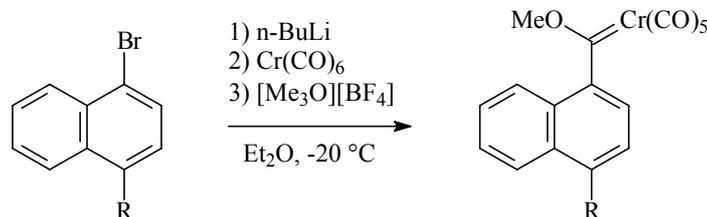
**Abb. III.2.1:** Literatursausbeute der Bildung des Pentacarbonyl[1-naphthyl(methoxy)carben]chrom-Komplexes 1.

Von den nachfolgend beschriebenen 1-Naphthylcarbenkomplexen ist nur die Stammverbindung **1** literaturbekannt (**Abb. III.2.1**). Fischer sowie Wulff erhielten ihn in 66

[51c] bzw. 81 % Ausbeute [20b] nach der *Fischer*-Route [170], wobei beim Lithiierungsschritt Diethylether anstelle von Tetrahydrofuran vorteilhaft ist [171].

Außer der Synthese des 1-Naphthylcarben-Komplexes **1** war auch die Darstellung des 4-Methyl- (**2**), 4-Brom- (**3**) und 4-Fluor-1-naphthylcarben-Komplexes (**4**) vorgesehen (*Abb. III.2.1.1*). Die Übertragung der für **1** geltenden Synthesebedingungen auf den Methylsubstituierten Komplex **2**, ausgehend von 1-Brom-4-methylnaphthalin, sollte keine Schwierigkeiten bereiten. Nebenprodukte waren speziell bei der Synthese der Carbenkomplexe **3** und **4** zu erwarten. Im ersteren Fall besteht bei der beabsichtigten Monolithierung des 1,4-Dibromnaphthalins die Gefahr, daß als Folge teilweiser Perlithierung auch der Bis(carben)-Komplex [172] entsteht. Im Fall des Fluornaphthylcarbenkomplexes **4** bestand die Gefahr der partiellen Zweitlithierung der o-Stellung des Fluor-Substituenten im 1-Brom-4-fluornaphthalin [173]. *Coe, Waring* und *Yarwood* konnten jedoch zeigen, daß die Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel den Halogen-Lithium-Austausch bei bromierten Fluorbenzolen begünstigt [174], was auch durch die gelungene Darstellung von Fluorphenyl-Carbenkomplexen bestätigt wird [51c].

### III.2.1.1 Durchführung und Ergebnisse



**1** (R = H; 83 %)  
**2** (R = Me; 75 %)  
**3** (R = Br; 69 %)  
**4** (R = F; 70 %)

**Abb. III.2.1.1:** Darstellung der [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexe **1-4**.

Die Bromnaphthaline **1-4** wurde in Diethylether bei Raumtemperatur gelöst (100 ml Lösungsmittel bei einem 10 mmol-Ansatz), die Lösung dann auf -20 °C gekühlt und 1.1 eq. n-Butyllithium-Lösung bei dieser Temperatur zugegeben. In die gelbe Lösung (bei **2**, **3**, **4**) oder

[170] Auch die Reaktion von 1-Naphthyllithium mit Kohlenmonoxid ist bekannt: N. S. Nudelman, F. Doctorovich, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4651-4666.

[171] In Tetrahydrofuran tritt teilweise *Wurtz*-Kupplung des Lithiumnaphthalids mit gebildetem Butylbromid auf: R. E. Merrill, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3452-3453.

[172] E. O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2951-2964.

[173] M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3975-3984.

[174] P. L. Coe, A. J. Waring, T. D. Yarwood, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2729-2737.

Suspension (bei **1**) des Lithionaphthalins in Diethylether wurde nach 1 Stunde Nachreaktionszeit bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  1.1 eq. (bezogen auf das Bromnaphthalin) Chromhexacarbonyl hinzugegeben und eine weitere Stunde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die hell- bis dunkelbraune Suspension des Acylchromats wurde abschließend mit 1.1 eq. Methyl-*Meerwein*-Salz versetzt und über Nacht bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  weiter gerührt. Die gebildete Suspension des Roh-Carbenkomplexes wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur an Kieselgel mit PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Laufmitteln (**1**: 5/1, **2**: 6/1, **3**: 5/1, **4**: 5/1) bei  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei fielen die Carbenkomplexe als orange-rot (**1** und **2**) bzw. rot (**3** und **4**) gefärbte Feststoffe an. Die Ausbeuten betragen 69 bis 83 %, wobei die Carbenkomplexe mit höherer Elektronendichte (**1** und **2**) die höchsten, die Substanzen mit elektronenziehenden Substituenten (**3** und **4**) die niedrigsten Ausbeute liefern. Im Fall von **3** und **4** konnte kein 1,4-Biscarbenkomplex (bei **3**) bzw. keine in Folge einer Lithierung in o-Stellung des Fluor-Substituenten entstandene Verbindung (im Fall von **4**) als Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Die Ausbeute für **1** konnte mit 83 % teilweise gegenüber den in der Literatur angegebenen Werten deutlich (66 %) [**51c**] gesteigert werden. Für die Beurteilung der Güte der bei den Verbindungen **2**, **3** und **4** erzielten Ausbeuten stehen angesichts der bislang literaturunbekannten substituierten Naphthylcarbenkomplexe nur *para*-substituierte Phenylcarbenkomplexe zur Verfügung [**51c**]. Wie bei den Ausbeuten für **3** und **4** sind hierbei auch die Ausbeuten der *para*-Fluor- und *para*-Brom-substituierten Phenylcarbenkomplexe niedriger als beim *para*-Toluy- oder Phenyl-Carbenkomplex.

### III.2.1.2 Spektroskopische Befunde

Aus  $\text{CDCl}_3$ -Lösung gewonnene NMR-Verschiebungswerte einiger Gruppen der 1-Naphthylcarben-Komplexe **1-4** sind in *Tab. III.2.1.2-1* aufgeführt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungswerte für die am Carbenkohlenstoffatom gebundene Methoxy-Gruppe liegen alle in einem Bereich von 4.16-4.23 ppm.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR			
	[ppm]	[ppm]			
	$\text{C}_{\text{Carben-OCH}_3}$	$\text{OCH}_3$	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	$\text{C}_{\text{Carben}}$
<b>1</b>	4.16	65.73	215.90	224.73	358.51
<b>2</b>	4.15	65.67	216.03	224.79	359.42
<b>3</b>	4.23	65.98	215.70	224.39	356.63
<b>4</b>	4.11	65.89	215.83	224.52	357.78

*Tab. III.2.1.2-1: Vergleichende Übersicht NMR-spektroskopischer Daten der [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexe **1-4** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ).*

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen die Verschiebungen der vier Substanzen für den Methoxy-Kohlenstoffatom und die *cis*-Carbonylliganden innerhalb von 65.67 bis 65.98 bzw. 215.70 bis 216.03 ppm. Im Bereich der *trans*-Carbonylliganden bzw. der Carbenkohlenstoffatome überstreichen sie seinen Bereich von 224.39 bis 224.79 bzw. 356.63 bis 359.42 ppm. Relativ zum unsubstituierten Komplex **1** zeigt der Methyl-substituierte Komplex **2** eine leichte Hochfeld-, die Halogen-substituierten Komplexe **3** und **4** dagegen eine leichte Tieffeld-Verschiebung; diese ist beim Bromnaphthyl-Carbenkomplex **3** am größten. Auf den umgekehrten Trend trifft man beim Carbenkohlenstoffatom und bei den Carbonyl-Liganden. Diese Kohlenstoffatome sind bei Verbindung **2** im Vergleich zu **1**, **3** und **4** entschirmt. Die Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden und des Carbenkohlenstoffatoms der beiden Halogen-substituierten Naphthylcarbenkomplexe (**3** und **4**) sind wie die literaturbekannten *para*-Bromphenyl- und Fluorphenyl-Carbenkomplexe relativ zum unsubstituierten Naphthyl- bzw. Phenylcarbenkomplex leicht abgeschirmt [**62b**].

Sowohl im  $^1\text{H}$ - wie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum tritt für den Methyl-Substituenten an C4 in Komplex **2** (2.72 bzw. 19.49 ppm) eine leichte Entschirmung relativ zu den Absorptionen im Edukt 1-Methyl-4-bromnaphthin (2.69 bzw. 19.08 ppm) auf.

Die Massenspektren (*Tab. III.2.1.2-2*) aller vier Verbindungen zeigen den Molekülpeak sowie die aus der sequentiellen Abspaltung der fünf Carbonyl-Liganden hervorgehenden  $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}]$ -Peaks ( $n = 1-5$ ). Der Basispeak aller vier Verbindungen ist dabei der  $[\text{M}^+-5\text{CO}]$ -Peak.

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]						IR [cm <sup>-1</sup> ]			
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> - CO	M <sup>+</sup> - 2CO	M <sup>+</sup> - 3CO	M <sup>+</sup> - 4CO	M <sup>+</sup> - 5CO	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	E
<b>1</b>	362 [7.8]	334 [12.9]	306 [13.3]	278 [14.5]	250 [26.2]	222 [100]	2065	1990	1967	1957
<b>2</b>	376 [1.9]	348 [11.6]	320 [15.0]	292 [13.3]	264 [25.0]	236 [100]	2065	1992	1965	1955
<b>3</b>	440 [5.0]	412 [10.0]	384 [12.7]	356 [14.5]	328 [36.3]	300 [100]	2065	1988	1969	1955
<b>4</b>	380 [7.3]	352 [13.8]	324 [11.9]	296 [12.3]	268 [27.4]	240 [100]	2067	1992	1968	1957

*Tab. III.2.1.2-2: Vergleichende Übersicht massen- und IR-spektroskopischer Daten der [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexe 1-4 (IR-Spektren gemessen in PE).*

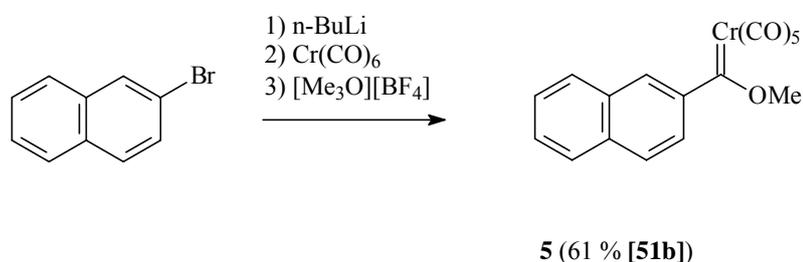
Die im PE aufgenommenen IR-Spektren der 1-Naphthylcarben-Komplexe **1-4** zeigen jeweils vier Banden (**Tab. III.2.1.2-2**). Während bei substituierten Phenyl-Chromcarben-Komplexen im IR-Spektrum eine Zunahme der Wellenzahlen den Übergang der Substituenten von positiven zu negativen induktiven Effekt begleitet [**51c,67a**], trifft das bei den vorliegenden Naphthyl-Carbenkomplexen nicht zu. Lediglich bei der  $A_1^{(2)}$ -Bande lässt sich bei den Halogen-substituierten Vertretern **3** und **4** eine Zunahme der Wellenzahlen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **1** feststellen. Umgekehrt tritt beim Methyl-substituierten Komplex **2** eine leichte Abnahme der  $A_1^{(2)}$ -Schwingungswellenzahl auf.

### III.2.1.3 Zusammenfassung

Die Darstellung von 4-substituierten 1-Naphthylchromcarben-Komplexen mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten gelingt mittels der *Fischer*-Route und Diethylether als Lösungsmittel in guten Ausbeuten. Die bei den 4-Halogen-substituierten Naphthyl-Carbenkomplexen **3** und **4** im Vergleich zu den elektronenreicheren Verbindungen **1** und **2** auftretenden niedrigeren Ausbeuten könnten auf die bessere Stabilisierung und die damit herabgesetzten Reaktivität des durch die Lithiierung entstandenen Carbanions zurückzuführen sein.

## III.2.2 Darstellung der Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom-Komplexe 5-7

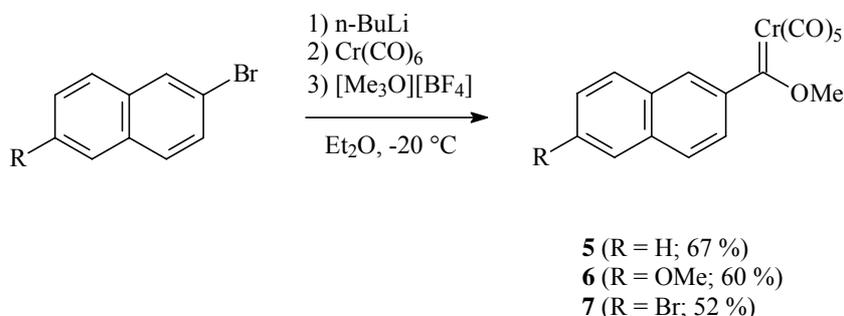
Die Literatursausbeute (61 %) des einzigen bekannten 2-Naphthylcarben-Komplexes **5** ausgehend von 2-Bromnaphthalin ist aus **Abb. II.2.2** zu ersehen [**51b**].



**Abb. III.2.2:** Literatursausbeute der Bildung des Pentacarbonyl[2-naphthyl(methoxy)carben]chrom-Komplexes **5**.

### III.2.2.1 Durchführung und Ergebnisse

Für die Darstellung der 6-substituierten 1-Naphthyl-Carbenkomplexe **5-7** gelten die in *Abb. II.2.2.1* gezeigten Bedingungen.



**Abb. III.2.2.1:** Zur Darstellung der [(2-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexe **5-7**.

Mit Ausnahme des 2,6-Dibromnaphthalins wurden auch hier die Halogennaphthaline in Diethylether bei -20 °C mit 1.1 eq. n-Butyllithium-Lösung versetzt. Im Fall des 2,6-Dibromnaphthalins wurde - bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Eduktes in Diethylether - die etherische Lösung der Dibromverbindung bei Raumtemperatur mit n-Butyllithium versetzt und erst danach auf -20 °C abgekühlt. Ansonsten wurde wie bei den 1-Naphthyl-Carbenkomplexen **1-4** vorgegangen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung bei 10 °C mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmitteln (**5**: 10/1, **6**: 3/1, **7**: 6/1) fielen die Carbenkomplexe als orange bis rot gefärbte Feststoffe an. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 52 bis 67 %, wobei der niedrigste Wert die Synthese von **7** betrifft und wohl auf die schlechten Lösungseigenschaften des Eduktes in Diethylether zurückzuführen ist. Wie bei der Umsetzung des 1,4-Dibromnaphthalins konnte auch bei der Lithiierung des 2,6-Dibromnaphthalins keine Folgeprodukte einer doppelten Dehalolithiierung isoliert werden. Ebenso konnten auch keine durch die Anwesenheit des Methoxy-Substituenten bei der Darstellung des Carbenkomplexes **6** durch o-Lithiierung verursachten Nebenprodukte erhalten werden.

### III.2.2.2 Spektroskopische Befunde

Die Einführung eines Methoxy- (**6**) bzw. eines Brom-Substituenten (**7**) an C6 des Naphthalin-Gerüsts hat laut *Tab. III.2.2.2-1* so gut wie keinen Einfluß auf die Verschiebung der am Carbenkohlenstoffatom positionierten Methoxy-Gruppe im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum relativ zur unsubstituierten Verbindung **5**. Die Resonanzen der Wasserstoffatome bzw. des Kohlenstoffatoms des 6-Methoxy-Substituenten in **6** liegen im NMR-Bereich bei 3.94 bzw.

55.44 ppm und sind damit den Verschiebungswerten des Eduktes 2-Brom-6-methoxynaphthalin recht ähnlich (3.91 bzw. 55.33 ppm).

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR			
	[ppm]	[ppm]			
	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	C <sub>Carben</sub>
<b>5</b>	4.78	67.15	216.28	224.14	349.17
<b>6</b>	4.84	67.25	216.59	224.00	345.92
	3.94 [175]	55.44 [175]			
<b>7</b>	4.80	67.37	216.13	223.92	348.74

**Tab. III.2.2.2-1:** Vergleichende Übersicht NMR-spektroskopischer Daten der [(2-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexe **5-7** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die Signale des Carbenkohlenstoffatoms für alle drei 2-Naphthylcarbenkomplexe relativ zu den 1-Naphthyl-Verbindungen deutlich zu höherem Feld verschoben (10-15 ppm). Aufgrund des +M-Effektes des Methoxy-Substituenten weist das Carbenkohlenstoffatom im 6-Methoxy-2-naphthyl-Komplex **6** mit ca. 346 ppm die größte Abschirmung aller 2-Naphthyl-Carbenkomplexen auf. Bei den *trans*-Carbonylliganden tritt im Vergleich zu den Werten der 1-Naphthyl-Carbenkomplexe ebenfalls eine - wenn auch nur leichte (ca. 0.4 bis 0.8 ppm) - Hochfeldverschiebung der Resonanzen auf. Die Signallagen der *cis*-Carbonylliganden und Methoxy-Kohlenstoffatome der 2-Naphthyl-Carbenkomplexe sind dagegen im Vergleich zu den 1-Naphthyl-Derivaten **1-4** entschirmt.

Verbindung	Massenspektrum						IR			
	[relative Intensität der Peaks in %]						[cm <sup>-1</sup> ]			
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> - CO	M <sup>+</sup> - 2CO	M <sup>+</sup> - 3CO	M <sup>+</sup> - 4CO	M <sup>+</sup> - 5CO	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	“E“
<b>5</b>	362 [1.6]	334 [3.0]	306 [3.0]	278 [1.6]	250 [4.5]	222 [19.1]	2061	1988	1964	1953 1942
<b>6</b>	392 [4.1]	364 [14.5]	336 [9.0]	308 [3.3]	280 [22.0]	252 [100]	2059	1986	1959	1949 1939
<b>7</b>	439 [1.6]	411 [3.3]	383 [3.3]	355 [1.6]	327 [10.0]	299 [27.5]	2063	1988	1965	1955 1943

**Tab. III.2.2.2-2:** Vergleichende Übersicht massen- und IR-spektroskopischer Daten der [(2-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexe **5-7** (IR-Spektren gemessen in PE).

Im Unterschied zu den Massenspektren der 1-Naphthyl-Chromcarbenkomplexe **1-4** ist lediglich im Fall des 6-Methoxy-2-naphthyl-Carbenkomplexes **6** der [M<sup>+</sup>-5CO]-Peak auch der

[175] Die Resonanz bei 3.94 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bzw. 55.44 ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bezieht sich auf die Methoxy-Gruppe an C6.

Basispeak der Verbindung (*Tab. III.2.2.2-2*). Für die Komplexe **5** und **7** beträgt die relative Intensität des  $[M^+-5CO]$ -Peaks dagegen lediglich 19.1 bzw. 27.5 %. Die Basispeaks werden in diesen Fällen durch den  $[M^+-5CO-Cr-CH_3]$ -Peak bei  $m/z = 155$  bzw. 236 gebildet.

Die in PE vermessenen IR-Spektren der Carbenkomplexe **5-7** zeigen Banden im IR-Spektrum bei 2061, 1988, 1964, 1953, 1942  $cm^{-1}$  (**5**) bzw. 2059, 1986, 1959, 1949, 1939  $cm^{-1}$  (**6**) bzw. 2063, 1988, 1965, 1955, 1943  $cm^{-1}$  (**7**). Im Unterschied zu den 1-Naphthyl-Carbenkomplexen ist bei den 2-Naphthyl-Derivaten die zweifache Entartung der E-Bande aufgehoben. Diese Bandenaufspaltung wird wahrscheinlich hauptsächlich durch den Wechsel der Carbeneinheit von C1 nach C2 und weniger durch die Anwesenheit von Substituenten an C6 verursacht, da die Aufspaltung auch bei der 6-unsubstituierten Verbindung **5** auftritt. Anders als bei den 1-Naphthyl-Komplexen spiegelt sich bei **6** und **7** relativ zu **5** der Einfluß der Substituenten auf die Carbonyl-Valenzschwingungen im Gang der Wellenzahlen der  $A_1^{(1)}$ -,  $A_1^{(2)}$ - und E-Banden deutlich wieder. So ist die beim Methoxy-substituierten Komplex **6** in das  $\pi^*$ -Orbital der Carbonylliganden transferierte Elektronendichte größer als bei **5**, die Wellenzahlen der Carbonyl-Schwingungen entsprechend relativ zu **5** erniedrigt. Umgekehrt verhält es sich mit dem Brom-substituierten Komplex **7**, der im Vergleich zu **5** höhere Wellenzahlen aufweist.

### III.2.2.3 Zusammenfassung

Die Umsetzung von an C6 unsubstituierten, einen Methoxy-Substituenten bzw. eine Brom-Gruppe tragenden 2-Bromnaphthaline nach der *Fischer*-Route ergibt die 2,6-funktionalisierten Carbenkomplexe **5**, **6** und **7** in Ausbeuten zwischen 50 und 70 %. Sie liegen damit zwar unterhalb der für die 1,4-funktionalisierten Carbenkomplexe erhaltenen Werte, liefern die Zielverbindungen aber dennoch in für die sich anschließende Benzanellierung ausreichend hohen Mengen.

### III.2.3 Darstellung des Pentacarbonyl[methoxy(5-acenaphthyl)carben]chrom- Komplexes **8**

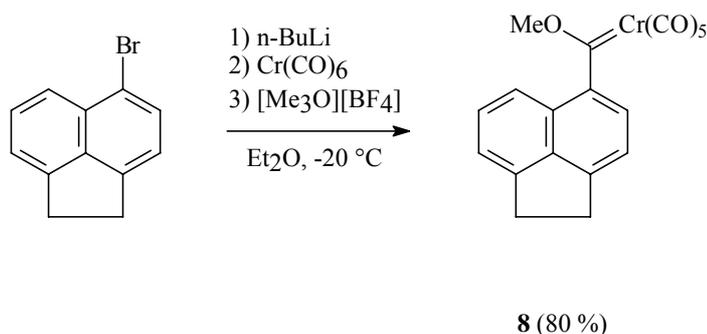
Acenaphthyl-Carbenkomplexe sind in der Literatur nicht bekannt. Organometallische Verbindungen des Acenaphthalins (besonders mit Chrom) sind selten. Lediglich vom 1,2-Didehydroacenaphthalin (Acenaphthylen) ist ein Tricarbonylchrom-Komplex in der Literatur dokumentiert (siehe Kapitel III.3.3). In der Literatur dokumentierte Umsetzungen des 5-Bromacenaphthalins mit n-Butyllithium fehlen. Die zum Carbenkomplex **8** isolobalen 5-Acenaphthylcarbonsäurederivate sind zwar bekannt, ihre Darstellung erfolgt aber nicht über die Lithiierung eines Acenaphthalins. Am nächsten kommt der in *Abb. III.2.3.1*

beschriebenen Syntheseroute die Umsetzung des 5,6-Dilithioacenaphthalins mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  als Carbonylmetallkomplex unter Dimerisierung des Acenaphthalin-Gerüsts und unter Insertion eines Mols CO [176].

Zur Zielverbindung ähnliche 5-substituierte Acenaphthaline mit einer Carbonyl-Funktion existieren mit dem Acenaphthalin-5,6-dicarbonsäuremethylester [177] und dem 5-Acenaphthylmethylketon [178].

### III.2.3.1 Durchführung und Ergebnisse

Für die Darstellung des 5-Acenaphthyl-Carbenkomplexes **8** wurden wegen fehlender Literaturdaten für die Erzeugung und Umsetzung des lithiierten Acenaphthalins die in *Abb. II.2.3.1* gezeigten Bedingungen verwendet. Damit wurden die bei den vorstehenden Naphthyl-Carbenkomplexen erfolgreich angewandten Reaktionsbedingungen übernommen.



*Abb. III.2.3.1: Darstellung des [(5-Acenaphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexes **8**.*

Versetzen einer Lösung von 5-Bromacenaphthalin in Diethylether bei  $-20\text{ °C}$  mit 1.1 eq. n-Butyllithium-Lösung ergab eine zunächst rötliche Lösung, aus der nach beendeter Zugabe des Butyllithiums ein weißer Niederschlag ausfiel und die rötliche Farbe der überstehenden Lösung allmählich verblaßte. Nach 1 Stunde Nachrühren bei  $-20\text{ °C}$  wurden 1.1 eq. (bezogen auf das 5-Bromacenaphthalin) Chromhexacarbonyl hinzugegeben und eine weitere Stunde bei  $-20\text{ °C}$  gerührt. Die braune Suspension des Acylchromats wurde abschließend mit 1.1 eq. Methyl-*Meerwein*-Salz versetzt. Die sich allmählich rot färbende Suspension ließ man über Nacht bei  $-20\text{ °C}$  nachreagieren. Das Rohprodukt wurde abschließend bei  $10\text{ °C}$  an feinem Kieselgel (siehe Experimenteller Teil) mit PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6/1) säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei fiel der Carbenkomplex **8** als rot gefärbter Feststoff mit einer Ausbeute von 80 % an.

[176] F. Bottomley, J. Chen, R. Chen, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2361-2364.

[177] J. Canceill, J. Jacques, M.-C. Perucand-Brianso, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1974**, 2833-2838.

[178] R. L. Avoyan, Y. T. Struchkov, *J. Struct. Chem. USSR* **1962**, 3, 88.

### III.2.3.2 Spektroskopische Befunde

Der 5-Acenaphthylcarben-Komplex **8** ist sowohl zum 1-Naphthyl-Carbenkomplex **1** als auch zum 4-Methyl-1-naphthylcarben-Komplex **2** spektroskopisch ähnlich. Dies folgt aus dem Vergleich sowohl der  $^1\text{H}$ -, als auch der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in *Tab. III.2.3.2-1*. Am größten ist (erwartungsgemäß) diese Ähnlichkeit der Verschiebungswerte zwischen **8** und dem 4-Methyl-1-naphthylcarbenkomplex **2**; die mit der Verbrückung der beiden Naphthalinringe durch die  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Einheit einhergehenden geometrischen Änderungen der Naphthalinstruktur machen sich folglich nicht spürbar bemerkbar. Die deutliche Entschirmung des Carbenkohlenstoffatoms bei **2** relativ zu **1** ist bei **8** nicht vorhanden.

Die Wasserstoffatome der  $\text{C}_2$ -Brücke in **8** zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 3.30 ppm. Dieser Wert entspricht etwa dem arithmetischen Mittel der beiden Resonanzen des 5-Bromacenaphthalins (3.25 und 3.33 ppm). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein ähnlicher Effekt: den Absorptionen bei 29.90 und 30.61 ppm im Bromacenaphthalin entsprechen Verschiebungen von 30.14 und 30.39 ppm im Carbenkomplex **8**.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR			
	[ppm]	[ppm]			
	OMe	OMe	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	$\text{C}_{\text{Carben}}$
<b>8</b>	4.11	65.63	216.09	224.89	358.49
<b>1</b>	4.16	65.73	215.90	224.73	358.51
<b>2</b>	4.15	65.67	216.03	224.79	359.42

*Tab. III.2.3.2-1: Vergleichende Übersicht NMR-spektroskopischer Daten des [(5-Acenaphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexes **8** mit den [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **1** und dem [(4-Methyl-1-naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **2** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ).*

Verbindung	Massenspektrum						IR			
	[relative Intensität der Peaks in %]						[ $\text{cm}^{-1}$ ]			
	$\text{M}^+$	$\text{M}^+ - \text{CO}$	$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	$\text{M}^+ - 4\text{CO}$	$\text{M}^+ - 5\text{CO}$	$\text{A}_1^{(1)}$	$\text{B}_1$	$\text{A}_1^{(2)}$	“E“
<b>8</b>	388 [3.2]	360 [8.6]	332 [10.6]	304 [9.6]	276 [21.6]	248 [100]	2063	1990	1965	1950 1936
<b>1</b>	362 [7.8]	334 [12.9]	306 [13.3]	278 [14.5]	250 [26.2]	222 [100]	2065	1992	1967	1955
<b>2</b>	376 [1.9]	348 [11.6]	320 [15.0]	292 [13.3]	264 [25.0]	236 [100]	2065	1992	1965	1955

*Tab. III.2.3.2-2: Vergleichende Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten des [(5-Acenaphthyl)methoxycarben]chrom-Komplexes **8** mit dem [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **1** und dem [(4-Methyl-1-naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **2** (IR-Spektren gemessen in PE).*

Im Massenspektrum der Verbindung **8** ist wie bei den Massenspektren der Komplexe **1** und **2** (*Tab. III.2.3.2-2*) der  $[M^+ - 5CO]$ -Peak der Basispeak.

Im IR-Spektrum (*Tab. III.2.3.2-2*) des 5-Acenaphthyl-Carbenkomplexes **8** ist die Entartung der E-Bande im Gegensatz zu den Spektren der Verbindungen **1** und **2** aufgehoben. Dies ist als Folge der Herabsetzung der Symmetrie des Naphthalingerüsts im Acenaphthalin durch die C<sub>2</sub>-Brücke zu werten. Daneben zeigen die A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>- und B<sub>1</sub>-Banden eine leichte bathochrome Verschiebung von 2065 bzw. 1992 cm<sup>-1</sup> (**1** und **2**) nach 2063 bzw. 1990 cm<sup>-1</sup> (**8**).

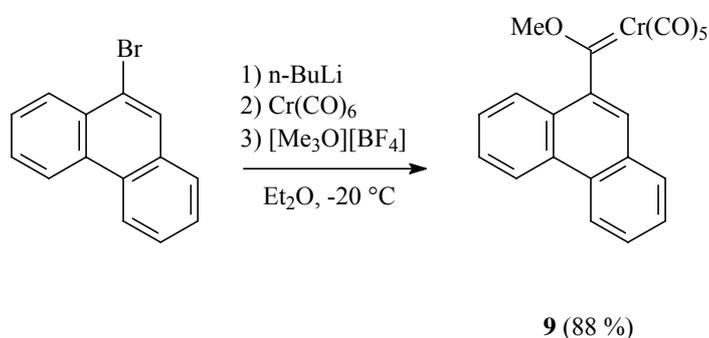
### III.2.3.3 Zusammenfassung

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der 1-Naphthyl- und 2-Naphthyl-Carbenkomplexe auf die Darstellung des 5-Acenaphthyl-Carbenkomplexes **8** gelingt trotz der strukturellen Deformation des Naphthalin-Grüsts durch die C<sub>2</sub>-Brücke, die die beiden Benzolringe verbrückt, problemlos. Die Zielverbindung fällt dabei mit einer Ausbeute von 80 % an.

## III.2.4 Darstellung des Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)carben]chrom-Komplexes **9**

Es sind keine Literaturberichte über Carbenkomplexe von Phenanthrenen bekannt.

### III.2.4.1 Durchführung und Ergebnisse



**Abb. III.2.4.1:** Zur Darstellung des Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)carben]chrom-Komplexes **9**.

Für die Darstellung des 9-Phenanthryl-Carbenkomplexes (**9**) gelten die in *Abb. II.2.4.1* gezeigten Bedingungen; diese sind mit denen für die Synthese der 1- und 2-Naphthyl-Carbenkomplexe identisch.

So wurde das in Diethylether gut lösliche 9-Bromphenanthren bei -20 °C langsam mit 1.1 eq. n-Butyllithium-Lösung versetzt. Zu der Lösung des Lithiophenanthrens wurde nach 1 Stunde Nachreaktionszeit bei -20 °C 1.1 eq. (bezogen auf das Bromnaphthalin) Chromhexacarbonyl hinzugegeben und eine weitere Stunde bei -20 °C gerührt. Die braune Suspension des Acylchromats wurde nach dieser Zeit mit 1.1 eq. Methyl-*Meerwein*-Salz versetzt und über Nacht bei -20 °C nachgerührt. Das anfallende Rohprodukt wurde an feinem Kieselgel (siehe Experimenteller Teil) mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6/1) als Laufmittel säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei fällt der Carbenkomplex als rot gefärbter Feststoff (88 % Ausbeute) an.

### III.2.4.2 Spektroskopische Befunde

Einige charakteristische Werte aus dem <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des 9-Phenanthryl-Carbenkomplexes **9**, des 1-Naphthyl- (**2**) und des 2-Naphthyl-Carbenkomplexes (**5**) zeigt *Tab. III.2.4.2-1*. Der Vergleich der Daten zeigt, daß Verbindung **9** in ihrer Elektronenstruktur eher dem 1-Naphthyl-Carbenkomplex **1** als der 2-Naphthyl-Verbindung **5** vergleichbar ist.

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR			
	[ppm]	[ppm]			
	OMe	OMe	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	C <sub>Carben</sub>
<b>9</b>	4.20	65.79	215.99	224.67	358.18
<b>1</b>	4.16	65.73	215.90	224.73	358.51
<b>5</b>	4.78	67.15	216.28	224.14	349.17

*Tab. III.2.4.2-1: Vergleichende Übersicht der NMR-spektroskopischen Daten des [(9-Phenanthryl)methoxycarben]chrom-Komplexes **9** mit dem [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **1** und dem [(2-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **5** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).*

Auch der Vergleich der massenspektroskopischen Daten und der IR-Spektren (*Abb. III.2.4.2-2*) vermittelt diesen Befund. So ist bei den Verbindungen **9** und **1** der [M<sup>+</sup>-5CO]-Peak der Basispeak. In den IR-Spektren der von **9** und **1** ist die identische Lage der Banden der beiden Verbindungen augenfällig; eine Aufspaltung der E-Bande bei **9** (wie bei **5** der Fall) tritt nicht auf.

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]						IR [cm <sup>-1</sup> ]			
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> - CO	M <sup>+</sup> - 2CO	M <sup>+</sup> - 3CO	M <sup>+</sup> - 4CO	M <sup>+</sup> - 5CO	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	“E“
<b>9</b>	412 [1.2]	384 [7.6]	356 [11.6]	328 [11.6]	300 [30.8]	272 [100]	2065	1992	1967	1955
<b>1</b>	362 [7.8]	334 [12.9]	306 [13.3]	278 [14.5]	250 [26.2]	222 [100]	2065	1992	1967	1955
<b>5</b>	362 [1.6]	334 [3.0]	306 [3.0]	278 [1.6]	250 [4.5]	222 [19.1]	2061	1988	1964	1942 1953

*Tab. III.2.4.2-2: Vergleichende Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten des [(9-Phenanthryl)methoxycarben]chrom-Komplexes **9** mit dem [(1-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **1** und dem [(2-Naphthyl)methoxycarben]chrom-Komplex **5** (IR-Spektren gemessen in PE).*

### III.2.4.3 Zusammenfassung

Die Synthesvorschrift für die Darstellung von Naphthylcarben-Komplexen ist ohne Probleme auf dem Phenanthryl-Carbenkomplex **9**, bei dem der Halogen-Lithium-Austausch am zentralen Ring stattfindet, übertragbar. Es werden hohe Ausbeuten (88 %) erhalten. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen spiegeln im wesentlichen die bei dem unsubstituierten 1-Naphthyl-Carbenkomplex **1** angetroffenen Eigenschaften wieder.

## III.3 Darstellung der Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-, Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom- und Tricarbonyl(1-methoxytriphenylen)chrom- Derivate **10-22**

Die Benzanellierung der Pentacarbonyl[methoxy(1- und 2-naphthyl)carben]chrom-Komplexe mit einer Reihe interner und terminaler Alkine (Diphenylethin (Tolan), 3-Hexin, 2,2-Dimethyl-1-butin, 2,2-Dimethyl-1-phospha-1-butin) hat zu einer Reihe literaturbekannter Tricarbonylchrom-komplexierter Phenanthrene (**Va-Vc**, **Vla-Vlc**, **VIII-X**, siehe *Abb. II.1.1.1-1*) geführt [20a,21,22]. Als Alkine für die in dieser Arbeit ausgeführten Benzanellierungen der 1- und 2-Naphthyl- und 9-Phenanthrylcarbenchrom-Komplexe wurden 3-Hexin und [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin ausgewählt. 3-Hexin ist ein internes Alkin, das gute Ausbeuten bei Benzanellierungen liefert und dessen in das Hydrochinon eingebaute Alkyl-

Gruppen bei der haptotropen Metallwanderung (siehe Kapitel III.4) nicht stören. Mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin sollte ein Zugang zu 2,3-unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen erreicht werden.

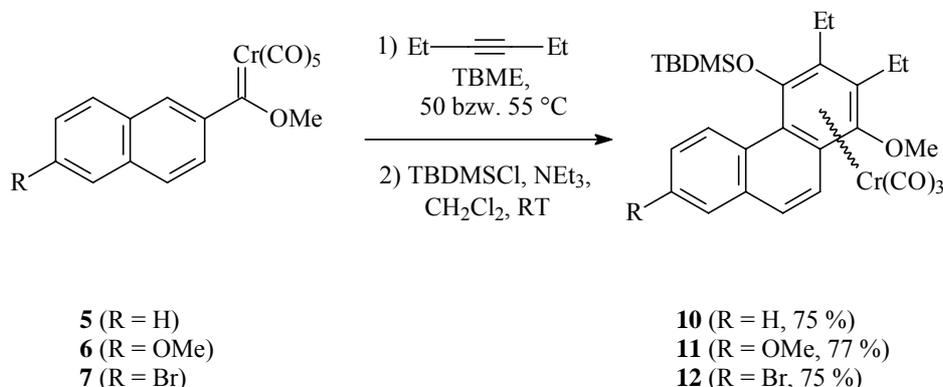
### III.3.1 Darstellung der 2,3-Diethyl-substituierten Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom(0)-Komplexe 10-12

Die Reaktion von Carbenkomplexen mit 3-Hexin wurde zunächst für die Benzanellierung von 2-Naphthylcarbenkomplexen zu Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexen mit einem persubstituierten terminalen Ring (**5-7**) (*Abb. III.3.1.1*) genutzt.

#### III.3.1.1 Durchführung und Ergebnisse

Die nach 3 Stunden abgeschlossene Benzanellierung der 6-substituierten 2-Naphthylcarbenkomplexe **5-7** in siedenden (t-Butyl)methylether mit 4 eq. 3-Hexin ergab nach der Schützung der phenolischen Hydroxy-Gruppe durch je 5 eq. TBDMSCl und NEt<sub>3</sub> die 4-O-geschützten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (feines Kieselgel; PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1/1 (**10** und **11**) bzw. 2/1 (**12**)) in guter Ausbeute (74-76 %) (*Abb. III.3.1.1*). Während der Benzanellierung der Carbenkomplexe **5**, **6** und **7** mit 3-Hexin konnten nur leichte, sich in Gestalt einer wenig-intensiven Cr(CO)<sub>6</sub>-Bande im IR-Spektrum bemerkbar machende Zersetzungserscheinungen beobachtet werden.

Die Komplexe sind bei Raumtemperatur gut handhabbare orange gefärbte Feststoffe, die bei -20 °C ohne Zersetzungserscheinungen längere Zeit aufbewahrt werden können.



*Abb. III.3.1.1: Synthese der 7-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe 10-12.*

### III.3.1.2 Spektroskopische Befunde

**Tab. III.3.1.2-1** zeigt einige charakteristische Daten aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **10-12**. Dabei ist, ausgehend von der unsubstituierten Verbindung (**10**) über den 7-Methoxy- (**11**) zum 7-Brom-substituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplex (**12**) für H5, eine kontinuierliche Abschirmung zu beobachten. Die Verschiebungsunterschiede zwischen den beiden diastereotopen Methyl-Gruppen am Silicium betragen bei allen drei Substanzen mehr als 0.30 ppm (**10**:  $\Delta\delta = 0.38$  ppm, **11**:  $\Delta\delta = 0.31$  ppm, **12**:  $\Delta\delta = 0.34$  ppm). Diese Diastereotopie macht sich auch bei den Ethyl-Substituenten an C2 und C3 des Phenanthrens bemerkbar, wobei der Effekt mit wachsender Entfernung vom Ring von den Ethylen- zu den Methyl-Wasserstoffatomen hin abnimmt.

Verbindung	H5 [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>10</b>	9.01	3.93	1.06	-0.35 0.03	1.29 1.40	2.24-2.36 (m) 2.58-2.75 (m) 2.86-2.98 (m)
<b>11</b>	8.97	3.91 3.94 [179]	1.08	-0.26 0.05	1.30 1.42	2.28-2.40 (m) 2.60-2.75 (m) 2.86-2.98 (m)
<b>12</b>	8.89	3.92	1.06	-0.30 0.04	1.29 1.39	2.24-2.36 (m) 2.57-2.75 (m) 2.85-2.97 (m)

**Tab. III.3.1.2-1:** Übersicht der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten der 7-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe (**10-12**) (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ , „m“ = Multipllett).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (**Tab. III.3.1.2-2**) zeigt die Resonanz für die Carbonyl-Kohlenstoffatome eine leichte Entschirmung beim 7-Methoxy-substituierten Phenanthren-Komplex (**11**) relativ zum Verschiebungswert des unsubstituierten 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes (**10**), während der 7-Brom-substituierte Phenanthren-Komplex (**12**) eine leichte Abschirmung aufweist. Der Entschirmung der Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden in **20** korrespondiert mit der Abschirmung des 1-Methoxy-Kohlenstoffatoms der gleichen Verbindung relativ zu **10** und **12**. Der im 1,7-Dimethoxyphenanthren-Komplex **11** von der Koordination der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes am wenigsten beeinflusste 7-Methoxy-Substituent (55.29 ppm) weist gegenüber der 1-Methoxy-Gruppe (66.96 ppm) einen Hochfeldshift von ca. 10 ppm auf.

[179] Resonanzen der 1- und 7-Methoxy-Wasserstoffatome.

Die Signale der beiden diastereotopen Methyl-Gruppen in der TBDMS-Einheit bei **10** und **11** sind jeweils 0.08 ppm voneinander getrennt, während im 7-Brom-substituierten Phenanthren-Komplex **12** dieser Verschiebungsunterschied sogar 1.31 ppm beträgt.

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]			Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>10</b>	233.77	67.23	25.85	18.57	-3.53 -2.45	14.71 18.98	19.49 21.66
<b>11</b>	234.12	55.29 66.96 [180]	25.84	18.80	-3.44 -2.36	14.75 18.80	19.55 21.50
<b>12</b>	233.41	67.25	25.81	18.56	-3.54 -2.23	14.70 18.99	19.48 21.62

**Tab. III.3.1.2-2:** Übersicht der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der 7-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe (**10-12**).

In den Massenspektren der Verbindungen **10-12** tritt der einer einfachen CO-Abspaltung entsprechenden Massenpeak nicht auf. Erster detektierbarer Peak der Fragmentierung der Substanzen ist der [M<sup>+</sup>-2CO]-Peak. Der Basispeak bei **10** ist hier nicht der [M<sup>+</sup>-3CO]-Peak (wie beim 7-Methoxyphenanthren-Komplex **12**), sondern der [M<sup>+</sup>-3CO-Cr]-Peak (**Tab. III.3.1.2-3**).

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub>	“E“
<b>10</b>	530 [6.6]	-	474 [1.6]	446 [29.1]	1959	1884 1897
<b>11</b>	560 [11.8]	-	504 [1.6]	476 [100]	1957	1882 1893
<b>12</b>	608 [8.3]	-	552 [3.3]	524 [100]	1961	1888 1899

**Tab. III.3.1.2-3:** Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten der 7-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **10-12** (IR-Spektren gemessen in PE).

Die IR-Spektren zeigen die Wechselwirkung der Substituenten an C7 mit dem Carbonsubstituenten an C2 durch das Naphthalin-System. Der Ersatz des Wasserstoffatoms an C7 des Phenanthrens (in **10**) durch einen +M-Substituenten (Methoxy-Gruppe in **12**) hat

[180] Zuordnung: Resonanz bei 55.29 ppm für Methoxy-Substituent an C7, Resonanz bei 66.96 ppm für Methoxy-Substituent an C1.

einen leichten bathochromen Shift der IR-Banden (*Tab. III.3.1.2-3*) zur Folge. Umgekehrt beobachtet man beim Übergang von **10** nach **12** eine leichte Hypsochromie sowohl der  $A_1$ -Bande wie auch der „E“-Banden.

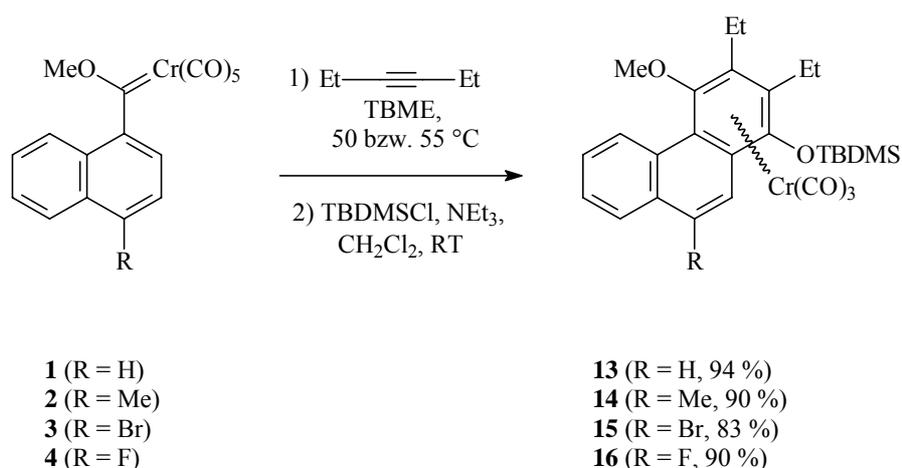
### III.3.1.3 Zusammenfassung

Ausgehend von den 2-Naphthylcarben-Komplexen **5-7** sind durch Reaktion mit 3-Hexin und nachfolgender *O*-Silylierung die am persubstituierten terminalen Ring koordinierten Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **10-12** in 75-77 % Ausbeute zugänglich.

### III.3.2 Darstellung der 2,3-Diethyl-substituierten Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)-Komplexe **13-16**

Neben den oben beschriebenen 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexen **10-12** konnten durch Reaktion verschiedener 4-substituierter 1-Naphthylcarben-Komplexe mit 3-Hexin an C9 substituierte 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe (**13-16**) hergestellt werden

#### III.3.2.1 Durchführung und Ergebnisse



**Abb. III.3.2.1:** *Synthese der 9-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe **13-16**.*

Die Reaktion der Naphthylcarbenkomplexe mit den Alkinen erfolgte entweder knapp unterhalb vom oder beim Siedepunkt des als Lösungsmittel benutzten (t-Butyl)methylethers. Bei den mit jeweils 4 eq. 3-Hexin durchgeführten Reaktionen war die Benzanellierung nach 4 bis 6 Stunden beendet und das Benzanellierungsprodukt wurde anschließend bei Raumtemperatur mit je 5 eq. (t-Butyl)dimethylchlorsilan und Triethylamin nach Lösungsmittelwechsel auf Dichlormethan bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte abschließend mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmitteln (**13**: 2/1, **14**: 2/1, **15**: 2/1, **16**: 1/1) an feinem Kieselgel.

### III.3.2.2 Spektroskopische Befunde

Im Vergleich zu den 1-Methoxyphenanthren-Komplexen **10-12** weist H5 in den Verbindungen **13-16** eine deutliche Entschirmung auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (*Tab. III.3.2.2-1*) liegen die Verschiebungen von H5 sämtlich bei > 9 ppm, wobei bis auf **15** alle Komplexe Verschiebungen bei > 9.20 ppm aufweisen. Bei den in der Tabelle betrachteten Protonen fällt auf, daß die 9-Methyl- und 9-Fluor-substituierten Komplexe **14** und **16** sich untereinander ähnlicher verhalten als **13** mit **15**. Erstgenannte Substanzen besitzen ähnliche Verschiebungswerte und - bis auf die Protonen der t-Butyl-Einheit der TBDMS-Gruppe (**14**: 2 Resonanzen, **16**: 1 Resonanz) - eine identische Zahl von Signalen für die aufgeführten Wasserstoffatome.

Verbindung	H5 [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>13</b>	9.23	3.72	1.18	0.42 0.43	1.41 1.42	2.66-2.74 (m) 2.86-2.93 (m)
<b>14</b>	9.26	3.77	1.16	0.41 0.43	1.37 1.38	2.58-2.88 (m)
<b>15</b>	9.10	3.63	1.02	0.26 0.28	1.23 1.24	2.47-2.59 (m) 2.66-2.78 (m)
<b>16</b>	9.21	3.76	1.13	0.44	1.34 1.37	2.54-2.92 (m)

*Tab. III.3.2.2-1: Übersicht der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der 9-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe (**13-16**) (gemessen in CDCl<sub>3</sub>, „m“ = Multipllett).*

Die Verschiebungswerte der Carbonyl-Liganden der 9-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe **14-16** zeigen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (*Tab. III.3.2.2-2*) relativ zur an C9 unsubstituierten Verbindung **13** bei Anwesenheit eines +I-Substituenten (**14**) den Trend zu höheren Werten, während -I-Substituenten (**15**, **16**) den umgekehrten Effekt

bewirken. Die Signallagen der Kohlenstoffatome in den Ethyl-Substituenten für die 9-Halogen-substituierten Substanzen **15** und **16** sind praktisch identisch.

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]			Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>13</b>	233.85	64.28	25.91	18.79	-2.93 -2.38	16.07 16.77	20.20 20.99
<b>14</b>	234.15	63.71	26.01	18.92	-3.03 -2.24	16.35 16.39 [181]	20.52 20.89
<b>15</b>	233.33	64.19	25.90	18.48	-3.16 -2.48	16.04 16.60	20.29 21.07
<b>16</b>	233.63	63.28	25.97	18.88	-3.10 -2.09	16.01 16.60	20.29 21.07

**Tab. III.3.2.2-2:** Übersicht der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der 9-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe (**13-16**) (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

Bei den Massenspektren der Tricarboxylchrom-Komplexe (**Tab. III.3.2.2-3**) lassen sich keine [M<sup>+</sup>-CO]-Peaks registrieren. Der Basispeak ist bei allen Substanzen der [M<sup>+</sup>-3CO]-Peak.

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub>	„E“
<b>13</b>	530 [8.3]	-	474 [4.8]	446 [100]	1961	1884 1899
<b>14</b>	544 [8.3]	-	488 [4.1]	460 [100]	1959	1882 1897
<b>15</b>	610 [8.3]	-	554 [5.8]	526 [100]	1963	1888 1903
<b>16</b>	548 [8.3]	-	492 [4.6]	464 [100]	1963	1886 1901

**Tab. III.3.2.2-3:** Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten der 9-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe (**13-16**) (IR-Spektren gemessen in PE).

In den IR-Spektren der Verbindungen **13-16** (**Tab. III.3.2.2-3**) läßt sich folgender elektronischer Einfluß der Substituenten an C9 anhand der Schwingung der A<sub>1</sub>-Rasse feststellen. Diese Schwingung ist im Fall der 9-Methyl-substituierten Verbindung **14** relativ zur unsubstituierten Substanz **13** leicht bathochrom verschoben, während die beiden Halogen-substituierten Komplexe **15** und **16** einen hypsochromen Bandenshift zeigen. Bei den „E“-

[181] Zusätzliche Resonanz bei 20.14 ppm für Methyl-Substituent an C9.

Banden zeigt sich bei allen C9-substituierten Komplexen eine relativ zu **13** bathochrome Verschiebung, die bei den Halogen-substituierten Phenanthrenen **15** und **16** stärker als beim Methyl-funktionalisierten Phenanthren **14** ist.

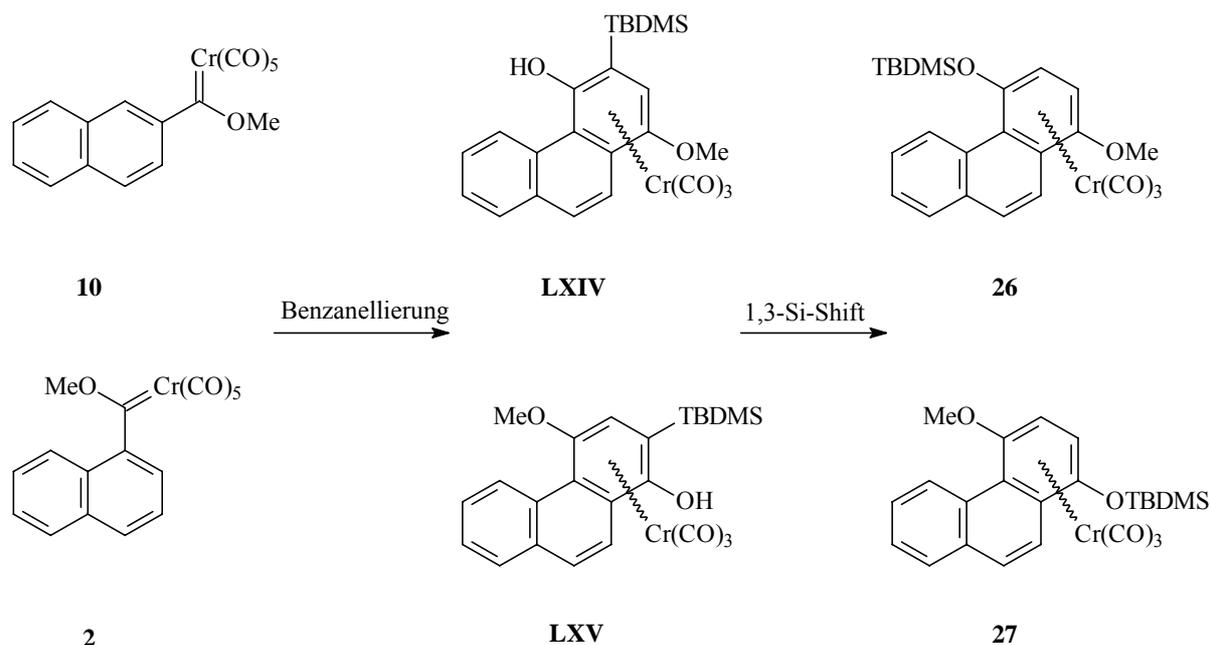
### III.3.2.3 Zusammenfassung

Die Benzanellierung verschiedener 4-substituierter 1-Naphthyl-Chromcarbenkomplexe mit 3-Hexin gelingt in guten bis sehr guten Ausbeuten (83-94 %). Damit ist gleichermaßen ein Zugang zu an C9 Alkyl- wie auch Halogen-funktionalisierten Phenanthren-Komplexen möglich.

### III.3.3 Darstellung der 2,3-unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)-Komplexe 17 und 18

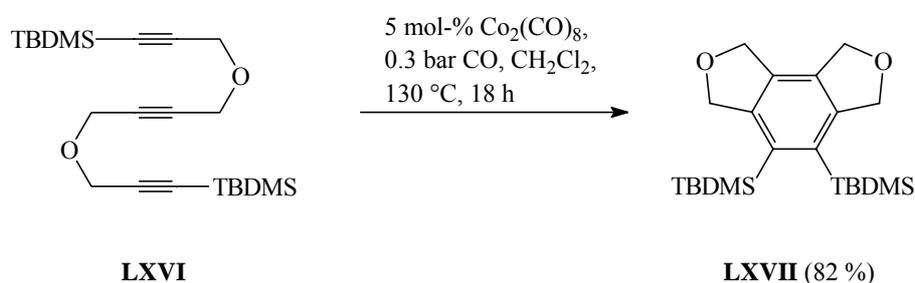
Ergänzend zu den oben beschriebenen Benzanellierungen mit 3-Hexin wurden auch Benzanellierungen der 1- und 2-Naphthylcarben-Komplexe **1** bzw. **5** mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin zu Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen geplant. Im Gegensatz zu den in den Kapiteln III.3.1 und III.3.2 beschriebenen Reaktionen, bei denen der hydrochinoide terminale Ring hexa- und damit persubstituiert ist, besitzen die durch die Umsetzung mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin einen tetrasubstituierten hydrochinoiden terminalen Ring (**17** bzw. **18**) (*Abb. III.3.3-1*). Die Reaktion des [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethins mit dem Carbenkomplex führt zunächst zu den 2- bzw. 3-[(t-Butyl)dimethylsilyl]phenanthrohydrochinon-Chromtricarbonyl-Komplexen **LXIV** bzw. **LXV** als Benzanellierungsprodukten. Unter den Reaktionsbedingungen der Benzanellierung tritt nachfolgend ein 1,3-Si-Shift zu den Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen **17** bzw. **18** auf.

Umlagerungen der Art des 1,3-Silyl-Shifts sind bereits öfters zur *in-situ*-Schätzung von phenolischen Hydroxy-Gruppen benutzt worden [**89a**, **94**].



**Abb. III.3.3-1:** Kombination aus Benzenellierung und 1,3-silatropen-Shift bei der Reaktion von Naphthylcarben-Komplexen mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin für die Darstellung der 2,3-unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **17** und **18**.

Im Unterschied zu den vielen Beispielen, in denen über eine Benzenellierung mit 3-Hexin berichtet worden ist, gibt es allerdings kein literaturbekanntes Beispiel der Verwendung von [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin in der Benzenellierung von Carbenkomplexen. Das in **Abb. III.3.3-2** aufgeführte Beispiel einer Cobalt-katalysierten Cocyclotrimerisierung zeigt jedoch, daß Derivate des [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethins (z. B. **LXVI**) durchaus für die Darstellung funktionalisierter Benzole (z. B. **LXVII**) tauglich sind, wobei zwei der räumlich anspruchsvollen Silyl-Substituenten sogar in *ortho*-Stellung eingebaut werden [182].

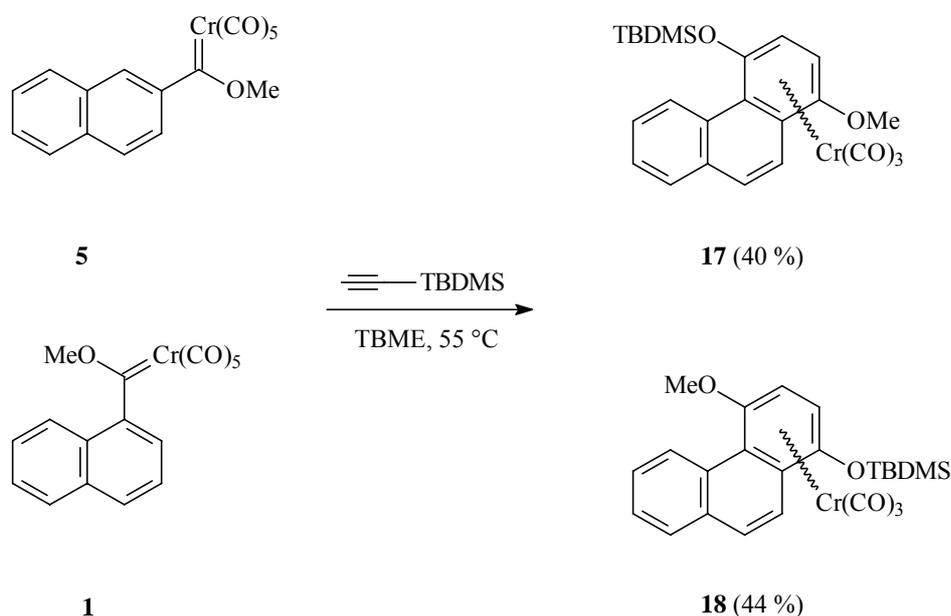


**Abb. 3.3-2:** Einsatz eines TBDMS-substituierten Alkins in der Cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition zu persubstituierten Benzolen.

### III.3.3.1 Durchführung und Ergebnisse

Die Benzanellierung des 2- bzw. 1-Naphthylcarbenkomplexes **5** bzw. **1** mit [(*t*-Butyl)dimethylsilyl]ethin ergab nach rund einer Stunde Reaktionszeit direkt die 4-TBDMSO-funktionalisierten Methoxyphenanthren-Chromtricarbonsyl-Komplexe **17** bzw. **18**. Diese zeigten bei der Dünnschichtchromatographie ein für ein zweifach *O*-geschütztes Hydrochinon-Chromtricarbonsyl typisches Laufverhalten; die Polarität der Verbindungen ist wegen fehlender (lipophiler) Substituenten an C2 und C3 höher als bei den Verbindungen **10-16**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (feines Kieselgel; PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1) konnten die Komplexe **17** und **18** in mäßig-hoher Ausbeute (40 bzw. 44 %) erhalten werden. Während bei der Darstellung der Tricarbonsylchrom-Phenanthren-Komplexe mit einem persubstituierten terminalen Ring **10-16** IR-spektroskopisch nur geringe Zersetzung beobachtet werden konnte, so waren dagegen mäßig bzw. stark intensive Cr(CO)<sub>6</sub>-Banden während der Synthese von **18** und **17** vorhanden.

Durch das Fehlen von Substituenten an C2 und C3 bedingt, besitzen die hellorangene gefärbten Komplexe **17** und **18** im Vergleich mit Verbindungen, die einen persubstituierten terminalen Ring besitzen (**10-16**), eine geringere Stabilität.



**Abb. III.3.3.1:** Benzanellierung der 1- und 2-Naphthylcarben-Komplexe **1** und **5** mit [(*t*-Butyl)dimethylsilyl]ethin zu den Tricarbonsyl(phenanthren)chrom-Derivaten **17** und **18**.

### III.3.3.2 Spektroskopische Befunde

**Tab. III.3.3.2-1** zeigt einige charakteristische Daten aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **17** und **18** sowie den terminal persubstituierten Komplexen **10** und **13**. Die nicht vorhandenen Substituenten an C2 und C3 haben für die Lage der Resonanzen der aufgeführten Protonensorten in **17** und **18** eine Hochfeldverschiebung relativ zu den Werten bei **10** und **13** zur Folge.

Verbindung	H5 [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>17</b>	9.19	3.71	0.84	0.00
<b>10</b>	9.01	3.93	1.06	-0.35 0.03
<b>18</b>	9.38	3.94	1.00	0.55 0.66
<b>13</b>	9.23	3.72	1.18	0.42 0.43

**Tab. III.3.3.2-1:** Übersicht der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der 2,3-unsubstituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **17** und **18** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ).

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>17</b>	233.58	57.35	26.68	18.37	-4.82 -3.75
<b>10</b>	233.77	67.23	25.85	18.57	-3.53 -2.45
<b>18</b>	233.57	57.50	26.70	18.38	-5.83 -4.00
<b>13</b>	233.85	64.28	25.91	18.79	-2.93 -2.38

**Tab. III.3.3.2-2:** Übersicht der  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Daten der 2-unsubstituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **17** und **18** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ).

Bei den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (**Tab. III.3.3.2-2**) der 2,3-unsubstituierten Verbindung **18** fällt relativ zum 2,3-substituierten Komplex **13** die Hochfeldverschiebung des Methoxy-Kohlenstoffatoms (**18**: < 60 ppm, **13**: > 60 ppm) und der direkt an das Silicium gebundenen Methyl-Kohlenstoffatome der TBDMS-Gruppe (**18**: < -4 ppm, **13**: > -4 ppm) auf. Dagegen zeigen die Methyl-Kohlenstoffatome der TBDMS-Gruppe in **18** eine leichte Entschirmung (26.70 ppm) relativ zu **13** (25.85 ppm). Die bei **17** beobachteten Verschiebungen

unterscheiden sich nur wenig von den Werten bei **18**, wobei der deutlichste Unterschied im Bereich der direkt an das Silicium gebundenen Methyl-Gruppen auftritt.

Im Massenspektrum (*Tab. III.3.3.2-3*) von **17** ist wie beim höhersubstituierten Komplex **10** nicht der  $[M^+-3CO]$ -Peak der Basispeak. Im Gegensatz dazu ist bei **18** und **13** in beiden Fällen der  $[M^+-3CO-Cr]$ -Peak der Basispeak.

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub>	„E“
<b>17</b>	474 [6.1]	-	418 [12.5]	390 [71.6]	1959	1888 1893
<b>10</b>	530 [6.6]	-	474 [1.6]	446 [29.1]	1959	1884 1897
<b>18</b>	474 [5.5]	-	418 [6.1]	390 [100]	1957	1884 1893
<b>13</b>	530 [8.3]	-	474 [4.8]	446 [100]	1961	1884 1899

*Tab. III.3.3.2-3: Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten der 2,3-unsubstituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **17** und **18**.*

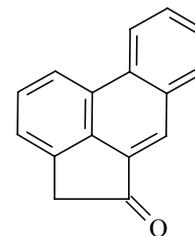
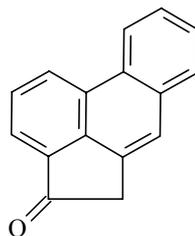
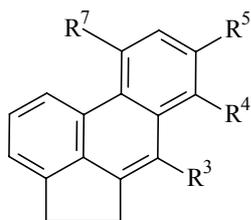
Die Lage der A<sub>1</sub>-Bande beim 1-Methoxy-2,3-unsubstituierten (**17**) und 1-Methoxy-2,3-substituierten Phenanthren-Komplex (**10**) ist identisch, während die beiden Einzelschwingungen der „E“-Bande bei **17** um 5 cm<sup>-1</sup> und bei **10** um 13 cm<sup>-1</sup> voneinander entfernt liegen. Diesen wachsenden Unterschied zwischen den beiden Einzelbanden der „E“-Rasse ist auch beim Übergang von **18** ( $\Delta\nu = 9$  cm<sup>-1</sup>) nach **13** ( $\Delta\nu = 15$  cm<sup>-1</sup>) zu beobachten. Ferner zeigt das IR-Spektrum des 4-Methoxy-2,3-unsubstituierten Phenanthren-Tricarboxyl-Derivates **18** sowohl bei der A<sub>1</sub>-Bande, als auch bei der „E“-Bande relativ zum höher substituierten 4-Methoxyphenanthren-Komplex **13** einen bathochromen Bandenshift von 4 bis 6 Wellenzahlen.

### III.3.3.3 Zusammenfassung

Ausgehend von den 1- bzw. 2-Naphthylcarben-Komplexen **1** bzw. **5** sind die einen tetrasubstituierten terminalen Ring besitzenden Tricarboxyl(1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom-Komplexe **17** und **18** durch eine Eintopfsynthese bestehend aus Benzanellierung mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin und nachfolgendem 1,3-Si-Shift in zwei Stufen mit 40 bzw. 44 % Ausbeute zugänglich.

### III.3.4 Darstellung des Tricarbonyl(10-methoxyacephenanthren)chrom(0)-Komplexes 19

Acephenanthrene und 1,2-Didehydroacephenanthrene (Acephenanthrylene) sind wie die Acenaphthaline und Acenaphthylene aufgrund des an den Phenanthren-Carbocyclus  $[j,k]$ -anellierten Cyclopentan-Ringes gespannte Moleküle [183]. Im Acephenanthren selbst beträgt der Winkel zwischen den beiden *peri*-ständigen und über die C<sub>2</sub>-Brücke des Cyclopentans miteinander verknüpften Kohlenstoffatome C3A und C5A nur 112° (anstatt 120°), während der Winkel zwischen den beiden anderen *peri*-Kohlenstoffatomen (C1 und C10A) auf 128° aufgeweitet ist [184]. In Zusammenhang mit diesen strukturellen Eigenschaften [185] erschien der Versuch der Benzanellierung des leicht erhältlichen Acenaphthyl-Carbenkomplexes **8** (Kapitel III.2.3) zu einem Tricarbonylchrom-komplexierten Acephenanthren attraktiv.



- LXVIII** ( $R^3 = R^4 = R^5 = R^7 = H$ ) [186b,d]  
**LXIX** ( $R^3 = CHO, R^4 = R^5 = R^7 = H$ ) [186a]  
**LXX** ( $R^3 = Me, R^4 = R^5 = R^7 = H$ ) [186a]  
**LXXI** ( $R^7 = Me, R^3 = R^4 = R^5 = H$ ) [186c]  
**LXXII** ( $R^4 = R^7 = Me, R^3 = R^5 = H$ ) [186c]  
**LXXIII** ( $R^5 = R^7 = Me, R^3 = R^4 = H$ ) [186c]  
**LXXIV** ( $R^4 = R^5 = R^7 = Me, R^3 = H$ ) [186c]

LXXV [186a]

LXXVI [186a]

#### Abb. III.3.4-1: Einige literaturbekannte Acephenanthrene.

Einige einfach substituierte Acephenanthrene sind bereits literaturbekannt. Der Carbocyclus tritt dabei sowohl unsubstituiert (im Fall von **LXVIII**) [186a,d], wie auch mono- (z. B.

[183] R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim (Bergstr.) **1997**, S. 343-344.

[184] V. Balasubramian, *Chem. Rev* **1966**, 66, 567-641 (S. 594-595).

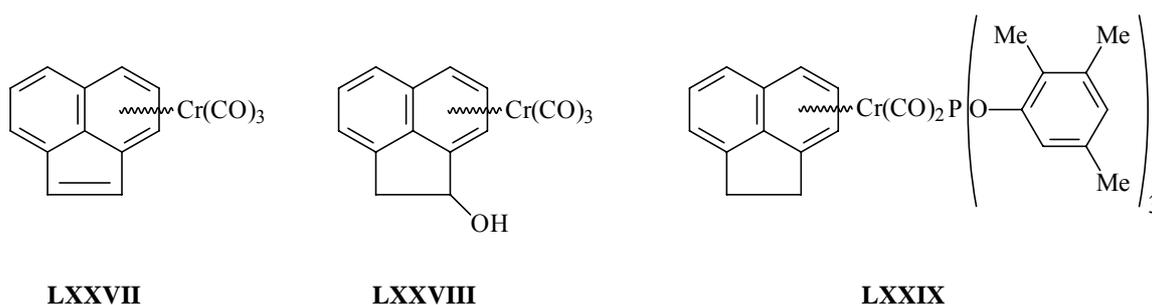
[185] Ein weiteres gespanntes Phenanthren-Derivat liegt mit dem Cyclopropa[*l*]phenanthren-System vor: B. Halton, B. R. Dent, S. Böhme, D. L. Officer, H. Schmickler, F. Schophoff, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7175-7176.

[186a] P. P. J. Mulder, B. B. Boere, A. Baart, J. Cornelisse, J. Lugtenburg, *Rec. Trav. Chim.* **1993**, 112, 22-32; **b)** W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, *Rec. Trav. Chim.* **1976**, 95, 165-168; **c)** R. C. Petterson, M. C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1416-1421; **d)** L. F. Fieser, M. A. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 4373-4379.

**LXIX-LXXI** [186a,c], di- (z. B. **LXXII**) [186c] und trisubstituiert (z. B. **LXXIV**) [186c] auf (*Abb. III.3.4-1*). Daneben kann die C<sub>2</sub>-Brücke auch durch eine Carbonyl-Funktion funktionalisiert sein (im Fall von **LXXV**, **LXXVI**) [186a].

Die Synthesen dieser Acephenanthrene gelangen durch eine Kombination aus *Wittig*-Reaktion und photochemischer radikalischer Cyclisierung (im Fall von **LXVIII**) [186a] oder ausgehend vom Phenanthren (im Fall von **LXXV**, **LXXVI**) [186a] oder durch Modifizierung von Acephenanthren (im Fall von **LXIX**, **LXX**) [186a] und *Friedel-Crafts*-Reaktion eines 5-Acenaphthylbutansäure-Derivates, gefolgt von der Oxidation des erhaltenen Tetrahydroacephenanthrens (im Fall von **LXXI-LXXIV**) [186c].

Eine formale Benzanellierung des 5-Bromacenaphthalins zum Tetrahydroacephenanthren-Gerüst in Gestalt des 7-Oxo-7,8,9,10-tetrahydroacephenanthrens gelang Plumet und Mitarbeitern. Dazu setzten sie die Bromverbindung mit 4-(9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl)butansäuremethylester in einer *Suzuki*-Kupplung, gefolgt von Esterhydrolyse und intramolekularer *Friedel-Crafts*-Acylierung in 48 % Gesamtausbeute in zwei Schritten um [187].



**Abb. III.3.4-2:** Literaturbekannte  $\pi$ -gebundene Carbonylchrom-Komplexe des Acenaphthylens und des Acenaphthalins.

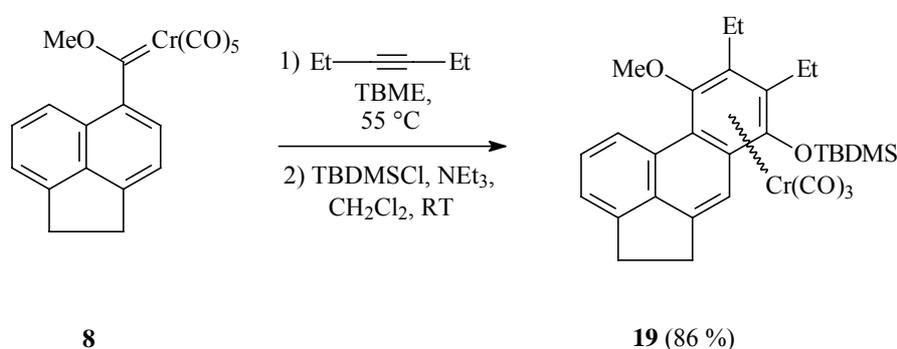
$\pi$ -Komplexe von Acephenanthrenen sind unbekannt. Lediglich vom 1,2-Didehydroacenaphthalin (Acenaphthylen) sind der Tricarbonylchrom-Komplex **LXXVII** [130d] und für das Acenaphthalin sowohl der Tricarbonylchrom-Komplex **LXXVIII** [188a], als auch der Dicarbonyl(phosphan)chrom-Komplex **LXXIX** [188b] in der Literatur dokumentiert (*Abb. III.3.4-2*).

[187] G. Esteban, M. A. López-Sánchez, M. E. Martínez, J. Plumet, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 197-212.

[188]a) M. Parvez, D. V. Simion, T. S. Sorensen, *Acta Crystallogr. E* **2001**, *57*, m204-m206; b) W. Gust, D. Schollmeyer, H. Singer, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *219*, 209-211.

### III.3.4.1 Durchführung und Ergebnisse

Mangels literaturbekannter Vorschriften für die Benzanellierung von Acenaphthyl-Carbenkomplexen wurden die Versuchsbedingungen für die Benzanellierung der Naphthylcarben-Komplexe auf die Umsetzung des 5-Acenaphthyl-Carbenkomplexes **8** übertragen (*Abb. III.3.4.1*). Die Benzanellierung mit 4 eq. 3-Hexin war nach 4 Stunden bei 55 °C in TBME beendet und wurde nach Lösungsmittelwechsel auf Dichlormethan von der Schützung des Hydrochinon-monomethylethers mittels je 5 eq. TBDMSCl und NEt<sub>3</sub> gefolgt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (feines Kieselgel; PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1), wonach die Verbindung **19** in hoher Ausbeute (86 %) isoliert werden konnte.



*Abb. III.3.4.1: Synthese des Tricarbonyl(10-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **19**.*

### III.3.4.2 Spektroskopische Befunde

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (*Abb. 3.4.2-1*) zeichnet sich Komplex **19** durch eine auffallende Hochfeldverschiebung von H1 (< 9 ppm) relativ zu H5 in den 4-Methoxyphenanthren- (**13**) und 4-Methoxy-9-methylphenanthren-Komplexen (**14**) (beide > 9 ppm) aus. Dagegen liegen die Resonanzen für die Protonen der Methoxy- und TBDMS-Gruppen, sowie der Ethyl-Substituenten von **19** im gleichen Verschiebungsbereich wie bei den Verbindungen **13** und **14**, wobei die Ähnlichkeiten der Verschiebungen für die Methyl-substituierte Verbindung **14** größer ist als für **13**.

Die Ethylen-Wasserstoffatome der (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Brücke im Acephenanthren-Komplex **19** absorbieren bei 3.34 und 3.41 ppm. Diese (nicht in der Tabelle enthaltenen) Werte zeigen damit mehr Ähnlichkeit zu den Verschiebungen des 5-Bromacenaphthalins (3.25 und 3.33 ppm) als zum 5-Acenaphthyl-Carbenkomplex **8** (hier tritt nur eine Resonanz bei 3.30 ppm auf).

Verbindung	H1 ( <b>19</b> ) bzw. H5 ( <b>13/14</b> ) [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>19</b>	8.72	3.86	1.15	0.44 0.45	1.37 1.40	2.61-2.71 (m) 2.73-2.87 (m)
<b>13</b>	9.23	3.72	1.18	0.42 0.43	1.41 1.42	2.66-2.74 (m) 2.86-2.93 (m)
<b>14</b>	9.26	3.77	1.16	0.41 0.43	1.37 1.38	2.58-2.88 (m)

**Tabelle III.3.4.2-1:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten des 10-Methoxyacephenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **19** mit dem 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex **13** und dem und des 4-Methoxy-9-methylphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex **14** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>, „m“ = Multiplett).

Auch der Vergleich der in **Tab. III.3.4.2-2** aufgeführten Daten der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen **13**, **14** und **19** zeigt, daß der Acephenanthren-Komplex **19** mehr Ähnlichkeiten mit dem 9-Methylphenanthren-Komplex **23** als mit der Stamm-Phenanthren-Verbindung **13** aufweist.

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]			Ethyl-Substituenten an C8 und C9 ( <b>19</b> ) bzw. C2 und C3 ( <b>13/14</b> ) [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>19</b>	234.35	63.66	26.07	18.95	-2.94 -2.05	16.33 16.94	20.56 20.63
<b>13</b>	233.85	64.28	25.91	18.79	-2.93 -2.38	16.07 16.77	20.20 20.99
<b>14</b>	234.15	63.71	26.01	18.92	-3.03 -2.24	16.35 16.39	20.52 20.89

**Tabelle III.3.4.2-2:** Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten des 10-Methoxyacephenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **19** mit dem 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex **13** und dem und des 4-Methoxy-9-methylphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex **14** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

Die nicht mit in die Tabelle aufgenommenen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in der Ethylen-Brücke betragen 29.22 und 30.52 ppm. Wie bei den <sup>1</sup>H-NMR-Daten ist auch hier die Ähnlichkeit der Werte von **19** mit dem 5-Bromacenaphthalin (29.90 und 30.61 ppm) größer als mit dem 5-Acenaphthyl-Carbenkomplex **8** (30.14 und 30.39 ppm).

Wie beim Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom-Komplex **13** und **14** ist der auf einer einfachen Carbonyl-Abspaltung aus dem Molekül basierende Peak beim Acephenanthren-Komplex **19** nicht zu beobachten. Ebenfalls wie bei **13** und **14** bildet der  $[M^+-3CO]$ -Peak bei **19** den Basispeak (*Tabelle III.3.4.2-3*).

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	„E“
<b>19</b>	556 [8.0]	-	500 [3.5]	472 [100]	1957	1880 1895
<b>13</b>	530 [8.3]	-	474 [4.8]	446 [100]	1961	1884 1899
<b>14</b>	544 [8.3]	-	488 [4.1]	460 [100]	1959	1882 1897

*Tabelle III.3.4.2-3: Vergleich der massenspektrometrischen und IR-Daten des 10-Methoxyacephenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **19** mit dem 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex **13** und dem 4-Methoxy-9-methylphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplex **14**.*

Die A<sub>1</sub>- und die „E“-Banden des IR-Spektrums des Acephenanthren-Komplexes **19** (*Tabelle III.3.4.2-3*) weisen gegenüber den Werten der Phenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe **13** und **14** eine leichte bathochrome Verschiebung um 2-5 cm<sup>-1</sup> auf.

### III.3.4.3 Zusammenfassung

Die Benzanellierung von Arylcarbenkomplexen ermöglicht, ausgehend vom leicht erhältlichen 5-Bromacenaphthyl-Carbenkomplex **8**, den einfachen Zugang zum hochsubstituierten Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplex **19**. Damit existiert eine attraktive neue Synthesemöglichkeit zum Acephenanthren-System, ausgehend vom kommerziell leicht erhältlichen 5-Bromacenaphthalin in zwei Schritten.

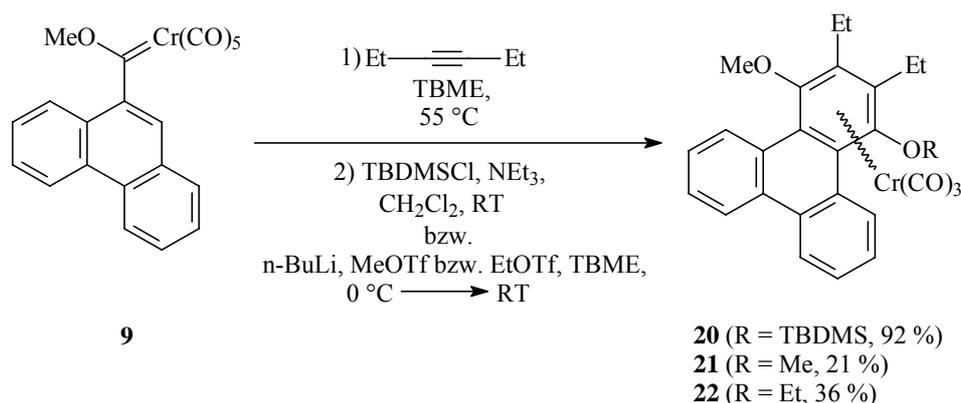
### III.3.5 Darstellung der Tricarbonyl(1-methoxytriphenylen)chrom(0)- Komplexe **20-22**

Die Darstellung von Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexen mittels der Benzanellierung von Phenanthryl-Carbenkomplexen genauso wie die Existenz der Carbenkomplexe selbst war bei Beginn der praktischen Arbeiten vorliegenden Arbeit unbekannt. Um die Übertragbarkeit

des Verfahrens auf die Triphenylene zu prüfen, wurden nach erfolgreicher Darstellung des einfach zugänglichen Phenanthryl-Carbenkomplexes **9** diese Verbindung für die Bildung von Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Derivaten, in denen einer der drei terminalen Ring persubstituiert vorliegt, eingesetzt. Hierfür wurden die bei den Naphthylcarben-Komplexen bewährten Bedingungen übernommen.

### III.3.5.1 Durchführung und Ergebnisse

Zur Synthese des 4-TBDMS-geschützten Triphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexes **20** wurde der 9-Phenanthrylcarben-Komplex **9** mit 4 eq. 3-Hexin in (t-Butyl)methylether bei 50 °C 7 Stunden gerührt. Nach Lösungsmittelwechsel auf Dichlormethan wurde die freie phenolische Hydroxy-Gruppe des durch die Benzanellierung gebildeten Triphenylen-Komplexes mit je 5 eq. TBDMSCl und NEt<sub>3</sub> bei Raumtemperatur über Nacht als Silylether geschützt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (feines Kieselgel, PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1) ergab den Komplex **20** als orangenen Feststoff und einer Ausbeute von 92 %.



**Abb. III.3.5.1:** Synthese der 1-Methoxytriphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexe **20-22**.

Die Darstellung des 1,4-Dimethoxytriphenylen-Komplexes **21** und des 1-Ethoxy-4-methoxytriphenylen-Komplexes **22** entsprach im Benzanellierungsschritt der Synthese von **20**. Nach Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde dieser in einen auf 0 °C gekühlten Schlenkkolben transferiert und bei 0 °C tropfenweise mit 1.1 eq. einer 1.6 M-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Dabei fiel gegen Ende der Zugabe ein gelber Feststoff aus. Nach langsamer Zugabe von 1.5 eq. Trifluormethylsulfonsäuremethylester bzw. Trifluormethylsulfonsäureethylester bei 0 °C ließ man das Reaktionsgemisch über 2 Stunden auf Raumtemperatur kommen und filtrierte vom Rückstand. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde abdestilliert. Der resultierende Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (feines Kieselgel, PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1). Es konnten 21 % der Verbindung **21** bzw. 36 % von **22** isoliert werden.

### III.3.5.2 Spektroskopische Befunde

Verbindung	H5/ H12 [189] [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>20</b>	9.18/ 9.01	3.76	1.15	-0.33 0.03	1.39 1.45	2.32-2.44 (m) 2.65-2.80 (m) 2.99-3.11 (m)
<b>10</b>	9.01	3.93	1.06	-0.35 0.03	1.29 1.40	2.24-2.36 (m) 2.58-2.75 (m) 2.86-2.98 (m)
<b>21</b>	9.14/ 9.14	3.75	-	-	1.41	2.61-2.68 (m) 2.81-2.88 (m)
<b>22</b>	9.12/ 9.18	3.83	-	-	1.39 1.40	2.57-2.68 (m) 2.76-2.89 (m)
<b>13</b>	9.23	3.72	1.18	0.42 0.43	1.41 1.42	2.66-2.74 (m) 2.86-2.93 (m)

**Tabelle III.3.5.2-1:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der 1-Triphenylen-Tricarbonyl-Komplexe **20-22** mit den 1-Methoxyphenanthren- und dem 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexen **10** und **13** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>, „m“ = Multipllett).

In **Tabelle III.3.5.2-1** sind Daten aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der drei Triphenylen-Komplexe **20-22** zusammen mit den 1- und 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonyl-Komplexen **10** und **13** aufgelistet. Der Vergleich der Daten für H5 für **20** mit **10** auf der einen und mit **21** bzw. **22** und **13** auf der anderen Seite erlaubt die Zuordnung des Signals bei 9.01 ppm zu H12 und des Signals bei 9.18 ppm zu H5. Allgemein erscheinen das in die Bay-Region (konkave Seite des Phenanthren-Liganden) hineinragende H5 umso entschirmt, je geringer die helicale Verdrillung des Phenanthrens aufgrund der Wechselwirkung mit dem OR-Substituenten an C4 ist. So ist H5 im 1-Methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-funktionalisierten Phenanthren **10** gegenüber **20**, aber auch gegenüber den anderen 4-Methoxy-substituierten Phenanthrenen **13**, **21** und **22** deutlich abgeschirmt. Den entgegengesetzten Effekt erfahren die Methoxy-Protonen; hier erscheinen diese Wasserstoffatome bei **10** gegenüber dem Befund bei **20**, **21** und **22** deutlich entschirmt. Aufgrund der Verschiebungen der [(t-Butyl)dimethylsilyl]-Gruppe ist der 1-Methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-substituierte Komplex **20** dem 1-Methoxyphenanthren-Komplex **10** ähnlicher als dem 4-Methoxyphenanthren-Derivat **13**. Die Verschiebungslagen der t-Butyl-Protonen der TBDMS-Gruppe von **20** ist ähnlich zu **13**, wogegen bei den direkt an das Siliciumatom gebundenen Protonen der Methyl-Gruppen eine große Ähnlichkeit zwischen **20** und **10** besteht. Identisch bei den Verbindungen **10** und **20** bzw. **21** und **13** ist die Zahl der von den diastereotopen CH<sub>2</sub>-Protonen erzeugten Signalgruppen. Der Ersatz der TBDMSO-Gruppe gegen eine zweite OMe-Gruppe (**21**) führt

[189] Die Angabe H5 bezieht sich auf die Phenanthrene **10** und **13**, die Angabe H12 auf die Triphenylene **20-22**.

zur Herabsetzung der Diastereotopie, so daß bei **21** für die Ethyl-Substituenten nur ein Signal für die CH<sub>3</sub>-Gruppe und zwei Signale für die CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome der Ethyl-Substituenten an C2 und C3 gefunden wird. Im Vergleich dazu erhöht schon der Austausch einer der beiden Methoxy- gegen einen Ethoxy-Substituenten die Diastereotopie soweit, daß die Methyl- und die Ethylen-Protonen der Ethyl-Substituenten an C2 und C3 jeweils zwei Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergeben (**22**).

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]			Ethyl-Substituenten an C2 und C3 [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>20</b>	233.63	66.08	25.77	18.39	-4.16 -3.14	14.86 18.88	19.40 21.97
<b>10</b>	233.77	67.23	25.85	18.57	-3.53 -2.45	14.71 18.98	19.49 21.66
<b>21</b>	233.26	64.06	-	-	-	16.50	20.95
<b>22</b>	233.28	64.11	-	-	-	16.35 16.49	21.05 21.14
<b>13</b>	233.85	64.28	25.91	18.79	-2.93 -2.38	16.07 16.77	20.20 20.99

**Tabelle III.3.5.2-2:** Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der 1-Triphenylen-Tricarbonyl-Komplexe **20-22** mit den 1-Methoxy-phenanthren- und dem 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexen **10** und **13** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

Einige charakteristische Kohlenstoffsignale der Komplexe **10**, **13** und **20-22** zeigt **Tabelle III.3.5.2-2**. Die Carbonyl-Signale liegen alle bei 233 ppm, wobei das Signal des 1,4-Dimethoxytriphenylen-Derivates (233.26 ppm) relativ zu den anderen drei Verbindungen (233.63-233.85 ppm) etwas abgeschirmt ist. Gleiches gilt für das Signal des Methoxy-Kohlenstoffatoms der Komplexe **13** und **21** im Vergleich zu den 4-Methoxy-substituierten Triphenylen- und Phenanthren-Komplexen **20** bzw. **10**. Die Resonanzen der einzelnen Kohlenstoffatome in der TBDMS-Gruppe zeigen für **10** und **20** eine klare Trennung von den Signalen des Komplexes **13**, die im letzteren Fall leicht entschirmt sind. Die mit dem Ersatz der [(t-Butyl)dimethylsilyl]-Gruppe gegen die Methyl-Gruppe als Substituenten am phenolischen Sauerstoffatom einhergehende geringere Verdrillung des polycyclischen Aromaten macht sich im Triphenylen-Komplex **21** durch den Wegfall der zweiten Resonanz sowohl der CH<sub>2</sub>-, wie auch der Methyl-Kohlenstoffatome der Ethyl-Substituenten an C2 und C3 bemerkbar. Wie auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten ist, hat der Wechsel von Methoxy- zu Ethoxy-Substituent beim Übergang von **21** zu **22** das Erscheinen eines zweiten Signals für die Methyl- und der Ethylen-Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zur Folge.

Verbin- dung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub>	„E“
<b>20</b>	580 [9.0]	-	524 [8.7]	496 [100]	1959	1884 1899
<b>10</b>	530 [6.6]	-	474 [1.6]	446 [29.1]	1959	1884 1897
<b>21</b>	480 [7.9]	-	424 [2.5]	396 [100]	1963	1891 1907
<b>22</b>	494 [14.5]	-	438 [12.7]	410 [100]	1959	1886 1899
<b>13</b>	530 [6.6]	-	474 [3.3]	446 [64.6]	1961	1884 1899

**Tabelle III.3.5.2-3:** Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten der Triphenylen-Komplexe **20-22**, des 1-Methoxyphenanthren- (**10**) und des 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexes (**13**).

**Tabelle III.3.5.2-3** zeigt einige massenspektrometrische Daten der Triphenylene und der Phenanthrene **10** und **13** als Referenz. In allen Fällen kann der [M<sup>+</sup>-CO]-Peak nicht detektiert werden. Auffallend sind die vergleichsweise hohe relative Intensität des Massenpeaks und des [M<sup>+</sup>-2CO]-Peaks beim 1,4-Dimethoxytriphenylen-Komplex **22**.

Die IR-Schwingungen von Triphenylen **20** und Phenanthren **10** sind quasi deckungsgleich (lediglich eine Bande der beiden Schwingungen der „E“-Rasse unterscheidet sich um 2 cm<sup>-1</sup>).

### III.3.5.3 Zusammenfassung

Die Übertragung der bei der Umsetzung der Naphthylcarben-Komplexe benutzten Benzanellierungsbedingungen auf das 9-Phenanthrylcarben-System gelingt problemlos. Während die Silylierung des Hydrochinon-monomethylethers (bei der Reaktion des 9-Phenanthrylcarben-Komplexes **9** zum Triphenylen-Tricarboxylchromkomplex **20**) mit hohen Ausbeuten gelingt, führen die bei der O-Methylierung und O-Ethylierung benutzten Bedingungen nur mit deutlich geringeren Ausbeuten zum Erfolg.

## III.4 Kristallstrukturanalysen von Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexen

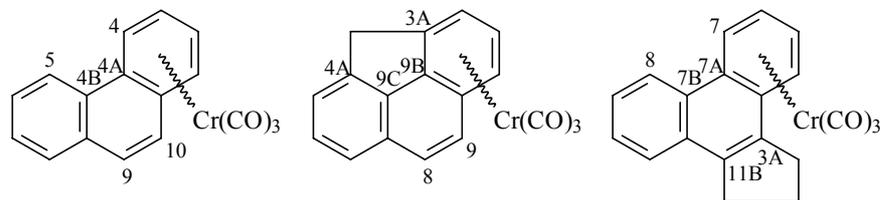
### III.4.1 Kristallstrukturen von Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen

#### III.4.1.1 Kristallstrukturen literaturbekannter Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe

Zu den literaturbekannten Festkörperstrukturen von Mono-Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen zählen die mehrfach untersuchte Stammverbindung **I** [**18**], die Biarylkomplexe **VII** [**190**] und **XXVIII** [**30**] und die Cyclopenta-anellierte Phenanthrene **XI** und **XII** [**25**]. Auch die Festkörperstrukturen der Bis-Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **XXVI** [**29a**] und **XXVIII** [**191**] sind bekannt.

Die Kristallstruktur der Stammverbindung Tricarbonyl(phenanthren)chrom **I** ist sowohl mit monokliner (von *Deuschl* und *Hoppe* [**18a**] sowie von *Guss* und *Mason* [**18c**] untersucht) als auch orthorhombischer Modifikation aufgeklärt worden. Nachfolgend werden für das Tricarbonyl(phenanthren)chrom die Ergebnisse von *Muir*, *Ferguson* und *Sim* [**18b**], die die orthorhombische Modifikation von **I** (**I<sub>ortho</sub>**) untersuchten, wegen der größeren Verfügbarkeit von Daten zum Vergleich der Kristallstrukturdaten herangezogen. Als Charge-Transfer-Komplex (CT-Komplex) mit 1,3,5-Trinitrobenzol wurde **I** darüber hinaus von *Huttner* und Mitarbeitern untersucht (**I<sub>TNB</sub>** **18d**). Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle III.4.1-1** zusammengestellt.

In diesem Kapitel benutzten Atomnummerierungen der Phenanthren-, Cyclopenta[*def*]phenanthren-, Cyclopenta[*l*]phenanthren- und Acephenanthren-Liganden sind in **Abb. III.4.1** erläutert.



**Abb. III.4.1:** Nummerierung der für die Diskussion der Röntgenstrukturdaten relevanten Kohlenstoffatome in literaturbekannten Phenanthren- (**I<sub>ortho</sub>**, **I<sub>TNB</sub>**, **VII**, **XXVIII**), Cyclopenta[*def*]phenanthren- (**XI**) und Cyclopenta[*l*]phenanthren-Komplexen (**XII**).

[190] P. Tomuschat, *Dissertation*, Universität Bonn 1999, S. 82-84.

[191] P. Tomuschat, *Dissertation*, Universität Bonn 1999, S. 40-44.

Beim Phenanthren-Liganden (bzw. Cyclopenta[def]phenanthren- bzw. Cyclopenta[l]phenanthren-Liganden) ist der Abstand zwischen C4A und C4B (bzw. C9B und C9C bzw. C7A bzw. C7B) auf der konkaven Seite und zwischen C9 und C10 (bzw. C8 und C9 bzw. C3A und C11B) auf der konkaven Seite des Liganden von Interesse. Hier macht sich die sterische Wechselwirkung des Wasserstoffatoms an C5 mit der OR-Gruppe an C4 in einer Aufweitung der Bindungslängen bemerkbar, wobei die Auswirkung auf die konvexe Seite des Phenanthrens größer als auf die konkave Seite ist. In diesem Zusammenhang sind auch die Winkel im Bereich der konkaven Seite des Moleküls (C4-C4A-C4B und C4A-C4B-C5) von Interesse. Ergänzt werden diese Angaben durch die Torsionswinkel (C4-C4A-C4B-C5) und die maximalen und minimalen Abstände der koordinierten Ringkohlenstoffatome zum Chromatom.

**Tabelle III.4.1-1** zeigt eine Zusammenstellung relevanter Winkel und Atomabstände für die oben erwähnten literaturbekannten Phenanthren-Derivate. Die Verbindungen sind in drei Gruppen eingeordnet: Phenanthren-Liganden ohne Ringsubstituenten (**I<sub>ortho</sub>**, **I<sub>TNB</sub>**), Phenanthren-Liganden mit einem persubstituierten terminalen Ring (**VII**, **XXVIII**) und Phenanthren-Liganden mit einem anellierten Cyclopentan-Ring (**XI**, **XII**).

Der Abstand zwischen C4A und C4B bzw. C9 und C10 im unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom **I<sub>ortho</sub>** wurde von *Ferguson, Muir* und *Sim* [**18b**] zu 1.46 Å bzw. 1.33 Å bestimmt. Die Bindungswinkel C4-C4A-C4B und C4A-C4B-C5 sind mit jeweils 122° (gegenüber 120°) leicht aufgeweitet. Als Folge des Abzugs von Elektronendichte vorzugsweise aus dem nicht koordinierten terminalen und dem mittleren Ring des Phenanthren-Liganden durch 1,3,5-Trinitrobenzol im CT-Komplex **I<sub>TNB</sub>** [**18e**] kommt es hier sowohl zu bei C4A-C4B als auch bei C9-C10 zu einer Bindungsaufweitung (von 1.46 auf 1.47 bzw. von 1.33 auf ca. 1.34 Å).

Der Torsionswinkel in **I<sub>ortho</sub>** beträgt knapp 4°, der Abstand der koordinierten Ringkohlenstoffatome zum Chromatom überstreicht in dieser Verbindung einen Bereich von 2.20 bis 2.28 Å. Beim CT-Komplex **I<sub>TNB</sub>** ist der Winkel C4-C4A-C4B im Vergleich zu **I<sub>ortho</sub>** praktisch unverändert, der Winkel C4A-C4B-C5 dagegen leicht verkleinert. Der Torsionswinkel dieser Verbindung ist gegenüber dem Wert bei **I<sub>ortho</sub>** erhöht (4.7° gegenüber 3.8°). Bei den Abständen zwischen Zentralmetall und die an dieses gebundenen Ringkohlenstoffatome ist eine leichte Zunahme des kleinsten gefundenen Wertes des Kohlenstoff-Chrom-Abstandes (2.22 Å; **I<sub>ortho</sub>**: 2.20 Å) zu bemerken, der mit der erniedrigten Elektronentransfer vom Phenanthren-Liganden auf das Chromatom durch die Wechselwirkung mit dem Trinitrobenzol zusammenhängen könnte.

Verbindung	Charakteristische Bindungsabstände [Å]	Charakteristische Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel C4-C4A-C4B-C5 [°]	d(C-Cr) <sub>min</sub> d(C-Cr) <sub>max</sub>
<b>I<sub>ortho</sub></b> <b>[18b]</b>	1.462 (C4A-C4B) 1.333 (C9-C10)	122.7 (C4-C4A-C4B) 122.4 (C4A-C4B-C5)	3.8	2.20 2.28
<b>I<sub>TNB</sub></b> <b>[18e]</b>	1.471 (C4A-C4B) 1.339 (C9-C10)	122.9 (C4-C4A-C4B) 121.7 (C4A-C4B-C5)	4.7	2.22 2.28
<b>VII</b> <b>[189]</b>	1.462 (C4A-C4B) 1.354 (C9-C10)	122.9 (C4-C4A-C4B) 123.6 (C4A-C4B-C5)	16.5	2.20 2.31
<b>XXVIII</b> <b>[190]</b>	1.480 (C4A-C4B)/ 1.458 (C4A'-C4B') 1.343 (C9-C10)/ 1.358 (C9'-C10')	122.9 (C4-C4A-C4B)/ 123.2 (C4'-C4A'-C4B') 123.2 (C4A-C4B-C5)/ 123.5 (C4A'-C4B'-C5')	18.0/ 17.4	2.20 2.31 bzw. 2.21 2.32
<b>XI</b> <b>[25a,192]</b>	1.391 (C9B-C9C) 1.366 (C8-C9)	111.2 (C3A-C9B-C9C) 110.2 (C9B-C9C-C4A)	k. A.	2.19 2.31
<b>XII</b> <b>[25b,193]</b>	1.466 (C7A-C7B) 1.346 (C3A-C11B)	123.3 (C7-C7A-C7B) 121.8 (C7A-C7B-C8)	k. A.	2.19 2.29

**Tabelle III.4.1-1:** Einige Daten der Festkörperstrukturen literaturbekannter Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe (k. A. = keine Angabe). Zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abb. III.4.1.)

Phenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe mit einem persubstituierten terminalen Ring liegen in den Verbindungen **VII** und **XXVIII** [189,190] vor. Während in **VII** (mit einem 9-(2'-Methoxy-1'-naphthyl)phenanthren-Liganden) der Abstand zwischen C4A und C4B gegenüber **I<sub>ortho</sub>** trotz der zu erwartenden stärkeren sterischen Wechselwirkung zwischen H5 und der TBDMSO-Gruppe an C4 unverändert ist (1.46 Å), zeigt sich bei C9-C10 in dieser

[192] A. Decken, *Ph. D. Thesis*, McMaster University, Hamilton (Ontario) 1993.

[193] S. S. Rigby, *Ph. D. Thesis*, McMaster University, Hamilton (Ontario) 1997.

Verbindung gegenüber **I<sub>ortho</sub>** eine Bindungsaufweitung von 1.33 auf 1.35 Å. Der Winkel C4A-C4B-C5 in **VII** (123°) ist gegenüber dem bei **I<sub>ortho</sub>** auftretenden Winkel von 122° etwas vergrößert. Dagegen ist der Winkel C4-C4A-C4B unverändert geblieben.

Deutlich macht sich die Wechselwirkung zwischen H5 und der TBDMSO-Gruppe an C4 bei **VII** und **XXVIII** dagegen in dem im Vergleich zu **I<sub>ortho</sub>** stark vergrößerten Torsionswinkel von 16 bis 18° bemerkbar. Die maximale Bindungslänge zwischen dem Chromatom und den koordinierten Ringkohlenstoffatomen ist mit 2.31 Å gegenüber **I<sub>ortho</sub>** (2.28 Å) etwas erhöht. Gegenüber der größten Entfernung des Chroms von beiden Brückenkohlenstoffatomen C4A und C10A in den Komplexen mit einem unsubstituierten Phenanthren-Liganden (**I<sub>ortho</sub>**, **I<sub>TNB</sub>**) ist das Zentralmetall bei **VII** und **XXVIII** deutlich vom Ringkohlenstoffatom (C4), der den sterisch anspruchsvollen TBDMSO-Substituenten trägt, und dem Brückenkohlenstoffatom C10A entfernt. Geringer ist dagegen die Distanz zwischen dem Zentralmetall und dem zweiten Brückenatom C4A und dem die Methoxy-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom C1.

Die auf der konvexen Seite der Phenanthren-Partialstruktur in den Cyclopenta-anellierte Phenanthren-Komplexen **XI** [25a,191] und **XII** [25b,192] liegende C8-C9- (1.36 Å) bzw. C3A-C11B-Bindung (1.34 Å) zeigt bei beiden Substanzen im Vergleich zur Stammverbindung **I<sub>ortho</sub>** (1.33 Å) eine leichte Aufweitung. Dagegen ist die C9B-C9C-Bindung (auf der konkaven Seite der Phenanthren-Partialstruktur) des Cyclopenta[def]phenanthren-Komplexes **XI** durch die Einwirkung des Fünfringes (von 1.46 Å auf 1.39 Å) verkürzt. Der an die konvexe Seite der Phenanthren-Partialstruktur in **XII** anellierte Cyclopentanring führt bei diesem Liganden nicht zu einer Veränderung der Bindungslänge von C7A-C7B. Neben der Verkürzung der Bindung zwischen C9B und C9C zeigen sich die Folgen der Verbrückung der Ringe A und C der Phenanthren-Partialstruktur über eine Methanobrücke auch in den auffallend kleinen Winkeln zwischen Ring A und C, sowie zwischen Ring A und Ring B (C3A-C9B-C9C: 111.2°, C9B-C9C-C4A: 110.2°).

Über den Torsionswinkel der Verbindungen **XI** und **XII** liegen keine Angaben vor. Die Abstände zwischen den koordinierten Kohlenstoffatomen und dem Chromatom liegt zwischen ca. 2.2 und 2.3 Å. Dieser Wertebereich stimmt mit dem der anderen Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Derivate in **Tabelle III.4.1-1** überein.

Die in **Tabelle III.4.1-2** gezeigte Übersicht über die Verteilung der mittleren Bindungslängen auf die Ringe des Phenanthren-Liganden zeigt, daß die C-C-Bindungen im nicht-koordinierten terminalen Ring allgemein am kürzesten sind. In der überwiegenden Zahl der Fälle liegen die Werte unter 1.4 Å; 1.38 Å als minimaler Wert beim Cyclopenta[l]phenanthren-Liganden von **XII** stehen 1.40 Å als größter Wert im Biphenanthryl-Liganden **XXVIII** gegenüber. Bei den Komplexen **I<sub>ortho</sub>** und **VII** sind die durchschnittlichen Bindungslängen des koordinierten terminalen Ringes A und des mittleren Ringes B praktisch gleich (1.412/1.411 Å bzw. 1.428/1.426 Å). Die im Ring A angetroffenen C-C-Bindungslängen bewegen sich zwischen 1.4 und 1.43 Å, während im Ring B die Bindungen zwischen 1.39 und 1.42 Å liegen.

Verbindung	Ring A (C1-C4A,C10A) [Å]	Ring B (C4A-C4B,C8A-C10A) [Å]	Ring C (C4B-C8A) [Å]
I <sub>ortho</sub> [18b]	1.412	1.411	1.396
I <sub>TNB</sub> [18e]	1.418	1.426	1.398
VII [189]	1.428	1.426	1.395
XXVIII [190]	1.424/1.431	1.428/1.425	1.404/1.403
XI [25a,191]	1.408	1.398	1.390
XII [25b,192]	1.405	1.423	1.388

**Tabelle III.4.1-2:** Zusammenstellung der mittleren Bindungslängen literaturbekannter Mono- bzw. Bis-Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplexe. (Ring A = koordinierter terminaler benzoider Ring, Ring B = mittlerer benzoider Ring, Ring C = (nicht-)koordinierter terminaler (benzoider) Ring)

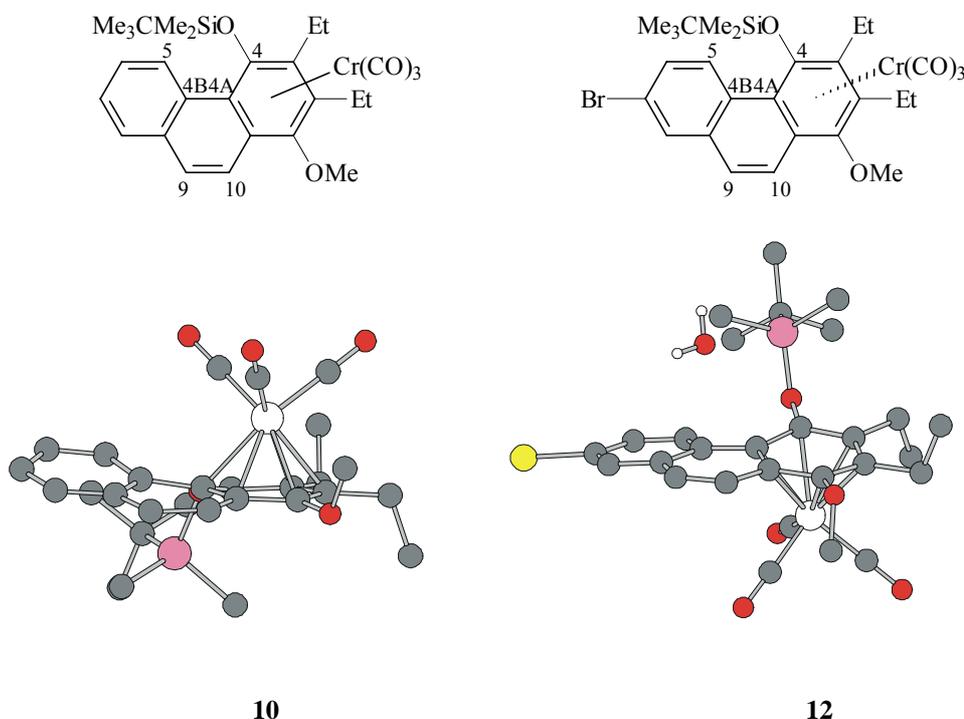
### III.4.1.2 Kristallstrukturen der neuen Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe 10, 12, 13, 14 und 16

Von einigen der in Kapitel III.3 beschriebenen neuen Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Derivaten konnten durch Aufbewahren der mit Heptan überschichteten Lösungen der Komplexe in Dichlormethan über mehrere Wochen im Kühlschrank bei 4 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Dabei handelt es sich um die Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **10** und **12** (Kapitel III.4.1.2.1), die Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **13**, **14** und **16** (Kapitel III.4.1.2.2), sowie dem Tricarbonyl(10-methoxyacephenanthren)chrom-Komplex **19** (Kapitel III.4.1.2.3).

#### III.4.1.2.1 Kristallstrukturen der Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe 10 und 12

Einige Strukturdaten der neu dargestellten Verbindungen **10** und **12** sind in den **Tabellen III.4.1.2.1-1** und **III.4.1.2.1-2** aufgeführt. Die Strukturen von **10** und **12** zeigt **Abb. III.4.1.2.1**. **10** und **12** kristallisieren jeweils im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). In der Kristallstruktur von **12** ist darüber hinaus ein Molekül Wasser pro zwei Molekülen des Tricarbonylchrom-Komplexes eingelagert. Das Wassermolekül ist hier die alleinige Ursache für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese bestehen in

der Kristallstruktur von **12** intermolekular zwischen den Wasserstoffatomen des Wassermoleküls zu einer Methyl-Einheit der t-Butyl-Gruppe (2.31 Å), sowie sowohl zu einem Wasserstoffatom der Methoxy-Gruppe (2.73 Å) als auch zum Bromatom (3.21(12) Å). Im Gegensatz zu **10** war der Kristall der Verbindung **12** enantiomerenrein (*Pasteur*-Effekt).



**Abb. III.4.1.2.1:** Festkörperstrukturen der Tricarboxyl(1-methoxyphenanthren)chrom- und 7-Brom-substituierten Tricarboxyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **10** und **12**.

Die gemessenen C4A-C4B-Bindungslängen der in der *Tabelle III.4.1.2.1-1* aufgeführten neuen 1-Methoxyphenanthren-Komplexen **10** und **12** liegen mit 1.46 bis 1.47 Å im Bereich der von den literaturbekannten Verbindungen **VII** und **XXVIII** her bekannten Werte (1.45-1.48 Å). Die Länge der C9-C10-Bindung des 7-Brom-1-methoxyphenanthren-Komplexes **12** fällt allerdings mit 1.28 Å aus dem von den Komplexen **VII** und **XXVIII** vorgegebenen Wertebereich von 1.34 bis 1.38 Å heraus. Die olefinische C-C-Doppelbindung in **12** ist damit deutlich kürzer als eine normale olefinische C=C-Bindung (1.34 Å) [194].

Bei den Verbindungen **10** und **12** liegen die Winkel zwischen C4, C4A und C4B mit 124° bzw. 125° oberhalb den C4A-C4B-C5-Winkeln der gleichen Verbindungen (122 bzw. 123°). Diese Erscheinung kann mit der Wechselwirkung der TBDMSO-Gruppe an C4 mit H5, die auf den Winkel C4-C4A-C4B den größeren Einfluß ausüben sollte, begründet werden. Die bei **10** und **12** erreichten C4A-C4B-C5-Winkel liegen auch über den von den vergleichbar substituierten Phenanthren-Komplexen **VII** und **XXVIII** her bekannten Maßen (122 bzw. 123°).

[194] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim (Bergstr.) 1995, S. 13.

Entsprechend den hohen C4-C4A-C4B-Winkeln findet man bei den (einen persubstituierten terminalen Ring besitzenden) Komplexen **10** und **12** auch hohe Torsionswinkel, die (wie bei den analog substituierten Verbindungen **VII** und **XXVIII**) deutlich oberhalb über 10° liegen und sich damit von den unterhalb 10° liegenden Torsionswinkeln der unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen **I<sub>ortho</sub>** und **I<sub>TNB</sub>** in **Tabelle 4.1-1** unterscheiden. Da bei **I<sub>ortho</sub>** und **I<sub>TNB</sub>** nur Wasserstoffatome an C4 und C5 vorhanden sind, ist die Wechselwirkung zwischen C4 und C5 gering. Im Gegensatz dazu beeinflussen sich die TBDMSO-Gruppe an C4 und das Wasserstoffatom an C5 (bei **VII**, **XXVIII**, **10** und **12**) stark; die helicale Verdrillung des Phenanthren-Gerüsts ist folglich größer. Während bei **12** die Moleküle in der Elementarzelle einen größeren Abstand zueinander besitzen, liegen die Moleküle von **10** in der Elementarzelle näher beieinander. Dadurch läßt sich der größere Torsionswinkel von **10** gegenüber **12** durch einen Packungseffekt erklären.

Die kleinsten gemessenen Abstände des Chromatoms von den koordinierten Ringkohlenstoffatomen liegen bei **10** und **12** zwischen 2.20 und 2.22 Å, die größten Abstände dagegen zwischen 2.28 und 2.32 Å. Bei beiden Substanzen ist der Abstand des Chromatoms von C3 und C4, sowie von C10A am größten (2.27-2.31 Å), von C2 und C4A dagegen am kleinsten (2.22 Å).

Verbindung	Charakteristische Bindungsabstände [Å]	Charakteristische Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel C4-C4A-C4B-C5 [°]	$d(\text{C-Cr})_{\min}$ $d(\text{C-Cr})_{\max}$
<b>10</b>	1.475 (C4A-C4B) 1.350 (C9-C10)	124.1 (C4-C4A-C4B) 122.8 (C4A-C4B-C5)	19.9	2.225 2.313
<b>12</b>	1.465 (C4A-C4B) 1.328 (C9-C10)	125.5 (C4-C4A-C4B) 123.7 (C4A-C4B-C5)	13.1	2.222 2.294

**Tabelle III.4.1.2.1-1:** Einige Daten der Festkörperstrukturen der Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **10** und **12**. (Zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abb. III.4.1.2.1.)

Die Carbonyl-Liganden zeigen bezüglich des zentralen Ringes des Phenanthren-Liganden bei **10** und **12** die auch für literaturbekannte Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Derivate bekannte *exo*-Konformation.

Die mittleren Bindungslängen in den Ringen A, B und C der Verbindungen **10** und **12** sind in *Tabelle III.4.1.2.1-2* zusammengestellt.

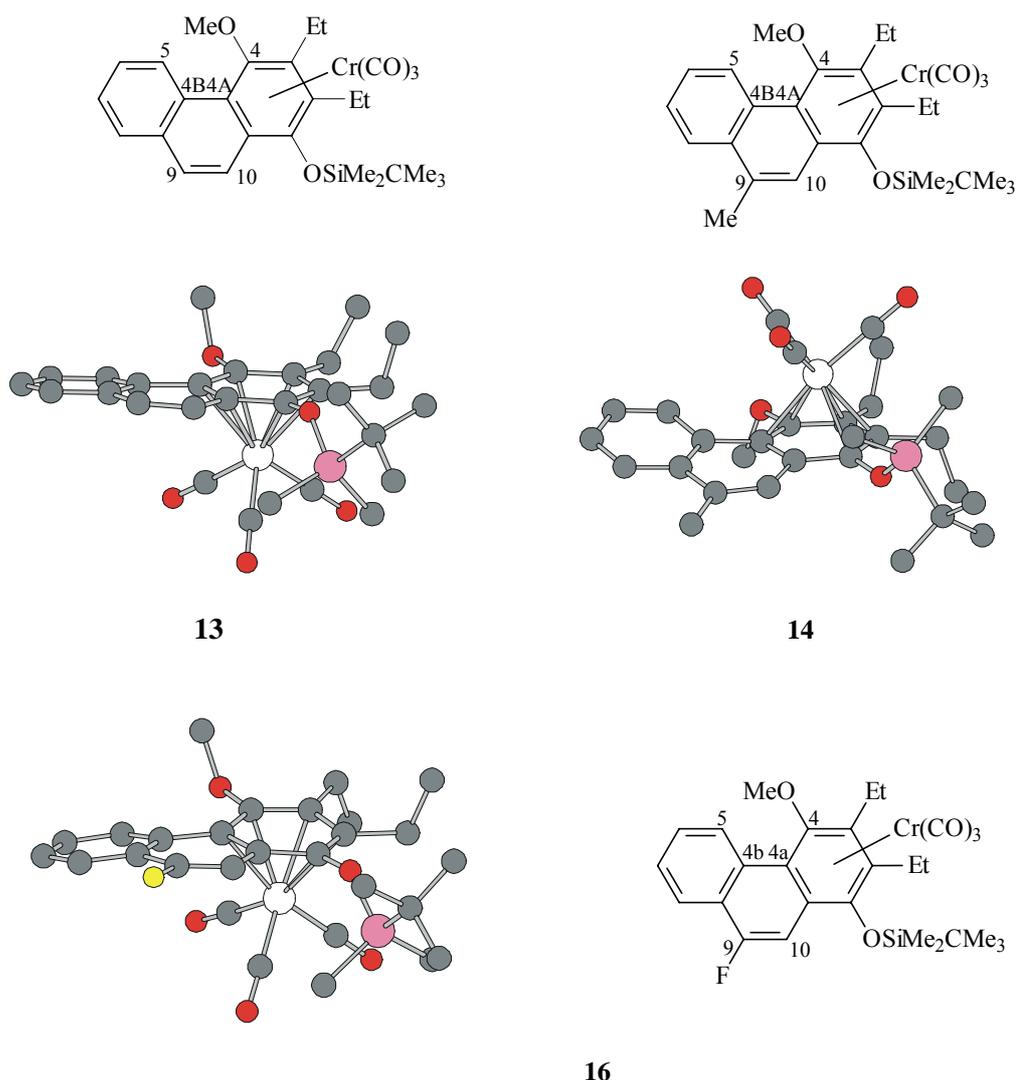
Verbindung	Ring A (C1-C4A,C10A) [Å]	Ring B (C4A-C4B,C8A-C10A) [Å]	Ring C (C4B-C8A) [Å]
<b>10</b>	1.424	1.424	1.407
<b>12</b>	1.421	1.422	1.392

*Tabelle III.4.1.2.1-2: Zusammenstellung der mittleren Bindungslängen der 1-Methoxyphenanthren-Komplexe **10** und **12**. (Ring A = koordinierter terminaler Ring, Ring B = mittlerer Ring, Ring C = (nicht-)koordinierter terminaler Ring)*

Die mittleren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen von **10** und **12** weisen im nicht-hydrochinoiden terminalen Ring C im Vergleich zu den Ringen A und B die kleinsten Werte (1.39 bis 1.40 Å) auf. Die durchschnittlichen Bindungslängen der Ringe A und B unterscheiden sich nur wenig voneinander oder sind sogar identisch (ca. 1.42 Å (**10**)). Dieses Charakteristikum haben **10** und **12** mit den gleichfalls einen persubstituierten hydrochinoiden terminalen Ring aufweisenden Komplexen **VII** und **XXVIII** gemein.

### III.4.1.2.2 Kristallstrukturen der Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **13**, **14** und **16**

In *Abb. III.4.1.2.2* sind die Strukturen der Verbindungen **13**, **14** und **16** abgebildet. **13** und **14** kristallisieren mit monoklinischer Elementarzelle mit der Raumgruppe P2(1)/n (Nr. 14), **16** dagegen triklinisch (Raumgruppe P-1 (Nr.2)). Alle Komplexe kristallisierten in racemischer Form. Die Kristallstruktur von **16** enthält auf zwei Moleküle des Tricarbonylchrom-Komplexes ein Molekül Dichlormethan. Wasserstoffbrückenbindungen treten nur in **16** auf. Intermolekular findet man sie zwischen einem Wasserstoffatom des Dichlormethans und einem Sauerstoffatom einer der drei Carbonyl-Liganden (2.71 Å), sowie zwischen einem Sauerstoffatom eines weiteren Carbonyl-Liganden und einem Wasserstoffatom eines Methyl-Substituenten der t-Butyl-Gruppe in der TBDMSO-Einheit (2.50 Å) und zwischen einem Wasserstoffatom der Methoxy-Gruppe mit einem Sauerstoffatom eines Carbonyl-Liganden in einem benachbarten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Molekül (2.56 Å). Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung existiert bei **16** zwischen einem Sauerstoffatom eines Carbonyl-Liganden und einem Wasserstoffatom eines Methyl-Substituenten der t-Butyl-Gruppe in der TBDMSO-Einheit (2.50 Å).



**Abb. III.4.1.2.2:** Festkörperstruktur des Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **13** und der 9-Methyl- bzw. 9-Fluor-substituierten Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **14** und **16**.

Die gemessenen C4A-C4B-Bindungslängen der in der *Tabelle III.4.1.2.2-1* zusammengefaßten 4-Methoxyphenanthren-Komplexen **13**, **14** und **16** liegen mit 1.46 bis 1.48 Å im Bereich der von den literaturbekannten 4-Methoxyphenanthren-Komplexen **VII** und **XXVIII** her bekannten Werte (1.45-1.48 Å). Die Länge der C9-C10-Bindung der 4-Methoxyphenanthren-Komplexe liegt im Bereich von 1.32 bis 1.34 Å. Folgende Einflüsse eines Substituenten an C9 auf die C9-C10-Bindung sind erkennbar: ein +I-Substituent (Methyl-Gruppe) führt zur Verlängerung (**14**, 1.35 Å), ein -I-Substituent (Fluor-Substituent) dagegen zur Verkürzung (**16**, 1.32 Å) relativ zur Verbindung **13** (1.34 Å).

Bei den Verbindungen **13** und **16** sind die Winkel zwischen C4, C4A und C4B und C4A, C4B und C5 praktisch identisch (124°). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich diese beiden Winkel im 4-Methoxy-9-methylphenanthren-Liganden (**14**) mit 125° bzw. 122° deutlich voneinander.

Mit Ausnahme einer Verbindung (**14**) sind die Torsionswinkel der 4-Methoxyphenanthren-Komplexe kleiner als bei den untersuchten 1-Methoxyphenanthren-Komplexen. Im Fall des im mittleren Ring unsubstituierten Komplexes **13** liegt die Verdrillung des Phenanthrens sogar unterhalb 10°. Dieser Unterschied ist durch die geringere sterische Wechselwirkung zwischen H5 und der Methoxy-Gruppe an C4 in **13**, **14** und **16** relativ zum [(t-Butyl)dimethylsilyloxy]-Substituenten an C4 in **10** und **12** erklärbar.

Die kleinsten gemessenen Abstände des Chromatoms zu den koordinierten Ringkohlenstoffatomen liegen bei **13**, **14** und **16** zwischen 2.20 und 2.22 Å, die größten Abstände zwischen 2.30 und 2.32 Å. Bei **13** ist der Abstand des Chromatoms von C10A und C1, sowie vom Chrom zu C2 am größten (2.27-2.30 Å), zu C4 dagegen am kleinsten (2.21 Å). Bei **14** und **16** ist dagegen der Abstand zwischen dem Chromatom und C10A, sowie zu C1 und C3 am größten (2.26-2.32 bzw. 2.25 und 2.30 Å), in Analogie zu **13** dagegen zwischen Chrom und C4 am kleinsten (2.22 bzw. 2.21 Å).

Verbindung	Charakteristische Bindungsabstände [Å]	Charakteristische Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel C4-C4A-C4B-C5 [°]	$d(\text{C-Cr})_{\min}$ $d(\text{C-Cr})_{\max}$
<b>13</b>	1.485 (C4A-C4B) 1.343 (C9-C10)	124.8 (C4-C4A-C4B) 124.2 (C4A-C4B-C5)	8.1	2.213 2.301
<b>14</b>	1.468 (C4A-C4B) 1.350 (C9-C10)	125.5 (C4-C4A-C4B) 122.6 (C4A-C4B-C5)	14.9	2.222 2.323
<b>16</b>	1.472 (C4A-C4B) 1.327 (C9-C10)	124.8 (C4-C4A-C4B) 124.4 (C4A-C4B-C5)	12.7	2.20 2.31

**Tabelle III.4.1.2.2-1:** Einige Daten der Festkörperstrukturen neuer Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **13**, **14** und **16**. (Zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abb. III.4.1.2.2.)

Den Vergleich der mittleren C-C-Bindungslängen der drei Ringe der 4-Methoxyphenanthren-Komplexe **13**, **14** und **16** untereinander erlaubt **Tabelle III.4.1.2-2**. Wie bei den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Verbindungen sind auch bei den 4-Methoxyphenanthren-Komplexen die gemittelten Bindungslängen im unkoordinierten Ring C die kürzesten. Wie bei den 1-Methoxyphenanthren-Komplexen besitzen die gemittelten Bindungslängen der Ringe A und B recht ähnliche Werte. Der Übergang von

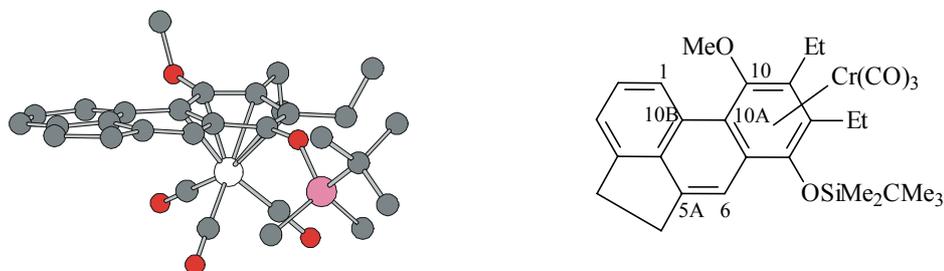
1-Methoxyphenanthren- auf 4-Methoxyphenanthren-Komplexe hat im Mittel eine leichte Aufweitung der C-C-Bindungen in den drei Ringen des Phenanthren-Liganden zur Folge.

Verbindung	Ring A (C1-C4A,C10A) [Å]	Ring B (C4A-C4B,C8A-C10A) [Å]	Ring C (C4B-C8A) [Å]
<b>13</b>	1.427	1.426	1.408
<b>14</b>	1.424	1.427	1.398
<b>16</b>	1.426	1.423	1.397

**Tabelle III.4.1.2-2:** Zusammenstellung der mittleren Bindungslängen der 4-Methoxyphenanthren-Komplexe **13**, **14** und **16**. (Ring A = koordinierter terminaler Ring, Ring B = mittlerer Ring, Ring C = (nicht-)koordinierter terminaler Ring)

### III.4.1.2.3 Kristallstruktur des Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplexes **19**

**Abb. III.4.1.2.3** zeigt die Festkörperstruktur des Acephenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **19**. Er kristallisiert racemisch in monokliner Elementzelle und der Raumgruppe P2(1)/n (Nr. 14). (Intramolekulare) Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen H3 und dem Sauerstoffatom eines der drei Carbonyl-Liganden sowie zwischen diesem Sauerstoffatom und einem der Wasserstoffatome des Methoxy-Substituenten.



**19**

**Abb. III.4.1.2.3:** Festkörperstruktur des Tricarbonyl(10-methoxyacephenanthren)chrom-Komplexes **19**.

Die gemessenen C4A-C4B- und C9-C10-Bindungslängen des in der **Tabelle III.4.1.2.3-1** zusammen mit den 4-Methoxyphenanthren-Komplexen **13** und **14** aufgeführten Acephenanthren-Komplexes **19** liegen im Bereich der für **13** und **14** bekannten Werte.

Dagegen erscheint der den mittleren Ring B und den unkoordinierten terminalen Ring C einschließende Winkel C10A-C10B-C1 mit 128° im Vergleich zu den entsprechenden Werten der Verbindungen **13** (124°) und **14** (122°) deutlich aufgeweitet.

Der Torsionswinkel des Acephenanthren-Komplexes **19** ist mit einem Wert  $> 10^\circ$  eher mit dem 9-Methylphenanthren-Komplex **14** als dem Phenanthren-Komplex **13** vergleichbar. Ein Beitrag des an die Ringe B und C anellierten Cyclopentan-Ringes zur helicalen Verdrillung von **19** ist wahrscheinlich.

Die gemessenen Abstände des Chromatoms von den koordinierten Ringkohlenstoffatomen liegen bei **19** zwischen 2.22 und 2.34 Å, die damit einen größeren Bereich als bei den bei den 1-Methoxyphenanthren-Komplexen **13** (2.21-2.30 Å) und **14** (2.22-2.32 Å) gemessenen Werte umfassen. Wie bei **13** ist auch bei **19** der Abstand des Chromatoms von C6A und C7 (entspricht C10A und C1 bei **13**), sowie von C9 (entspricht C3 bei **13**) am größten (2.26-2.34 Å), von C10 (entspricht C4 bei **13**) dagegen am kleinsten (2.22 Å).

Verbindung	Charakteristische Bindungsabstände [Å]	Charakteristische Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel C4-C4A-C4B-C5 [°]	$d(\text{C-Cr})_{\min}$ $d(\text{C-Cr})_{\max}$
<b>13</b>	1.485 (C4A-C4B) 1.343 (C9-C10)	124.8 (C4-C4A-C4B) 124.2 (C4A-C4B-C5)	8.1	2.213 2.301
<b>14</b>	1.468 (C4A-C4B) 1.350 (C9-C10)	125.5 (C4-C4A-C4B) 122.6 (C4A-C4B-C5)	14.9	2.222 2.323
<b>19</b>	1.470 (C10A-C10B) 1.351 (C5A-C6)	124.4 (C10-C10A-C10B) 128.0 (C10A-C10B-C1)	13.6	2.221 2.341

**Tabelle III.4.1.2.3-1:** Einige Daten der Festkörperstrukturen der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **13** und **14** und des Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplexes **19** (zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abb. III.4.1.2.3).

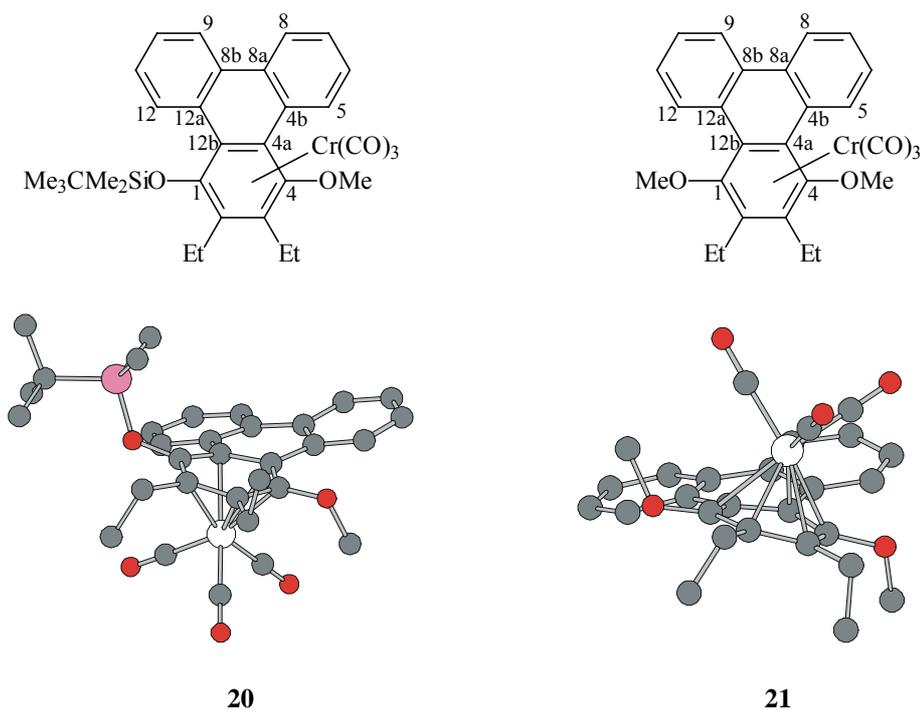
**Tabelle III.4.1.2.3-2** zeigt den Vergleich der mittleren Bindungslängen in den drei Ringen der in der vorliegenden Arbeit hergestellten 4-Methoxyphenanthren-Komplexe **13**, **14** mit dem Acephenanthren-Komplex **19**. Die Bindungslängen pro Ring steigen dabei in der Reihenfolge  $C < B \approx A$  an. Die Erhöhung der helicalen Verdrillung im Phenanthren-Liganden mit einem terminal persubstituierten Ring macht sich wie bei den Verbindungen **13** und **14** - wenn auch in etwas geringerem Maß - auch beim Komplex **19** in der Aufweitung der C-C-Bindungen im mittleren Ring des Phenanthrens bemerkbar. Wie auch beim 9-Methyl-Substituenten des 4-Methoxyphenanthren-Komplexes **14** (1.398 Å) wirkt der an das Phenanthren-System

anelierte Cyclopentanring in **19** (1.395 Å) verkürzend auf die Bindungslängen im terminalen benzoiden Ring C (**13**: 1.408 Å).

Verbindung	Ring A (C1-C4A,C10A) [Å]	Ring B (C4A-C4B,C8A-C10A) [Å]	Ring C (C4B-C8A) [Å]
<b>13</b>	1.427	1.426	1.408
<b>14</b>	1.424	1.427	1.398
<b>19</b>	1.426	1.423	1.395

**Tabelle III.4.1.3-2:** Zusammenstellung der mittleren Bindungslängen der 4-Methoxyphenanthren-Komplexe **13**, **14** und des Acephenanthren-Komplexes **19** (Ring A = koordinierter terminaler Ring, Ring B = mittlerer Ring, Ring C = (nicht-)koordinierter terminaler Ring)

### III.4.2 Kristallstrukturen der neuen Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe **20** und **21**



**Abb. III.4.2:** Festkörperstruktur des Tricarbonyl(4-methoxytriphenylen)chrom-Komplexes **20** und des Tricarbonyl(1,4-dimethoxytriphenylen)chrom-Komplexes **21**, sowie der Nummerierung relevanter Ringkohlenstoffatome.

Auch von den beiden Tricarbonyl(1-methoxytriphenylen)chrom-Komplexe **20** und **21** konnten durch Aufbewahren einer mit Heptan überschichteten Dichlormethan-Lösung der

betreffenden Verbindung bei 4 °C über einige Wochen (racemische) Einkristalle gewonnen werden.

**Abb. III.4.2** zeigt die Festkörperstrukturen von **20** und **21** zusammen mit der Nummerierung der relevanten Kohlenstoffatome. Beide kristallisieren in einer triklinen Elementarzelle (Raumgruppe P-1 (Nr.2)). Im Kristallverband des Komplexes **20** ist pro Phenanthren-Molekül ein Lösungsmittelmolekül (Dichlormethan) eingelagert.

Von den wenigen bekannten Mono-Tricarbonylchrom-Komplexen des Triphenylens ist nur die Stammverbindung **XXIV** [**28a**] als Festkörperstruktur charakterisiert worden. Ein Vergleich einiger Strukturdaten (Abstände der die terminalen Ringe verbindenden Bindungen, Winkel zwischen den auf diesen Bindungen liegenden Atomen, Torsionswinkel, Abstände zwischen dem Chromatom und den koordinierten Ringkohlenstoffatomen und gemittelte Abstände der C-O-Bindungen in den Carbonyl-Liganden) von **XXIV** und den neu dargestellten Verbindungen **20** und **21** findet sich in **Tabelle III.4.2-1**.

Das Vorliegen eines persubstituierten terminalen Ringes in **20** und **21** hat (im Vergleich zum unsubstituierten **XXIV**) eine Aufweitung der die terminalen Ringe im Triphenylen verknüpfenden Bindungen (C4A-C4B, C8A-C8B, C12A-C12B) zur Folge. Am stärksten betrifft dies die den persubstituierten terminalen Ring mit den benachbarten terminalen Ringen verknüpfenden Bindungen (Aufweitung von 1.46 auf 1.48 Å).

Mit der beschriebenen Bindungsaufweitung einher geht die Aufweitung der den persubstituierten Ring berührenden Winkel (C4-C4A-C4B und C12A-C12B-C1) von 121° in **XXIV** auf fast 124° in **20** und **21**.

Die Torsionswinkel von **XXIV** sind nicht bekannt; die bei **20** und **21** gemessenen Werte liegen oberhalb 10° und erreichen bis zu 19° (in **21**). Während der Betrag des Winkels C12A-C12B-C1 bei **20** durch die benachbarte TBDMSO-Gruppe erklärt werden kann, ist der noch größere Torsionswinkel von 19° bei **21** schlecht auf die (kleinere) Methoxy-Gruppe zurückführbar. Auch fällt beim 1,4-Dimethoxytriphenylen-Komplex **21** auf, daß bei sich dieser symmetrisch substituierten Verbindung die Winkel C4-C4A-C4B und C12A-C12B-C1 stark voneinander unterscheiden (10 bzw. 19°). Die Ursache hierfür könnte in Packungseffekten im Festkörper liegen.

Überraschend ist auch die starke Zunahme in der Varianz des Abstandes zwischen Chromatom und der an dieses koordinierten Kohlenstoffatome. So wächst der Abstand zwischen kleinsten und größten gefundenen Cr-C-Abstand von knapp 2.20-2.25 Å bei **XXIV** über 2.21-2.30 Å bei **20** auf 2.22-2.36 Å bei **21**. Während bei **XXIV** (entsprechend den Befunden bei den unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen) das Chromatom von der C4A-C12B-Bindung auf die C2-C3 hin verschoben ist, ist bei **20** der Abstand zwischen Chrom und dem die TBDMSO-Gruppe tragenden C1 (2.30 Å), sowie zu C4A (2.29 Å) und zu C2 (2.28 Å) am größten. Bei **21** ist hingegen der Cr-C12B-Abstand deutlich länger als die Entfernungen zwischen Chrom und den anderen koordinierten Kohlenstoffatomen, die zwischen 2.22 (Cr-C2) und 2.26 Å (Cr-C1) liegen.

Verbindung	Charakteristische Bindungsabstände [Å]	Charakteristische Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel C4-C4A-C4B-C5 [°]	d(C-Cr) <sub>min</sub> d(C-Cr) <sub>max</sub>
XXIV [28]	1.461 (C4A-C4B) 1.462 (C8A-C8B) 1.461 (C12A-C12B)	121.7 (C4-C4A-C4B) 121.0 (C4A-C4B-C5) 121.3 (C8-C8A-C8B) 121.3 (C8A-C8B-C9) 121.0 (C12-C12A-C12B) 121.7 (C12A-C12B-C1)	k. A.	2.199 2.258
20	1.485 (C4A-C4B) 1.467 (C8A-C8B) 1.479 (C12A-C12B)	123.7 (C4-C4A-C4B) 121.7 (C4A-C4B-C5) 120.7 (C8-C8A-C8B) 121.3 (C8A-C8B-C9) 121.7 (C12-C12A-C12B) 122.7 (C12A-C12B-C1)	12.0 (C4-C4A-C4B-C5) 12.4 (C8-C8A-C8B-C9) 17.3 (C12-C12A-C12B-C1)	2.215 2.305
21	1.481 (C4A-C4B) 1.463 (C8A-C8B) 1.480 (C12A-C12B)	123.7 (C4-C4A-C4B) 122.7 (C4A-C4B-C5) 121.0 (C8-C8A-C8B) 120.8 (C8A-C8B-C9) 121.6 (C12-C12A-C12B) 123.1 (C12A-C12B-C1)	10.4 (C4-C4A-C4B-C5) 14.4 (C8-C8A-C8B-C9) 19.7 (C12-C12A-C12B-C1)	2.225 2.365

**Tabelle III.4.2-1:** Einige Daten der Festkörperstrukturen literaturbekannter (XXIV) und neuer (20 und 21) Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe. (k. A. = keine Angabe, zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abb. III.4.2.)

In analoger Weise zu den Phenanthren-Komplexen weisen auch die unkoordinierten terminalen Ringe der in **Tabelle III.4.2-2** zusammengefaßten Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Derivate die kleinsten Bindungslängen auf. So haben im unsubstituierten Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplex **XXIV** diese Ringe mittlere Bindungslängen von 1.38 Å, während die Bindungen des dritten terminalen Ringes um 2 % länger sind. Die mittlere Bindungslängen des zentralen Ringes sind dagegen rund 3.7 % länger als in den beiden unsubstituierten Ringen. Diese prozentualen Zunahmen der Bindungslängen gelten auch für die beiden neuen substituierten Triphenylen-Chrom-Komplexe. Durch die unterschiedlichen Alkoxy-Gruppen in Verbindung **20** sind die gemittelten Bindungslängen in Ring C und Ring D etwas voneinander verschieden.

Verbindung	Ring A (C1-C4A,C12B) [Å]	Ring B (C4A-C4B,C8A- C8B,C12A-C12B) [Å]	Ring C (C4B-C8A) [Å]	Ring D (C8B-C12A) [Å]
<b>XXIV</b> [28]	1.412	1.434	1.382	1.382
<b>20</b>	1.426	1.448	1.398	1.395
<b>21</b>	1.429	1.447	1.395	1.395

**Tabelle III.4.2-2:** Zusammenstellung der mittleren Bindungslängen der Triphenylen-Komplexe **20** und **21** sowie des literaturbekannten Triphenylen-Komplexes **XXIV** (Ring A = koordinierter terminaler Ring, Ring B = mittlerer Ring, Ring C und D = nicht-koordinierte terminale Ringe).

### III.4.3 Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Derivate **10**, **12**, **13**, **14** und **16** weisen eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. Diese bestehen einmal in der (in der Literatur dokumentierten [195]) nicht-zentrosymmetrischen Anordnung des Chromtricarbonyl-Fragmentes bezüglich des persubstituierten terminalen Ringes, wobei das Metalltemplat hier generell vom sterisch anspruchsvollen [(t-Butyl)dimethylsilyloxy]-Substituenten weg verschoben ist. Ferner ergibt sich in den Cr-C-Abständen zwischen dem Metall und dem koordinierten Ring eine Alternanz, die auf eine Nicht-Planarität des koordinierten Ringes schließen läßt.

Die mittleren Bindungslängen sind im nicht-hydrochinoiden terminalen Ring des Phenanthren-Liganden bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Phenanthren-Komplexe (**10**, **12**, **13**, **14**, **16** und **19**) am kürzesten. Dies trifft auch auf die beiden nicht-substituierten terminalen Ringe der Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe **20** und **21** zu.

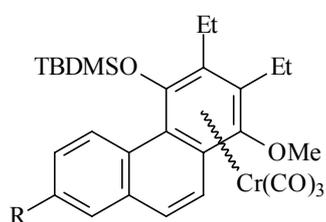
[195] E. L. Muetterties, J. R. Bleeker, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 499-525.

Die Torsionswinkel des Phenanthrengerüsts betragen bei den literaturbekannten, unsubstituierten Phenanthren-Komplexen ( $I_{ortho}$ ,  $I_{TNB}$ ) nur 3-5°, bei den Verbindungen mit einem persubstituierten terminalen Ring dagegen zwischen 8 und 20°. Die Torsionswinkel der Triphenylen-Komplexe verhalten sich analog. Allerdings fällt bei der symmetrisch substituierten Verbindung **21** auf, daß unter den Torsionswinkeln (wie auch bei anderen diskutierten Bindungswinkeln) trotz des symmetrischen Substitutionsmusters untereinander unterschiedliche Werte auftreten. Die Ursache hierfür dürfte in einem mit der Festkörpermolekülstruktur selbst nicht zusammenhängenden Grund (Packungseffekt) zu suchen sein.

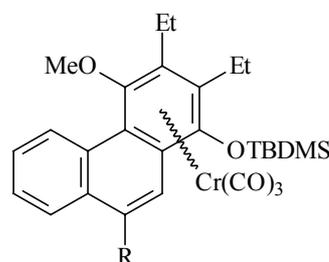
## III.5 Haptotrope Metallwanderungen

### III.5.1 Zielsetzung und Methodik

Für die Untersuchung der haptotropen Metallwanderung mittels NMR- und IR-Spektroskopie waren die in Kapitel III.3 hergestellten Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)- (*Abb. III.5-1*), Tricarbonyl(acephenanthren)chrom(0)- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Komplexe (*Abb. III.5-2*) **10-12**, **13-16**, **19** und **20** vorgesehen.



- 10** (R = H)  
**11** (R = OMe)  
**12** (R = Br)



- 13** (R = H)  
**14** (R = Me)  
**15** (R = Br)  
**16** (R = F)

**Abb. III.5-1:** Für die haptotrope Umlagerung vorgesehenen Tricarbonylchrom-Komplexe des 1- und 4-Methoxyphenanthrens.



**Abb. III.5-2:** Für die haptotrope Umlagerung vorgesehenen Tricarbonylchrom-Komplexe des Acephenanthrens und des Triphenylens.

Auf die Untersuchung der haptotropen Umlagerung der beiden, an C2 und C3 unsubstituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **17** und **18** wurde verzichtet, da sich diese Verbindungen relativ zu den Substanzen mit einem persubstituierten terminalen Ring als zu thermisch instabil erwiesen.

In den Kapiteln III.5.2 bis III.5.4 wird die haptotrope Metallwanderung der Tricarbonylchrom-Komplexe mit einem Phenanthren-Liganden und in Kapitel III.5.5 die Umlagerungen der Verbindungen mit einem Triphenylen-Liganden beschrieben.

Im Zusammenhang mit der haptotropen Metallwanderung dieser Komplexe waren folgende Fragen von Interesse:

- Wie wirkt sich die Struktur der terminal hexasubstituierten Komplexe **10-12** und **13-16** (speziell die Verdrillung des Arengerüsts) auf die haptotrope Metallwanderung aus? Zur Erklärung der experimentellen Befunde sollen auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen (siehe Kapitel III.4) herangezogen werden.
- Welche elektronischen Einflüsse haben Substituenten am nicht hydrochinoiden terminalen ( $R^7$ , *Abb. III.5-1*) bzw. am zentralen Ring ( $R^9$ , *Abb. III.5-1*) des Phenanthrens auf die Umlagerung (**11**, **12** bzw. **14**, **15** und **16**)?
- Gibt es Hinweise auf eine haptotrope Umlagerung, die lediglich bis zum mittleren Ring des Phenanthrens verläuft?
- Welchen Einfluß hat der zusätzliche Fünfring im Acephenanthren-Komplex **19** auf die Metallwanderung? Wirkt sich die Anwesenheit eines zusätzlichen Benzolringes (in Gestalt der Triphenylen-Komplexe **20** und **21**) im Vergleich zu den Phenanthren-Komplexen **10** und **13** auf die haptotrope Metallwanderung aus?

- Sind aus den Umlagerungen kinetische Meßgrößen (Geschwindigkeitskonstante  $k$  und freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ ) zugänglich?

Die Ausführung der haptotropen Metallwanderungen sollte sowohl im präparativen, als auch im analytischen Maßstab durchgeführt werden:

Die Durchführung der haptotropen Metallwanderung in Di(n-butyl)ether durch **IR-spektroskopische Reaktionskontrolle** wurde 90 und 120 °C (jeweils als Innentemperatur gemessen) durchgeführt.

Zum Verfolgen der Umlagerung wurde IR-spektroskopisch der dabei auftretende hypsochrome Bandenshift im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen genutzt; dabei waren neben den Banden des Edukt- und des (der) Produkt-Komplexe(s) auch stets mehr oder weniger starke Zersetzungserscheinungen in Gestalt der  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande zu beobachten. Die Reaktion wurde dann beendet, wenn die IR-Reaktionskontrolle bei quantitativer Umlagerung ein Verschwinden der Eduktbanden bzw. bei unvollständiger Umlagerung des Edukt-Komplexes einen starken Intensitätsanstieg der  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande zeigte oder sich die relativen Intensitäten von Edukt- und Produktbanden nicht mehr veränderten. Alle IR-Spektren wurden in PE aufgenommen.

Der Di(n-butyl)ether wurde nach Reaktionsende abdestilliert (zur verwendeten Apparatur siehe Kapitel V.1.1.4) und der Rückstand darauf in wenig Diethylether oder TBME aufgenommen. Darauf wurde für die säulenchromatographische Aufarbeitung eine genauere Analyse des Rohproduktes mittels DC vorgenommen.

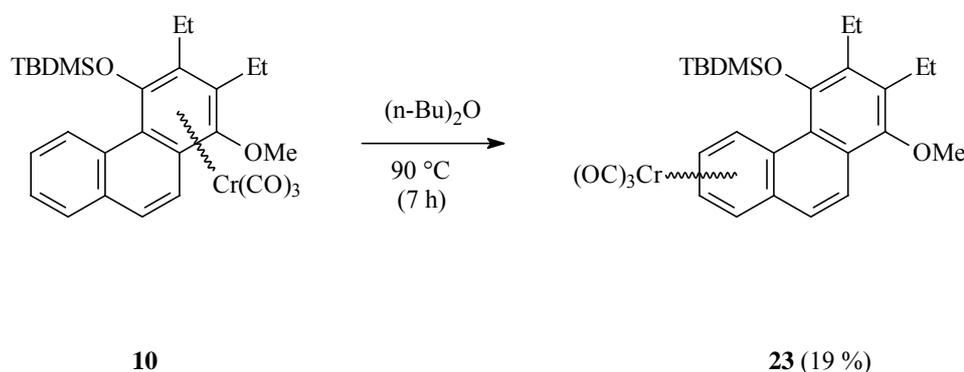
Zum Verfolgen der haptotropen Metallwanderung mittels  **$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$**  wurde der aus der Benzanellierung zugängliche Tricarbonylchrom-Komplex zunächst in Octafluortoluol bzw. Hexafluorbenzol gelöst. Die Probe wurde solange bei 75 bzw. 90 °C (348 bzw. 363 K) gehalten, bis die während dieser Zeit in regelmäßigen Zeitabständen aufgenommenen NMR-Spektren keine weitere Veränderungen ergaben oder eine Verbreiterung der Signale durch Zersetzungserscheinungen keine Auswertung mehr zuließ.

Für die Gewinnung kinetischer Daten wurden die Integrale der direkt an das Siliciumatom gebundenen Methyl-Protonen der TBDMSO-Gruppe von Edukt und Produkt der haptotropen Umlagerung ausgewertet. Die erwähnten Signale haben gegenüber den anderen Resonanzen den Vorteil, daß im betreffenden Verschiebungsbereich zwischen ca. 0 und 1 ppm die Gefahr störender Signale gering ist. Aus den entsprechenden Integralen wurden dann mit Hilfe des Programmes Microcal<sup>®</sup> Origin<sup>®</sup> die Veränderungen der Konzentration von Edukt bzw. Produkt mit der Zeit graphisch aufgetragen. Aus der logarithmischen Auftragung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$ . Aus dieser wird durch Anwendung der *Eyring*-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  berechnet.

### III.5.2 Umsetzung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom(0)-Derivate 10-12

#### III.5.2.1 Umsetzung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) 10

##### III.5.2.1.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.2.1.1:** Haptotrope Umlagerung des 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes 10 zum Isomer 23.

Die Umsetzung von **10** wurde bei 90 °C durchgeführt in Di(n-butyl)ether und wurde von starken Zersetzungserscheinungen ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande) begleitet. Nach insgesamt 7 h bei 90 °C waren im IR-Spektrum keine Eduktbanden mehr zu beobachten. An deren Stelle waren nun IR-Banden des Produktes **23** ( $1972 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $1913$  und  $1903 \text{ cm}^{-1}$  („E“)) getreten. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Reaktion beendet.

Das nach Abdestillieren des Di(n-butyl)ethers aufgenommene DC (Laufmittel PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 3/1) wies - in Übereinstimmung mit den aus dem IR-Spektrum ersichtlichen starken Zersetzungserscheinungen ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande) - auf eine recht komplexe Zusammensetzung des Produktgemisches hin. So waren mehrere Spots unter dem UV-Licht zu sehen, von denen zwei große Spots auffielen. Einer dieser beiden Spots ( $R_f = 0.67$ ) sprach aufgrund seiner orangenen Färbung für den Tricarbonylchrom-Komplex **23**. Der zweite große Spot besaß einem  $R_f$ -Wert von 0.86 und fluoreszierte unter dem UV-Licht blau. Er wurde dem während der Reaktion durch Zersetzung freigesetzten Phenanthren-Liganden zugeordnet, da der Spot sich mit der Zeit an Luft durch Oxidation zum Chinon gelb-orange färbte.

Aus dem in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Rohspektrum ergab sich der klare Hinweis auf die Existenz eines Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes (**23**, Signal bei  $232.69 \text{ ppm}$ ). Im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums waren mit 27 Kohlenstoffsignalen im Bereich von 150 bis 89 ppm fast die zwei Phenanthrenen als Hauptprodukte entsprechende Zahl von

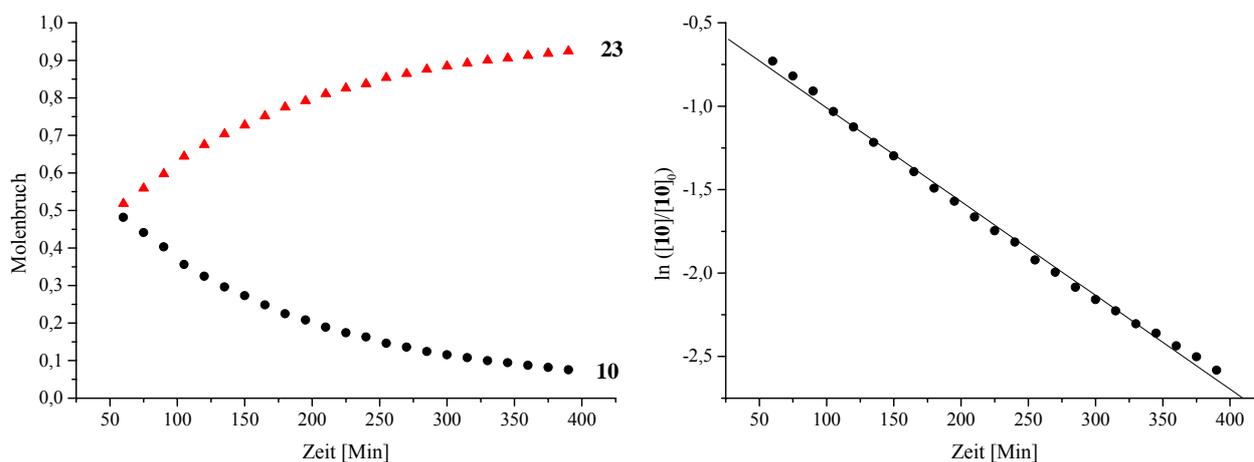
28 aromatischen Kohlenstoffatomen vorhanden. Auch im aliphatischen Bereich können mit 17 Kohlenstoffsignalen etwa der doppelte Satz der für zwei Phenanthrene zu erwartenden 18 Signale beobachtet werden. Der Befund des doppelten Signalsatzes wird auch durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gestützt, in dem die aus der Integration hervorgehenden 12 aromatischen Wasserstoffatome genau zwei Phenanthrenen im Produktgemisch entsprechen.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte mit feinem Kieselgel und  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/1$  als Laufmittel. Bedingt durch die starken Zersetzungserscheinungen während der Reaktion konnten nur 19 % des Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **23** isoliert werden.

### III.5.2.1.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Die Reaktion des Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexes **10** unter NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle wurde in Hexafluorbenzol bei 75 °C (348 K) durchgeführt.

Bereits bei Erreichen der Reaktionstemperatur hatte die Umlagerung von **10** zu **23** eingesetzt. Nach rund 3 Stunden hatten die Intensitäten der Signale von **10** zugunsten des Produktes **23** deutlich abgenommen. Nach ca. 17 h bei 75 °C waren die Signale des Eduktes **10** dann verschwunden.



**Abb. III.5.2.1.2:** Konzentrationsprofile der haptotropen Metallwanderung des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **10** zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer **23** in Hexafluorbenzol bei 75 °C (348 K).

**Abb. III.5.2.1.2** zeigt die aus der Umlagerung bei 75 °C in Hexafluorbenzol gewonnenen Konzentrationsprofile. Hieraus ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der nach erster Ordnung verlaufenden Reaktion der Wert  $k = (5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Aus der Geschwindigkeitskonstante folgt mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ein Wert von  $100.7 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ein tabellarischer Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten und freien Aktivierungsenthalpien der Umlagerungen der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **10-16** findet sich in Kapitel III.5.3.6.

### III.5.2.1.3 Zusammenfassung

Die haptotrope Metallwanderung des Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **10** wurde in Hexafluorbenzol (durch Kernresonanzspektroskopie als Sonde) bei 75 °C (348 K), sowie in Di(n-butyl)ether (mittels IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle) bei 90 °C untersucht.

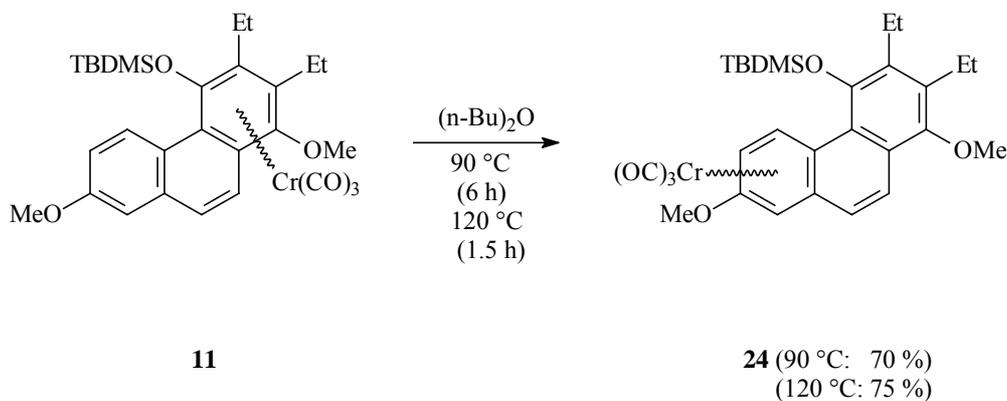
Bei 75 °C (333 K) wurde für die Umsetzung **10** → **23** eine Geschwindigkeitskonstante bestimmt, die etwa um den Faktor 13 größer als der Wert des vergleichbar substituierten Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]naphthalin)chrom(0) **A**,  $(4.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [196], ist. Auch die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion des Phenanthren-Komplexes **10** weist im Vergleich zu **A** ( $108.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [196]) auf eine leichter verlaufende Reaktion hin. Der Wert von  $\Delta G^\ddagger = 100.7 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Fall von **10** → **23** liegt deutlich unter der theoretisch für die  $\eta^6$ - $\eta^6$ -Metallshift im Cyclopenta[1]phenanthren-Liganden ermittelten Größe von  $159.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Kapitel II.4 [25b]).

Während der Reaktion von **10** in Di(n-butyl)ether kam es zu deutlichen Zersetzungserscheinungen; das Umlagerungsprodukt **23** konnte mit einer Ausbeute von nur 19 % isoliert werden. Verantwortlich hierfür könnte die recht große helicale Verdrillung des Phenanthren-Gerüsts (Torsionswinkel im Festkörper von  $19.9^\circ$ , siehe Kapitel III.4.1.2.1) sein, die durch die Wechselwirkung des voluminösen TBDMS-Restes mit dem Wasserstoffatom an C5 verursacht wird.

Es konnten keine Hinweise auf eine haptotrope Umlagerung, die lediglich bis zum mittleren Ring des Phenanthrens verläuft, festgestellt werden. Im Produkt **23** ist die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit an den nicht-hydrochinoiden terminalen Ring koordiniert. Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring im Phenanthren konnte weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

### III.5.2.2 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,7-dimethoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **11**

#### III.5.2.2.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.2.2.1:** Haptotrope Umlagerung des 1,7-Dimethoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **11** zum Isomer **24**.

Die Umsetzung wurde bei 90 und 120 °C in Di(n-butyl)ether durchgeführt.

Bei 120 °C hatte der Edukt-Komplex **11** laut der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle nach 1 Stunde vollständig abreagiert. Zu diesem Zeitpunkt waren an die Stelle der Banden des Eduktes **11** (1957 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>), 1893 und 1882 cm<sup>-1</sup> („E“)) die Banden von **24** (1969 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>), 1906 und 1897 cm<sup>-1</sup> („E“)) getreten. Daneben waren noch mäßig ausgeprägte Zersetzungserscheinungen (mittelstarke Cr(CO)<sub>6</sub>-Bande bei 1988 cm<sup>-1</sup>) zu beobachten. Schließlich war bei 1957 cm<sup>-1</sup> eine gering-intensive fünfte Bande vorhanden, die auf einen nicht-umgesetzten Rest des Edukt-Komplexes **11** schließen ließ (die dazu gehörenden „E“-Banden waren aufgrund der geringen Intensität der A<sub>1</sub>-Bande nicht zu detektieren). Alle Banden (1988, 1969, 1957, 1906 und 1897 cm<sup>-1</sup>) waren auch nach 2 Stunden Reaktionszeit vorhanden, wobei die Bande bei 1957 cm<sup>-1</sup> nicht an Intensität abgenommen hatte. Dagegen hatten in derselben Zeit sehr wohl die Zersetzungserscheinungen in Gestalt der Bande bei 1988 cm<sup>-1</sup> zugenommen, weshalb die Reaktion nach 1.5 Stunden beendet wurde.

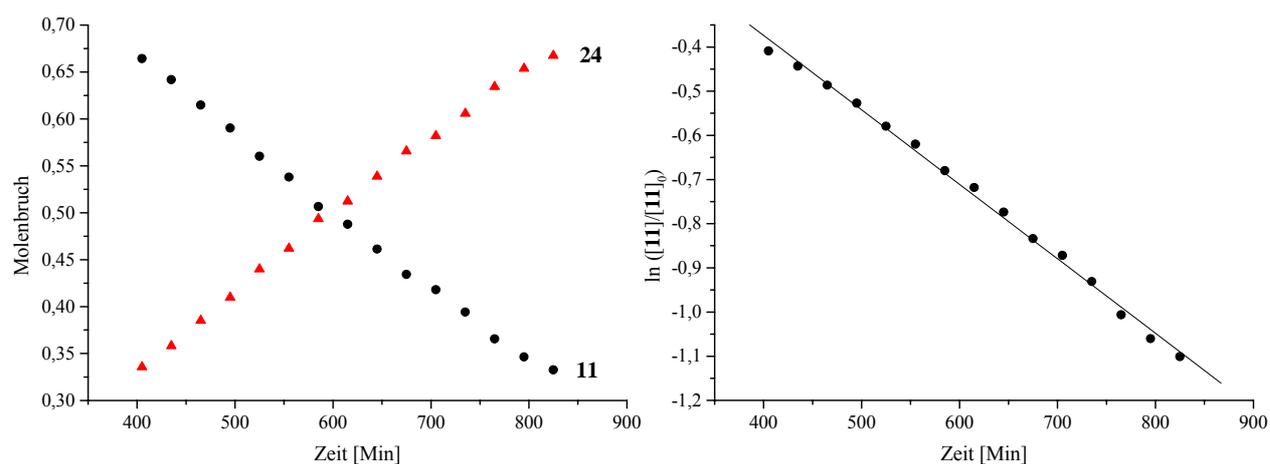
Die bei 90 °C durchgeführte Reaktion von **11** war dagegen erst nach 6 Stunden beendet. Die am Ende der Umsetzung bei 90 °C im IR-Spektrum beobachteten Banden stimmten mit denen der beim Ende der Reaktion von **11** bei 120 °C detektierten überein. Dies trifft auch für die schwach intensive Bande bei 1957 cm<sup>-1</sup> zu. Die Cr(CO)<sub>6</sub>-Bande war bei Ende der Reaktion mittelstark ausgebildet.

Die DC-Analyse des Reaktionsgemisches ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3/1$ ) nach Abdestillieren des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Bestandteile ergab für die beiden bei 90 bzw. 120 °C durchgeführten Ansätze jeweils zwei im sichtbaren Licht orange gefärbte Spots und einen dritten, unter dem UV-Licht sichtbaren und auf der DC-Karte vor den beiden orangenen Spots laufender Spot. Die für zwei Tricarbonylchrom-Komplexe sprechenden zwei orangenen Spots besitzen die  $R_f$ -Werte 0.32 und 0.43.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mittels feinem Kieselgel und  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Laufmittel (Konzentrationsgradient von 3/1 bis 2/1). Es konnten zwei orange gefärbte Substanzen isoliert werden. Zuerst wurden 5 % (Durchführung bei 90 °C) bzw. 4 % (Durchführung bei 120 °C) des Edukt-Komplexes **11** ( $R_f = 0.43$ ) eluiert. Dann folgte der {4b,5,6,7,8,8a}-koordinierte Tricarbonyl(1,7-dimethoxyphenanthren)chrom-Komplex **24** ( $R_f = 0.32$ ) mit Ausbeuten von 70 (Reaktionsführung bei 90 °C) bzw. 75 % (Reaktionsführung bei 120 °C).

### III.5.2.2.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Die Untersuchung der haptotropen Umlagerung von **11** im analytischen Maßstab wurde mit Octafluortoluol als Lösungsmittel bei 90 °C (363 K) durchgeführt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur hatte die Umsetzung eingesetzt, wie beispielsweise neu hinzugetretene Signale im Verschiebungsbereich zwischen 6 und 5 ppm, die dem Umlagerungsprodukt **24** entsprechen, zeigten. Bereits nach einer weiteren Stunde bei 90 °C waren die Signale des



Eduktes **11** nicht mehr zu detektieren

**Abb. III.5.2.2.2:** Konzentrationsprofile der haptotropen Metallwanderung des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(1,7-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **11** zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer **24** in Octafluortoluol bei 90 °C (363 K).

Die erhaltenen Konzentrationsprofile der Reaktanden zeigt **Abb. III.5.2.2.2**. Die Umsetzung von **11** verläuft wie die der Stammverbindung **10** nach erster Reaktionsordnung; für die *Geschwindigkeitskonstante*  $k$  konnte ein Wert von  $(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden.

Aus der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ergibt sich mittels der *Eyring-Gleichung* für die *freie Aktivierungsenthalpie*  $\Delta G^\ddagger$  ein Wert von  $109.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ein tabellarischer Vergleich der kinetischen Daten zu den Umlagerungen der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **10-16** findet sich in Kapitel III.5.3.6.

### III.5.2.2.3 Zusammenfassung

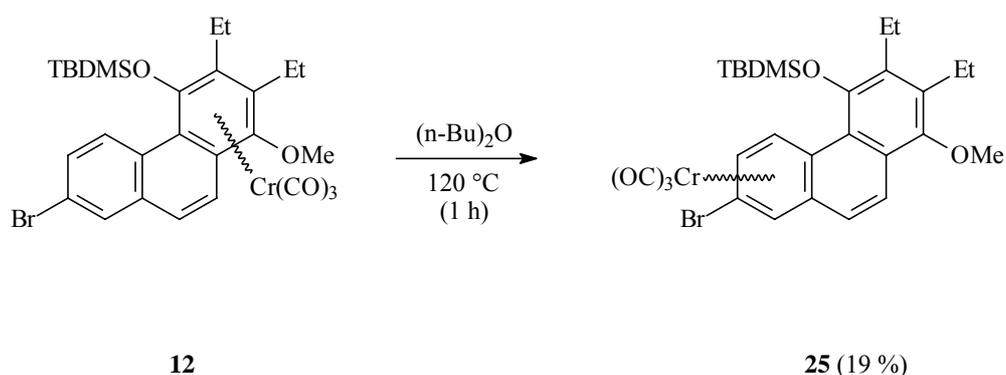
Die Reaktion des Tricarbonyl(7-methoxyphenanthren)chrom-Derivates **11** wurde in Di(n-butyl)ether bei 90 und 120 °C und in Octafluortoluol bei 90 °C durchgeführt. Der in Di(n-butyl)ether durchgeführte präparative Ansatz erbrachte bei beiden Temperaturen ähnlich hohe Ausbeuten des Umlagerungsproduktes **24** um die 70 %.

Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring des Phenanthren-Liganden konnte weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

Die zur Ermittlung kinetischer Daten durchgeführte Reaktion in Octafluortoluol bei 90 °C (363 K) lieferte für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der Umlagerung **11** → **24** die Größe  $109.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Damit verläuft die Umlagerung von **11** mit einem deutlich größeren Energieaufwand als die des am nicht-hydrochinoiden terminalen Ring unsubstituierten **10** ( $\Delta G^\ddagger = \text{ca. } 100.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ferner liegt der Wert der für die Reaktion von **11** bestimmten freien Aktivierungsenthalpie auch leicht oberhalb der für Tricarbonyl(2,3-diethyl-4,5-dimethoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-naphthalin)chrom(0) **A** bei 75 °C in Hexafluortoluol erhaltenen Größe von  $107.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei 70 °C (343 K), unkorrigiert) [197].

### III.5.2.3 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}- Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy- 4-[t-(butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **12**

#### III.5.2.3.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.2.3.1:** Haptotrope Umlagerung des 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **12** zum Isomer **25**.

Die Umsetzung von **12** wurde in Di(n-butyl)ether bei 120 °C durchgeführt. Hierbei traten nach 0.5 h sehr starke Zersetzungserscheinungen ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande) auf. Neben weiterhin vorhandenen Eduktbanden (1959 ( $A_1$ ), 1899 und 1888  $\text{cm}^{-1}$  („E<sup>c</sup>“)) war ein zweiter Bandensatz (1978  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), 1920 und 1914  $\text{cm}^{-1}$  („E<sup>c</sup>“)) vorhanden, der zum Produkt **25** paßt. Nachdem die  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande nach 1 h Reaktionszeit weiter an Intensität zugenommen hatte, ansonsten aber keine Zunahme der Intensitäten der Produktbanden zu beobachten war, wurde die Reaktion abgebrochen.

Im nach dem Abdestillieren des Di(n-butyl)ethers aufgenommenen DC (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 2/1) waren zwei orange gefärbte Spots zu erkennen, denen Substanzen mit den  $R_f$ -Werten von 0.47 bzw. 0.50 entsprechen, die demnach zwei Tricarbonylchrom-Komplexen zuzuordnen sind. Daneben sind weitere, unpolare und unter dem UV-Licht sichtbare Spots vorhanden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes ließ drei Carbonyl-Signale (231.57, 232.69 und 233.38 ppm) erkennen.

Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (Laufmittel: PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 2/1). Dabei wurden zwei orange gefärbte Fraktionen isoliert, wobei die 1. Fraktion aus einem Substanzgemisch bestand, dessen Hauptanteil das Umlagerungsprodukt von **12**,  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(7-brom-1-methoxyphenanthren)chrom(0) **25**, bildet. Dafür spricht ein Doppeldublett bei 5.59 ppm für H6 und ein Signal bei 6.21 ppm mit einem durch eine Fernkopplung verursachtes Dublett für H8. Weitere, **25** zuzuschreibende Signale im aromatischen Verschiebungsbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums liegen bei 7.23 und 7.82 ppm (jeweils Dubletts, H9 bzw. H10) sowie 7.72 (Dublett, H5).

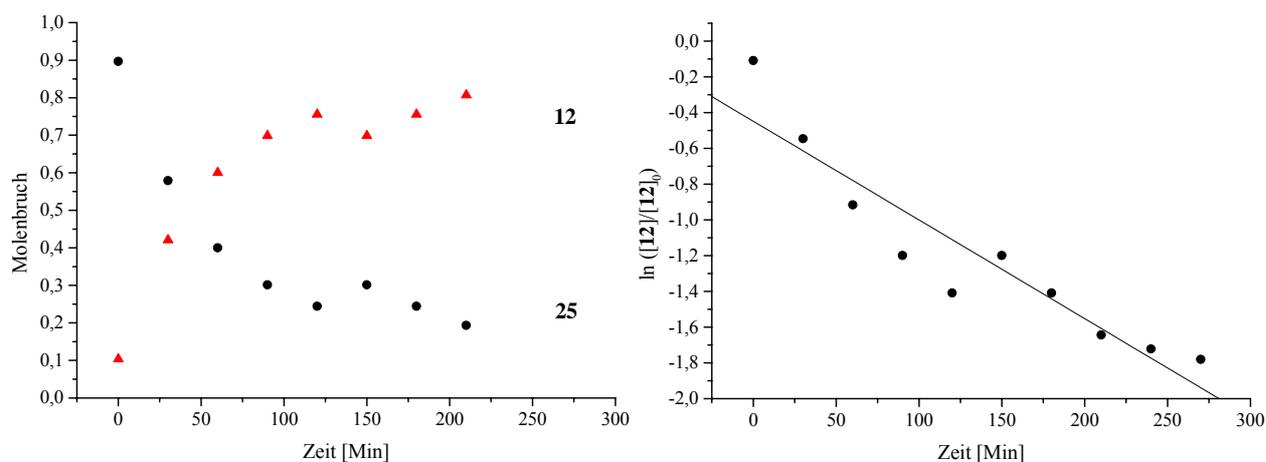
Der zweite Tricarbonylchrom-Komplex in dieser Mischfraktion ist ein nicht-umgesetzter Rest des Edukt-Komplexes **12**, für dessen Identität mit dem Edukt des haptotropen Metallshiftes besonders das am meisten tieffeldverschobene Signal bei 8.89 ppm (H5) charakteristisch ist. Erneute säulenchromatographische Behandlung des Substanzgemisches führte zur Auftrennung in **25** (19 % Ausbeute) und **12** (4 % Ausbeute).

Als zweite, polarere Fraktion wurde ein Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplex in 6 % Ausbeute isoliert, der sich vom Umlagerungsprodukt **25** durch die Anwesenheit eines Wasserstoffatoms anstelle des Brom-Substituenten an C7 unterscheidet. Analytisch ist dies im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch ein Doppeldublett bei 5.91 ppm für H8 und darüber hinaus noch zwei Pseudotriplets (für H6 und H7) zu sehen. Die Substanz ist identisch mit  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom **23**. Damit ist eine Debromohydrierung eingetreten, die entweder vor oder nach dem Umlagerungsprozess stattgefunden hat. Berichte in der Literatur, welche eine analoge Transformation eines Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes in einem (polaren) Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen beschreiben, sind nicht bekannt. Ein für diese Nebenreaktion zuträglicher Effekt durch die Reaktionstemperatur von 120 °C erscheint aber wahrscheinlich.

### III.5.2.3.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Die Untersuchung der Kinetik der haptotropen Metallwanderung von **12** wurde mit Octafluortoluol als Lösungsmittel bei 90 °C (363 K) unternommen. Nach 0.5 h bei 90 °C konnten erstmals Signale des Umlagerungsproduktes **25** detektiert werden. Nach 4 Stunden Reaktionszeit war nur noch eine leichte Zunahme der Intensität der Produktsignale zu beobachten.

Zur Ermittlung kinetischer Daten der Reaktion von **12** zu **25** wurden die beiden in *Abb. III.5.2.3.2* abgebildeten Konzentrationsprofile erstellt. Aus dem rechten Graphen lassen sich für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  die Werte  $(5.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$  bzw.  $105.2 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermitteln. Allerdings könnte die relativ große Abweichung einzelner Meßpunkte vom exponentiellen Verlauf des Graphen im linken bzw. von der Ausgleichsgerade im rechten Konzentrationsprofil die teilweise Zersetzung des Edukt-Komplexes **12** während der Reaktion widerspiegeln, wodurch ein gewisser Anteil an freien Liganden während der Messung vorgelegen hätte. Der freigesetzte Ligand kann sich prinzipiell an der Reaktion beteiligen und den Verlauf der Umlagerung nach erster Reaktionsordnung zumindest teilweise unwahrscheinlich machen. Somit ist die Angabe von Reaktionsgeschwindigkeit und freier Aktivierungsenthalpie für die Reaktion **12**  $\rightarrow$  **25** als ein Prozeß erster Reaktionsordnung als nicht berechtigt anzunehmen.



**Abb. III.5.2.3.2:** Konzentrationsprofile der haptotropen Metallwanderung des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **12** zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer **25** in Octafluortoluol bei 90 °C (363 K).

### III.5.2.3.3 Zusammenfassung

Die Befunde der Umsetzung des 7-Brom-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Komplexes **12** in Di(n-butyl)ether und Octafluortoluol ergeben übereinstimmend, daß Brom in der 7-Stellung des nicht-hydrochinoiden terminalen Ringes relativ zu der in diesem Ring unsubstituierten Verbindung **10** (R = H) die haptotrope Umlagerung hemmt. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden bei den Reaktionen des 7-unsubstituierten Komplexes **10** (R = H) und der an C7 substituierten Verbindung **11** (R = OMe), bei denen keine nennenswerte Hinderung der Umlagerung zu beobachten ist.

Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring im Phenanthren konnte weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

### III.5.2.4 Spektroskopische Charakterisierung der Produkte **23-25**

Einige  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **23-25** zeigt **Tab. III.5.2.4-1**. Die Verschiebungen von H5 liegen in den Verbindungen gegenüber den Werten bei **19-21** um ca. 1.5 ppm hochfeldverschoben und zeigen damit den entschirmenden Effekt des an den nicht-hydrochinoiden terminalen Ring koordinierten Tricarbonylchrom-Fragmentes. Die Methoxy-Protonen von **23-25** zeigen eine leichte Hochfeldverschiebung von 0.5-1 ppm gegenüber den  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-

Tricarbonylchrom-Komplexen **10-12**. Die Signallagen der Methyl- und Ethylen-Protonen der Ethyl-Substituenten an C2 und C3 von **10-12** zeigen keine signifikante Verschiebungsänderung gegenüber den isomeren Komplexen **23-25**.

Verbindung	H5 [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		Ethyl-Substituenten [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>23</b>	7.77	3.88	1.17	-0.24	1.20	2.59-2.79 (m)
				-0.06	1.26	2.93-3.12 (m)
<b>24</b>	7.90	3.84	1.16	-0.20	1.16	2.57-2.76 (m)
		3.87 [198]		-0.05	1.20	2.89-3.10 (m)
<b>25</b>	7.82	3.86	1.16	-0.21	1.17	2.58-2.76 (m)
				-0.06	1.20	2.87-3.10 (m)

**Tab. III.5.2.4-1:** Übersicht der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der η<sup>6</sup>-{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **23-25** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>, „m“ = Multipllett).

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]			Ethyl-Substituenten [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>23</b>	232.69	62.91	25.95	18.38	-4.90	15.10	20.24
					-2.83	15.57	21.06
<b>24</b>	233.16	55.67	25.92	18.36	-4.89	15.08	20.12
		62.83 [199]			-2.71	15.56	21.05
<b>25</b>	231.57	62.91	25.91	18.37	-4.92	15.04	20.21
					-2.71	15.53	21.05

**Tab. III.5.2.4-2:** Übersicht der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der η<sup>6</sup>-{4b,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **23-25** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

Die Verschiebungen der 7-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe **24** und **25** zeigen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (**Tab. III.5.2.4-2**) für die Carbonyl-Liganden relativ zur an C7 unsubstituierten Verbindung **23** bei Anwesenheit eines +M-Substituenten (OMe, **24**) eine Shift zu höheren Werten, während ein -I-Substituent (Br, **25**) zur Abschirmung führt. Die Kohlenstoffatome der an den (metallfreien) hydrochinoiden Ring gebundenen TBDMS- und Ethyl-Substituenten in Verbindungen **23-25** erscheinen sowohl entschirmt als auch abgeschirmt. Eine Entschirmung zeigen die in der t-Butyl-Gruppe des TBDMSO-Substituenten und in den beiden Ethyl-Gruppen vorhandenen Kohlenstoffatome.

[198] Verschiebungen der Methoxy-Substituenten an C1 bzw. C7.

Die beiden direkt an das Siliciumatom gebundenen Methyl-Kohlenstoffatome der TBDMSO-Gruppe zeigen dagegen eine relativ zu **10-12** abgeschirmte Signallage.

Wie bei den isomeren Verbindungen **10-12** lassen sich auch bei den Massenspektren der Tricarbonylchrom-Komplexe **23-25** (*Tab. III.5.2.4-3*) keine  $[M^+-CO]$ -Peaks registrieren. Der Basispeak ist bei allen drei Substanzen der  $[M^+-3CO]$ -Peak.

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub>	“E“
<b>23</b>	530 [8.3]	-	474 [8.4]	446 [100]	1972	1903 1913
<b>24</b>	560 [10.0]	-	504 [1.6]	476 [100]	1969	1897 1906
<b>25</b>	608 [8.3]	-	554 [5.8]	526 [100]	1978	1914 1920

*Tab. III.5.2.4-3: Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten der umgelagerten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe 23-25.*

Die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Verbindungen **23-25** zeigen gegenüber den Edukten **10-12** eine Hypsochromie von ca. 10-15 cm<sup>-1</sup>. In den IR-Spektren der Verbindungen **23-25** (*Tab. III.5.2.4-3*) läßt sich ein elektronischer Einfluß der Substituenten an C9 auf die CO-Valenzschwingungen feststellen. So ist die Schwingung bei der 9-Methyl-substituierten Verbindung **23** relativ zur unsubstituierten Substanz **22** bathochrom verschoben, während umgekehrt der Halogen-substituierte Komplex **25** einen hypsochromen Bandenshift zeigt.

### III.5.3 Umsetzung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}- Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)- Derivate 13-16

Dieses Kapitel behandelt die haptotrope Metallwanderung der Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)-Derivate **13-16**.

[199] Verschiebungswert des Methoxy-Substituenten an C7 bei 55.67 ppm; Verschiebungswert des Methoxy-Substituenten an C1 bei 62.83 ppm.



Reaktionslösung vor. Nach 9 Stunden Gesamtreaktionszeit waren neben nur geringer Zersetzung (schwache  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande) die Banden des Komplexes **26** vorhanden.

Die dünnschichtchromatographische Kontrolle des nach der Reaktion bei 120 °C erhaltenen Reaktionsgemisches ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/1$ ) ergab zwei orange gefärbte Spots bei  $R_f = 0.32$  und 0.58. Unter dem UV-Licht wurden zwei weitere Spots sichtbar; der unpolarste dieser beiden färbte sich allmählich an der Luft gelb-orange. Damit dürfte es sich hierbei um den durch teilweise Zersetzung frei gesetzten Phenanthrohydrochinon-Liganden handeln, der durch Oxidation auf dem Kieselgel in das (farbige) Chinon umgewandelt wird.

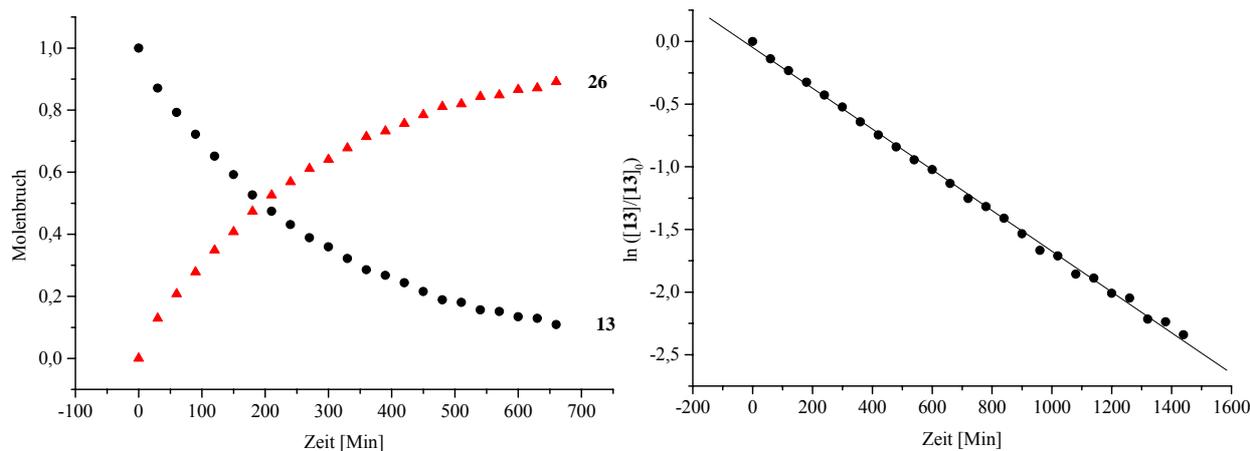
Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/1$ ) führte zur Isolierung von zwei Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexen. Bei der unpolareren von beiden Verbindungen ( $R_f = 0.58$ ) handelt es sich um den  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-koordinierten Komplex **26** (90 % Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C, 70 % Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C). Im Fall der Reaktionsführung bei 120 °C konnte neben **26** noch der Bis-Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplex **32** ( $R_f = 0.32$ ) erhalten werden.

Die Bildung von **32** ist auf die teilweise Übertragung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmentes (entweder als  $\sigma$ -Komplex mit Di(n-butyl)ether oder direkt von einem der beiden Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe) auf ein Molekül **13** oder **26** unter dem Einfluß der benutzten hohen Temperaturen zurückzuführen. Diese hohen Temperaturen ermöglichen einen höheren intermolekularen Anteil am Umlagerungsprozeß

### III.5.3.1.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Zur Verfolgung der haptotropen Metallwanderung von **13** mittels der NMR-Spektroskopie wurde die Substanz in Hexafluorbenzol gelöst und die Lösung auf 75 °C erhitzt. Nach etwa 0.5 h konnte das Einsetzen der Reaktion beobachtet werden und nach ca. 12 h Reaktionszeit hatte der überwiegende Teil des Eduktes abreagiert.

Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Umsetzung **13**  $\rightarrow$  **26** wurden die in *Abb. III.5.3.1.2* abgebildeten Konzentrationsprofile gewonnen. Aus dem rechten Profil wurde die Geschwindigkeitskonstante des Prozesses zu  $k = (1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.



**Abb. III.5.3.1.2:** Konzentrationsprofile der haptotropen Metallwanderung des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **13** zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer **26** in Hexafluorbenzol bei 75 °C (348 K).

Die Eyring-Gleichung ergab hieraus für die freie Aktivierungsenthalpie einen Wert von  $\Delta G^\ddagger = 104.3 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ein tabellarischer Vergleich der kinetischen Daten zu den Umlagerungen der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **10-16** findet sich in Kapitel III.5.3.6.

### III.5.3.1.3 Zusammenfassung

Sowohl in Di(n-butyl)ether bei 90 °C bzw. bei 120 °C als auch in Hexafluorbenzol 75 °C führt die Umsetzung des 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **13** zur vollständigen Umsetzung des Eduktes. Während in allen drei Fällen sich das haptotrope Umlagerungsprodukt **26** bildete, trat im Fall der Umsetzung in Di(n-butyl)ether bei 120 °C zusätzlich der Bis-Tricarbonylchrom-Komplex **32** als Zeichen der teilweisen Zersetzung der Verbindungen **13** und/oder **26** und eines teilweise intermolekular verlaufenden Reaktionsweges auf.

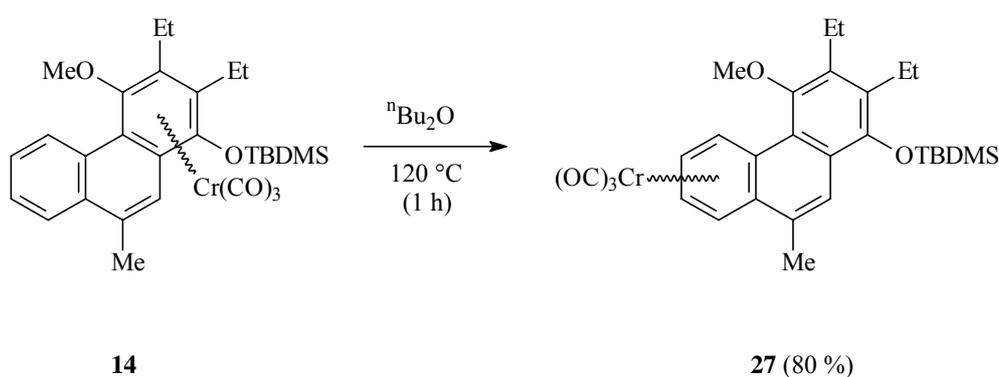
Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring im Phenanthren konnte auch hier weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

Die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmten Geschwindigkeitskonstante der Reaktion **13**  $\rightarrow$  **26** ist kleiner als die der Umlagerung des konstitutionsisomeren Komplexes **10**. Dies korrespondiert mit einer erhöhten freien Aktivierungsenthalpie im Fall der Umsetzung von **13**. Betrachtet man dies im Zusammenhang mit den Torsionswinkel von **10** (19.9°) und **13**

(8.1°) im Feststoff, so geht hier bei der Umlagerung in Hexafluorbenzol eine Verminderung der helicalen Verdrillung mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit einher.

### III.5.3.2 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) 14

#### III.5.3.2.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.3.2.1:** Haptotrope Umlagerung des 4-Methoxy-9-methylphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes 14 zum Isomer 27.

Die Umsetzung wurde bei 120 °C in Di(n-butyl)ether durchgeführt.

Die in Di(n-butyl)ether durchgeführte Umlagerung von **14** zu **27** erwies sich als eine sehr rasch voranschreitende Reaktion. Schon nach 0.25 h Reaktionszeit waren die zu den Eduktbanden ( $A_1$ : 1959  $\text{cm}^{-1}$ , „E“: 1897 und 1882  $\text{cm}^{-1}$ ) neu hinzugetretenden Banden von **27** ( $A_1$ : 1970  $\text{cm}^{-1}$ , „E“: 1911 und 1901  $\text{cm}^{-1}$ ) erheblich intensiver als die des Eduktes. Zu diesem Zeitpunkt waren nur geringe Zersetzungserscheinungen in Gestalt der  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande zu beobachten. Nach 0.75 h Reaktionszeit waren keine Eduktbanden im IR-Spektrum festzustellen; die Reaktion wurde beendet, als nach einer weiteren Stunde die Chromhexacarbonyl-Bande an Intensität zunahm.

Im DC (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 3/1) waren zwei intensive Spots mit  $R_f$  = 0.47 (orange gefärbt) bzw. 0.64 (UV-aktiv) zu beobachten.

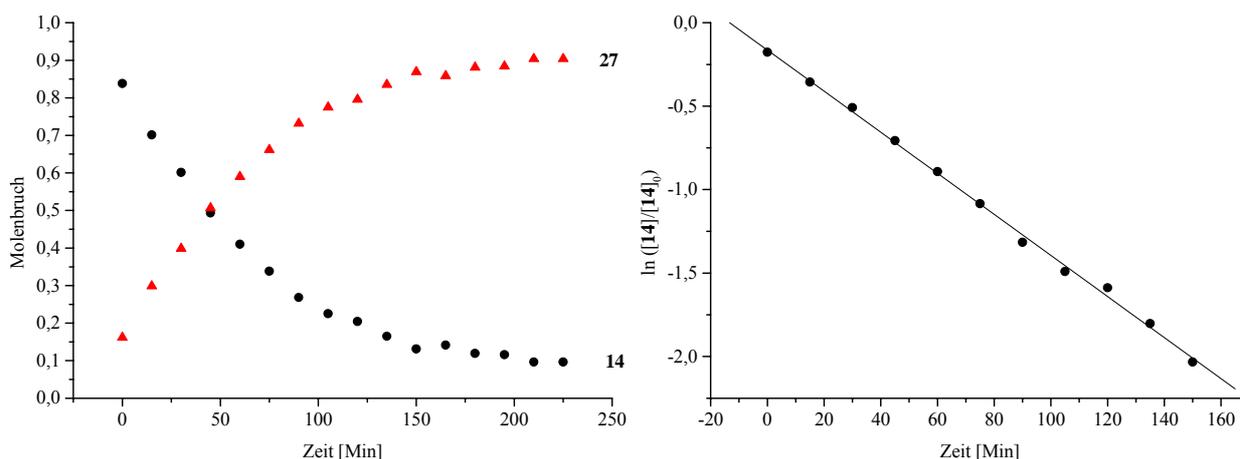
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum sind im Verschiebungsbereich von 4 bis 10 ppm Signale zweier Substanzen zu beobachten; eine davon liegt als Hauptbestandteil vor. Dieser Hauptbestandteil weist Signale bei 7.87 (Dublett-Struktur, H5), 7.70 (Singulett, H10), 6.08 (Dublett-Struktur, H8) und 5.52-5.58 ppm (Multipllett, H6 und H7) auf und entspricht dem Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplex **27**. Neben den genannten Resonanzen existieren

weitere Absorptionen bei 9.60 (Dublett-Struktur), 8.02 (Dublett-Struktur) und 7.60-7.62 ppm (Multipllett), die bei Abwesenheit weiterer Substanzen im Reaktionsgemisch (laut Dünnschichtchromatogramm) auf während der Umlagerung teilweise freigesetzten Phenanthren-Liganden hindeuten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Rohspektrum lag nur eine Resonanz für die Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 232.89 ppm vor. Dies bestätigt, daß nur ein einziger Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplex im Produktgemisch vorhanden war.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3/1$ ) des Reaktionsgemisches erbrachte 80 % des  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-koordinierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexes **27**.

### III.5.3.2.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.3.2.2:** Konzentrationsprofile der haptotropen Metallwanderung des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(4-methoxy-9-methylphenanthren)chrom-Komplexes **14** zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer **27** in Octafluortoluol bei 90 °C (363 K).

Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der haptotropen Umlagerung von **14** geschah mit Octafluortoluol bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C (363 K). Bereits nach dem Kalibrieren des NMR-Röhrchens auf 90 °C läßt sich der Beginn der haptotropen Metallwanderung feststellen. Nach ca. 0.75 h bei 75 °C sind laut NMR-Befund etwa gleich große Mengen von Edukt- und Produkt-Komplex vorhanden. Die Messung bei 3.75 h nach Erreichen von 90 °C weist schließlich kein Edukt **14** nach.

**Abb. 5.3.2.2** zeigt die durch kinetische Auswertung dieser Umlagerung gewonnenen zwei Konzentrationsprofile.

Aus dem rechten Profil ergibt sich danach für die Geschwindigkeitskonstante der Wert  $k = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die *Eyring*-Gleichung liefert daraus für die freie Aktivierungsenthalpie den Wert  $\Delta G^\ddagger = 102.8 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

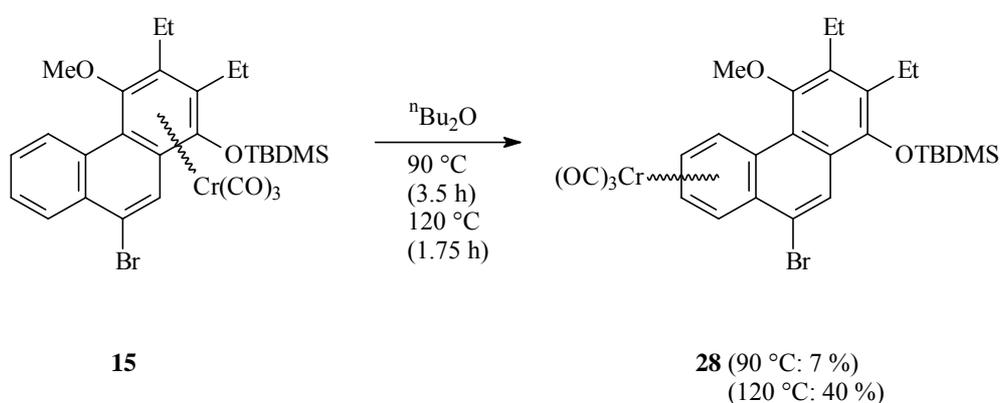
### III.5.3.2.3 Zusammenfassung

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten und freien Aktivierungsenthalpien der Umsetzung von **14** gegenüber der von **10** (beide bei 90 °C durchgeführt) erweist, daß die Umlagerung von **14** (bezogen auf  $k$  etwa um den Faktor 7) schneller als die von **10** verläuft. Daraus läßt sich ableiten, daß die Methyl-Gruppe als +I-Substituent „am Umlagerungsweg“ einen erheblichen erhöhenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit als der Methoxy-Substituent am Ort der Zweitkoordination ausübt. Gegenüber der an C9 unsubstituierten Verbindung **13** ( $104.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion von **14** ( $102.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) kleiner.

Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring im Phenanthren konnte weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

### III.5.3.3 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-brom-2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **15**

#### III.5.3.3.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.3.3.1:** Haptotrope Umlagerung des 9-Brom-4-methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **15** zum Isomer **28**.

Die Umsetzung wurde bei 90 und 120 °C in Di(n-butyl)ether durchgeführt.

0.25 h nach Reaktionsbeginn bei 120 °C traten erstmals zusätzlich zu den **15** zuzuordnenden Banden (1963 ( $A_1$ ), 1903 und 1889  $\text{cm}^{-1}$  („E $^{\nu}$ “)) Banden des Umlagerungsproduktes **28** (1976  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), 1916 und 1910  $\text{cm}^{-1}$  („E $^{\nu}$ “)) auf. Nach 1.75 h Reaktionszeit war der Edukt-Komplex IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen. Zu diesem Zeitpunkt lagen mäßig ausgebildete Zersetzungserscheinungen (mäßig intensive  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande) vor. Nach 1.75 h Reaktionszeit begannen die Zersetzungserscheinungen stärker zu werden. Die Reaktion wurde darauf beendet.

Die versuchte Durchführung der Umlagerung von **15** bei niedriger Temperatur (90 °C) hatte auf Kosten einer nur geringen Umsetzung zu **28** verstärkte Zersetzungserscheinungen zur Folge. Dies führte zum Abbruch der Reaktion nach 3.5 Stunden.

Das nach Abdestillieren des Lösemittels der Ansätze bei 90 und 120 °C angefertigte Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 3/1) zeigte im sichtbaren Licht zwei orange gefärbte Spots. Der größere von beiden Spots besaß einen  $R_f$ -Wert von 0.52, während der weniger intensive Spot einen  $R_f$ -Wert von 0.46 hat. Daneben waren unter dem UV-Licht noch weitere 2-3 Spots zu erkennen, wobei der unpolarste und intensivste von diesen Spots mit einem  $R_f$ -Wert von 0.88 dem durch Zersetzung von Edukt- und/oder Produktkomplex gebildeten freien Liganden zuzuordnen sein dürfte.

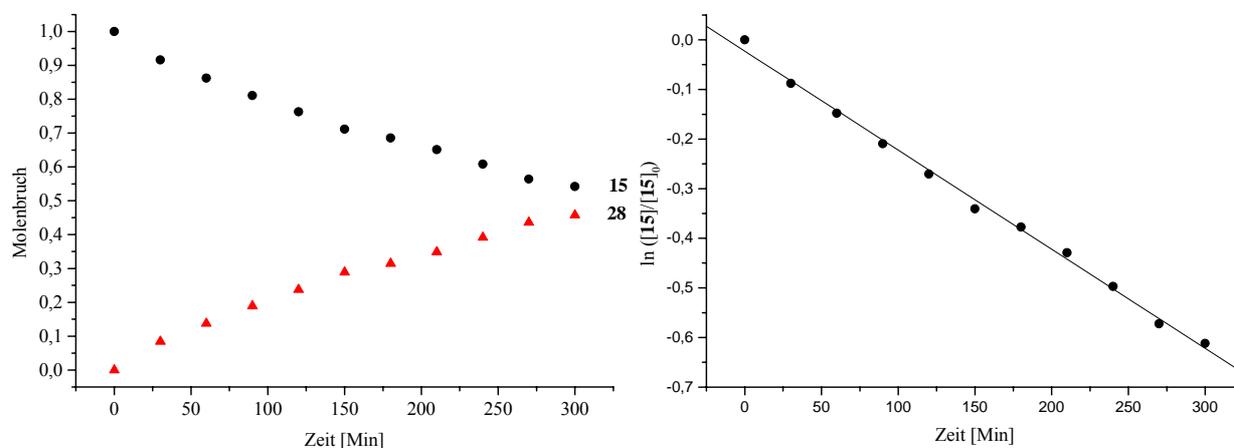
Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches erbrachte den Befund, daß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Phenanthrene vorliegen. So ist im entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein für Carbonylliganden typisches intensiveres Signal bei 231.85 ppm zu sehen. Ein zweites, weniger intensives und einem zweiten Tricarbonylchrom-Komplex entsprechendes Signal war bei 233.3 ppm zu sehen.

Die säulenchromatographische Aufreinigung des 120 °C-Ansatzes ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 3/1) führte zur Isolierung der beiden Tricarbonylchrom-Phenanthren-Derivate. Als unpolarere Verbindung ( $R_f$  = 0.52) wurde etwas Startmaterial (**15**, 5 %) re-isoliert. Darauf folgte als zweiter, polarerer Tricarbonylchrom-Komplex ( $R_f$  = 0.46) das Produkt **25** in 40 % Ausbeute. Durch Aufarbeitung des bei 90 °C durchgeführten Ansatzes konnten lediglich 7 % des Produktes **28** gewonnen werden.

### III.5.3.3.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

In Ergänzung zur IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle wurde die haptotrope Metallwanderung von **15** mit Octafluortoluol als Lösungsmittel bei 90 °C (363 K) im NMR-Spektrometer verfolgt. Die Reaktion setzte 0.5 h, nachdem die Reaktionstemperatur erreicht worden war, ein. Die Bildungstendenz des Umlagerungsproduktes **28** war gering, so daß die Umsetzung nach 5 Stunden beendet wurde.

Die aus dieser Umlagerung gewonnenen Graphen zeigt **Abb. 5.3.3.2**.



**Abb. III.5.3.3.2:** Konzentrationsprofile der haptotropen Metallwanderung des  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-brom-4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **15** zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer **28** in Octafluortoluol bei 90 °C (363 K).

Die aus der Steigung des rechten Konzentrationsprofils erhaltene Geschwindigkeitskonstante hat den Wert  $k = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Mittels der Eyring-Gleichung folgt hieraus für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 108.3 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### III.5.3.3.3 Zusammenfassung

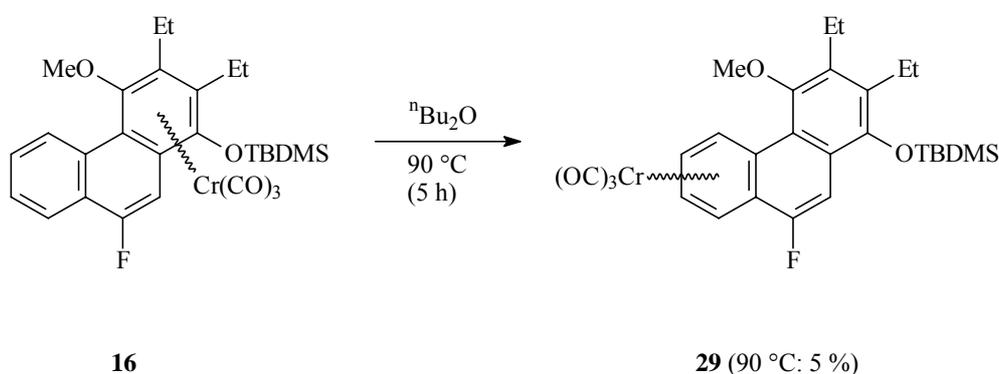
Im Gegensatz zu den an C9 unsubstituierten (**13**) bzw. mit einem +I-Substituenten funktionalisierten Phenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes (**14**) führt die Anwesenheit eines -I-Substituenten am zentralen Ring des Phenanthren-Liganden zu einer Beeinträchtigung des Umlagerungsvorganges. Diese Beeinträchtigung zeigt sich mit Di(n-butyl)ether als Lösungsmittel in der Rückgewinnung von Startmaterial, in verstärkten Zersetzungserscheinungen und einer geringeren Ausbeute an **28** resultiert.

Die NMR-spektroskopisch gewonnenen kinetischen Daten zeigen, daß nach den Werten der Geschwindigkeitskonstanten die Umsetzung der 9-Methyl-substituierten Verbindung **14** um den Faktor 6 schneller verläuft als beim 9-Brom-substituierten Komplex **15**. Auf der anderen Seite ist die aus der kinetischen Messung ermittelte freie Aktivierungsenthalpie für **15**  $\rightarrow$  **28** ( $101.3 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) etwas kleiner als für **14**  $\rightarrow$  **27** ( $102.8 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring im Phenanthren konnte weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

### III.5.3.4 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-9-fluor-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **16**

#### III.5.3.4.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.3.4.1:** Haptotrope Umlagerung des 9-Fluor-4-methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **16** zum Isomer **29**.

Die Umsetzung wurde bei 90 °C in Di(n-butyl)ether durchgeführt.

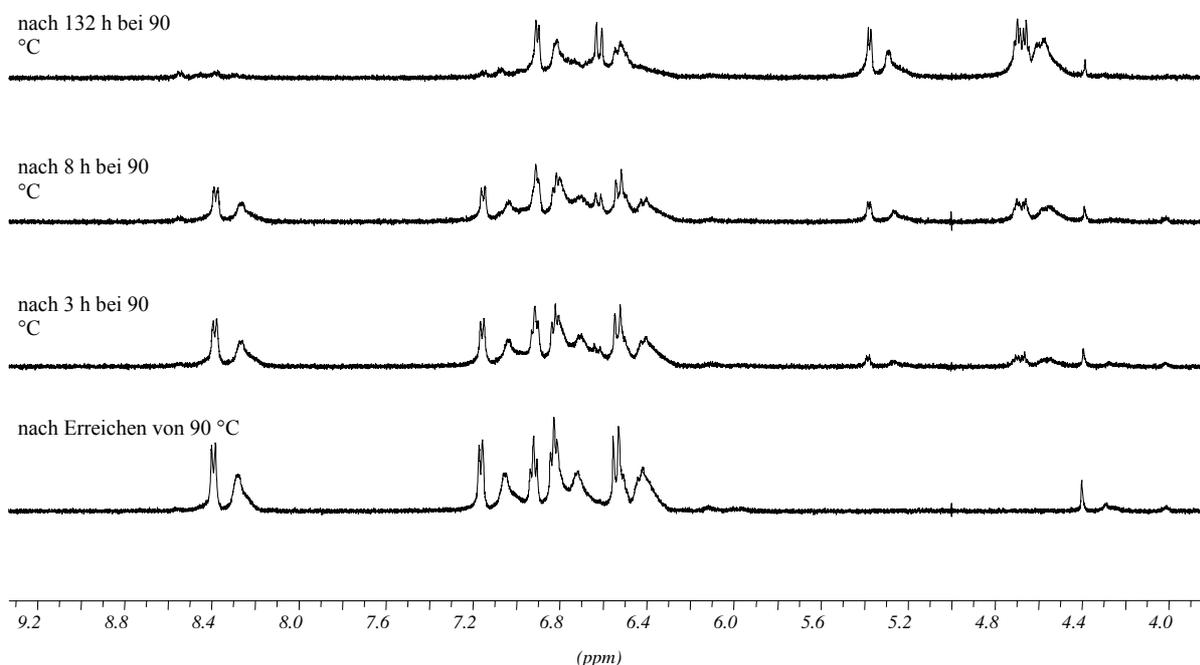
Während der bei 90 °C Innentemperatur unternommenen haptotropen Umlagerung von **16** mit Di(n-butyl)ether als Lösungsmittel trat eine nur sehr geringe Umsetzung des Eduktes zum Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplex **29** auf. Dafür trat vermehrt Zersetzung auf; nach 2 stündiger Reaktion hatte sich eine sehr intensive  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande ausgebildet. Neben dieser prominenten Bande waren weitere intensive Banden mit den vom Edukt **16** stammenden Absorptionen (1961 ( $A_1$ ), 1899 und 1886  $\text{cm}^{-1}$  („ $E^c$ “)) vorhanden. Geringe Intensitäten zeichneten dagegen die Banden von **29** (1961 ( $A_1$ ), 1899 und 1886  $\text{cm}^{-1}$  („ $E^c$ “)) aus. Als nach 3 Stunden die Intensität der  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande größer als die der  $A_1$ -Bande von **16** und keine bemerkbare Bildung von **29** festzustellen war, wurde die Reaktion abgebrochen.

Ein nach Abdestillation des Di(n-butyl)ethers angefertigtes Dünnschichtchromatogramm (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/1$ ) ergab eine Reihe von Spots, was ein Hinweis dafür ist, daß die Reaktion sehr uneinheitlich verlaufen war. Die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/1$ ) lieferte lediglich 5 % des  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-koordinierten Komplex **29** zusammen mit 7 % wiedergewonnen Eduktes **16**.

Auf die Durchführung der Reaktion bei 120 °C wurde wegen der bei 90 °C aufgetretenen ausgeprägten Zersetzungserscheinungen bei nur geringer Umsetzung des Eduktes **16** zum Produkt **29** verzichtet.

### III.5.3.4.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Trotz der geringen Neigung von **16**, sich in Di(n-butyl)ether bei 90 °C umzusetzen, wurde ein Ansatz in Octafluortoluol bei 90 °C unter NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle durchgeführt. *Abb. III.5.3.4.2* zeigt einige NMR-Profile der Reaktion im Verschiebungsbereich von 4.0 bis 9.2 ppm.



**Abb. III.5.3.4.2:** Haptotrope Metallwanderung des Tricarbonyl(9-fluor-4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **16** in Octafluortoluol bei 90 °C (Verschiebungsbereich von 4.0 bis 9.2 ppm).

Diese NMR-Profile zeigen im Gegensatz zu den Befunden der Reaktion in Di(n-butyl)ether eine weitgehende Umsetzung des Eduktes zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-koordinierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom **29**. Erste Zeichen der Umsetzung von **16** in Octafluortoluol konnten bereits nach 0.75 h bei 90 °C festgestellt werden. Die vollständige Umlagerung von **16** (diagnostisches Signal: Dublett bei 8.4 ppm (H5)) zu **29** (diagnostische Signale: Dublett bei 5.4 (H8) und Multiplett bei 4.7 ppm (H6/H7)) und dauerte rund 66 Stunden.

Die Auswertung der Einzelspektren zur Gewinnung kinetischer Daten wurde allerdings durch die teilweise Überlappung der an das Siliciumatom der TBDMSO-Substituenten gebundenen und für die Ermittlung relevanten Methyl-Gruppen zwischen 0 und 1 ppm verhindert.

#### III.5.3.4.3 Zusammenfassung

Die Umsetzung des {1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-fluor-4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexes **16** in Di(n-butyl)ether bei 90 °C verlief wie im Fall der Reaktion von 7-Brom-4-methoxyphenanthrens **15** zum Produkt **28** nur unvollständig zum Umlagerungsprodukt **29**. Vermehrt traten bei dieser Reaktion Zersetzungserscheinungen auf und das Edukt konnte teilweise re-isoliert werden.

Dagegen ist der Reaktionsverlauf bei identischer Reaktionstemperatur in Octafluortoluol erfreulicher. Hier reagierte Verbindung **15** vollständig zu **29** ab, wozu mehr als 2 Tage (66 h) nötig sind.

Eine Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Ring im Phenanthren konnte aber auch hier weder als isolierbare Verbindung, noch NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe während der Umlagerung nachgewiesen werden.

#### III.5.3.5 Spektroskopische Charakterisierung der Produkte 26-29

Im Vergleich zu den 1-Methoxyphenanthren-Komplexen **13-16** weisen die Verschiebungen von H5 in den Verbindungen **26-29** eine deutliche Entschirmung auf, die durch die Koordination des nicht-hydrochinoiden Ringes an die Tricarbonylchrom-Einheit begründet ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (*Tab. III.5.3.5-1*) liegen die Verschiebungen von H5 sämtlich (und analog zu den Verbindungen **10-12**) bei < 8 ppm. Die 9-Halogen-substituierten Komplexe **28** und **29** weisen gegenüber **26** und **27** darüber hinaus eine weitere leichte zusätzliche Hochfeldverschiebung durch den -I-Effekt des Halogens auf. Die Kohlenstoffatome der an den (metallfreien) hydrochinoiden Ring gebundenen TBDMS- und Ethyl-Substituenten zeigen kein so einheitliches Verhalten wie es in den Verbindungen **23-25** der Fall ist. Lediglich die Methylen-Protonen der Ethyl-Substituenten erscheinen alle relativ zu den Werten der isomeren Komplexe **13-16** entschirmt. Ferner zeigen die beiden direkt an das Siliciumatom gebundenen Methyl-Kohlenstoffatome der TBDMSO-Gruppe eine relativ zu **13-16** abgeschirmte Signallage. Bei den t-Butyl-Wasserstoffatomen und bei den Ethyl-Wasserstoffen dagegen treten bei **26-29** gegenüber **13-16** Protonensorten mit sowohl hochfeld-, wie auch tieffeldverschobenen Verschiebungswerten auf.

Verbindung	H5 [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]		Ethyl-Substituenten [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>26</b>	7.83	3.85	1.07	0.16 0.19	1.19 1.29	2.73-2.99 (m)
<b>27</b>	7.87	3.83	1.09	0.17 0.20	1.20 1.29	2.74-2.94 (m)
<b>28</b>	7.78	3.83	1.12	0.21 0.25	1.29	2.79-2.97 (m)
<b>29</b>	7.74	3.84	1.16	0.08 0.17	1.34 1.37	2.70-2.89 (m)

**Tab. III.5.3.5-1:** Übersicht der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der umgelagerten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **26-29** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>, „m“ = Multiplett).

Die Verschiebungen der Carbonyl-Kohlenstoffatome der 9-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **26-29** liegen sämtlich unterhalb 233 ppm, wobei die Halogen-substituierten Verbindungen sogar Werte unterhalb 232 ppm zeigen (**Tab. III.5.3.5-2**). Ein analoges Hochfeldshift im Vergleich zu den isomeren Komplexen **13-16** erfahren auch die die Methoxy-Kohlenstoffatome in **26-29**.

Verbindung	CO [ppm]	OCH <sub>3</sub> [ppm]	TBDMS-Gruppe [ppm]			Ethyl-Substituenten [ppm]	
			Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>26</b>	232.92	61.52	26.04	18.70	-3.31 -3.21	14.59 15.81	20.41 20.83
<b>27</b>	232.90	61.42	26.08	18.77	-3.37 -3.21	14.59 15.85 <b>[200]</b>	20.34 20.82
<b>28</b>	231.85	61.48	25.99	18.70	-3.51 -3.36	14.48 15.66	20.45 20.80
<b>29</b>	231.96	61.59	25.97	18.73	-3.10 -2.09	14.57 15.81	20.33 20.93

**Tab. III.5.3.5-2:** Übersicht der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarboxyl-Komplexe **26-29** (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

Wie auch bei den bisher behandelten Massenspektren von Tricarboxylchrom-Komplexe (**Tab. III.5.3.5-3**) tritt auch bei **26-29** kein [M<sup>+</sup>-CO]-Peak auf. Der Basispeak ist immer der [M<sup>+</sup>-3CO]-Peak.

**[200]** Zusätzliche Resonanz bei 19.58 ppm für Methyl-Substituent an C9.

Verbindung	Massenspektrum [relative Intensität der Peaks in %]				IR [cm <sup>-1</sup> ]	
	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CO	M <sup>+</sup> -2CO	M <sup>+</sup> -3CO	A <sub>1</sub>	„E“
<b>26</b>	530 [10.0]	-	474 [3.3]	446 [100]	1972	1903 1913
<b>27</b>	544 [7.2]	-	488 [3.6]	460 [100]	1970	1901 1911
<b>28</b>	610 [8.3]	-	554 [5.8]	526 [100]	1976	1910 1916
<b>29</b>	548 [9.4]	-	496 [4.0]	468 [100]	1976	1912 1920

**Tab. III.5.3.5-3:** Übersicht der massen- und IR-spektroskopischen Daten der 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe 26-29.

Wie bei den Verbindungspaaren **23-25/10-12** besteht auch bei **26-29/13-16** ein Wellenzahlunterschied von 10-15 cm<sup>-1</sup>. Entsprechend den Substituenteneffekten erfahren die „E“-Banden des 9-Methyl-substituierten Komplexes **27** relativ zum 9-unsubstituierten **26** einen leichten bathochromen, die „E“-Banden der 9-Halogen-substituierten Verbindungen **28** und **29** dagegen einen deutlicheren hypsochromen Shift (**Tab. III.5.2.5-3**).

### III.5.3.6 Vergleich der aus den Umlagerungen der Verbindungen 10-15 gewonnenen kinetischen Parameter

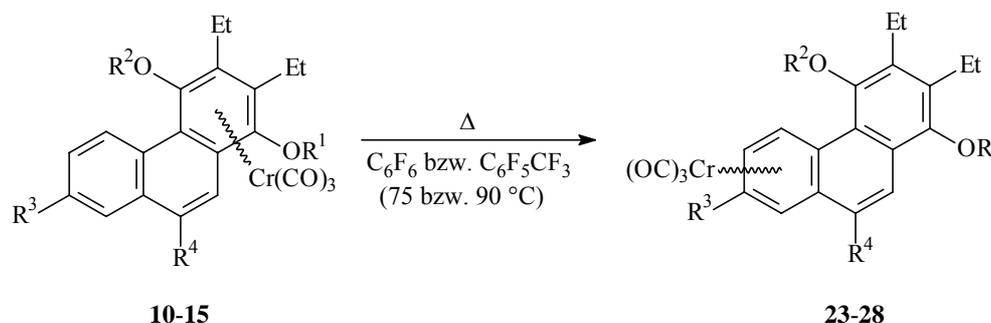
**Tabelle II.5.3.6** zeigt eine Zusammenstellung der in den Kapitel III.5.2.1 bis III.5.2.3 und III.5.3.1 bis III.5.3.4 aus den Umlagerungen der Verbindungen **10-15** gewonnenen kinetischen Daten (Geschwindigkeitskonstante  $k$  und freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ ).

Der höchste Wert der Geschwindigkeitskonstanten bei 90 °C wird für die Umsetzung des 9-Methyl-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Komplex **14** erreicht ( $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), die kleinsten Werte dagegen für die Reaktion des 7-Methoxy-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Komplexes **11** ( $(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) und des 9-Brom-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Komplexes **15** ( $(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Die höchsten freien Aktivierungsenthalpien wurden bei der Reaktion von **11** ( $109.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 90 °C) und des 4-Methoxyphenanthren-Komplexes **13** ( $104.3 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 75 °C) gefunden. Die kleinsten Werte ergab die Reaktion des 1-Methoxyphenanthren-Komplexes **10** ( $100.7 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 75 °C).

Beim Vergleich der beiden „unsubstituierten“ Stammverbindungen (**10** und **13**) zeigt sich der 1-Methoxyphenanthren-Komplex **10** als das (bei 75 °C um den Faktor 3.5) schneller reagierende Isomer. Ferner führt der Methyl-Substituent am zentralen Ring (**14**) im Vergleich zum Methoxy-Substituenten am nicht-hydrochinoiden terminalen Ring (**11**) zu einer um den Faktor 7 höheren Geschwindigkeitskonstanten. Die Umlagerung von **14** verläuft auch um den

Faktor 6 schneller als der Prozeß im 9-Brom-substituierten Phenanthren **15**. Bemerkenswert ist die um den Faktor 3 höhere Geschwindigkeit des 7-Brom-substituierten Phenanthrens (**12**) im Vergleich zu **11**, da man erwarten kann, daß ein Halogen-Substituent sich im Vergleich zur Methoxy-Gruppe weniger begünstigend auf die Koordinationsbereitschaft des Zentralatoms am nicht-hydrochinoiden terminalen Ring auswirken sollte.



Verbindungen	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktions-	Geschwindigkeitskonstante <i>k</i> [s <sup>-1</sup> ]	freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
					temperatur <i>T</i> [°C]		
<b>10</b> <b>23</b>	Me	TBDMS	H	H	75	$(5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$100.7 \pm 0.3$
<b>11</b> <b>24</b>	Me	TBDMS	OMe	H	90	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$109.5 \pm 0.3$
<b>12</b> <b>25</b>	Me	TBDMS	Br	H	90	$(5.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$105.2 \pm 0.4$
<b>13</b> <b>26</b>	TBDMS	Me	H	H	75	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$104.3 \pm 0.3$
<b>14</b> <b>27</b>	TBDMS	Me	H	Me	90	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$102.8 \pm 0.3$
<b>15</b> <b>28</b>	TBDMS	Me	H	Br	90	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$108.3 \pm 0.3$

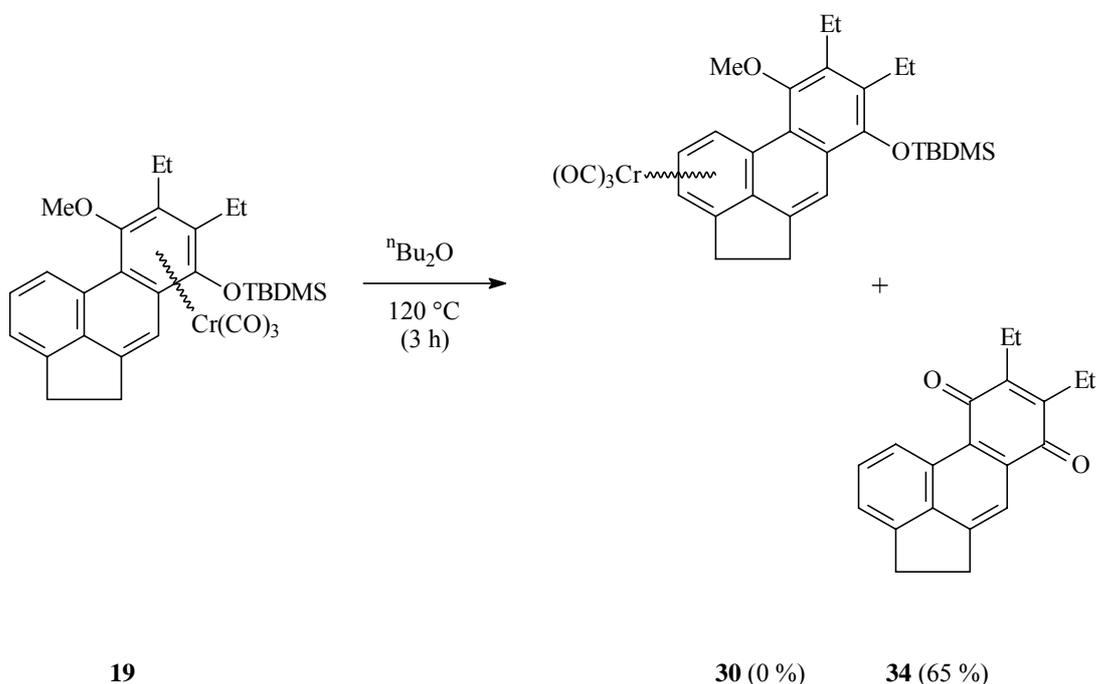
**Tabelle III.5.3.6:** Zusammenstellung kinetischer Daten aus den haptotropen Umlagerungen der substituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **10-15** bei 75 °C (in Hexafluorbenzol) bzw. 90 °C (in Octafluortoluol).

Die erhaltenen freien Geschwindigkeitskonstanten der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe eignen sich auch für den Vergleich mit dem Tricarbonyl(naphthalin)chrom-System. So sind beispielweise für das Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(*t*-butyl)dimethylsilyloxy]naphthalin)chrom(0) **A** in Hexafluorbenzol bei 75 °C für die Geschwindigkeitskonstante der Wert von  $k = (4.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt worden [196]. Dem stehen bei den Phenanthren-Komplexen **10** und **13** Werte von  $k = (5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  gegenüber. Demnach reagiert das Phenanthren- im Vergleich zum Naphthalin-System **A** (um den Faktor 13 bzw. 3) schneller ab. Mögliche Ursachen für diesen Befund könnten in dem begünstigenden Einfluß der Verdrillung der Phenanthren-Liganden liegen.

### III.5.4 Umsetzung der Tricarbonyl(acephenanthren)chrom(0)- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Derivate 19 und 20

#### III.5.4.1 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(5,6-diethyl-7-methoxy- 4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) 19

##### III.5.4.1.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.4.1.1-1:** Geplante haptotrope Umlagerung des 7-Methoxyacephenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes 19 zum  $\eta^6$ -{4b,5,6,7,8,8a}-Isomer 30 und tatsächlich isoliertes Acephenanthrochinon 33.

Die Umsetzung wurde bei 120 °C in Di(n-butyl)ether durchgeführt.

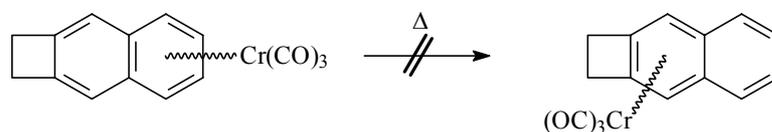
Beim Erhitzen einer Lösung von **19** auf 120 °C zeigte das IR-Spektrum bereits nach 0.25 h deutliche Zersetzungserscheinungen in Gestalt der  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande bei  $1986\text{ cm}^{-1}$  mittlerer Intensität. Auf eine vollständige Abreaktion des Eduktes **19** wies zu diesem Zeitpunkt das Fehlen der Eduktbanden ( $1959\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $1895$  und  $1882\text{ cm}^{-1}$  („E“)) hin. Stattdessen waren mittel-intensive neue Banden bei  $1978$  und  $1907\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die durch Banden von sehr starker Intensität bei  $1963$  und  $1893\text{ cm}^{-1}$  ergänzt wurden. Betrachtet man die Banden bei  $1963$ ,  $1907$  und  $1893\text{ cm}^{-1}$ , so hätte dies auf einen neuen Tricarbonylchrom-Komplex hindeuten können, wobei der eingetretende hypsochrome Bandenshift auffallend niedrig ist

(nur  $4 \text{ cm}^{-1}$  für die  $A_1$ -Bande). Nachdem auch nach 2 Stunden Reaktionszeit die Lagen und Intensitäten der Banden identisch geblieben waren, wurde die Reaktion beendet.

Das nach Reaktionsende aufgenommene DC (Laufmittel: PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1) wies eine große Anzahl der Spots auf, was auf einen eher uneinheitlichen Reaktionsverlauf schließen ließ. So waren neben den zwei im sichtbaren Licht detektierbaren und auf Tricarbonylchrom-Komplexe hindeutende Spots bei  $R_f = 0.47$  und  $0.54$  unter dem UV-Licht weitere sechs Spots zu entdecken. Der mit am größte Spot mit dem  $R_f$ -Wert von  $0.77$  färbte sich durch Einwirkung von Luftsauerstoff allmählich gelb, was auf den unter den Reaktionsbedingungen gebildeten freien Acephenanthren-Liganden schließen ließ.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1) ergab als faßbare Substanz einen hellorangenen Feststoffes in 65 % Ausbeute (**Abb. III.5.4.1.1-1**). Die analytische Untersuchung dieser Substanz zeigte, daß sich hierbei um das Acephenanthrochinon **33** handelte. Das Produkt **30** einer haptotropen Umlagerung von **19** ließ sich dagegen nicht nachweisen oder isolieren.

Relevant ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von Müller et al. über Versuche, die haptotrope Umlagerung am Tricarbonyl(cyclobuta[*b*]naphthalin)chrom-System zu erzielen (**Abb. III. 5.4.1.1-2**) [201].

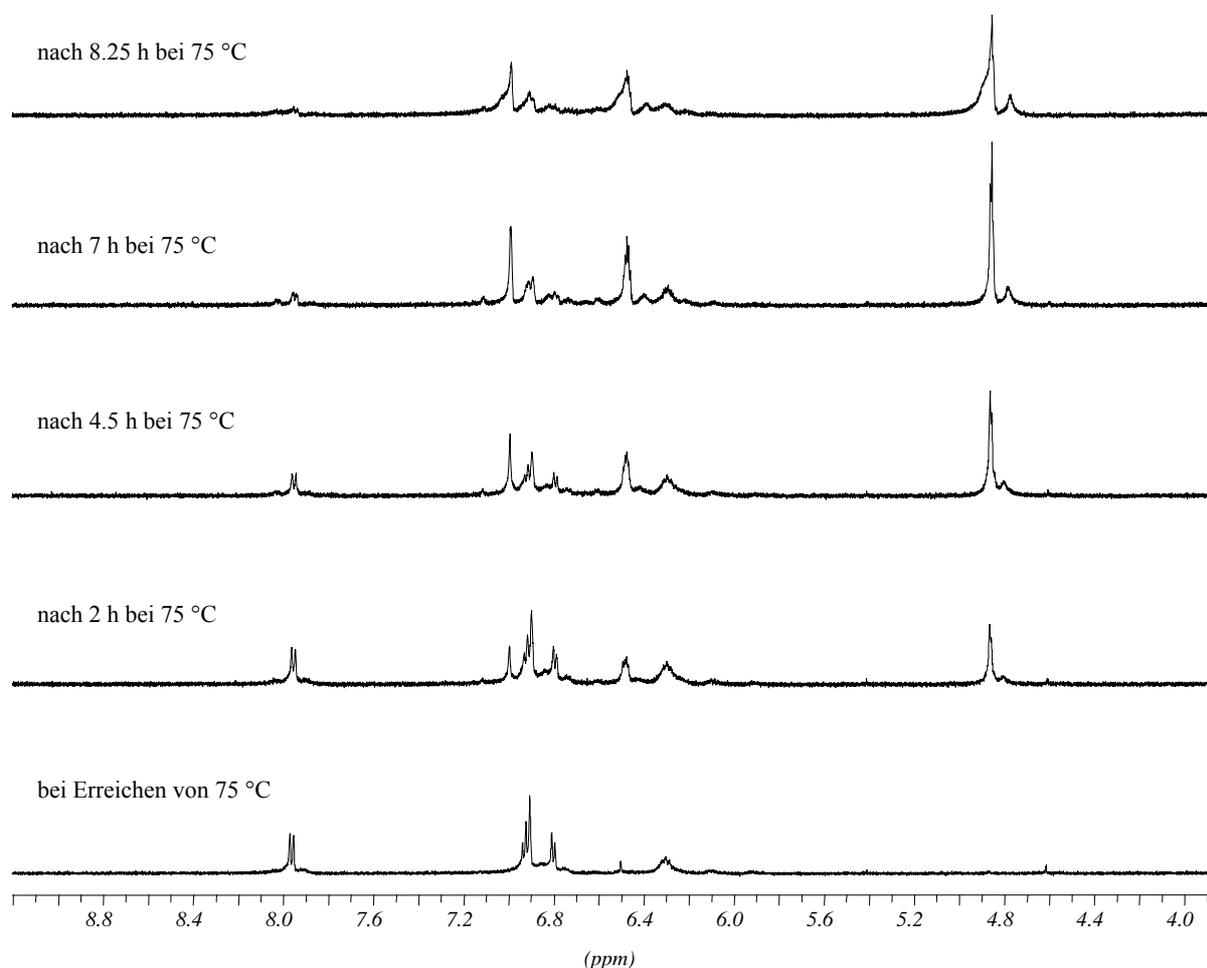


**Abb. III. 5.4.1.1-2:** Versuchte haptotrope Umlagerung im Cyclobuta[*b*]naphthalin-Tricarbonylchrom-System.

Demnach führt die [*b*]-Anellierung des Cyclobutan-Ringes an eines der beiden Benzol-Ringe des Naphthalin-Systems dazu, daß dieser terminale Ring für das Tricarbonylchrom-Fragment als Bindungsort unattraktiv wird. In ähnlicher Weise scheint die Verbrückung des nicht-hydrochinoiden terminalen und des zentralen Ringes die Koordination des Organometallfragmentes zu behindern.

### III.5.4.1.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Ungeachtet des Ausgangs des präparativen Ansatzes in Di(n-butyl)ether wurde das Verhalten des Acephenanthren-Komplexes **28** in Hexafluorbenzol bei 75 °C untersucht.



**Abb. III.5.4.1.2:** Veränderungen der aromatischen Protonensignale bei der haptotropen Metallwanderung von **19** in Hexafluorbenzol bei 75 °C.

Nach 0.75 h bei 75 °C waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowohl im aromatischen wie auch im aliphatischen Bereich neue Signale zu beobachten, die in den folgenden 4.5 h stetig an Intensität zunahmen. Im Gegenzug verloren die dem Edukt zuzuordnenden Signale an Intensität. So treten in **Abb. III.5.4.1.2** als Signale für das Edukt (**19**) bzw. Produkt bei 8.0, 6.9 und 6.8 ppm bzw. bei 7.0, 6.5 und 4.9 ppm auf. Nach einer Reaktionszeit von 8.25 h kommt es zunehmend zur Verbreiterung der Signale durch Zersetzungserscheinungen. Die beobachteten Signalveränderungen entsprechen den Vorgängen, wie sie auch schon bei den Umlagerungen der Phenanthren-Komplexe **10-16** beobachtet werden konnten. Eine Umlagerung von **19** bei 75 °C in Hexafluorbenzol ist demnach wahrscheinlich. Die Bildung

des Umlagerungsproduktes **30** ist möglich, wobei die Signalstruktur bei 4.8 ppm als zusammenfallende Signale für H6 und H7 zu deuten wären. Auch die Koordination des Organometallfragmentes an den mittleren Sechsring des Acephenanthrens im Umlagerungsproduktes kann nicht ausgeschlossen werden; hier wäre das Signal bei 4.8 ppm allein H10 (Singulett) zuzuordnen.

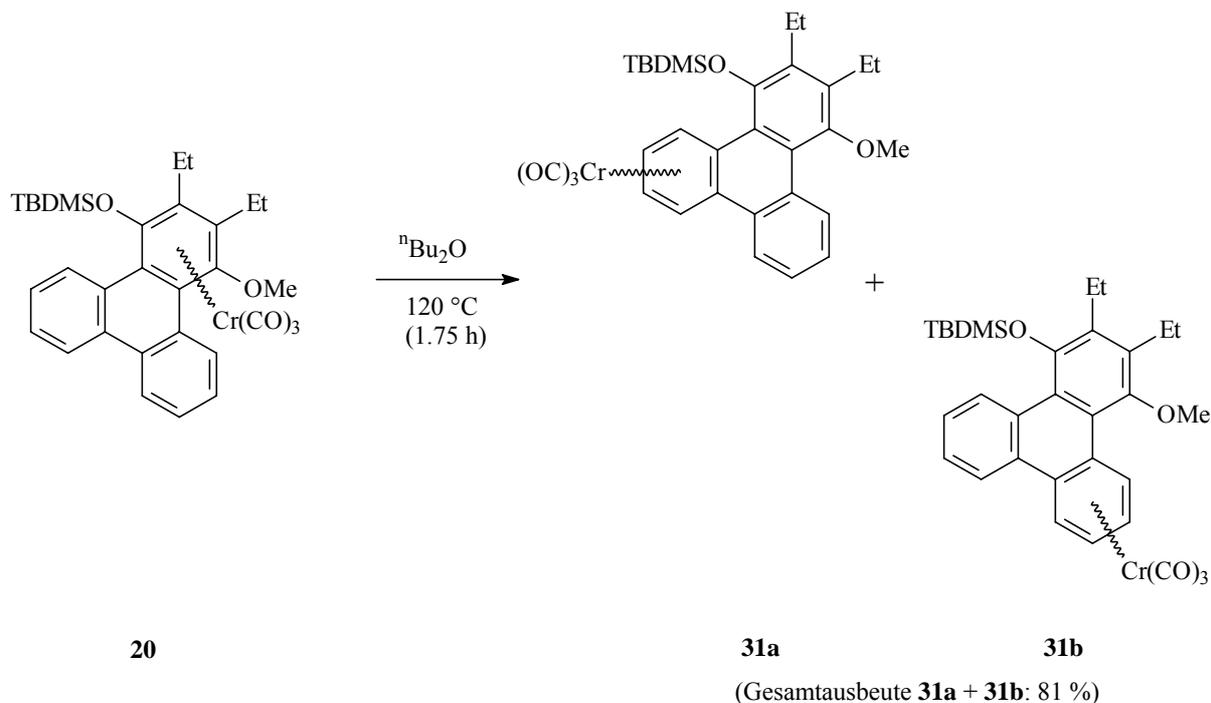
Die Gewinnung kinetischer Daten zur Reaktion von **19** wird durch die Überlappung der Signale (teilweise verursacht durch Verbreiterung der Resonanzen) verhindert.

### III.5.4.1.3 Zusammenfassung

Die versuchte Umlagerung des Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplexes **19** in Di(n-butyl)ether bei 90 °C führte nicht zur Isolierung eines Umlagerungsproduktes. Stattdessen wurde das Acephenanthrochinon **33** als Zersetzungsprodukt isoliert. Andererseits zeigen die während der Umsetzung von **19** in Hexafluorbenzol aufgenommenen NMR-Spektren, daß es unter diesen Bedingungen zu einer haptotropen Wanderung kommt. Während die Temperaturunterschiede zwischen 75 und 90 °C nicht so groß erscheinen, um einen veränderten Reaktionsverlauf zu begründen, könnte der Wechsel vom mäßig koordinierenden Di(n-butyl)ether zum nicht oder gering koordinierenden Hexafluorbenzol eher für eine geglückte Umlagerung von **19** zu **30** verantwortlich sein. Eine hinreichend große Stabilisierung des Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragmentes in einem der beiden Trimethylenmethan-Übergangszustände des Phenanthren-Liganden, die zur Abspaltung des Organometallfragmentes führen könnte, erscheint mit dem Lösungsmittel Hexafluorbenzol im Vergleich zum Di(n-butyl)ether unwahrscheinlich. Folglich führt die Umlagerung in Hexafluorbenzol eher zu einem Umlagerungsprodukt.

### III.5.5 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-<sup>t</sup>butyldimethylsilyloxytriphenylen)chrom(0) **20**

#### III.5.5.1 IR-spektroskopische Reaktionskontrolle



**Abb. III.5.5.1-1:** Haptotrope Umlagerung des Triphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexes **20** zu den Isomeren **31a** und **31b**.

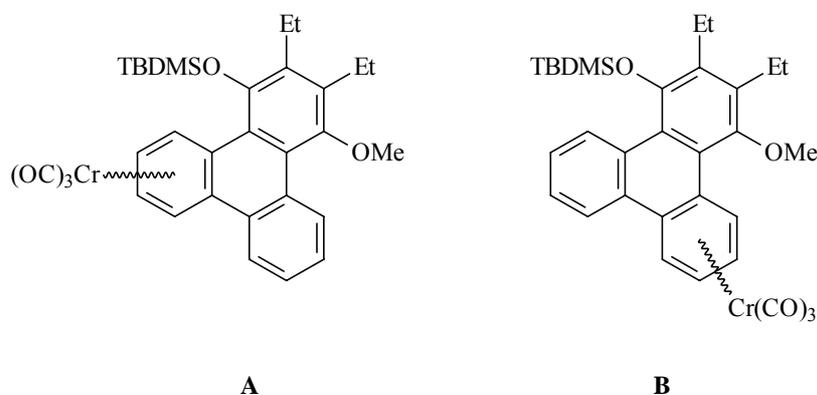
Die Umsetzung wurde bei 120 °C in Di(n-butyl)ether durchgeführt.

Bereits nach einer Reaktionszeit von 1.25 h war der Edukt-Komplex **20** ( $1950\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $1884$  und  $1899\text{ cm}^{-1}$  („E“)) mittels der IR-Spektroskopie nicht mehr zu detektieren. Stattdessen waren neue Banden zu beobachten, die hypsochrom zu den Edukt-Banden lagen ( $1970\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $1911$ ,  $1905\text{ cm}^{-1}$  („E“) und somit für das Entstehen eines Umlagerungsproduktes von **20** sprechen. Gleichzeitig war eine gering-intensive  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande zu bemerken. Nach 1.75 h waren keine Edukt-Banden mehr sichtbar und die  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande begann an Intensität zuzunehmen, weshalb die Reaktion beendet wurde.

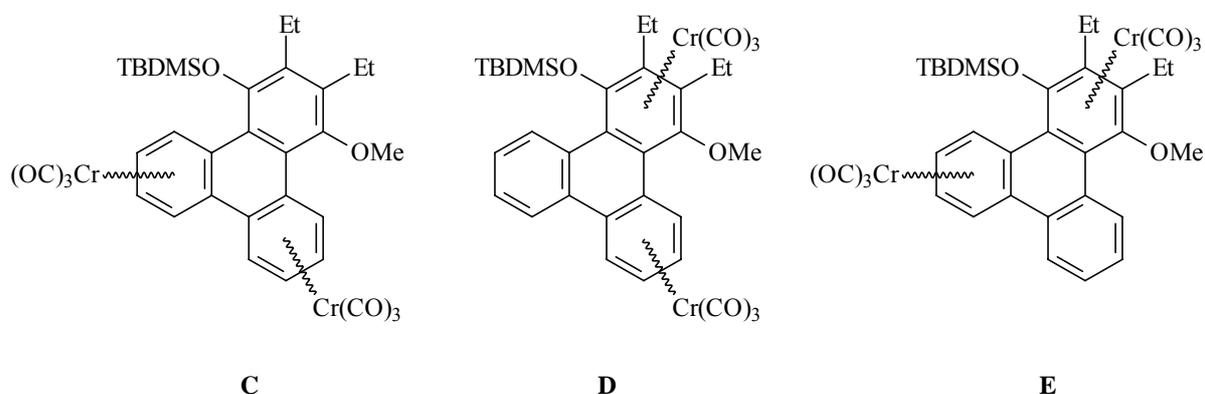
Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erstellte DC (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3/1$ ) zeigte einen großen Spot bei  $R_f = 0.50$  mit einer für Tricarbonylchrom-Komplexe polycyclischer Liganden typischen orangenen Färbung. Daneben waren unter dem UV-Licht noch vier weitere, wenig intensivere Spots zu erkennen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produktgemisches sprechen für die Bildung von Produkt(en) einer haptotropen Metallwanderung Signale im Verschiebungsbereich zwischen 5.4 und 6.8 ppm. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erlaubt ferner die Aussage, daß zwei Hauptverbindungen im ungefähren Verhältnis von 1.4 : 1 im Produktgemisch vorliegen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum zeigt ferner Signale geringer Intensität, die auf geringe Mengen an während der Reaktion freigesetzten aromatischen Liganden als eine weitere, im Rohprodukt vorliegende Substanz hinweisen. Der Edukt-Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplex **20** hat vollständig abreagiert. Folgende Produktbildungen sind möglich:

- Die zwei Hauptprodukte sind die beiden möglichen Umlagerungsprodukte, in denen die beiden unsubstituierten terminalen Ringe des Triphenylen-Liganden an jeweils ein  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment koordiniert sind (**A** und **B**).



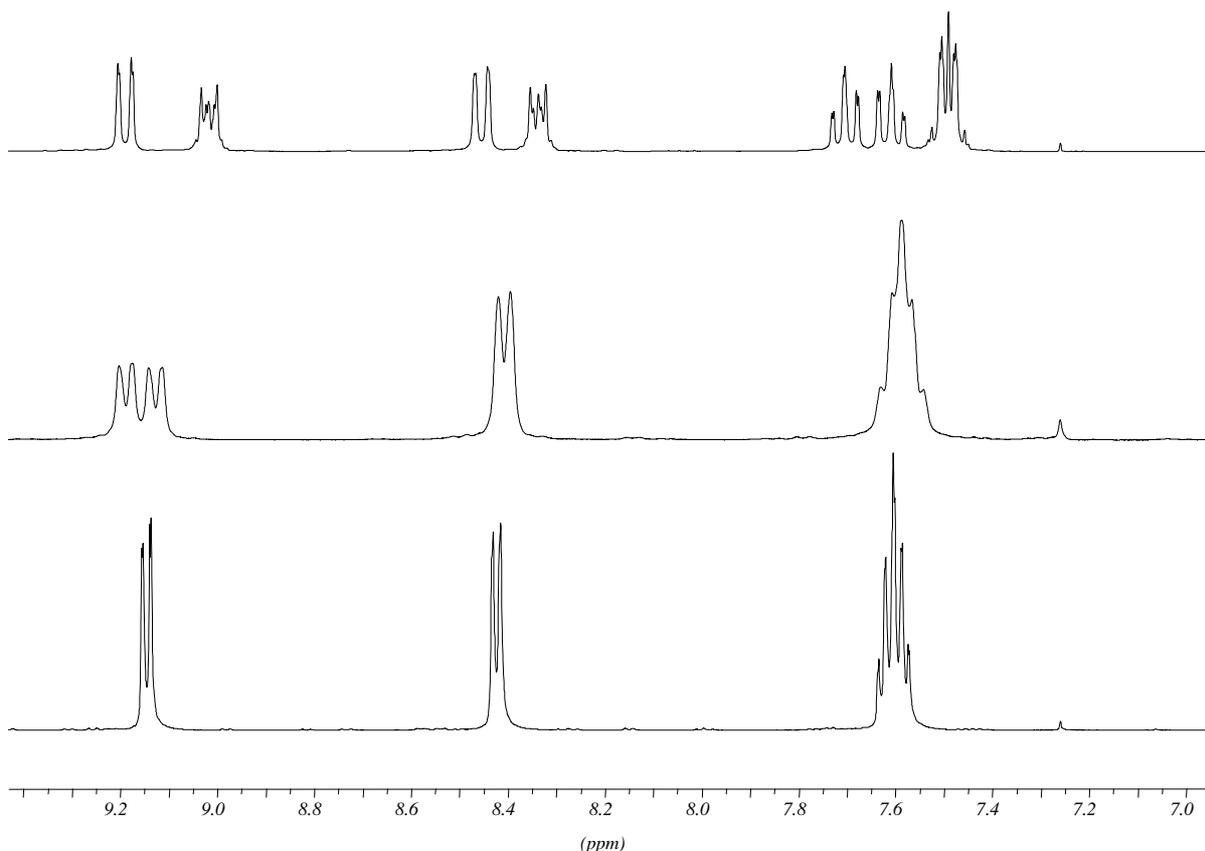
- Es handelt sich bei den Hauptprodukten um eines der beiden Umlagerungsprodukte (**A** oder **B**) und daneben um einen Bis-Tricarbonyl-Triphenylen-Komplex, der durch Übertragung einer Tricarbonylchrom-Einheit über den bimolekularen oder den dissoziativen Mechanismus gebildet wurde. Für die Struktur dieses zweikernigen Triphenylen-Komplex sind drei Möglichkeiten denkbar, je nachdem an welchem Ring die (in Einklang mit der Literatur ausschließlich zueinander *anti* stehenden)  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten koordiniert sind (**C** bzw. **D** bzw. **E**).



3. Beide Hauptprodukte sind Bis-Tricarbonyl-Triphenylen-Komplexe (**C**, **D** oder **E**).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Rohspektrum zeigt im Bereich der Carbonyl-Liganden zwei Signale (232.60 und 232.66 ppm). Das Vorhandensein von zwei Paaren von je zwei quartären Kohlenstoff-Signalen im Bereich von 152 bis 145 ppm zeigt, daß bei den im Produktgemisch vorhandenen Tricarbonylchrom-Komplexen nicht der persubstituierte terminale Ring im Triphenylen-Liganden koordiniert sein kann, da Signale in diesem Verschiebungsbereich (wie z. B. bei **20** der Fall ist) fehlen. Somit kann es nicht zum Entstehen der Verbindungen **D** und **E** gekommen sein.

Als Hilfe zur Zuordnung der aromatischen Protonen der beiden unsubstituierten terminalen Ringe dient *Abb. III.5.1.1.1-2*, in der der Verschiebungsbereich von 7.0 bis 9.4 ppm dreier Triphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexe abgebildet ist. Das obere Teilspektrum stellt den aromatischen Verschiebungsbereich des Tricarbonyl(4-methoxy-1-[(*t*-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chroms **11** dar. Darunter folgt das Teilspektrum des Tricarbonyl(1-ethoxy-4-methoxytriphenylen)chroms **20** und der untere Spektrumausschnitt stammt von Tricarbonyl(1,4-diethoxytriphenylen)chrom **21**.



**Abb. III.5.1.1-2:** Vergleich des aromatischen Verschiebungsbereiches der Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe **20** (oben), **22** (Mitte) und **21** (unten).

Von höheren zu tieferen Verschiebungswerten (oder von links nach rechts) sind die Wasserstoffatome H5 und H12, dann die Wasserstoffatome H8 und H9 und schließlich die Wasserstoffatome H6, H7, H10 und H11 zu erkennen. Das untere Teilspektrum zeigt wegen der hohen Symmetrie von **21** jeweils ein Signal für H5 und H12 (Dublett), H8 und H9 (Dublett) und H6, H7, H10 und H11 (überlappende Dubletts von Dubletts von Dubletts). Wird eine Methoxy- gegen eine Ethoxy-Gruppe (Übergang von **21** zu **22**) ausgetauscht, so kommt es bei H5/H12 zu einer Differenzierung in zwei einzelne Dubletts. Noch weitreichender wird die Differenzierung beim Übergang von der Ethoxy- zur TBDMSO-Gruppe; hierbei (Übergang von **22** zu **20**) fallen keine Signale der stellungsisomeren Wasserstoffatome in den beiden terminalen Ringen mehr zusammen.

Der Vergleich des obersten (**20**) und des untersten Spektrums (**21**) erlaubt nun eine Zuordnung der jeweiligen Signale zu den beiden unsubstituierten terminalen Ringen im Triphenylen-System in **20**. Die am terminalen Ring auf der Seite der Methoxy-Gruppe gebundenen Wasserstoffatome (H5 bis H8) ergeben ein Dublett (für H5 und H8) bzw. zwei überlappende Dubletts von Dubletts von Dubletts (für H6 und H7). Dagegen zeigen die Signale für die Protonen am terminalen Ring auf der Seite der TBDMSO-Gruppe für H5 und H8 kompliziertere Signalstrukturen, während die jeweils für H10 und H11 stehenden Dubletts von Dubletts von Dubletts nicht miteinander überlappen.

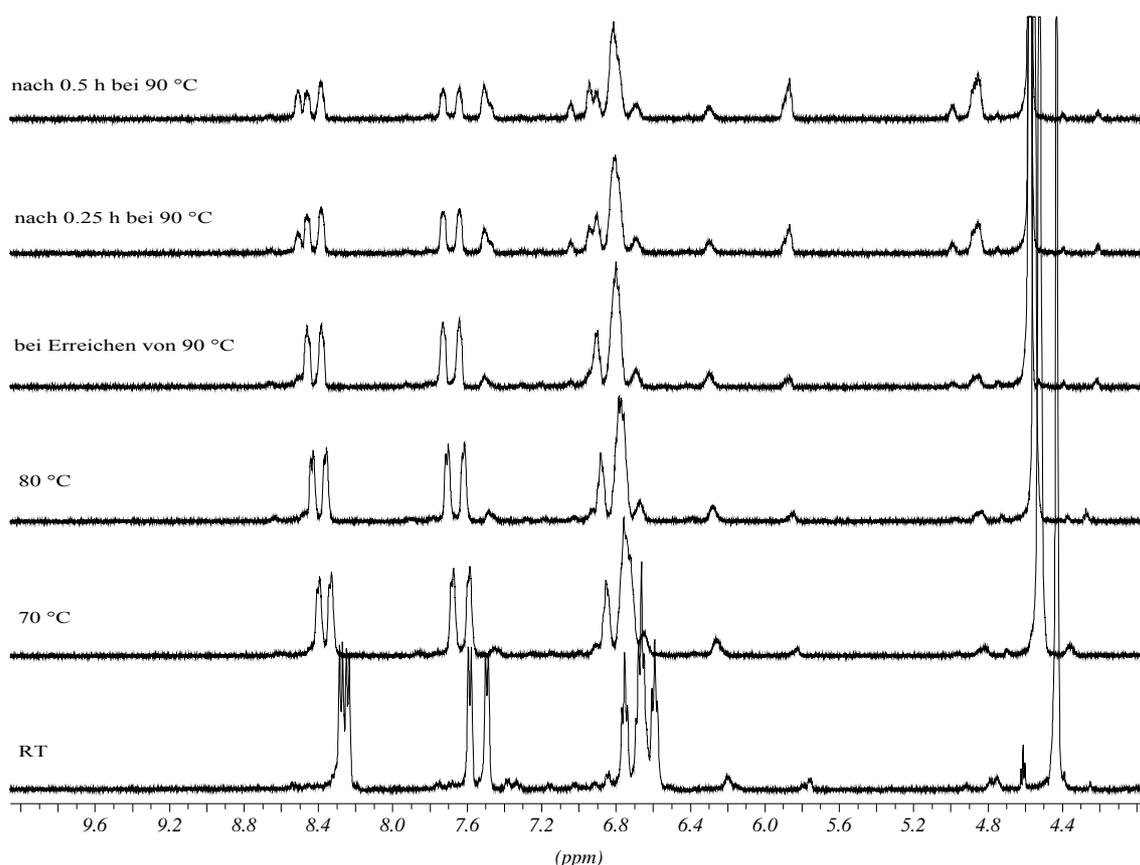
Im Roh-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des durch die Umlagerung enthaltenen Produktgemisches sollten im Fall des Vorliegens eines Bis-Tricarbonyltriphenylen-Komplexes vom Typ **C** keine entschirmten aromatischen Wasserstoffatome im Bereich bei 9 ppm zu beobachten sein. Signale in diesem Verschiebungsbereich liegen aber vor; somit kann auch Struktur **C** ausgeschlossen werden. Dies belegt auch das Roh-Massenspektrum, in dem ein Bis-Tricarbonyltriphenylen-Komplex (**C-E**) einen Massenpeak von  $m/z = 716$  liefern müsste; tatsächlich hat der höchste beobachtete Massenpeak einen Wert von  $m/z = 580$ , von dem ein für ein Tricarbonylchrom-Komplex typisches Fragmentierungsmuster ( $M^+ - 2CO$ ,  $M^+ - 3CO$ ) ausgeht.

Somit liegen im Reaktionsgemisch zwei Umlagerungsprodukte vor, bei denen das Organometallfragment an jeweils einen der beiden gering substituierten terminalen Ringe des aromatischen Liganden koordiniert ist (**31a** und **31b**).

Die Gesamtausbeute der Umlagerungsprodukte **31a** und **31b** betrug 81 %. Eine Auftrennung der beiden isomeren Tricarbonylchrom-Triphenylen-Komplexe durch Säulenchromatographie gelang trotz mehrfacher Versuche nicht.

### III.5.5.2 NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle

Ein Versuch der haptotropen Umlagerung von **20** in Octafluortoluol bei 90 °C führte ebenfalls zur haptotropen Umlagerung. *Abb. III.5.5.1.2* zeigt die NMR-Spektren ausgehend vom Zustand bei Raumtemperatur über die Aufheizphase bis nach dem Einsetzen der Umsetzung.



**Abb. III.5.5.1.2:** *Veränderungen der Signale bei der haptotropen Metallwanderungen von **20** in Hexafluorbenzol bei 75 °C im Verschiebungsbereich von 4.2 bis 9.6 ppm.*

Dabei kommt es schon während der Heizphase zum Verlust der Kopplungsmuster in den Signalen. Man erkennt gleichwohl das Erscheinen der für die Umlagerungsprodukte typischen Signale im Bereich von ca. 6.0 bis 4.8 ppm. Da sich aber zwei Umlagerungsprodukte (**31a** und **31b**) bilden und nicht bekannt ist, welche der für die Ermittlung kinetischer Daten benutzten Signale zu welchem Produkt der Umlagerung gehören, wurde auf eine Auswertung verzichtet.

### III.5.5.3 Zusammenfassung

Die unterschiedliche Substituenten an den phenolischen Sauerstoffatomen im hydrochinoiden Ring des Triphenylen-Komplexes **20** haben zur Folge, daß bei der haptotropen Metallwanderung zwei verschiedene Produkte entstehen (**31a** und **31b**). Dies konnte bei den Umlagerungen in Di(n-butyl)ether bzw. Octafluortoluol bei 90 °C beobachtet werden.

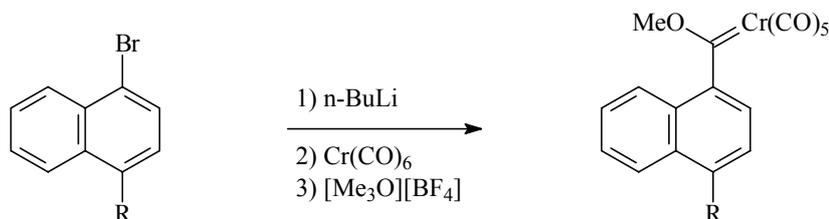
## IV ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### IV.1 Zusammenfassung

#### IV.1.1 Synthese der Tricarbonyl(phenanthren)chrom- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe

Thema der vorliegenden Dissertation ist die haptotrope Metallwanderung von substituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Komplexen. Im synthetischen Teil der Arbeit wurden die dazu benötigten Tricarbonyl(aren)chrom(0)-Derivate durch Benzanellierung von Arylcarben-Komplexen des Chroms (Aryl = Naphthyl, Phenanthryl) mit 3-Hexin hergestellt. Daneben wurden auch durch Reaktion von Naphthylcarben-Komplexen mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplexe erhalten, die einen tetrasubstituierten terminalen Ring aufweisen.

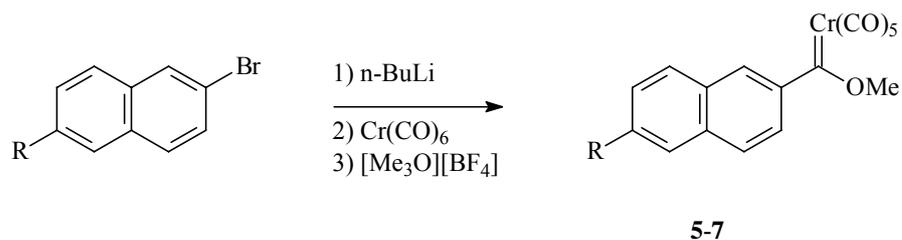
Die für die Benzanellierung benötigten Carbenkomplexe wurden durch Anwendung der aus Dehalolithierung, Umsetzung mit Chromhexacarbonyl und *O*-Alkylierung mit dem (Methyl-) *Meerwein*-Salz bestehenden *Fischer*-Route, ausgehend von kommerziell erhältlichen Bromnaphthalinen und -phenanthrenen, hergestellt. So konnten die 1-Naphthyl- (**1-4**) und 2-Naphthyl-Carbenkomplexe (**5-7**) in mittleren bis hohen Ausbeuten (69 bis 80 %) isoliert werden (siehe *Tabelle IV.1.1-1* und *Tabelle IV.1.1-2*).



1-4

Verbindung	R	Ausbeute [%]
<b>1</b>	H	83
<b>2</b>	Me	75
<b>3</b>	Br	69
<b>4</b>	F	70

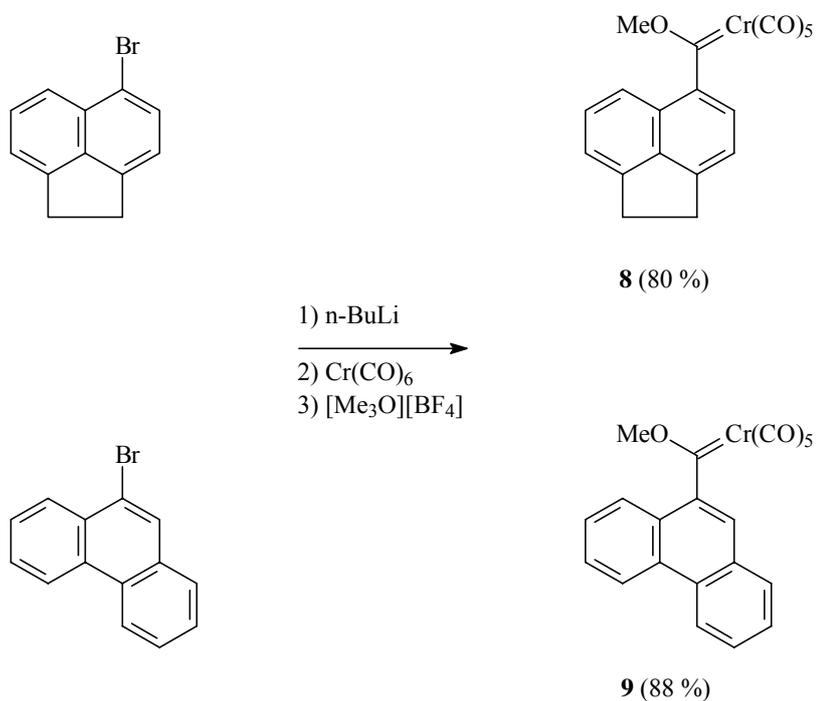
*Tabelle IV.1.1-1: Synthese der 1-Naphthyl-Carbenkomplexe 1-4.*



Verbindung	R	Ausbeute [%]
5	H	67
6	OMe	60
7	Br	52

**Tabelle IV.1.1-2: Synthese der 2-Naphthyl-Carbenkomplexe 5-7.**

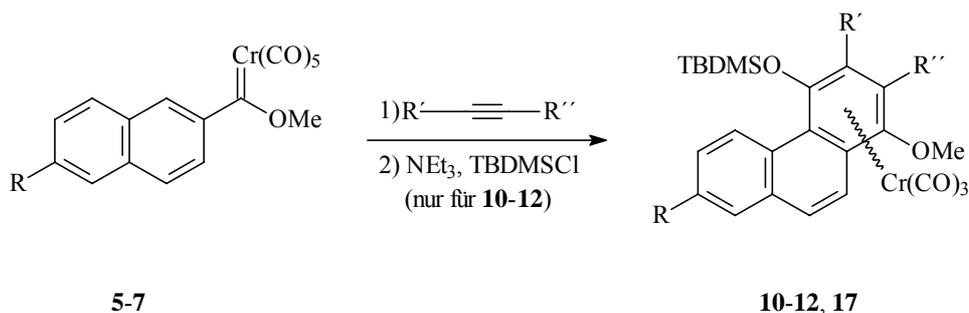
Durch Übertragung der *Fischer*-Route auf 5-Bromacenaphthalin bzw. 9-Bromphenanthren konnten der 5-Acenaphthyl- (**8**) und der 9-Phenanthryl-Carbenkomplex (**9**) in 80 bzw. 88 % erhalten werden (**Abb. IV.1.1-1**).



**Abb. IV.1.1-1: Synthese der 5-Acenaphthyl- und 9-Phenanthryl-Carbenkomplexe 8 und 9.**

Die Eintopfsynthese der 1- und 4-Methoxyphenanthren-Chromtricarbonyl-Komplexe **10-18** ausgehend von den Carbenkomplexen **1-7** gelang mit Ausbeuten von 40 bis 94 %.

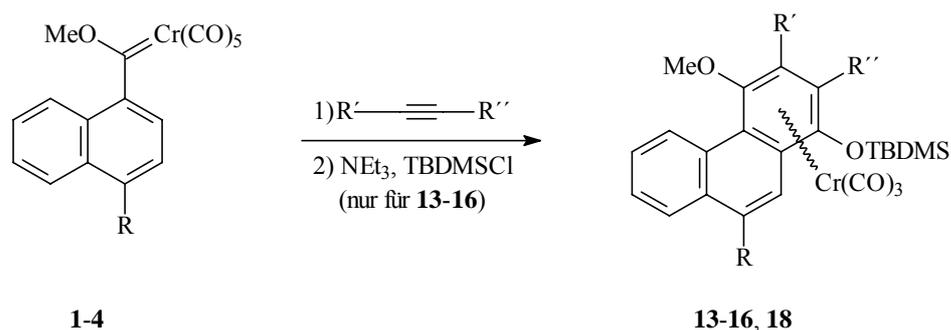
So konnten durch die Benzanellierung der 2-Naphthyl-Carbenkomplexe **5-7** mit 3-Hexin die 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe **10-13** in 74-76 % Ausbeute erhalten werden (*Tabelle IV.1.1-3*). Die Ausbeute des durch Benzanellierung des Carbenkomplexes **5** mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin erhaltenen tetrasubstituierten 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexes **17** lag mit 40 % merklich unter den Ausbeuten der persubstituierten Verbindungen **10-13**.



Verbindungen		R	R'	R''	Ausbeute [%]
<b>5</b>	<b>10</b>	H	Et	Et	75
	<b>17</b>	H	TBDMS/H[a]	H	40
<b>6</b>	<b>11</b>	OMe	Et	Et	77
<b>7</b>	<b>12</b>	Br	Et	Et	75

**Tabelle IV.1.1-3: Synthese der 1-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchromkomplexe 10-12 und 17. [a] Die Bezeichnung „TBDMS“ bezieht sich auf R' in der Alkin-Komponente, während sich die Bezeichnung „H“ auf R' (nach dem 1,3-Si-Shift) im Phenanthren-Komplex 17 bezieht.**

Höhere Ausbeuten ergaben die Benzanellierung der 1-Naphthylcarbenkomplexe **1-4** mit 3-Hexin zu den 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexen **13-16** (83 bis 94 %), wogegen die Umsetzung von **1** mit [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin das tetrasubstituierte Phenanthren **18** in nur 44 % Ausbeute ergab (*Tabelle IV.1.1-4*).

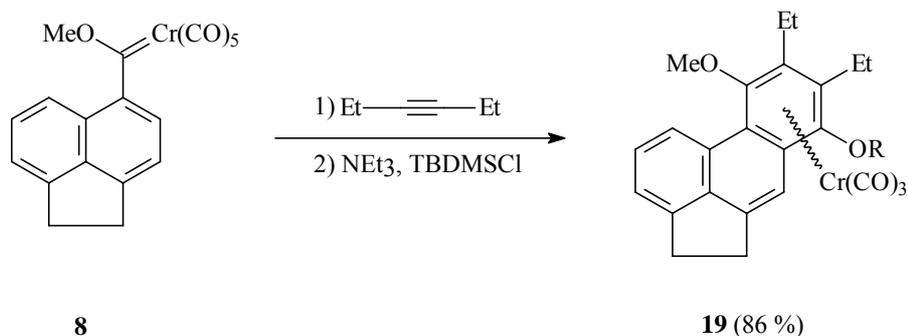


Verbindungen		R	R'	R''	Ausbeute [%]
1	13	H	Et	Et	94
	18	H	H	TBDMS/H[a]	44
2	14	Me	Et	Et	90
3	15	Br	Et	Et	83
4	16	F	Et	Et	90

**Tabelle IV.1.1-4:** Synthese der 4-Methoxyphenanthren-Tricarbonylchromkomplexe 13-16 und 18. [a] Die Bezeichnung „TBDMS“ bezieht sich auf R'' in der Alkin-Komponente, während sich die Bezeichnung „H“ auf R'' (nach dem 1,3-Si-Shift) im Phenanthren-Komplex 18 bezieht.

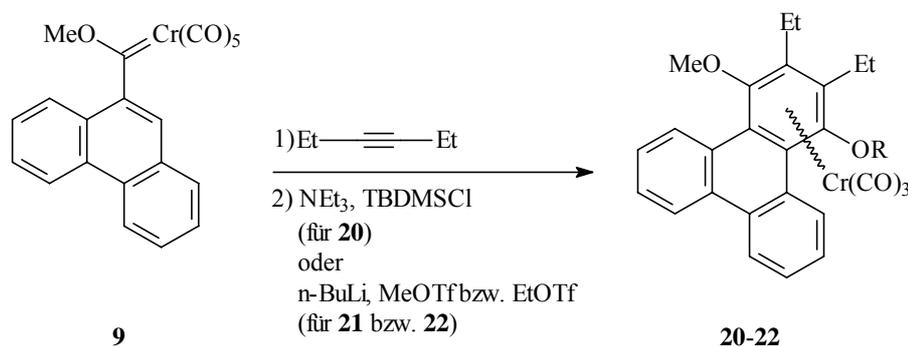
Die nur einen tetrasubstituierten, koordinierten terminalen Ring aufweisenden Phenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe **17** und **18** entstehen, relativ zu den persubstituierten Komplexen **10-16**, in vergleichsweise deutlich niedrigen Ausbeuten. Der Grund hierfür könnte die größere Stabilisierung der Komplexe durch die induktive und mesomere elektronische Effekte des Organometallfragmentes durch die Alkyl- und Alkoxy-Substituenten sein.

Die Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen erweist sich ferner als neue, einfache und wirkungsvolle Syntheseroute zum Aufbau höher substituierter Acephenanthrene, wie durch die Darstellung des Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplexes **19** (86 % Ausbeute) gezeigt werden konnte (**Abb. IV.1.1-2**).



**Abb. IV.1.1-2:** Synthese des Tricarbonyl(acephenanthren)chrom-Komplexes **19**.

Eine weitere neue Synthesemöglichkeit konnte für das Triphenylengerüst gefunden werden. Durch die Übertragung der Benzanellierungsstrategie auf den Phenanthryl-Carbenkomplex **9** konnten die neuen, substituierten Triphenylene **20-22** erhalten werden. Während der *O*-TBDMS-geschützte Triphenylen-Komplex **20** in sehr guter Ausbeute isoliert werden konnte, waren der 1,4-Dimethoxytriphenylen-Komplex **21** und das 1-Ethoxy-4-methoxytriphenylen-Derivat **22** mit Ausbeuten von 21 bzw. 39 % Ausbeute zu erhalten (*Tabelle IV.1.1-5*). Diese niedrigen Ausbeuten sind nach den IR-spektroskopischen Befunden nicht auf Verluste während der Benzanellierung zum Triphenylen-Gerüst, sondern auf Zersetzung während der *O*-Methylierung bzw. -Ethylierung zurückzuführen.



Verbindungen		R	Ausbeute [%]
<b>9</b>	<b>20</b>	TBDMS	92
	<b>21</b>	Me	21
	<b>22</b>	Et	36

*Tabelle IV.1.1-5: Synthese der Tricarbonyl(methoxytriphenylen)chrom-Komplexe 20-22.*

Die Stabilität der Triphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexe sinkt mit abnehmender Größe/Alkyl-Kettenlänge des Substituenten am phenolischen Sauerstoffatom. Alle Verbindungen sind allerdings unter Argon inert und können unter Luftsauerstoff kurze Zeit gehandhabt werden. Sie sind bei Aufbewahrung unter Argon bei -30 °C über längere Zeit stabil.

## IV.1.2 Kristallstrukturen

Von sechs Phenanthren- und zwei Triphenylen-Tricarbonylchrom-Komplexen konnten die Festkörperstrukturen bestimmt werden. Im einzelnen handelt es sich dabei um die Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **10** und **12**, die Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe **13**, **14** und **16**, um das Acephenanthren **19** und die Tricarbonyl(triphenylen)chrom-Komplexe **20** und **21**. Die Kristalle wurden durch langsames

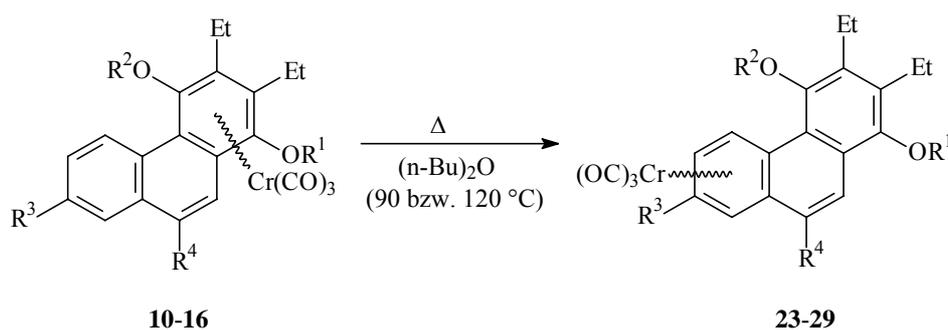
Eindiffundieren von n-Heptan in die Lösung der jeweiligen Verbindung in Dichlormethan bei 4 °C über mehrere Wochen erhalten.

Die untersuchten Verbindungen zeichnen sich durch folgende strukturellen Eigenschaften aus. Bei allen Substanzen ist die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit *exo* bezüglich des aromatischen Liganden angeordnet, d. h. keiner der CO-Liganden weist in Richtung des zentralen Ringes des Phenanthren- bzw. Triphenylen-Liganden. Diese Eigenschaft haben die hier charakterisierten Moleküle mit der überwiegenden Mehrzahl der bekannten polycyclischen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe gemein [194]. Die Bindungslängen zwischen Chromatom und den koordinierten Ringkohlenstoffatomen unterscheiden sich in Analogie zu den literaturbekannten polycyclischen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen untereinander. Allerdings tritt bei den neu dargestellten Verbindungen der größte Abstand zwischen dem Chrom und demjenigen Kohlenstoffatom auf, welcher die Gruppe mit dem sterisch größten Anspruch, die TBDMSO-Gruppe, trägt. Dagegen sind bei den literaturbekannten polycyclischen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen die maximalen ( $\text{Cr}-\text{C}_{\text{koordiniert}}$ )-Abstände immer die der Bindungen zwischen dem Zentralmetall und den beiden Brückenkohlenstoffatomen.

Die Torsionswinkel variieren zwischen 8 und 20°. Der kleinste Wert tritt dabei beim 4-Methoxyphenanthren-Komplex **13** und der größte Winkel beim 1-Methoxyphenanthren-Komplex **10** auf. Dies zeigt den Hauptanteil der sterischen Wechselwirkung zwischen dem TBDMSO-Substituenten und dem an C5 befindlichen Wasserstoffatom auf der konkaven Seite des Phenanthren-Liganden an der helicalen Verdrillung (im Fall von **10**). Die mittleren Bindungslängen pro aromatischen Ring in den Phenanthren-Liganden sind im nicht-hydrochinoiden terminalen Ring am geringsten und im koordinierten hydrochinoiden terminalen Ring am größten.

### IV.1.3 Haptotrope Metallwanderungen

Das Phänomen der haptotropen Metallwanderung wurde zunächst bei Tricarbonylchrom-Komplexen substituierter Phenanthrene (**10-16**) untersucht. Zur Beobachtung der Umlagerungen kamen sowohl die IR-Spektroskopie (für die Durchführung der Reaktionen im präparativen Maßstab mit Di(n-butyl)ether als Lösungsmittel) und auf der anderen Seite die NMR-Spektroskopie (für die Durchführung der Reaktionen im analytischen Maßstab mit perfluorierten Aromaten als Lösungsmittel) zum Einsatz. Die Daten zu den Umsetzungen der Phenanthren-Komplexe in Di(n-butyl)ether sind in *Tabelle IV.1.3-1* zusammengestellt.



Verbindungen	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktions-	Reaktions-	Ausbeute [%]
					temperatur	zeit	
					<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	
<b>10 23</b>	Me	TBDMS	H	H	90	7	19
<b>11 24</b>	Me	TBDMS	OMe	H	90	6	70
					120	1.5	75
<b>12 25</b>	Me	TBDMS	Br	H	120	1	19[a]
<b>13 26</b>	TBDMS	Me	H	H	90	13	90[b]
					120	4	70
<b>14 27</b>	TBDMS	Me	H	Me	120	1	80
<b>15 28</b>	TBDMS	Me	H	Br	90	3.5[c]	7
					120	1.75	40[d]
<b>16 29</b>	TBDMS	Me	H	F	90	5	5[e]

**Tabelle IV.1.3-1:** Zur haptotropen Umlagerung der substituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **10-16** in Di(*n*-butyl)ether.

Anmerkungen: [a]: daneben 4 % des Eduktes **12** und 6 % des Komplexes **23** isoliert; [b]: außerdem 6 % des zweifach terminalen Bis-Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplexes **32** erhalten; [c]: Reaktion wegen starken Zersetzungserscheinungen bereits nach 3.5 h abgebrochen; [d]: ebenfalls 5 % des Eduktes **15** isoliert; [e]: 7 % des Eduktes **16** zurückgewonnen.

Unter den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Umlagerungen verliefen diejenigen haptotropen Metallwanderungen in Di(*n*-butyl)ether recht glatt, in denen der Phenanthren-Ligand entweder eine Methyl-Gruppe als +I-Substituenten am mittleren Ring (d. h. entlang des Umlagerungsweges) oder eine Methoxy-Gruppe als +M-Substituent am geringer substituierten terminalen Ring (d. h. am Ende des Umlagerungsweges) enthielt. Im letzten Fall wird die Koordination der Tricarbonylchrom-Einheit unterstützt, im ersteren Fall könnte das Substitutionsmuster zur energetischen Absenkung der zu passierenden *exo*- $\eta^4$ -Trimethylenmethan-artigen Zwischenstufen [**25**] beitragen. Solche Fälle liegen bei den Umsetzungen **11**  $\rightarrow$  **24** und **14**  $\rightarrow$  **27** vor. Während die Ausbeuten bei den letzten drei Reaktionen bei >70 % liegt, ist die Ausbeute des Produktes bei der Reaktion von **10** bedeutend niedriger (ca. 20 %). Diese Ausbeute ist auch geringer als bei der Umlagerung des zu **10** konstitutionsisomeren Komplexes **13**, was in diesem Fall auf die höheren helicalen Torsionswinkel in **10** zurückzuführen sein dürfte. Die Methyl-Gruppe an C9 in **14** erhöht

relativ zur unsubstituierten Stammverbindung **13** die Geschwindigkeit der haptotropen Umlagerung bei gleicher Reaktionstemperatur.

Elektronegative Substituenten am zentralen oder nicht-hydrochinoiden terminalen Ring führen bei der Reaktion in Di(n-butyl)ether dagegen zu einer unterschiedlich starken Hemmung der haptotropen Metallwanderung. Am stärksten geschieht dies durch die Anwesenheit eines elektronegativen Substituenten am zentralen Ring (**16** → **29**, Fluor, 5 % Ausbeute) und am nicht-hydrochinoiden terminalen Ring des Phenanthren-Carbocyclus (**12** → **25**, Brom, 19 % Ausbeute).

Die Anwesenheit einer C<sub>2</sub>-Verbrückung zwischen dem zentralen und dem geringer substituierten terminalen Ring im Acephenanthren-Komplex **19** führt zur Inhibierung der Umlagerung in Di(n-butyl)ether bei 120 °C. Stattdessen wird das Acephenanthrochinon **33** als Oxidationsprodukt in 65 % Ausbeute isoliert.

Die Reaktion des Triphenylen-Komplexes **20** ergab aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters zwei Umlagerungsprodukte (**31a** und **31b**, 81 % Gesamtausbeute), in denen jeweils das Metallfragment an einen der beiden nicht-hydrochinoiden terminalen Ringen koordiniert ist. Die Trennung dieser beiden Isomeren gelang säulenchromatographisch nicht. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnte das Verhältnis der Isomeren zueinander zu **31a** : **31b** = ca. 1.4 : 1 bestimmt werden.

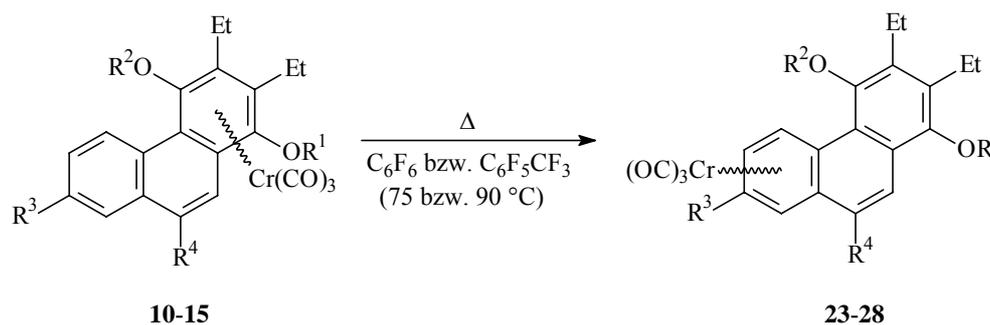
Neben den Umsetzungen in Di(n-butyl)ether wurden auch Umlagerungen bei 75 °C (348 K) in Hexafluorbenzol und bei 90 °C (363 K) in Octafluortoluol durchgeführt. Von den meisten der Reaktionen der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe (**10-15**) konnten aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die Geschwindigkeitskonstante *k* und freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ermittelt werden. Nachfolgend ist nochmals die schon in Kapitel III.5.3.6 wiedergegebene Tabelle gezeigt (*Tabelle IV.1.3-2*).

Der höchste Wert der Geschwindigkeitskonstanten bei 90 °C wird für die Umsetzung des 9-Methyl-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Komplex **14** erreicht, während die kleinsten Werte bei den Reaktionen des 7-Methoxy-substituierten 1-Methoxyphenanthren-Komplexes **11** und des 9-Brom-substituierten 4-Methoxyphenanthren-Komplexes **15** gefunden wurden.

Beim Vergleich der beiden „unsubstituierten“ Stammverbindungen (**10** und **13**) zeigt sich der 1-Methoxyphenanthren-Komplex **10** als das (bei 75 °C um den Faktor 3.5) schneller reagierende 4-Methoxyphenanthren-Isomer. Ferner führt der Methyl-Substituent am zentralen Ring (**14**) im Vergleich zum Methoxy-Substituenten am nicht-hydrochinoiden terminalen Ring (**11**) zu einer um den Faktor 7 höheren Geschwindigkeitskonstanten. Die Umlagerung von **14** verläuft auch um den Faktor 6 schneller als der Prozeß im 9-Brom-substituierten Phenanthren **15**. Bemerkenswert ist die um den Faktor 3 höhere Geschwindigkeit des 7-Brom-substituierten Phenanthrens (**12**) im Vergleich zu **11**, was dem destabilisierenden Effekt eines Halogen-Substituenten (im Vergleich zur Methoxy-Gruppe) bezüglich der Koordinationsbereitschaft des Metalls am nicht-hydrochinoiden terminalen Ring widerspricht.

Nach den Daten für die Geschwindigkeitskonstanten der Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe reagieren die Verbindungen **10** und **13** in Hexafluorbenzol bei 75 °C um den Faktor 13 bzw. 3 schneller als das Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]naphthalin)chrom(0) [**196**].

Die höchsten Werte der freien Aktivierungsenthalpien wurden bei der Reaktion von **11** bei 90 °C) und des 4-Methoxyphenanthren-Komplexes **13** gefunden. Die kleinsten Werte ergab die Reaktion des 1-Methoxyphenanthren-Komplexes **10** bei 75 °C.



Verbindungen	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktions-	Geschwindig-	freie
					tem-		
					peratur	stante	enthalpie
					T	k	$\Delta G^\ddagger$
					[°C]	[s <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>10</b> <b>23</b>	Me	TBDMS	H	H	75	$(5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$100.7 \pm 0.3$
<b>11</b> <b>24</b>	Me	TBDMS	OMe	H	90	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$109.5 \pm 0.3$
<b>12</b> <b>25</b>	Me	TBDMS	Br	H	90	$(5.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$105.2 \pm 0.4$
<b>13</b> <b>26</b>	TBDMS	Me	H	H	75	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$104.3 \pm 0.3$
<b>14</b> <b>27</b>	TBDMS	Me	H	Me	90	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$102.8 \pm 0.3$
<b>15</b> <b>28</b>	TBDMS	Me	H	Br	90	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$108.3 \pm 0.3$

**Tabelle IV.1.3-2:** Zusammenstellung kinetischer Daten aus den haptotropen Umlagerungen der substituierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe **10-15** bei 75 °C (in Hexafluorbenzol) bzw. 90 °C (in Octafluortoluol).

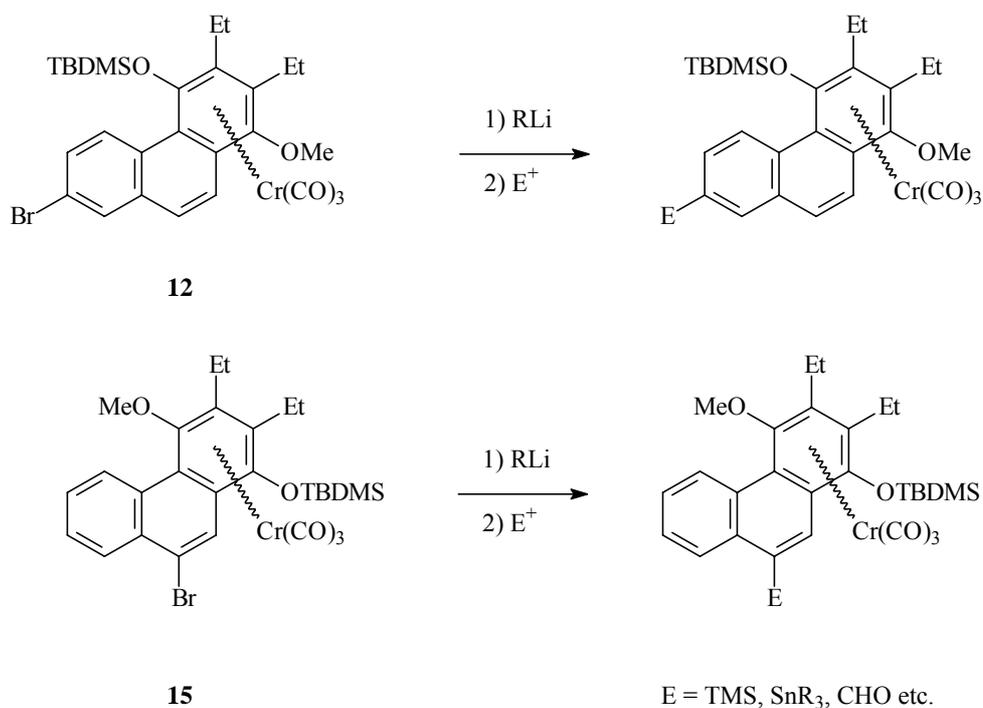
Ein bereits vor einiger Zeit beobachtetes Phänomen ist der Lösungsmiteleinfluß auf die Dauer (und den Verlauf) von haptotropen Umlagerungen. So verlaufen die Umsetzungen in Di(n-butyl)ether bei 90 °C teilweise relativ langsam und führen in einigen Fällen zu niedrigen Ausbeuten an umgelagerten Komplexen aber vermehrter Zersetzung. Dies wurde auch bei Umlagerungen mit dem Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan-System festgestellt [**202**]. Auf der anderen Seite verlaufen einige der in Hexafluorbenzol oder Octafluortoluol durchgeführten Umlagerungen schneller. Dies betrifft insbesondere die Halogen-substituierten Phenanthrene,

[**202**] H. C. Jahr, *Diplomarbeit*, Bonn **2001**, S. 73-75.

bei denen mit Di(n-butyl)ether nur unvollständige Umsetzung des Eduktes oder vermehrte Zersetzung auftritt, bei der Reaktionsführung in fluorierten Lösungsmitteln jedoch der Grad der Umsetzungen höher ist.

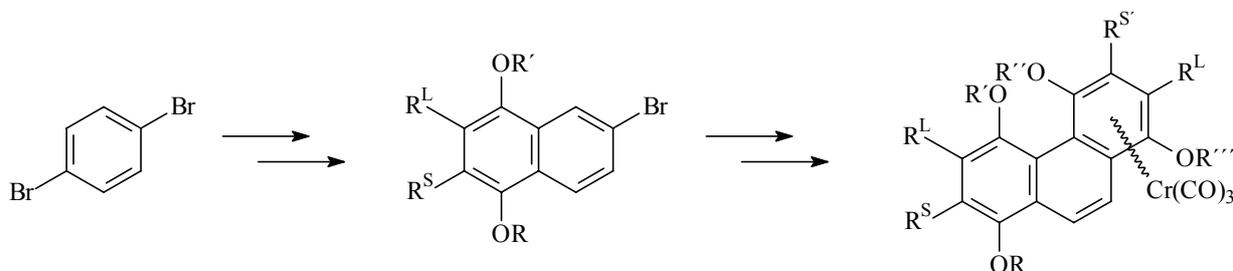
## IV.2 Ausblick

Die leichte Synthese von Naphthyl- (und Phenanthryl-)Carbenkomplexen, verbunden mit den guten Ergebnissen bei den Benzenellierungen dieser Verbindungen ermöglicht einen schnellen Zugang zu Phenanthren- (und Triphenylen-)Tricarbonylchrom-Komplexen und sollte damit einer eingehenderen Erforschung der haptotropen Umlagerungen und der Chemie dieser Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe den Weg ebnet.



**Abb. IV.2-1:** Synthese funktionalisierter Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe durch Lithiierung und Abfangen des Lithiumphenanthrids durch Elektrophile ausgehend von den Bromsubstituierten Verbindungen 12 bzw. 15.

Die Brom-substituierten Phenanthrene **12** und **15** bieten sich so für Darstellung einer breiteren Palette substituierter Phenanthrene durch Brom-Metall-Austausch, gefolgt von der Umsetzung des lithiierten Aromaten mit einer Reihe von Elektrophilen an (*Abb. IV.2-1*). Durch diese Methodik sollten sowohl am zentralen, wie auch am terminalen Ring funktionalisierte Phenanthren-Komplexe zugänglich sein.



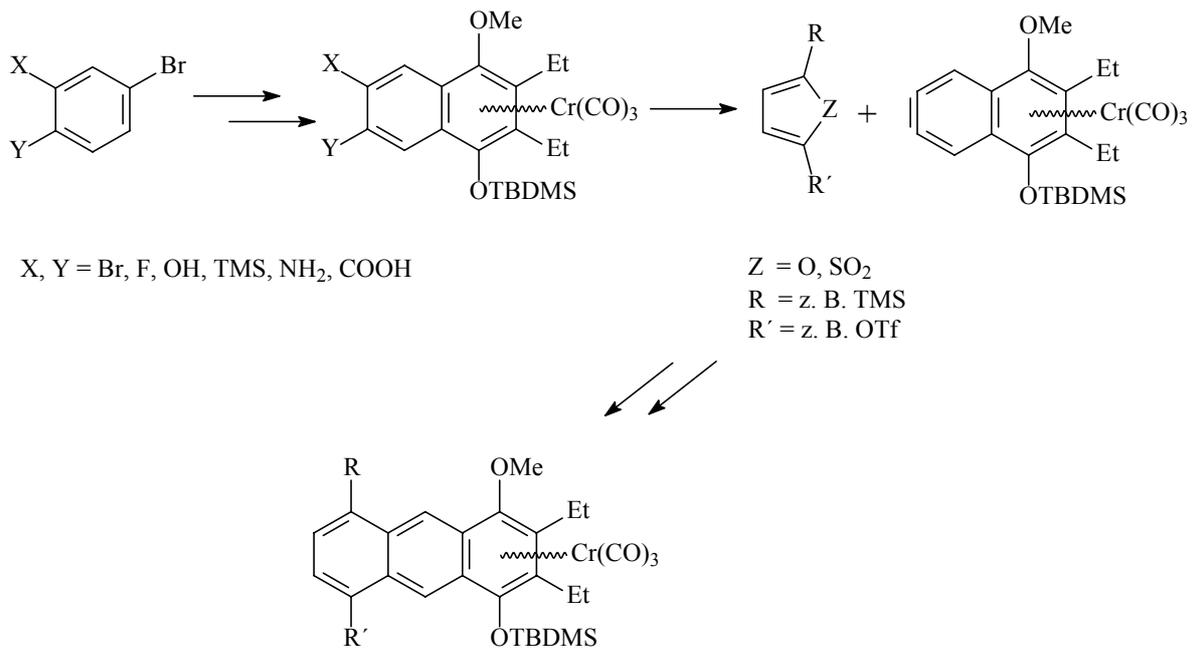
**Abb. IV.2-2:** *Synthese bis-terminal hochsubstituierter Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe durch iterative Benzanellierung.*

Durch iterative Benzanellierung sollte es ferner möglich sein, ausgehend von beispielsweise p-Dibrombenzol Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Komplexe herzustellen, in denen beide terminale Ringe substituiert sind (*Abb. IV.2-2*). Mit solchen Verbindungen könnte z. B. untersucht werden, wie die Substituenten beschaffen sein müssen, um die haptotrope Umlagerung zu blockieren oder zu ermöglichen. Setzt man Dibrombenzole, die weitere Substituenten tragen, in die Synthesesequenz ein, so können am zentralen Ring funktionalisierte Phenanthrene erhalten werden. Damit wäre die Untersuchung der Einflüsse weiterer Substituenten am zentralen Phenanthren-Ring auf die haptotrope Umlagerung möglich. Die gebildeten Phenanthrene könnten auch Ausgangspunkt für die Synthese höher kondensierter Aromaten (im speziellen Helicene) sein.

Ein weiteres Projekt ist die Darstellung von gemischten Komplexen des Typs **LXXX**. Hierzu könnten die in dieser Arbeit beschriebenen Tricarbonyl(phenanthren)chrom-Verbindungen genutzt werden (*Abb. IV.2-3*) [203]. Über **LXXX** könnte dann die zueinander entgegengerichtet verlaufende haptotrope Wanderung der beiden Organometalleinheiten eine Verbindung der Art **LXXXI** liefern, bei der eine intramolekulare haptotrope Umlagerung über einen Übergangszustand verlaufen könnte, in dem ein Ring gleichzeitig an die zwei Metallzentren gebunden wäre. Diese Art der Komplexierung ist beispielweise von den Tripledecker-Komplexen bekannt, bei denen gleichzeitig die Ober- und Unterseite eines aromatischen Ringes an je ein Metall  $\eta^6$ -koordiniert sind.

[203] O. Joistgen, *Diplomarbeit*, in Vorbereitung.

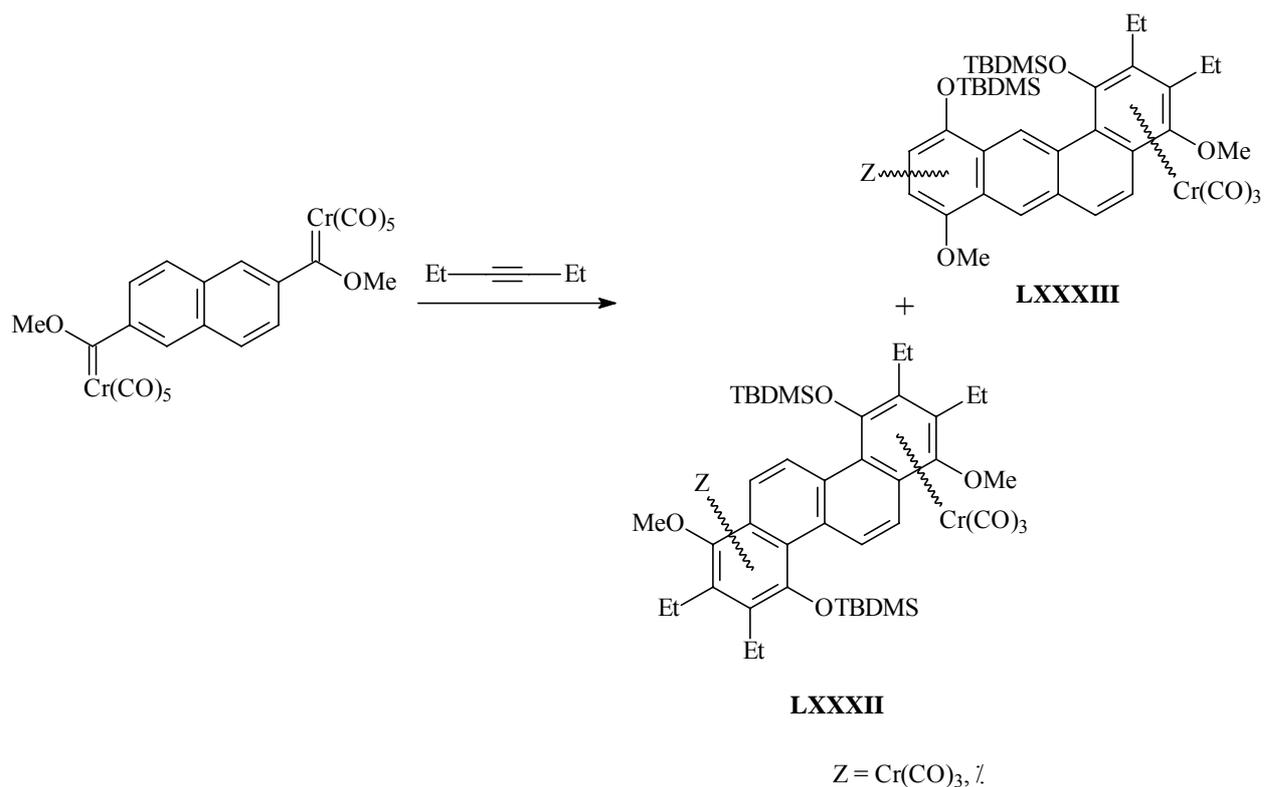




**Abb. IV.2-4:** Zur Darstellung von Tricarbonyl(anthracen)chrom-Komplexen mittels Benzanellierung von Carbenkomplexen.

Zunächst wird durch Benzanellierung eine Naphthalin-Einheit aufgebaut, die in 6,7-Position geeignete Funktionalitäten für die Erzeugung eines 6,7-Didehydronaphthalins enthält. Über dieses Dienophil könnte dann mit einem Furan oder Thiophen-1,1-dioxid als Dien in einer *Diels-Alder*-Reaktion der dritte Ring des Anthracens erzeugt werden.

Ein spezieller synthetischer Aspekt der Benzanellierung höherkondensierter Arylcarben-Komplexe ist die in Kapitel II.2.2.2.2 erläuterte bidirektionale Benzanellierung, durch die sowohl angular (phenanthrenoide), wie auch lineare (anthracenoide) Cycloaddukte gebildet werden. In neuerer Zeit ist diese Bidirektionalität bei der Benzanellierung höherer helicaler carbocyclischer Bis-Carbenkomplexe beobachtet worden [160]. Um das bislang noch nicht untersuchte synthetische Verhalten von Naphthylen-Biscarbenkomplexe den höheren Helicenen gegenüber stellen zu können, könnte die doppelte Benzanellierung des Decacarbonyl[bismethoxy(2,6-naphthylen)biscarben]bischrom(0) untersucht werden. Als Produkte einer doppelten Benzanellierung sind hier beispielsweise Verbindungen des bis-angularen Typs **LXXXII** und des angular-linearen Typs **LXXXIII** möglich (Abb. IV.2-5).



**Abb. IV.2-5:** Zur Untersuchung der bidirektionalen Benzanellierung von 2,6-Naphthylencarbonylchromkomplexen.

Auch über die in diesem Kapitel angesprochenen Punkte hinaus enthält die Chemie der Phenanthren-Tricarbonylchrom-Komplexe noch interessante Aspekte, die untersuchenswert sind. Dazu gehört auch die Verwendung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit als verschiebbare funktionelle Gruppe im Rahmen der haptotropen Wanderung. Dies würde eine mehrfache synthetische Anwendung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit an polycyclischen Liganden erlauben.

## V EXPERIMENTELLER TEIL

### V.1 Arbeitstechniken

#### V.1.1 Allgemeines

Alle metallorganischen Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Argon als Inertgas sowie in trockenen und im Vakuum ausgeheizten Schlenkrohren oder Rundkolben mit Seithahn ausgeführt. Die über den Chemikalienhandel erworbenen und für die Reaktionen verwendeten Lösemittel - Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), (t-Butyl)methylether (TBME) und Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) - wurden vordestilliert, über Calciumhydrid (Dichlormethan und ((t-Butyl)methylether) oder Lithiumaluminiumhydrid (Diethylether) getrocknet und unter Argon-Atmosphäre über Molsieb  $4\text{\AA}$  aufbewahrt. Di(n-butyl)ether ( $(\text{n-Bu})_2\text{O}$ ) wurde wegen dessen hohen Reinheitsgrades (99+ %, Acros) direkt ohne Vordestillation über Calciumhydrid getrocknet.

#### V.1.2 Chromatographische Verfahren

Alle metallorganische Verbindungen wurden aufgrund ihrer hinreichend hohen Stabilität mit vordestillierten Lösemitteln (PE,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$ ) und unter positivem Argon-Druck (ca. 0.2 bar) säulenchromatographisch und gereinigt. Dabei wurden die Säulen durch eine Kühlung mit fließendem Wasser temperiert. Als stationäre Phase diente Kieselgel der Firma *Macherey-Nagel* vom Typ *MN Kieselgel 60* mit dem Korngrößenbereich 0.015-0.025 mm (als „feines Kieselgel“ bezeichnet). Das Kieselgel wurde dabei direkt vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung in der Säule einige Male im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entgast. Dünnschichtchromatogramme wurden auf Karten aus Kieselgel auf Aluminiumfolie der Firma *Merck* vom Typ 60 F<sub>254</sub> entwickelt. Die Detektion der Verbindungen auf den entwickelten DC's erfolgte durch UV-Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254\text{ nm}$  und  $\lambda = 366\text{ nm}$ .

#### V.1.3 Analytische Verfahren

##### V.1.3.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden in Eigenregie an einem *Nicolet Magna 550* FT-Spektrometer gemessen. Dazu wurde etwas der flüssigen Probe mit der zu analysierenden organometallischen Verbindung(en) in PE aufgenommen und in eine Natriumchlorid-Küvette

transferiert. Zur Charakterisierung der in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegebenen Banden werden folgende Abkürzungen für die Intensität bzw. für die Gestalt der Banden verwendet:

- w: schwach („weak“)
- m: mittelstark („middle“)
- s: stark („strong“)
- vs: sehr stark („very strong“)

### V.1.3.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* in Bonn vermessen.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur wurden an NMR-Spektrometern der Typen AMX 500, DRX 500, AM 300 und AM 400 der Firma *Bruker* durchgeführt. Das Verfolgen der haptotropen Metallwanderung der Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)- und Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Komplexe mittels NMR-Spektroskopie erfolgte ausschließlich am Spektrometer vom Typ DRX 500. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm angegeben. Die Kalibrierung der Signale erfolgte bei den bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen und einzelnen Temperaturmessungen durch Bezug auf die Signale von Deuteriochloroform bei 7.26 ppm ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 77.0 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR). Die ( $^1\text{H}$ -)NMR-Messungen zur haptotropen Metallwanderung wurden auf Hexadeuterodimethylsulfoxid ( $\text{d}^6$ -DMSO) als externer Standard mit 2.49 ppm als Bezug kalibriert. Zur Charakterisierung der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet:

- s: Singulett
- d: Dublett
- t: Triplett
- m: Multiplett

Folgende Bezeichnungen weisen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf die Zuordnung der Signale zu quartären Kohlenstoffatomen (C) bzw. tertiären Kohlenstoffatomen (CH) bzw. sekundären Kohlenstoffatomen ( $\text{CH}_2$ ) bzw. primären Kohlenstoffatomen ( $\text{CH}_3$ ) aus dem DEPT-Experiment hin:

- +:  $\text{CH}, \text{CH}_3$
- 0: C
- :  $\text{CH}_2$

### V.1.3.3 Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* in Bonn aufgenommen. Alle Verbindungen ließen aufgrund ihrer Molekülmasse die Aufnahme von Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) mit Hochauflösung (HR-MS) zu. Diese wurden mit einem Gerät des Typs MS 50 (70 eV) der Firma *Kratos* erhalten. Folgende Angaben charakterisieren die Massenspektren: Der *Molekülpeak* ( $M^+$ ) entspricht der relativen Molekülmasse der Verbindung, der *Basispeak* bezeichnet das mit der relativen Häufigkeit von 100 % auftretende Molekülfragment und die *relativen Intensitäten* aller sonstigen Massenpeaks mit Bezug auf den Basispeak.

### V.1.3.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der Röntgenographischen Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* in Bonn an einem Vierkreisdiffraktometer vom Typ Kappa CCD der Firma *Enraf-Nonius* durchgeführt.

## V.1.4 Beschreibung der Apparatur zur Abdestillation von Di(n-butyl)ether

Nachfolgend wird eine Apparatur (*Abb. V.1.4*) beschrieben, die für die Abdestillation (auch größerer Mengen) von Lösungsmitteln mit einem hohen Siedepunkt (beispielsweise Di(n-butyl)ether) geeignet ist. Mit dieser Apparatur wird besonders auf (organometallische) Substanzen Rücksicht genommen, für die gewöhnlich wegen deren thermischer Instabilität ein Arbeiten bei höheren Temperaturen nicht in Frage kommt. Um das Abdestillieren des Lösungsmittels zu beschleunigen, wurde unter Berücksichtigung eines vakuumbedingten hohen spezifischen Strömungswiderstandes auf ein günstiges, d. h. möglichst großes Verhältnis von Querschnitt zu Länge im Verbindungsstück zwischen Vorlagekolben und Kühler geachtet.

Die dafür geeignete Glasapparatur besteht aus einem 500 ml-Kolben, aus dem das Lösungsmittel abdestilliert wird. Die Lösungsmitteldämpfe gelangen über ein 14 cm langes und einen inneren Durchmesser von 3.5 cm besitzendes Glasrohr zum Kühler. Dort werden sie an einem mit Aceton/Trockeneis beschickten Kühlfinger abgeschieden und das Kondensat in einer gleichfalls mit Aceton/Trockeneis gekühlte Kühlfalle gesammelt.



**Abb. V.1.4:** Zur Abdestillation des (schwerer flüchtigen) Di(*n*-butyl)ethers benutzte Apparatur.

## V.1.5 Chemikalien

Alle verwendeten organischen Ausgangsverbindungen wurden über den Chemikalienhandel bezogen, wobei nachfolgend die Reinheit (in %) und der Anbieter der Verbindungen aufgeführt sind.

1-Bromnaphthalin (94 %ig), Riedel-de Haën  
1-Brom-4-methylnaphthalin (98 %ig), Aldrich  
1,4-Dibromnaphthalin (99 %ig), Acros und Lancaster  
1-Brom-4-fluornaphthalin (98 %ig), Avocado  
2-Bromnaphthalin ( $\geq 97$  %ig), Merck-Schuchardt  
2-Brom-6-methoxynaphthalin ( $\geq 98$  %ig), Fluka  
2,6-Dibromnaphthalin (99 %ig), Lancaster  
5-Bromacenaphthalin (94 %ig), Acros  
9-Bromphenanthren (97 %ig), Fluka  
n-Butyllithium, 1.6M-Lösung in Hexan, Aldrich  
Triethyloxonium-tetrafluoroborat ( $\geq 97$  %), Fluka  
Trimethyloxonium-tetrafluoroborat wurde in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt [47].

## V.2 Versuchsvorschriften

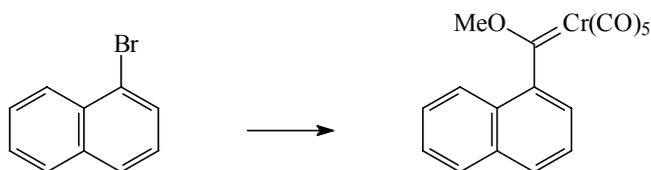
### V.2.1 Darstellung der Aryl-Carbenkomplexe

#### V.2.1.1 Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom-Komplexe 1-4

##### *Allgemeine Versuchsvorschrift*

5 bzw. 10 mmol des betreffenden 1-Bromnaphthalins wurden in 50 bzw. 100 ml Diethylether bei Raumtemperatur gelöst und danach auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Badtemperatur) gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 5 Minuten 5.5 bzw. 11 mmol (1.1 eq. bezogen auf das Bromnaphthalin) einer 1.6 M-Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die gelb gefärbte Reaktionslösung (im Fall des 1-Bromnaphthalins bildet sich eine Suspension) 1 Stunde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Danach wurden auf einmal 5.5 bzw. 11 mmol (1.1 eq.) Chromhexacarbonyl fest zugegeben; man ließ nach beendeter Zugabe 1 h bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachrühren. Zu der hell- bis dunkelbraunen Suspension gab man anschließend 5.5 bzw. 11 mmol festes Methyl-*Meerwein*-Salz und ließ die sich allmählich rot färbende Suspension über Nacht bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  weiter rühren. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch unter Wasserkühlung ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit einem PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Laufmittel (**1**: 5/1, **2**: 6/1, **3**: 5/1, **4**: 5/1) aufgearbeitet. Es fielen orange-rote (**1**, **2**) oder rote Feststoffe (**3**, **4**) an.

##### V.2.1.1.1 Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom(0) 1



**1**

**Summenformel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$ .

**HR-MS: Berechnet:** 361.9882, **Gefunden:** 361.9891.

**Ausbeute:** 83 %, orange-roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

4.16 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 7.05 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.50-7.59 (m, 4H, H<sub>Aryl</sub>); 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.25 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.91 (d, <sup>3</sup>J = 6.66 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

65.73 (+, OCH<sub>3</sub>); 118.50 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 123.68 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.98 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.90 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 126.56 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.17 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.46 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.71 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 133.07 (0, C<sub>Aryl</sub>); 149.41 (0, C<sub>Aryl</sub>); 215.90 (0, *cis*-CO); 224.73 (0, *trans*-CO); 358.51 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

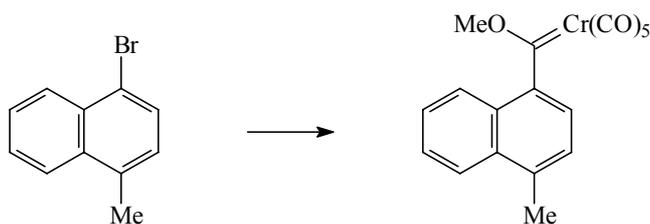
m/z = 362 (M<sup>+</sup>, 7.8 %), 334 (M<sup>+</sup>-CO, 12.9 %), 306 (M<sup>+</sup>-2CO, 13.3 %), 278 (M<sup>+</sup>-3CO, 14.5 %), 250 (M<sup>+</sup>-4CO, 26.2 %), 222 (M<sup>+</sup>-5CO, 100 %), 52 (Cr<sup>+</sup>, 13.3 %).

**IR-Spektrum (PE):**

2065 (A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>); 1990 (B<sub>1</sub>); 1967 (A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>); 1957 (E).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.74 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 10/1).

**V.2.2.1.2 Pentacarbonyl[methoxy(4-methyl-1-naphthyl)carben]chrom(0) 2**

2

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>CrO<sub>6</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 376.0039, **Gefunden:** 376.0043.

**Ausbeute:** 75 %, roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

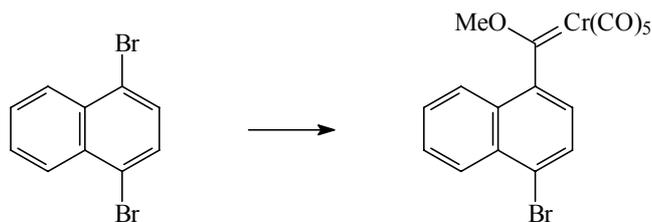
2.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.15 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 6.59 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.46-7.54 (m, 2H, H<sub>Aryl</sub>); 8.04 (d, <sup>3</sup>J = 6.97 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

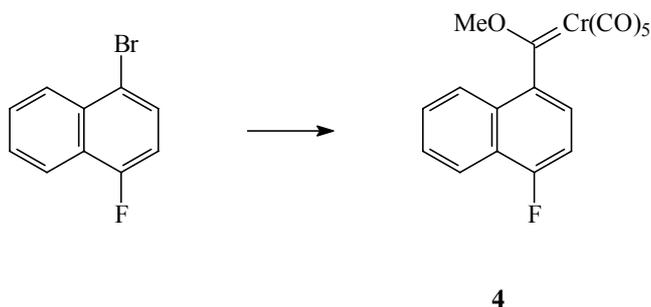
19.49 (+, CH<sub>3</sub>); 65.67 (+, OCH<sub>3</sub>); 118.57 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 123.99 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.67 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.86 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 125.64 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 126.44 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 126.81 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 132.18 (0, C<sub>Aryl</sub>); 135.30 (0, C<sub>Aryl</sub>); 216.03 (0, *cis*-CO); 224.79 (0, *trans*-CO); 359.42 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 376 (M<sup>+</sup>, 1.9 %), 348 (M<sup>+</sup>-CO, 11.6 %), 320 (M<sup>+</sup>-2CO, 15.0 %), 292 (M<sup>+</sup>-3CO, 13.3 %), 264 (M<sup>+</sup>-4CO, 25.0 %), 236 (M<sup>+</sup>-5CO, 100 %).

**IR-Spektrum (PE):**2065 ( $A_1^{(1)}$ ); 1992 ( $B_1$ ); 1965 ( $A_1^{(2)}$ ); 1955 (E).**R<sub>f</sub>-Faktor:**0.53 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 6/1).**V.2.1.1.3 Pentacarbonyl[methoxy(1-brom-4-naphthyl)carben]chrom(0) 3****3****Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>BrCrO<sub>6</sub>.**HR-MS: Berechnet:** 439.8988, **Gefunden:** 439.8994.**Ausbeute:** 69 %, roter Feststoff.**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**4.23 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 7.71 Hz, 1H, 3-H<sub>Aryl</sub>); 7.47 (dd, <sup>2</sup>J = 8.40 Hz, <sup>5</sup>J = 0.88 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.57-7.67 (m, 2H, H<sub>Aryl</sub>); 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 7.68 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 8.33 (dd, <sup>3</sup>J = 8.20 Hz, <sup>5</sup>J = 1.01 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>).**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**65.98 (+, OCH<sub>3</sub>); 118.81 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 123.09 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.53 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 125.11 (0, C<sub>Aryl</sub>); 127.94 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.00 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 129.05 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 131.64 (0, C<sub>Aryl</sub>); 140.38 (0, C<sub>Aryl</sub>); 149.08 (0, C<sub>Aryl</sub>); 215.70 (0, *cis*-CO); 224.39 (0, *trans*-CO); 356.63 (0, C<sub>Carben</sub>).**Massenspektrum (EI):**m/z = 440 (M<sup>+</sup>, 5.0 %), 412 (M<sup>+</sup>-CO, 10.0 %), 384 (M<sup>+</sup>-2CO, 12.7 %), 356 (M<sup>+</sup>-3CO, 14.5 %), 328 (M<sup>+</sup>-4CO, 36.3 %), 300 (M<sup>+</sup>-5CO, 100 %).**IR-Spektrum (PE):**2065 ( $A_1^{(1)}$ ); 1988 ( $B_1$ ); 1969 ( $A_1^{(2)}$ ); 1955 (E).**R<sub>f</sub>-Faktor:**0.34 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 5/1).

### V.2.2.1.4 Pentacarbonyl[methoxy(1-fluor-4-naphthyl)carben]chrom(0) 4



**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>CrFO<sub>6</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 379.9788, **Gefunden:** 379.9792.

**Ausbeute:** 70 %, orange-roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

4.11 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.92 (dd, <sup>3</sup>J = 7.89 Hz, <sup>4</sup>J = 5.11 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.09 (dd, <sup>3</sup>J = 9.91 Hz, <sup>3</sup>J = 8.02 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.36 (m, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.47 (dd, <sup>3</sup>J = 7.68 Hz, <sup>4</sup>J = 6.06 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 8.04 (m, 1H, H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

65.89 (+, OCH<sub>3</sub>); 108.74 (0, D, J<sub>CF</sub> = 20.77 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 119.20 (+, D, J<sub>CF</sub> = 8.79 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 121.28 (+, D, J<sub>CF</sub> = 5.59 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 123.34 (0, D, J<sub>CF</sub> = 16.77 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 124.03 (+, D, J<sub>CF</sub> = 2.80 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 125.56 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 126.93 (+, D, J<sub>CF</sub> = 1.99 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 128.18 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 146.08 (0, C<sub>Aryl</sub>); 158.38 (0, D, J<sub>CF</sub> = 254.85 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 215.83 (0, *cis*-CO); 224.52 (0, *trans*-CO); 357.78 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 380 (M<sup>+</sup>, 7.3 %), 352 (M<sup>+</sup>-CO, 13.8 %), 324 (M<sup>+</sup>-2CO, 11.9 %), 296 (M<sup>+</sup>-3CO, 12.3 %), 268 (M<sup>+</sup>-4CO, 27.4 %), 240 (M<sup>+</sup>-5CO, 100 %), 52 (Cr<sup>+</sup>, 10.0 %).

**IR-Spektrum (PE):**

2067 (A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>); 1992 (B<sub>1</sub>); 1968 (A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>); 1957 (E).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.56 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 5/1).

### V.2.2.2 Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom-Komplexe 5-7

*Allgemeine Versuchsvorschrift*

10 mmol des betreffenden 1-Bromnaphthalins wurden in 50 ml Diethylether bei Raumtemperatur gelöst und danach auf -20 °C (Badtemperatur) gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 5 Minuten 11 mmol (1.1 eq. bezogen auf das

Bromnaphthalin) einer 1.6 M-Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die gelb gefärbte Reaktionslösung 1 Stunde bei -20 °C nachgerührt. Danach wurden auf einmal 11 mmol (1.1 eq.) Chromhexacarbonyl fest zugegeben; man ließ nach beendeter Zugabe 1 h bei -20 °C nachrühren. Zu der hell- bis dunkelbraunen Suspension gab man anschließend 11 mmol festes Methyl-*Meerwein*-Salz und ließ die sich allmählich rot färbende Suspension über Nacht bei -20 °C weiter rühren. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit einem PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmittel (**5**: 10/1, **6**: 3/1, **7**: 6/1) aufgearbeitet. Es fielen orange-rote Feststoffe an.

### V.2.2.2.1 Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom(0) **5**



**5**

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>CrO<sub>6</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 361.9882, **Gefunden:** 361.9858.

**Ausbeute:** 67 %, orange-roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

4.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 8.15 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>yl); 7.57-7.62 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>yl); 7.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.94 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>yl); 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.45 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>yl); 7.93 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>yl); 8.00 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>yl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

67.15 (+, OCH<sub>3</sub>); 121.01 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 124.15 (0, C<sub>Ar</sub>yl); 126.96 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 127.65 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 127.83 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 127.89 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 129.53 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 132.22 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 133.92 (+, CH<sub>Ar</sub>yl); 216.28 (0, *cis*-CO); 224.14 (0, *trans*-CO); 349.17 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 362 (M<sup>+</sup>, 1.6 %), 334 (M<sup>+</sup>-CO, 3.0 %), 306 (M<sup>+</sup>-2CO, 3.0 %), 278 (M<sup>+</sup>-3CO, 1.6 %), 250 (M<sup>+</sup>-4CO, 4.5 %), 222 (M<sup>+</sup>-5CO, 19.1 %), 155 (M<sup>+</sup>-5CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 100 %).

**IR-Spektrum (PE):**

2061 (A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>); 1988 (B<sub>1</sub>); 1964 (A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>); 1953, 1942 ("E").

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.56 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 5/1).

### V.2.2.2.2 Pentacarbonyl[methoxy(2-methoxy-6-naphthyl)carben]chrom(0) **6**



**6**

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>CrO<sub>7</sub>

**HR-MS: Berechnet:** 391.9988, **Gefunden:** 391.9996

**Ausbeute:** 60 %, orange-roter Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

3.49 (s, 3H, Aryl-OCH<sub>3</sub>); 4.84 (s, 3H, C<sub>Carben</sub>-OCH<sub>3</sub>); 7.13 (s, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.84 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.45 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.74 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.84 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.98 (s, 1H, H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

55.44 (+, Aryl-OCH<sub>3</sub>); 67.25 (+, C<sub>Carben</sub>-OCH<sub>3</sub>); 105.58 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 119.98 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 122.83 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 126.44 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.49 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.54 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 136.14 (0, C<sub>Aryl</sub>); 148.68 (0, C<sub>Aryl</sub>); 159.69 (0, C<sub>Aryl</sub>); 216.59 (0, *cis*-CO); 224.00 (0, *trans*-CO); 345.92 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

*m/z* = 392 (M<sup>+</sup>, 4.1 %), 364 (M<sup>+</sup>-CO, 14.5 %), 336 (M<sup>+</sup>-2CO, 9.0 %), 308 (M<sup>+</sup>-3CO, 3.3 %), 280 (M<sup>+</sup>-4CO, 22.0 %), 252 (M<sup>+</sup>-5CO, 100 %), 237 (M<sup>+</sup>-5CO-CH<sub>3</sub>, 3.3 %), 222 (M<sup>+</sup>-5CO-2CH<sub>3</sub>, 13.6 %), 52 (Cr<sup>+</sup>, 16.3 %).

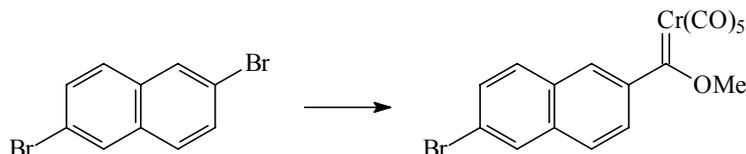
**IR-Spektrum (PE):**

2059 (A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>); 1986 (B<sub>1</sub>); 1959 (A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>); 1949, 1939 ("E").

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.42 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

### V.2.2.2.3 Pentacarbonyl[methoxy(2-brom-6-naphthyl)carben]chrom(0) 7



7

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>BrCrO<sub>6</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 439.8988; **Gefunden:** 439.8983.

**Ausbeute:** 52 %, roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

4.80 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.34 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.61 (dd, <sup>3</sup>J = 8.74 Hz, <sup>4</sup>J = 1.79 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.64 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.44 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.80 (s, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 8.01 (s, 1H, H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

67.37 (+, OCH<sub>3</sub>); 122.08 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 122.21 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.86 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.02 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.81 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.49 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.67 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.06 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 134.77 (0, C<sub>Aryl</sub>); 151.06 (0, C<sub>Aryl</sub>); 216.13 (0, cis-C<sub>CO</sub>); 223.92 (0, trans-C<sub>CO</sub>); 348.74 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 439 (M<sup>+</sup>, 1.6 %), 411 (M<sup>+</sup>-CO, 3.3 %), 383 (M<sup>+</sup>-2CO, 3.3 %), 355 (M<sup>+</sup>-3CO, 1.6 %), 327 (M<sup>+</sup>-4CO, 10.0 %), 299 (M<sup>+</sup>-5CO, 27.5 %), 236 (M<sup>+</sup>-5CO-CH<sub>3</sub>, 100 %).

**IR-Spektrum (PE):**

2063 (A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>); 1988 (B<sub>1</sub>); 1965 (A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>); 1955, 1943 ("E").

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

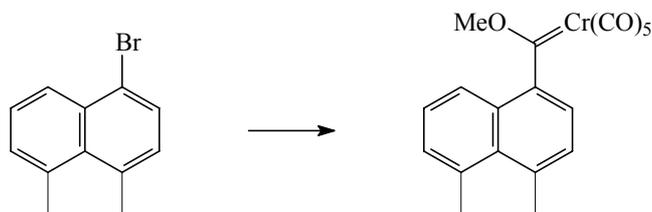
0.55 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 6/1).

### V.2.2.2.3 Pentacarbonyl[methoxy(5-acenaphthyl)carben]chrom(0) 8

#### Versuchsvorschrift

5 mmol 5-Bromacenaphthalin wurden in 50 ml Diethylether bei Raumtemperatur gelöst und danach auf -20 °C (Badtemperatur) gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 5 Minuten 5.5 mmol (1.1 eq. bezogen auf das Bromacenaphthalin) einer 1.6 M-Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die gelb gefärbte Reaktionslösung 1 Stunde bei -20 °C nachgerührt. Danach wurden auf einmal 5.5 mmol (1.1 eq.) Chromhexacarbonyl fest zugegeben; man ließ nach beendeter Zugabe 1 h bei -20 °C

nachrühren. Zu der braunen Suspension gab man anschließend 5.5 mmol festes Methyl-*Meerwein*-Salz und ließ die sich allmählich rot färbende Suspension über Nacht bei -20 °C weiter rühren. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit einem PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmittel (6/1) aufgearbeitet. Es fiel ein roter Feststoff an.

**8**

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>CrO<sub>6</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 388.0038, **Gefunden:** 388.0041.

**Ausbeute:** 80 %, roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

3.30 (s, 4H, 2xCH<sub>2</sub>); 4.11 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 6.40 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>); 7.20-7.25 (m, 2H, H<sub>Aryl</sub>); 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 7.16 Hz, 1H, H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

30.14 (-, CH<sub>2</sub>); 30.39 (-, CH<sub>2</sub>); 65.63 (+, OCH<sub>3</sub>); 118.43 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 119.45 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 120.27 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 122.08 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 129.29 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 138.74 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.23 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.61 (0, C<sub>Aryl</sub>); 147.28 (0, C<sub>Aryl</sub>); 216.09 (0, *cis*-CO); 224.89 (0, *trans*-CO); 358.49 (0, C<sub>Carben</sub>).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 388 (M<sup>+</sup>, 3.2 %), 360 (M<sup>+</sup>-CO, 8.6 %), 332 (M<sup>+</sup>-2CO, 10.6 %), 304 (M<sup>+</sup>-3CO, 9.6 %), 276 (M<sup>+</sup>-4CO, 21.6 %), 248 (M<sup>+</sup>-5CO, 100 %), 196 (M<sup>+</sup>-5CO-Cr, 14.1 %), 165 (M<sup>+</sup>-5CO-Cr-OCH<sub>3</sub>, 18.3 %), 52 (Cr<sup>+</sup>, 65.8 %).

**IR-Spektrum (PE):**

2063 (A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>); 1990 (B<sub>1</sub>); 1965 (A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>); 1950, 1936 ("E").

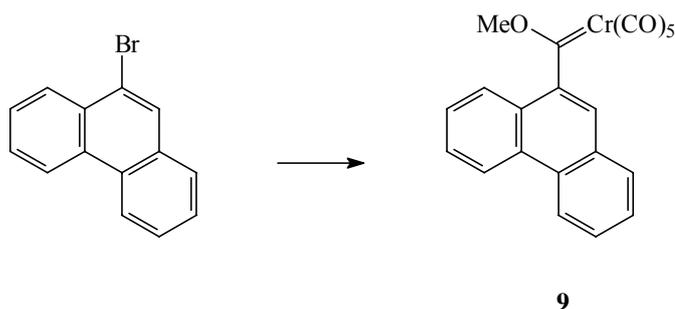
**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.44 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 5/1).

### V.2.2.4 Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)carben]chrom(0) **9**

#### Versuchsvorschrift

5 mmol 9-Bromphenanthren wurden in 50 ml Diethylether bei Raumtemperatur gelöst und danach auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Badtemperatur) gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 5 Minuten 5.5 mmol (1.1 eq. bezogen auf das Bromnaphthalin) einer 1.6 M-Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die gelb gefärbte Reaktionslösung 1 Stunde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Danach wurden auf einmal 5.5 mmol (1.1 eq.) Chromhexacarbonyl fest zugegeben; man ließ nach beendeter Zugabe 1 h bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachrühren. Zu der braunen Suspension gab man anschließend 5.5 mmol festes Methyl-Meerwein-Salz und ließ die sich allmählich rot färbende Suspension über Nacht bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  weiter rühren. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch unter Wasserkühlung ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit einem PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Laufmittel (6/1) aufgearbeitet. Es fiel ein orange-roter Feststoff an.



**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{CrO}_6$

**HR-MS: Berechnet:** 412.0039, **Gefunden:** 412.0051

**Ausbeute:** 86 %, rot-oranger Feststoff

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

4.20 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.36 (s, 1H, 9- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 7.56 (d,  $^3\text{J} = 7.73\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 7.64-7.74 (m, 4H, 3-, 4-, 6- und 7- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 7.97 (dd,  $^3\text{J} = 7.16\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.32\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 8.68 (d,  $^3\text{J} = 7.73\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 8.75 (d,  $^3\text{J} = 7.63\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

65.79 (+,  $\text{OCH}_3$ ); 119.32 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 122.59 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 123.53 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 124.22 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 124.87 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.36 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.38 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.53 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 129.34 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 129.78 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 130.12 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 130.32 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 147.98 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 215.99 (0, *cis*- $\text{C}_{\text{CO}}$ ); 224.67 (0, *trans*- $\text{C}_{\text{CO}}$ ); 358.18 (0,  $\text{C}_{\text{Carben}}$ ).

**Massenspektrum (EI):**

$m/z = 412$  ( $\text{M}^+$ , 1.2 %),  $384$  ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 7.6 %),  $356$  ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ , 11.6 %),  $328$  ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ , 11.6 %),  $300$  ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ , 30.8 %),  $272$  ( $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ , 100 %).

**IR-Spektrum:(PE):**

2065 ( $A_1^{(1)}$ ); 1992 ( $B_1$ ); 1967 ( $A_1^{(2)}$ ); 1955 (E).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.35 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 6/1).

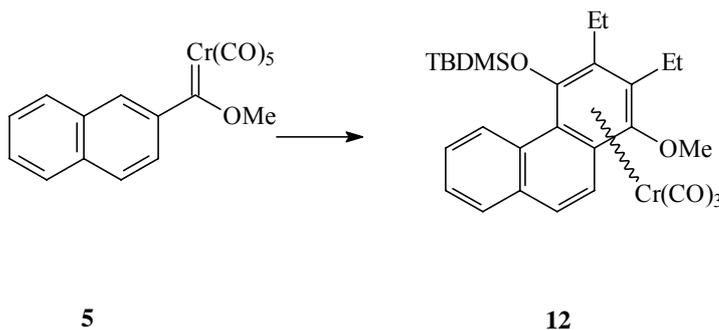
### V.3 **Darstellung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-koordinierten Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)-Komplexe 10-16**

*Allgemeine Versuchsvorschrift*

Der betreffende 1- (**1**, **2**, **3** oder **4**) bzw. 2-Naphthylcarbenkomplex (**5**, **6** oder **7**) wurde in möglichst wenig t-Butylmethylether bei Raumtemperatur gelöst. Diese Lösung wurde mit 4 eq. 3-Hexin versetzt und zwei *Freeze-Pump-and-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem letzten Zyklus wurde der Ansatz zur Benzanellierung in einem vorgeheizten Ölbad auf 50-55 °C (Innentemperatur) erhitzt. Dabei hellte sich die Farbe des Ansatz von rot nach orange auf. Die Benzanellierung wurde beendet, sobald die IR-Reaktionskontrolle keinen Carbenkomplex mehr nachwies. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und destillierte alle flüchtigen Bestandteile bei dieser Temperatur ab. Der verbleibende Rückstand wurde in 20 bis 25 ml Dichlormethan aufgenommen und die Suspension auf einmal mit einer aus 5 eq. [(t-Butyl)dimethylsilyl]chlorid in 20 ml Dichlormethan bestehenden Lösung versetzt. Darauf gab man auf einmal 5 eq. Triethylamin zur Suspension hinzu. Die entstandene Lösung ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren und zog dann alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur ab. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit feinem Kieselgel und einem PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmittel (**10**: 1/1, **11**: 1/1, **12**: 3/1, **13**: 2/1, **14**: 2/1, **15**: 2/1, **16**: 1/1) aufgearbeitet. Es wurden orangene Feststoffe isoliert.

### V.3.1 Darstellung der 2,3-substituierten $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}- Tricarbonyl(1-methoxyphenanthren)chrom-Komplexe 10-12

#### V.3.1.1 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy- 4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) 10



**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 530.1580, **Gefunden:** 530.1582.

**Ausbeute:** 75 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.41 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.42 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.17 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.41 (t, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.63-2.75 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.84-2.96 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.50 (d, <sup>3</sup>J = 9.42 Hz, 1H, 9- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.60-7.72 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 7.73 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 10- oder 9-H<sub>Aryl</sub>); 7.78 (dd, <sup>3</sup>J = 8.03 Hz, <sup>4</sup>J = 1.51 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 9.22 (d, <sup>3</sup>J = 9.05 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-2.90 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.37 (+, SiCH<sub>3</sub>); 16.03 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.77 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.81 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.22 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.03 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.93 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 64.31 (+, OCH<sub>3</sub>); 95.20 (0, C<sub>Aryl</sub>); 97.27 (0, C<sub>Aryl</sub>); 105.37 (0, C<sub>Aryl</sub>); 110.41 (0, C<sub>Aryl</sub>); 122.36 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.72 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.73 (0, CH<sub>Aryl</sub>); 127.99 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.24 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.59 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.98 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.05 (0, C<sub>Aryl</sub>); 132.81 (0, C<sub>Aryl</sub>); 133.41 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.82 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 530 (M<sup>+</sup>, 6.6 %), 474 (M<sup>+</sup>-2CO, 1.6 %), 446 (M<sup>+</sup>-3CO, 29.1 %), 394 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 100 %), 379 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 20.0 %).

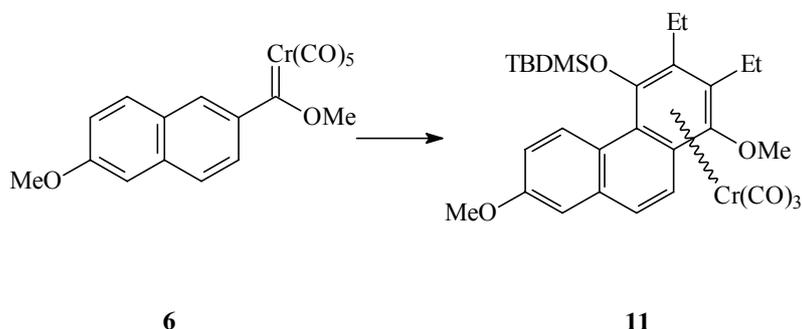
**IR-Spektrum:**

1959 (A<sub>1</sub>); 1897, 1884 (,E<sup>c</sup>).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.52 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1/1).

### V.3.1.2 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,7-dimethoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **11**



**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CrO<sub>6</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 560.1686, **Gefunden:** 560.1694.

**Ausbeute:** 77 %, orangener Feststoff.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-0.26 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.05 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.08 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.28-2.40 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.60-2.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.86-2.98 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.94 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.12 (d, <sup>4</sup>J = 2.64 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.16 (dd, <sup>3</sup>J = 6.94 Hz, <sup>4</sup>J = 2.92 Hz, 1H, 6-H<sub>Aryl</sub>); 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 9- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 9.42 Hz, 1H, 10- oder 9-H<sub>Aryl</sub>); 8.98 (d, <sup>3</sup>J = 9.05 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-3.44 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.36 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.76 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.56 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 18.80 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.56 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.51 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.84 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 55.29 (+, OCH<sub>3</sub>); 66.96 (+, OCH<sub>3</sub>); 87.05 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.44 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.95 (0, C<sub>Aryl</sub>); 109.97 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 111.49 (0, C<sub>Aryl</sub>); 116.12 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 119.97 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.86 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.95 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.87 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 132.09 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 132.30 (0, C<sub>Aryl</sub>); 139.16 (0, C<sub>Aryl</sub>); 158.40 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 234.12 (0, CO).

#### Massenspektrum (EI):

m/z = 560 (M<sup>+</sup>, 11.8 %), 504 (M<sup>+</sup>-2CO, 1.6 %), 476 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 424 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 73.7 %), 420 (M<sup>+</sup>-5CO, 36.5 %), 409 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 14.7 %).

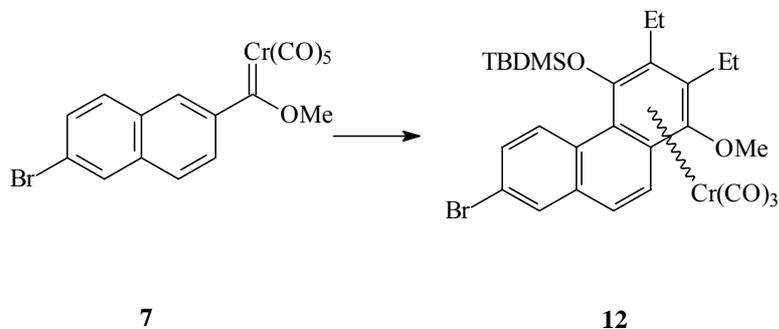
#### IR-Spektrum:

1957 (A<sub>1</sub>); 1893, 1882 („E“).

#### R<sub>f</sub>-Faktor:

0.19 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

**V.3.1.3  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0)**  
**12**



**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>BrCrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 608.0685, **Gefunden:** 608.0679.

**Ausbeute:** 75 %, orangener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-0.30 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.04 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.06 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.24-2.36 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.57-2.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.85-2.97 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 9.42 Hz, 1H, 9- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 9.41 Hz, 1H, 10- oder 9-H<sub>Aryl</sub>); 7.63 (dd, <sup>3</sup>J = 8.95 Hz, <sup>4</sup>J = 2.16 Hz, 1H, 6-H<sub>Aryl</sub>); 7.83 (d, <sup>4</sup>J = 2.26 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 8.89 (d, <sup>3</sup>J = 9.05 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.54 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.23 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.70 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.56 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 18.99 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.48 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.62 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.81 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 67.25 (+, OCH<sub>3</sub>); 84.56 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.53 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.88 (0, C<sub>Aryl</sub>); 112.26 (0, C<sub>Aryl</sub>); 120.88 (0, C<sub>Aryl</sub>); 120.97 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.38 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.73 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.20 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.34 (0, C<sub>Aryl</sub>); 130.81 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 131.12 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 131.98 (0, C<sub>Aryl</sub>); 139.75 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.41 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 608 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 552 (M<sup>+</sup>-2CO, 3.3 %), 524 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 509 (M<sup>+</sup>-3CO-CH<sub>3</sub>, 3.3 %), 472 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 13.3 %).

**IR-Spektrum:**

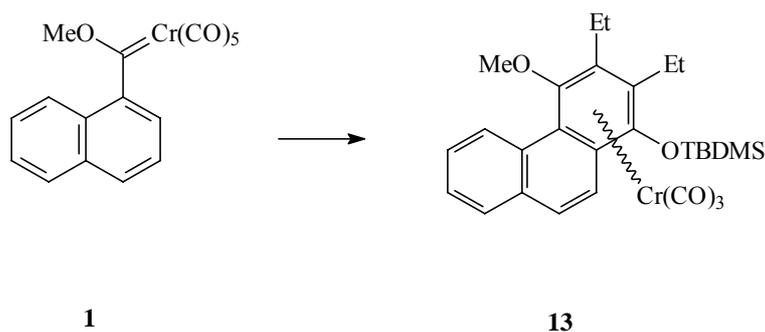
1961 (A<sub>1</sub>); 1899, 1888 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.32 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

### V.3.2 Darstellung der 2,3-substituierten $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}- Tricarbonyl(4-methoxyphenanthren)chrom(0)- Komplexe 13-16

#### V.3.2.1 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy- 1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) 13



**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 530.1580, **Gefunden:** 530.1591.

**Ausbeute:** 94 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-0.35 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.03 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.06 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.24-2.36 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.58-2.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.86-2.98 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.93 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.46-7.56 (m, 1H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 9- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.66 (d, <sup>3</sup>J = 9.04 Hz, 1H, 10- oder 9-H<sub>Aryl</sub>); 7.69 (dd, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 9.01 (d, <sup>3</sup>J = 7.72 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.53 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.45 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.71 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.57 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 18.98 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.49 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.66 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.85 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 67.23 (+, OCH<sub>3</sub>); 85.29 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.57 (0, C<sub>Aryl</sub>); 104.37 (0, C<sub>Aryl</sub>); 112.16 (0, C<sub>Aryl</sub>); 119.08 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.08 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.33 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.32 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.40 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.55 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.39 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.53 (0, C<sub>Aryl</sub>); 132.60 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 140.17 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.77 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 530 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 474 (M<sup>+</sup>-2CO, 4.8 %), 446 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 394 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 19.5 %), 379 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 5.0 %).

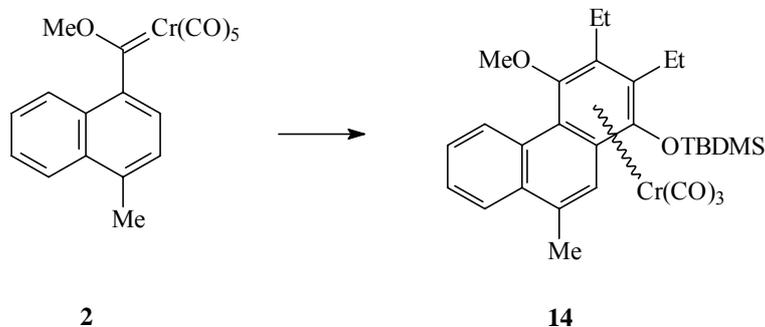
**IR-Spektrum:**

1961 (A<sub>1</sub>); 1899, 1884 (,E<sup>c</sup>).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.58 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

**V.3.2.2  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(4-methoxy-9-methyl-2,3-diethyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0)**  
**14**



**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 544.1737, **Gefunden:** 544.1743.

**Ausbeute:** 90 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.41 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.43 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.16 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.38 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.58-2.88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.64 (d, <sup>4</sup>J = 0.94 Hz, 3H, C<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.54 (d, <sup>4</sup>J = 0.76 Hz, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.62-7.71 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 7.92-7.99 (m, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 9.22-9.29 (m, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.03 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.24 (+, SiCH<sub>3</sub>); 16.35, 16.39 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> bzw. CH<sub>3</sub>); 18.92 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.14 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.52 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.89 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 26.01 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 63.71 (+, OCH<sub>3</sub>); 95.18 (0, C<sub>Aryl</sub>); 97.19 (0, C<sub>Aryl</sub>); 105.88 (0, C<sub>Aryl</sub>); 109.13 (0, C<sub>Aryl</sub>); 121.12 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.55 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.74 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.05 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 129.22 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.68 (0, C<sub>Aryl</sub>); 132.87 (0, C<sub>Aryl</sub>); 134.25 (0, C<sub>Aryl</sub>); 134.39 (+, CH<sub>Aryl</sub>) 234.15 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 544 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 488 (M<sup>+</sup>-2CO, 4.1 %), 460 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 408 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 22.9 %), 393 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 5.8 %).

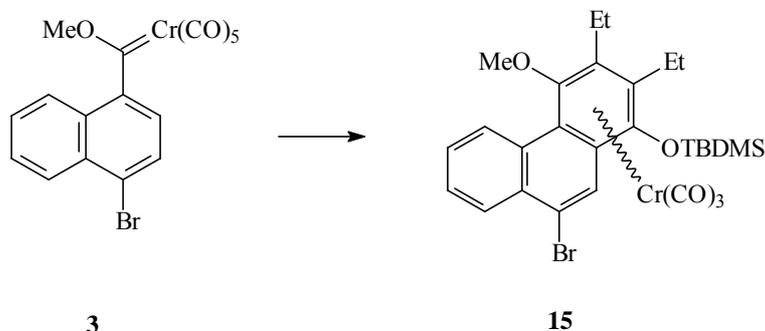
**IR-Spektrum:**

1959 (A<sub>1</sub>); 1897, 1882 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.29 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

**V.3.2.3**  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-brom-4-methoxy-2,3-diethyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0)  
**15**



**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>BrCrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 608.0685, **Gefunden:** 608.0695.

**Ausbeute:** 83 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.38 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.40 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.14 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.36 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.57-2.69 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.79-2.91 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.67-7.73 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 8.04 (s, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 8.24-8.30 (m, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 9.18-9.24 (m, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.09 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.44 (+, SiCH<sub>3</sub>); 16.07 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.66 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.89 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.34 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.14 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.95 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 64.32 (+, OCH<sub>3</sub>); 94.98 (0, C<sub>Aryl</sub>); 95.80 (0, C<sub>Aryl</sub>); 105.30 (0, C<sub>Aryl</sub>); 110.30 (0, C<sub>Aryl</sub>); 122.32 (0, C<sub>Aryl</sub>); 126.00 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.78 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.23 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.89 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.93 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 129.94 (0, C<sub>Aryl</sub>); 130.22 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.05 (0, C<sub>Aryl</sub>); 132.93 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.33 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 610 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 554 (M<sup>+</sup>-2CO, 5.0 %), 526 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 496 (M<sup>+</sup>-3CO-2CH<sub>3</sub>, 6.5 %), 474 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 18.1 %), 446 (M<sup>+</sup>-4CO-Cr, 71.1 %), 394 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-Br, 15.4 %).

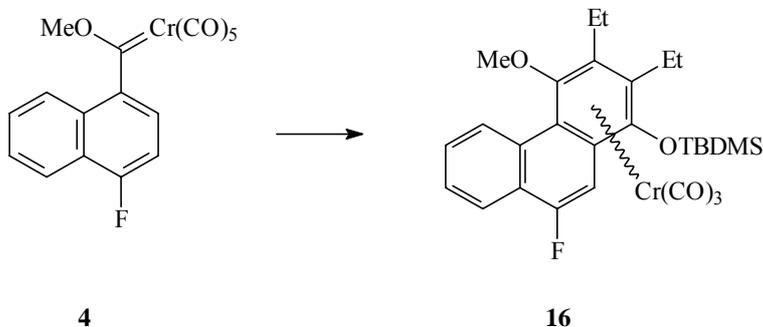
**IR-Spektrum:**

1963 (A<sub>1</sub>); 1903, 1888 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.46 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

**V.3.2.4**  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-fluor-4-methoxy-2,3-diethyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0)  
**16**



**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>CrFO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 548.1486, **Gefunden:** 548.1487.

**Ausbeute:** 90 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.44 (s, 6H, 2xSiCH<sub>3</sub>); 1.13 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.73 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.73 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.54-2.90 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 12.05 Hz, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.65-7.77 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 8.09 (dd, <sup>3</sup>J = 8.10 Hz, <sup>4</sup>J = 0.94 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 9.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.30 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.10 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.09 (+, SiCH<sub>3</sub>); 16.01 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.73 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.88 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.59 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.73 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.97 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 63.28 (+, OCH<sub>3</sub>); 91.32 (0, C<sub>Aryl</sub>); 102.39 (+, D, J<sub>CF</sub> = 25.14 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 106.44 (0, C<sub>Aryl</sub>); 108.10 (0, C<sub>Aryl</sub>); 121.60 (+, D, J<sub>CF</sub> = 6.59 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 125.20 (0, C<sub>Aryl</sub>); 127.46 (+, D, J<sub>CF</sub> = 3.00 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 128.32 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.40 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.55 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.39 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.53 (0, C<sub>Aryl</sub>); 132.60 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 140.17 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.63 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 548 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 492 (M<sup>+</sup>-2CO, 4.6 %), 464 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 462 (M<sup>+</sup>-3CO-2CH<sub>3</sub>, 4.6 %), 412 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 59.0 %), 459 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 8.3 %).

**IR-Spektrum:**

1963 (A<sub>1</sub>); 1901, 1886 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

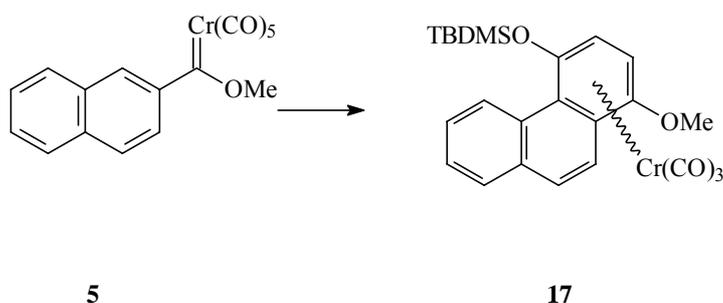
0.49 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

### V.3.3 Darstellung der 2,3-unsubstituierten $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(phenanthren)chrom(0)-Komplexe 17-18

#### Allgemeine Versuchsvorschrift

Der betreffende unsubstituierte 1- bzw. 2-Naphthylcarbenkomplex (**1** bzw. **5**) wurde in möglichst wenig t-Butylmethylether bei Raumtemperatur gelöst. Diese Lösung wurde dann mit 4 eq. [(t-Butyl)dimethylsilyl]ethin versetzt und zwei *Freeze-Pump-and-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem letzten Zyklus wurde der Ansatz zur Benzanellierung in einem vorgeheizten Ölbad auf 50-55 °C (Innentemperatur) erhitzt. Dabei hellte sich die Farbe des Ansatz von rot nach orange auf. Die Reaktion war dann beendet, wenn die IR-Reaktionskontrolle keinen Carbenkomplex mehr nachwies. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und destillierte alle flüchtigen Bestandteile bei dieser Temperatur ab. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit feinem Kieselgel (Laufmittel: PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1 für **18**, PE/Et<sub>2</sub>O = 2/1 für **17**) aufgearbeitet. Es wurden gelb-orangene Feststoffe isoliert.

#### V.3.3.1 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) 17



**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 474.0954, **Gefunden:** 474.0966.

**Ausbeute:** 40 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.41 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.54 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.84 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.71 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.16 (s, 1H, 2- oder 3-H<sub>Aryl</sub>); 5.48 (s, 1H, 3- oder 2-H<sub>Aryl</sub>); 7.33-7.75 (m, 5H, 6-, 7-, 8- und 9-H<sub>Aryl</sub>, 10-H<sub>Aryl</sub>); 9.19 ("s", 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

-5.49 (+,  $\text{SiCH}_3$ ); -3.75 (+,  $\text{SiCH}_3$ ); 18.37 (0,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 26.68 (+,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 57.35 (+,  $\text{OCH}_3$ ); 80.11 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 81.55 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 93.59 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 95.55 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 120.38 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.76 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.79 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.90 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.18 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 129.33 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 130.35 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 131.31 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 132.54 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 135.93 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 233.57 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

$m/z = 474$  ( $\text{M}^+$ , 8.3 %), 418 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ , 12.5 %), 390 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ , 71.6 %), 338 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cr}$ , 100 %).

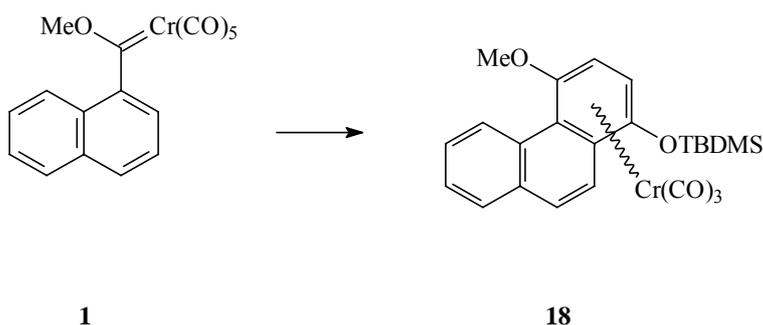
**IR-Spektrum:**

1957 ( $\text{A}_1$ ); 1893, 1884 („E“).

 **$R_f$ -Faktor:**

0.70 (PE/ $\text{Et}_2\text{O} = 2/1$ ).

### V.3.3.2 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **18**



**Summenformel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CrO}_5\text{Si}$ .

**HR-MS: Berechnet:** 474.0954, **Gefunden:** 474.0957.

**Ausbeute:** 44 %, gelb-orangener Feststoff.

 **$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

0.56 ppm (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ); 0.66 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ); 1.00 (s, 9H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.95 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.70 (s, 1H, 2-/3- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 5.25 (s, 1H, 3-/2- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 7.67-7.78 (m, 5H, 6-, 7-, 8- und 9- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ , 10- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 9.38 (“s”, 1H, 5- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

-5.82 (+,  $\text{SiCH}_3$ ); -3.98 (+,  $\text{SiCH}_3$ ); 18.36 (0,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 26.71 (+,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 57.51 (+,  $\text{OCH}_3$ ); 81.23 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 82.25 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 93.72 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 95.55 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 120.06 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.16 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.49 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.85 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.93 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 129.72 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 130.22 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 132.89 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 133.22 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 134.25 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 233.57 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

$m/z = 474$  ( $M^+$ , 8.3 %),  $418$  ( $M^+ - 2CO$ , 12.5 %),  $390$  ( $M^+ - 3CO$ , 71.6 %),  $338$  ( $M^+ - 3CO - Cr$ , 100 %).

**IR-Spektrum:**

1957 ( $A_1$ ); 1893, 1884 ( $\nu_{C=O}$ ).

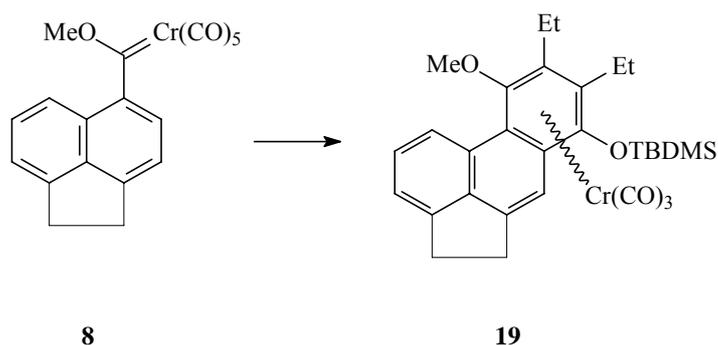
 **$R_f$ -Faktor:**

0.26 (PE/ $CH_2Cl_2 = 2/1$ ).

### V.3.4 Darstellung von $\eta^6$ -{6a,7,8,9,10,10a}- Tricarbonyl(8,9-diethyl-10-methoxy- 7-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) 19

**Versuchsvorschrift**

Der Acenaphthyl-Carbenkomplex **8** wurde in möglichst wenig t-Butylmethylether bei Raumtemperatur gelöst. Diese Lösung wurde mit 4 eq. 3-Hexin versetzt und zwei *Freeze-Pump-and-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem letzten Zyklus wurde der Ansatz zur Benzanellierung in einem vorgeheizten Ölbad auf 50-55 °C (Innentemperatur) erhitzt. Dabei hellte sich die Farbe des Ansatz von rot nach orange auf. Die Benzanellierung wurde beendet, wenn die IR-Reaktionskontrolle keinen Carbenkomplex mehr nachwies. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und destillierte alle flüchtigen Bestandteile bei dieser Temperatur ab. Der verbleibende Rückstand wurde in 20 bis 25 ml Dichlormethan aufgenommen und die Suspension auf einmal mit einer aus 5 eq. [(t-Butyl)dimethylsilyl]chlorid in 20 ml Dichlormethan bestehenden Lösung versetzt. Darauf gab man auf einmal 5 eq. Triethylamin zur Suspension hinzu. Die entstandene Lösung ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren und zog dann alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur ab. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit feinem Kieselgel und einem PE/ $CH_2Cl_2$ -Laufmittel (2/1) aufgearbeitet. Es wurde ein orangener Feststoff isoliert.



**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 556.1737, **Gefunden:** 556.1735.

**Ausbeute:** 86 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.44 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.45 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.15 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.61-2.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.31-3.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.45 (s, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.51 (d, <sup>3</sup>J = 7.08 Hz, 1H, 7-H<sub>Aryl</sub>); 7.65 (dd, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, <sup>4</sup>J = 3.66 Hz, 1H, 6-H<sub>Aryl</sub>); 8.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.21 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-2.96 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.07 (+, SiCH<sub>3</sub>); 16.30 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.48 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.93 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.53 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.61 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 26.05 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 29.21, 30.50 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 63.60 (+, OCH<sub>3</sub>); 94.17 (0, C<sub>Aryl</sub>); 100.97 (0, C<sub>Aryl</sub>); 106.09 (0, C<sub>Aryl</sub>); 108.16 (0, C<sub>Aryl</sub>); 113.11 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 123.53 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.08 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.86 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.00 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.82 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 135.31 (0, C<sub>Aryl</sub>); 138.02 (0, C<sub>Aryl</sub>); 145.64 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.35 (0, C<sub>Aryl</sub>); 234.35 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 556 (M<sup>+</sup>, 8.0 %), 500 (M<sup>+</sup>-2CO, 3.5 %), 472 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 420 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 32.7 %), 405 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 8.0 %).

**IR-Spektrum:**

1957 (A<sub>1</sub>); 1895, 1880 („E“).

**Rf-Wert:**

0.44 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

### V.3.5 Darstellung der $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(triphenylen)chrom(0)-Komplexe 20-22

#### *Allgemeine Versuchsvorschrift*

Der Phenanthryl-Carbenkomplex **9** wurde in möglichst wenig t-Butylmethylether bei Raumtemperatur gelöst. Diese Lösung wurde mit 4 eq. 3-Hexin versetzt und zwei *Freeze-Pump-and-Thaw*-Zyklen unterworfen. Nach dem letzten Zyklus wurde der Ansatz zur Benzanellierung in einem vorgeheizten Ölbad auf 50-55 °C (Innentemperatur) erhitzt. Dabei hellte sich die Farbe des Ansatz von rot nach orange auf. Die Benzanellierung wurde beendet, wenn die IR-Reaktionskontrolle keinen Carbenkomplex mehr nachwies. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und destillierte alle flüchtigen Bestandteile bei dieser Temperatur ab. Das weitere Vorgehen hing von der Art der Schützung des gebildeten Hydrochinonmonomethylether-Komplexes ab.

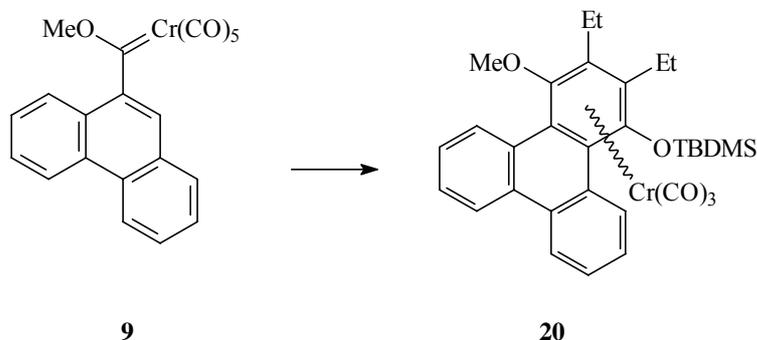
- Darstellung des 1-[(t-Butyl)dimethylsilyloxy]-4-methoxytriphenylen-Komplexes **20**:

Der verbliebene Rückstand nahm man in 25 ml Dichlormethan auf und die Suspension auf einmal mit einer aus 5 eq. [(t-Butyl)dimethylsilyl]chlorid in 20 ml Dichlormethan bestehenden Lösung versetzt. Darauf gab man auf einmal 5 eq. Triethylamin zur Suspension hinzu. Die entstandene Lösung ließ man über Nacht bei Raumtemperatur rühren und zog dann alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur ab. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit feinem Kieselgel und einem PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmittel (3/1) aufgearbeitet. Es wurde ein orangener Feststoffe isoliert.

- Darstellung der 1,4-Dimethoxy- und 1-Ethoxy-4-methoxytriphenylen-Komplexe **21** bzw. **22**:

Der verbliebene Rückstand wurde in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und die Suspension bei 0 °C tropfenweise mit 1.1 eq. einer 1.6 M-Lösung n-Butyllithium in Hexan versetzt. Die gebildete Suspension wurde langsam mit 1.1 eq. Trifluormethylsulfonsäuremethylester (für **21**) bzw. Trifluormethylsulfonsäureethylester (für **22**) versetzt. Darauf entfernte man das Kältebad und ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch unter Wasserkühlung (10 °C) mit feinem Kieselgel und einem PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Laufmittel (2/1) aufgearbeitet. Es wurden gelb-orangene Feststoffe isoliert.

### V.3.5.1 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]triphenylen)chrom(0) **20**



**Summenformel:** C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 580.1737, **Gefunden:** 580.1741.

**Ausbeute:** 92 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-0.33 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.03 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.15 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.45 (t, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.32-2.44 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.65-2.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.99-3.11 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.45-7.53 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 7.60 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.73 Hz, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, <sup>4</sup>J = 1.13 Hz, 1H, 10- oder 11-H<sub>Aryl</sub>); 7.70 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.73 Hz, <sup>3</sup>J = 7.52 Hz, <sup>4</sup>J = 1.13 Hz, 1H, 11- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 8.33 (m, 1H, 9-H<sub>Aryl</sub>); 8.45 (dd, <sup>3</sup>J = 8.10, <sup>4</sup>J = 0.75 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 9.00-9.02 (m, 1H, 12-H<sub>Aryl</sub>); 9.19 (dd, <sup>3</sup>J = 8.29 Hz, <sup>4</sup>J = 0.56 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-4.16 (+, SiCH<sub>3</sub>); -3.14 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.86 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.39 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 18.88 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.40 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.97 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.77 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 66.08 (+, OCH<sub>3</sub>); 83.83 (0, C<sub>Aryl</sub>); 104.71 (0, C<sub>Aryl</sub>); 104.90 (0, C<sub>Aryl</sub>); 114.29 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.18 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 123.67 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 126.82 (0, C<sub>Aryl</sub>); 126.91 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.11 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.61 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.86 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.60 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 129.21 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 129.68 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.63 (0, C<sub>Aryl</sub>); 133.16 (0, C<sub>Aryl</sub>); 140.17 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.63 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 580 (M<sup>+</sup>, 9.0 %), 524 (M<sup>+</sup>-2CO, 8.7 %), 496 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 444 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 12.7 %).

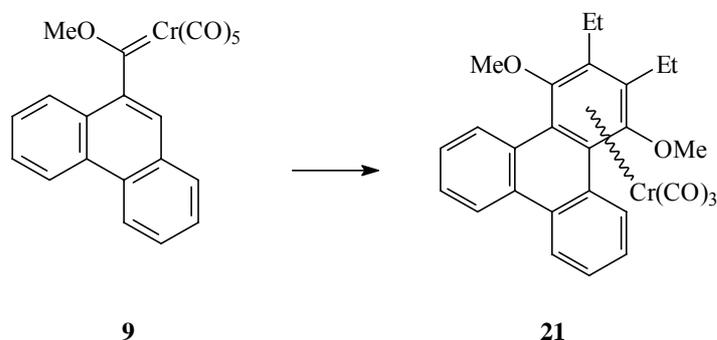
**IR-Spektrum:**

1959 (A<sub>1</sub>); 1899, 1884 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.33 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

**V.3.5.2**  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)chrom(0) **21**



**Summenformel:** C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>5</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 480.1028, **Gefunden:** 480.1041.

**Ausbeute:** 21 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

1.41 (t, <sup>3</sup>J = 7.50 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.61-2.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.81-2.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.75 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 7.57-7.63 (m, 4H, 6-, 7-, 10- und 11-H<sub>Aryl</sub>); 8.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.76 Hz, 2H, 8- und 9-H<sub>Aryl</sub>); 9.14 (dd, <sup>3</sup>J = 8.02 Hz, <sup>4</sup>J = 1.58 Hz, 2H, 5- und 12-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

16.50 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.95 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 64.06 (+, OCH<sub>3</sub>); 95.30 (0, C<sub>Aryl</sub>); 109.47 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.58 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.65 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.99 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.24 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.67 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.91 (0, C<sub>Aryl</sub>); 136.02 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.26 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 480 (M<sup>+</sup>, 9.5 %), 424 (M<sup>+</sup>-2CO, 6.6 %), 396 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 344 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 11.6 %).

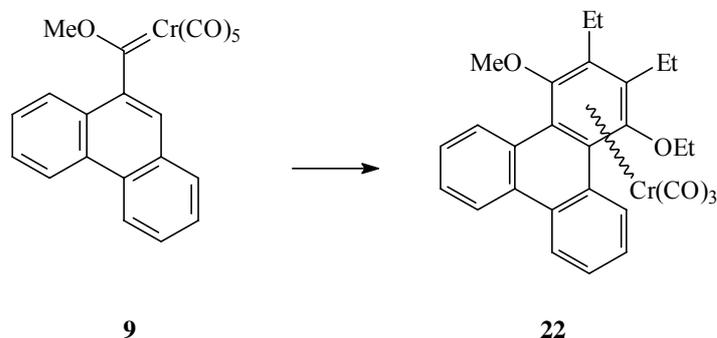
**IR-Spektrum:**

1963 (A<sub>1</sub>); 1907, 1891 (,E<sup>c</sup>).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.38 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

### V.3.5.3 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(1-ethoxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen)chrom(0) **22**



**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>CrO<sub>5</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 494.1185, **Gefunden:** 494.1181.

**Ausbeute:** 36 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

1.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.50 (t, <sup>3</sup>J = 6.98 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.57-2.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.76-2.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 3.83 (q, <sup>3</sup>J = 6.98 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.54-7.63 (m, 4H, 6-, 7-, 10- und 11-H<sub>Aryl</sub>); 8.40 (d, <sup>3</sup>J = 7.72 Hz, 1H, 8- und 9-H<sub>Aryl</sub>); 9.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.58 Hz, 1H, 5- oder 12-H<sub>Aryl</sub>); 9.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.29 Hz, 1H, 12- oder 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

15.34 (+, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.35 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.49 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.05 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.14 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 64.11 (+, OCH<sub>3</sub>); 73.11 (-, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 109.45 (0, C<sub>Aryl</sub>); 109.59 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.56 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.59 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.65 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.71 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 127.75 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 128.00 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.34 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.61 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.83 (0, C<sub>Aryl</sub>); 130.96 (0, C<sub>Aryl</sub>); 233.28 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 494 (M<sup>+</sup>, 14.5 %), 438 (M<sup>+</sup>-2CO, 12.7 %), 410 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 380 (M<sup>+</sup>-3CO-2CH<sub>3</sub>, 18.1 %), 358 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 16.3 %), 52 (Cr, 10.5 %).

**IR-Spektrum:**

1959 (A<sub>1</sub>); 1899, 1886 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.37 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

## V.4 Haptotrope Metallwanderungen

### V.4.1 NMR-Spektroskopie als Sonde (Analytische Ansätze)

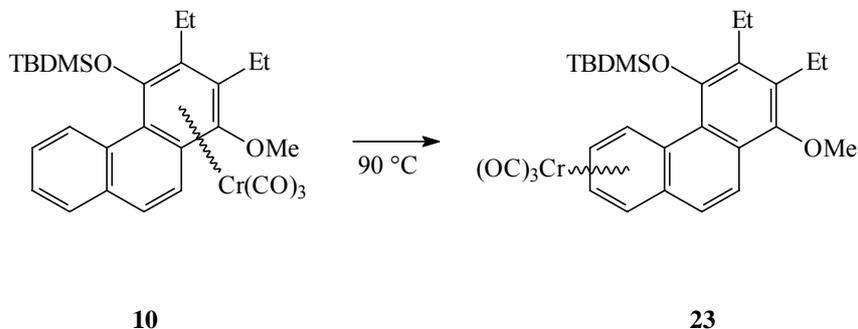
Die als Lösungsmittel für die NMR-Messungen eingesetzten und über den Chemikalienhandel bezogenen Verbindungen Hexafluorbenzol (Fa. *Aldrich*, NMR-Grade) und Octafluortoluol (Fa. *Acros*) wurden vor der Messung wie folgt vorbehandelt. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur über Calciumhydrid wurden die Substanzen über ein kurzes U-Rohr bei Normaldruck in ein trockenes Schlenkrohr überdestilliert und vor der Messung einmal einem *Freeze-Pump-and Thaw*-Zyklus unterworfen. Mit ca. 0.5 ml des so vorbereiteten Lösemittels wurde eine möglichst konzentrierte Lösung des für die Umlagerung vorgesehenen Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes hergestellt und in eine NMR-Meßkapillare eingefüllt. Darauf wurde in das Meßröhrchen eine den äußeren Standard ( $d^6$ -DMSO oder  $d^8$ -Dioxan) enthaltene Kapillarröhrchen soweit eingeführt, bis die Probelösung die gesamte Verjüngung des Kapillarröhrchens umgab. Die Messung erfolgte am DRX500-NMR-Spektrometer.

### V.4.2 IR-Spektroskopie als Sonde (Präparative Ansätze)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Durch Zugabe von 50-75 ml Di(n-butyl)ether wurde zunächst ein Teil des betreffenden Eduktes im Vorrat-Schlenkkolben gelöst. Die über dem ungelösten Anteil des Tricarbonylchrom-Komplexes stehende Lösung wurde anschließend in den Reaktionskolben transferiert. Die gelöste Menge des Eduktes wurde nach Entfernen von Lösungsmittelresten aus dem Vorratskolben im Vakuum durch Zurückwiegen dieses Kolbens ermittelt. Der die Reaktionslösung enthaltene Kolben wurde dann in einem vorgeheizten Ölbad auf die vorgesehene Badtemperatur (90 bzw. 120 °C) gebracht. Nach vollzogener Reaktion (entweder bis zur vollständigen Abreaktion des Eduktes oder bis zum Abbruch der Reaktion aufgrund zu starker Zersetzungserscheinungen ( $Cr(CO)_6$ -Bande, IR-Kontrolle)) wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur in der in Kapitel V.1.4 abgebildeten Apparatur entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Dünnschichtchromatographie genauer analysiert und dann säulenchromatographisch aufgearbeitet.

### V.4.2.1 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **10**



#### Daten des Umlagerungsproduktes **23**:

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 530.1580, **Gefunden:** 530.1586.

**Ausbeute:** 19 %, gelb-orangener Feststoff.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-0.24 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); -0.06 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.17 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.26 (t, <sup>3</sup>J = 7.49 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.59-2.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.93-3.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.42 (ddd, <sup>3</sup>J = 6.91 Hz, <sup>4</sup>J = 6.03 Hz, <sup>5</sup>J = 1.32 Hz, 1H, 6- oder 7-H<sub>Aryl</sub>); 5.49 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.50 Hz, <sup>4</sup>J = 6.03 Hz, <sup>5</sup>J = 1.13 Hz, 1H, 7- oder 6-H<sub>Aryl</sub>); 5.99 (dd, <sup>3</sup>J = 6.94 Hz, <sup>4</sup>J = 1.41 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.24 (d, <sup>3</sup>J = 9.04 Hz, 1H, 9- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.69 (d, <sup>3</sup>J = 6.97 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>); 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 9.04 Hz, 1H, 10- oder 9-H<sub>Aryl</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-4.90 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.83 (+, SiCH<sub>3</sub>); 15.10 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.57 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.38 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.24 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.06 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.95 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 62.91 (+, OCH<sub>3</sub>); 90.00 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.43 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.64 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 92.88 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 101.97 (0, C<sub>Aryl</sub>); 105.52 (0, C<sub>Aryl</sub>); 120.74 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.43 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 125.15 (0, C<sub>Aryl</sub>); 125.43 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 136.33 (0, C<sub>Aryl</sub>); 136.47 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.73 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 149.50 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 232.69 (0, CO).

#### Massenspektrum (EI):

m/z = 530 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 474 (M<sup>+</sup>-2CO, 8.4 %), 446 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 394 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 48.3 %), 390 (M<sup>+</sup>-5CO, 24.1 %), 379 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 30.0 %).

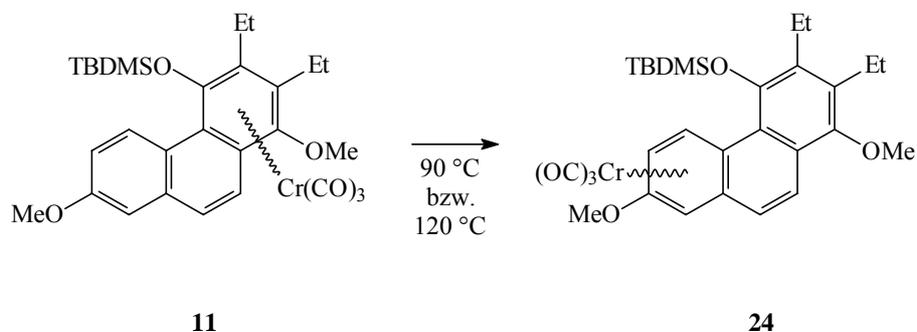
#### IR-Spektrum:

1972 (A<sub>1</sub>); 1913, 1903 (,E<sup>c</sup>).

#### R<sub>f</sub>-Faktor:

0.25 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

### V.4.2.2 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,7-dimethoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) **11**



#### Daten des Umlagerungsproduktes **24**:

**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CrO<sub>6</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 560.1686, **Gefunden:** 560.1684.

**Ausbeute:** 70 % (Reaktionsführung bei 90 °C)  
75 % (Reaktionsführung bei 120 °C),  
gelb-orangener Feststoff.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-0.20 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); -0.05 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.16 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.30 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.26 (t, <sup>3</sup>J = 7.50 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.57-2.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.89-3.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.32 (dd, <sup>3</sup>J = 6.53 Hz, <sup>4</sup>J = 2.64 Hz, 1H, 6-H<sub>Aryl</sub>); 5.68 (d, <sup>4</sup>J = 2.55 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 9- oder 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 10- oder 9-H<sub>Aryl</sub>); 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 7.54 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-4.89 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.71 (+, SiCH<sub>3</sub>); 15.08 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.56 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.36 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.12 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.05 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.92 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 55.67 (+, C7-OCH<sub>3</sub>); 62.83 (+, C1-OCH<sub>3</sub>); 74.99 (0, CH<sub>Aryl</sub>); 78.85 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 93.19 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 99.15 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.06 (0, C<sub>Aryl</sub>); 121.16 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.37 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.48 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 125.53 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 135.57 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 136.49 (0, C<sub>Aryl</sub>); 141.81 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.08 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 149.58 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 233.16 (0, Cr(CO)<sub>3</sub>).

#### Massenspektrum (EI):

m/z = 560 (M<sup>+</sup>, 10.0 %), 504 (M<sup>+</sup>-2CO, 1.6 %), 476 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 424 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 48.2 %), 420 (M<sup>+</sup>-5CO, 40.0 %), 409 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 10.9 %).

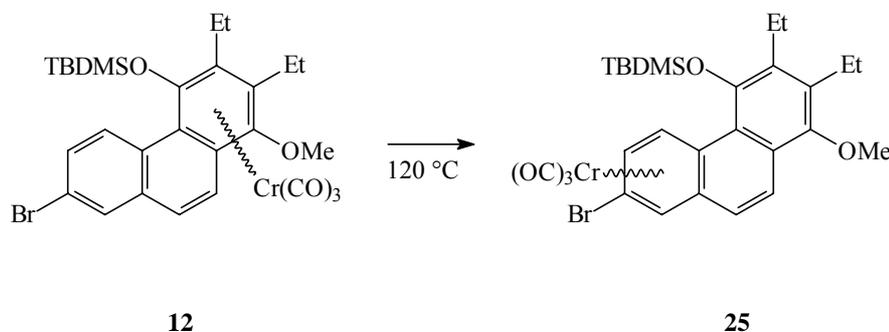
#### IR-Spektrum:

1969 (A<sub>1</sub>); 1906, 1897 („E“).

#### R<sub>f</sub>-Faktor:

0.35 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

**V.4.2.3 Umlagerung von  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) 12**



**Daten des Umlagerungsproduktes 25:**

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>BrCrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 608.0685, **Gefunden:** 608.0699.

**Ausbeute:** 19 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-0.21 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); -0.06 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.16 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.17 (t, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.49 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.58-2.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.87-3.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.90 (dd, <sup>3</sup>J = 7.16 Hz, <sup>4</sup>J = 1.88 Hz, 1H, 6-H<sub>Aryl</sub>); 6.21 (d, <sup>4</sup>J = 1.89 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 9-/10-H<sub>Aryl</sub>); 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>); 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 9.05 Hz, 1H, 10-/9-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-4.92 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.71 (+, SiCH<sub>3</sub>); 15.04 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.53 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.37 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.21 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.05 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.91 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 62.91 (+, OCH<sub>3</sub>); 91.23 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.47 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 92.68 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 97.00 (0, C<sub>Aryl</sub>); 101.98 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.83 (0, C<sub>Aryl</sub>); 120.95 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.48 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.78 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.80 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 136.47 (0, C<sub>Aryl</sub>); 136.87 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.44 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 149.62 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 231.57 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 608 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 554 (M<sup>+</sup>-2CO, 5.8 %), 526 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 474 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 20.2 %).

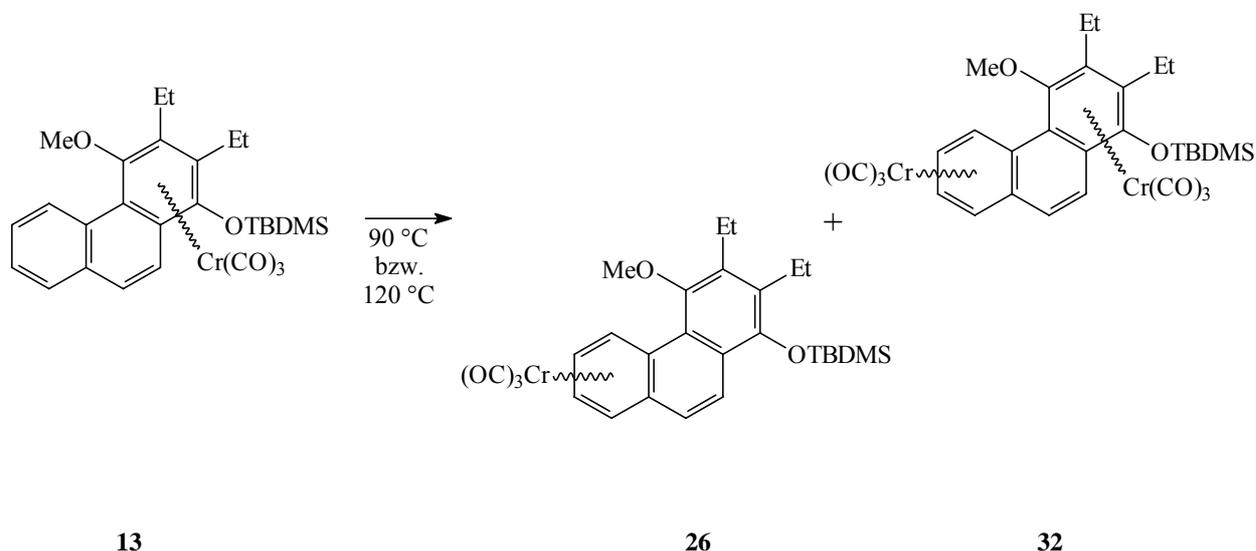
**IR-Spektrum:**

1978 (A<sub>1</sub>); 1920, 1914 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.50 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

#### V.4.2.4 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]phenanthren)chrom(0) **13**



#### Daten des Umlagerungsproduktes **26**:

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 530.1850, **Gefunden:** 530.1852.

**Ausbeute:** 90 % (Reaktionsführung bei 90 °C)  
70 % (Reaktionsführung bei 120 °C),  
gelb-orangener Feststoff.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

0.16 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.19 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.07 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.19 (t, <sup>3</sup>J = 7.33 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.33 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.73-2.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.49-5.53 (m, 2H, 6-H<sub>Aryl</sub>, 7-H<sub>Aryl</sub>); 5.96-6.01 (m, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 9.05 Hz, 1H, 9-/10-H<sub>Aryl</sub>); 7.78 (dd, <sup>3</sup>J = 6.97 Hz, <sup>4</sup>J = 1.14 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>); 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, 1H, 10-/9-H<sub>Aryl</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

-3.31 (+, SiCH<sub>3</sub>); -3.21 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.59 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.81 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.70 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.41 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.83 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 26.04 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 61.52 (+, OCH<sub>3</sub>); 90.55 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.86 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.96 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 92.56 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 103.01 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.27 (0, C<sub>Aryl</sub>); 121.03 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.05 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.89 (0, C<sub>Aryl</sub>); 125.29 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 134.56 (0, C<sub>Aryl</sub>); 137.94 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.52 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 151.40 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 232.92 (0, CO).

#### Massenspektrum (EI):

m/z = 530 (M<sup>+</sup>, 10.0 %), 474 (M<sup>+</sup>-2CO, 3.3 %), 446 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 394 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 50.0 %), 390 (M<sup>+</sup>-5CO, 41.0 %).

**IR-Spektrum:**

1972 (A<sub>1</sub>); 1913, 1903 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.52 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

**Daten des Bis-Tricarbonylchrom-Komplexes 32:**

**Summenformel:** C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 666.0833, **Gefunden:** 666.0827.

**Ausbeute:** 6 %, orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.27 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.29 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.05 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.33 (t, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.38-2.70, 2.81-2.90 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.46 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.07 Hz, <sup>3</sup>J = 6.45 Hz, <sup>4</sup>J = 1.22 Hz, 1H, 6-/7-H<sub>Aryl</sub>); 5.56 (ddd, <sup>3</sup>J = 6.31 Hz, <sup>3</sup>J = 6.22 Hz, <sup>4</sup>J = 0.96 Hz, 1H, 7-/6-H<sub>Aryl</sub>); 5.99 (dd, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, <sup>4</sup>J = 1.32 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 6.87 ppm (d, <sup>3</sup>J = 9.39 Hz, 1H, 9-/10-H<sub>Aryl</sub>); 7.29 (d, <sup>3</sup>J = 6.97 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>); 7.43 (d, <sup>3</sup>J = 9.61 Hz, 1H, 10-/9-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-2.94 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.73 (+, SiCH<sub>3</sub>); 15.20 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 17.73 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.87 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 19.80 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.41 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.93 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 66.74 (+, OCH<sub>3</sub>); 90.26 (0, C<sub>Aryl</sub>); 90.61 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.29 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.58 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 93.22 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 93.24 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 100.00 (0, C<sub>Aryl</sub>); 102.88 (0, C<sub>Aryl</sub>); 104.82 (0, C<sub>Aryl</sub>); 112.96 (0, C<sub>Aryl</sub>); 123.89 (0, C<sub>Aryl</sub>); 126.12 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 130.45 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 134.73 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 232.07, 233.84 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

666 (M<sup>+</sup>, 1.9 %), 582 (M<sup>+</sup>-3CO, 30.0 %), 554 (M<sup>+</sup>-4CO, 16.6 %), 526 (M<sup>+</sup>-5CO, 45.0 %), 498 (M<sup>+</sup>-6CO, 44.1 %), 446 (M<sup>+</sup>-6CO-Cr, 100 %), 394 (M<sup>+</sup>-6CO-2Cr, 26.6 %), 390 (M<sup>+</sup>-8CO-Cr, 28.3 %).

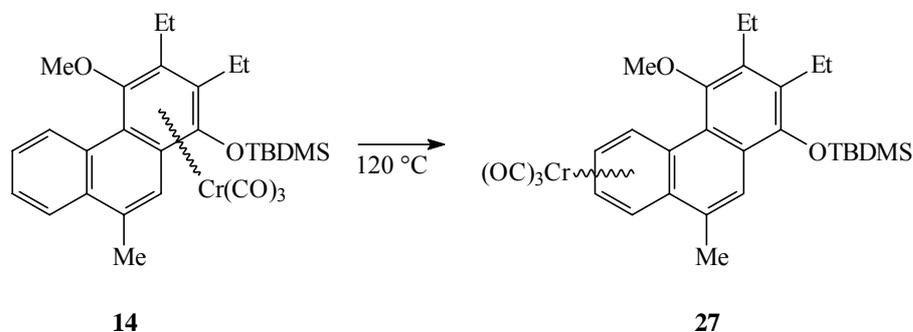
**IR-Spektrum:**

1969 (A<sub>1</sub>); 1911, 1900 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.26 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

**V.4.2.5 Umlagerung von  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) 14**



**Daten des Umlagerungsproduktes 27:**

**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 544.1737, **Gefunden:** 544.1735.

**Ausbeute:** 80 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.17 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.20 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.09 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.56 (s, 3H, C9-CH<sub>3</sub>); 2.74-2.94 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.55 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 6.08 (m, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.70 (s, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.87 (m, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.37 (+, SiCH<sub>3</sub>); -3.21 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.59 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.85 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.77 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 19.58 (+, C9-CH<sub>3</sub>); 20.34 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.82 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 26.08 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 61.42 (+, OCH<sub>3</sub>); 88.28 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 90.91 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.74 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 92.43 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 103.12 (0, C<sub>Aryl</sub>); 103.88 (0, C<sub>Aryl</sub>); 120.07 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.15 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.92 (0, C<sub>Aryl</sub>); 129.71 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 134.38 (0, C<sub>Aryl</sub>); 136.78 (0, C<sub>Aryl</sub>); 145.84 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 151.22 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 232.90 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 544 (M<sup>+</sup>, 7.2 %), 488 (M<sup>+</sup>-2CO, 3.6 %), 460 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 408 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 18.1 %), 393 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr-CH<sub>3</sub>, 5.4 %).

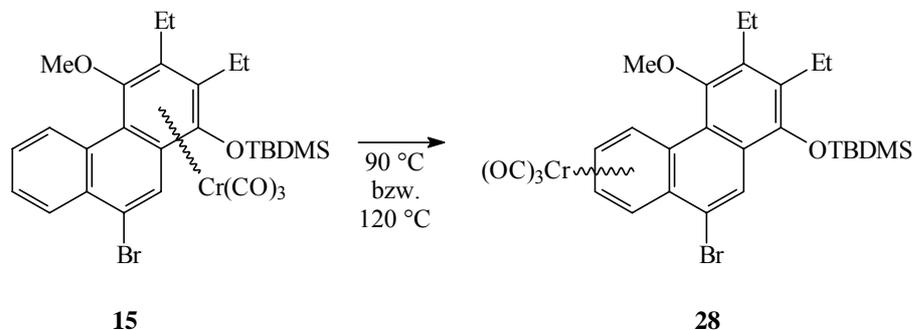
**IR-Spektrum:**

1970 (A<sub>1</sub>); 1911, 1901 (,E<sup>c</sup>).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.32 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

**V.4.2.6 Umlagerung von  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(9-brom-2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) 15**



**Daten des Umlagerungsproduktes 28:**

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>BrCrO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 608.0685, **Gefunden:** 608.0695.

**Ausbeute:** 70 % (Reaktionsführung bei 90 °C)  
40 % (Reaktionsführung bei 120 °C),  
gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.21 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.25 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.12 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.29 (m, 6H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.79-2.97 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.29 (m, 2H, 6-/7-H<sub>Aryl</sub>); 6.23 (d, <sup>3</sup>J = 6.21 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.59 (s, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.51 (+, SiCH<sub>3</sub>); -3.36 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.48 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.66 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.70 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.45 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.80 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.99 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 61.48 (+, OCH<sub>3</sub>); 89.45 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 90.96 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 91.81 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 92.07 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 100.62 (0, C<sub>Aryl</sub>); 104.13 (0, C<sub>Aryl</sub>); 120.08 (0, C<sub>Aryl</sub>); 127.96 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 125.14 (0, C<sub>Aryl</sub>); 132.20 (0, C<sub>Aryl</sub>); 134.92 (0, C<sub>Aryl</sub>); 138.50 (0, C<sub>Aryl</sub>); 145.80 (0, C<sub>Aryl</sub>-OTBDMS); 151.17 (0, C<sub>Aryl</sub>-OMe); 231.85 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 610 (M<sup>+</sup>, 8.3 %), 554 (M<sup>+</sup>-2CO, 5.8 %), 526 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 474 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 33.0 %).

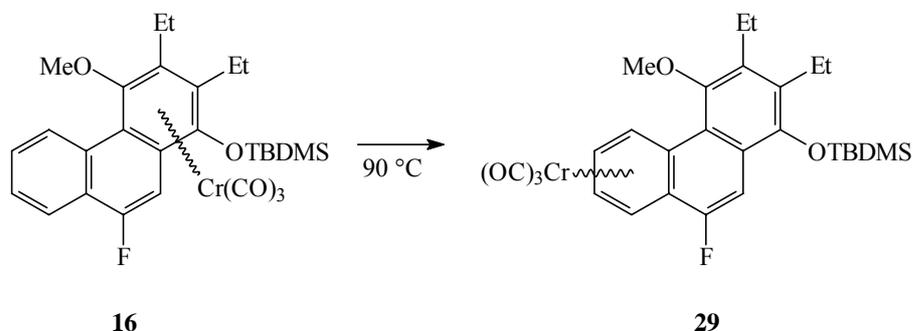
**IR-Spektrum:**

1976 (A<sub>1</sub>); 1916, 1910 („E“).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.52 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

**V.4.2.7 Umlagerung von  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-9-fluor-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) 16**



**Daten des Umlagerungsproduktes 29:**

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>CrFO<sub>5</sub>Si.

**HR-MS: Berechnet:** 548.1468, **Gefunden:** 548.1477.

**Ausbeute:** 5 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

0.08 ppm (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.17 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 1.16 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.46 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.70-2.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.53-5.55 (m, 2H, 6- und 7-H<sub>Aryl</sub>); 6.28 (m, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.43 (s, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.07 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

-3.10 (+, SiCH<sub>3</sub>); -2.09 (+, SiCH<sub>3</sub>); 14.57 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.81 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.73 (0, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.33 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.93 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.97 (+, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 61.59 (+, OCH<sub>3</sub>); 84.74 (+, D, J<sub>CF</sub> = 7.99 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 89.80 (+, D, J<sub>CF</sub> = 2.00 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 91.34 (0, C<sub>Aryl</sub>); 94.51 (0, D, J<sub>CF</sub> = 22.37 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 103.71 (0, C<sub>Aryl</sub>); 104.95 (+, D, J<sub>CF</sub> = 21.17 Hz, CH<sub>Aryl</sub>); 118.58 (0, C<sub>Aryl</sub>); 124.52 (0, D, J<sub>CF</sub> = 18.39 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 124.97 (0, C<sub>Aryl</sub>); 134.94 (0, C<sub>Aryl</sub>); 136.82 (0, D, J<sub>CF</sub> = 2.39 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 146.13 (0, D, J<sub>CF</sub> = 5.59 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 152.30 (0, D, J<sub>CF</sub> = 150.99 Hz, C<sub>Aryl</sub>); 155.56 (0, C<sub>Aryl</sub>); 231.96 (0, CO).

**Massenspektrum (EI):**

m/z = 548 (M<sup>+</sup>, 9.4 %), 496 (M<sup>+</sup>-2CO, 4.0 %), 468 (M<sup>+</sup>-3CO, 100 %), 416 (M<sup>+</sup>-3CO-Cr, 31.3 %).

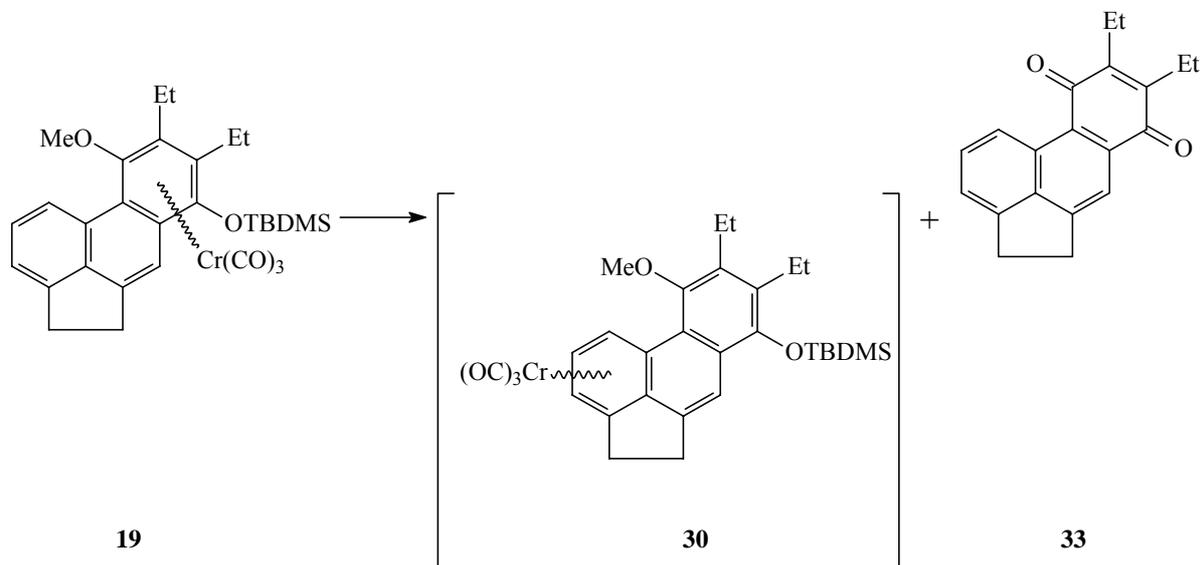
**IR-Spektrum:**

1976 (A<sub>1</sub>); 1920, 1912 (,E<sup>c</sup>).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.48 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3/1).

**V.4.2.8 Umlagerung von  $\eta^6$ -{3a,4,5,6,7,7a}-Tricarbonyl(5,6-diethyl-7-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]acephenanthren)chrom(0) 19**



**Daten des 4,7-Acephenanthrochinons 33:**

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>.

**HR-MS: Berechnet:** 290.1306, **Gefunden:** 290.1309.

**Ausbeute:** 50 %, gelb-orangener Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

1.15-1.25 (m, 6H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.64 (q, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.69 (q, <sup>3</sup>J = 7.54 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7.40 (dd, <sup>3</sup>J = 6.98 Hz; <sup>4</sup>J = 0.76 Hz; 1H, 7-H<sub>Aryl</sub>); 7.63 (dd, <sup>3</sup>J = 8.48 Hz, <sup>3</sup>J = 6.97 Hz, 1H, 8-H<sub>Aryl</sub>); 7.91 (s, 1H, 10-H<sub>Aryl</sub>); 9.08 (dd, <sup>3</sup>J = 8.66 Hz, <sup>4</sup>J = 0.38 Hz, 1H, 5-H<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

13.99 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.15 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.96 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.16 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 30.13 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 30.70 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 115.74 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 122.21 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.13 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 124.91 (0, C<sub>Aryl</sub>); 128.30 (0, C<sub>Aryl</sub>); 131.63 (+, CH<sub>Aryl</sub>); 134.51 (0, C<sub>Aryl</sub>); 141.56 (0, C<sub>Aryl</sub>); 145.26 (0, C<sub>Aryl</sub>); 146.20 (0, C<sub>Aryl</sub>); 148.67 (0, C<sub>Aryl</sub>); 133.34 (0, C<sub>Aryl</sub>); 186.70 (0, C<sub>Chinon</sub>); 187.90 (0, C<sub>Chinon</sub>).

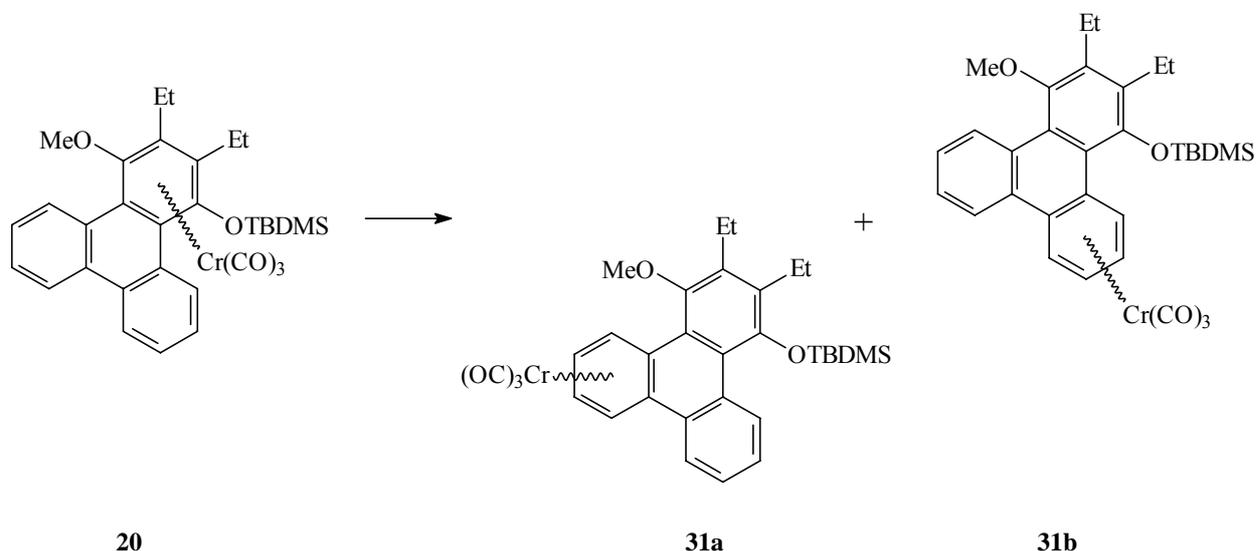
**Massenspektrum (EI):**

m/z = 290 (M<sup>+</sup>, 100 %), 275 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 20.0 %), 262 (M<sup>+</sup>-CO, 10.8 %), 247 (M<sup>+</sup>-CO-CH<sub>3</sub>, 38.4 %).

**R<sub>f</sub>-Faktor:**

0.56 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2/1).

### V.4.2.9 Umlagerung von $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]triphenyl)chrom(0) **20**



Daten der Umlagerungsprodukte **31a** und **31b** (als Produktgemisch erhalten):

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{CrO}_5\text{Si}$ .

HR-MS: Berechnet: 580.1737, Gefunden: 580.1747.

Gesamtausbeute: 81 %, gelb-orangener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

-0.43, -0.15[a] (s, je 3H,  $\text{SiCH}_3$ ); -0.31, -0.10[a] (s, je 3H,  $\text{SiCH}_3$ ); 1.12, 1.14[a] (s, 9H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.32[a], 133[a] (2x t, je  $^3J = 7.16$  Hz, 6H,  $2x\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.57, 1.59 (2x t, je  $^3J = 7.15$  Hz, 6H,  $2x\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.59-3.05 (m, 8H,  $4x\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.54[a] (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.48-5.56[a] (m, 3H, 6- und 7- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 5.65-5.70 (ddd,  $^3J = 6.03$  Hz,  $^3J = 5.93$  Hz,  $^4J = 0.96$  Hz, 2H, 6- und 7- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 6.54-6.57 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 6.61 (dd,  $^3J = 7.26$  Hz,  $^5J = 0.96$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 7.48-7.66 (m, 6H, 10- $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 8.18 (dd,  $^3J = 7.63$  Hz,  $^4J = 1.50$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 9.07 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ); 9.28 (dd,  $^3J = 8.09$  Hz,  $^4J = 1.23$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

-5.52, -5.30 (+,  $\text{SiCH}_3$ ); -4.03, -3.16 (+,  $\text{SiCH}_3$ ); 14.83, 14.89 (+,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 15.56, 15.61 (+,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 18.11, 18.21 (0,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 20.24, 20.31 (-,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 20.64, 20.72 (-,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 25.87, 25.90 (+,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ); 61.21, 61.99 (+,  $\text{OCH}_3$ ); 85.84, 86.98 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 89.14, 89.63 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 90.63, 91.10 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 91.66, 92.74 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 100.23, 100.49 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 103.71, 104.82 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 120.29, 120.69 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 121.86, 121.89 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 126.94, 127.07 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 127.49, 127.53 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.00, 128.01 (+,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ); 128.57, 129.15 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 130.15, 131.00 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 136.07, 137.11 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 137.17, 138.04 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ); 145.89, 147.16 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl-O TBDMS}}$ ); 151.01, 151.68 (0,  $\text{C}_{\text{Aryl-OMe}}$ ); 232.62, 232.69 (0,  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ).

[a] Hauptisomer

**Massenspektrum (EI):**

$m/z = 580$  ( $M^+$ , 15.5 %),  $524$  ( $M^+ - 2CO$ , 1.8 %),  $498$  ( $M^+ - 3CO$ , 100 %),  $444$  ( $M^+ - 3CO - Cr$ , 12.7 %);  $440$  ( $M^+ - 5CO$ , 22.7 %).

**IR-Spektrum:**

1970 ( $A_1$ ); 1911, 1905 („E“).

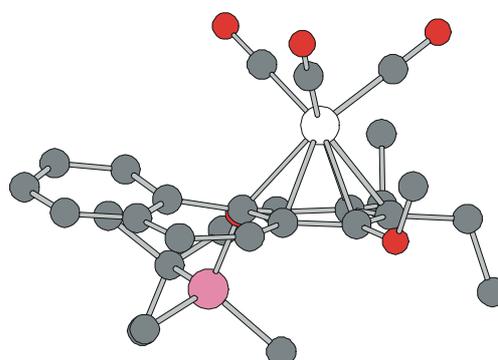
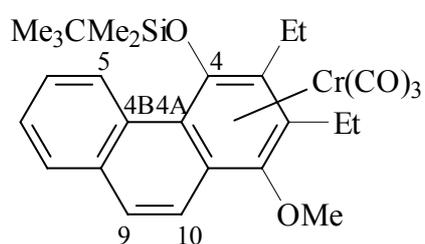
 **$R_f$ -Faktor:**

0.51 (PE/ $CH_2Cl_2 = 3/1$ ).

# VI ANHANG

## VI.1 Röntgenstrukturanalysen

### VI.1.1 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) 10



**Crystal data and structure refinement for 10.**

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> CrO <sub>5</sub> Si	
Formula weight	530.64	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 9.5610(2) Å	α = 91.059(1)°
	b = 10.4428(2) Å	β = 107.192(1)°
	c = 15.8132(4) Å	γ = 116.699(1)°
Volume	1326.15(5) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.329 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.512 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	560	
Crystal size	0.70 x 0.50 x 0.30 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	3.03 to 27.48°	
Limiting indices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	
Reflections collected / unique	12015 / 5862 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0277]	
Completeness to θ = 27.48	96.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5862 / 0 / 316	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0840	
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0872	
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.425 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 10.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	3813(1)	8490(1)	2310(1)	14(1)
C(1A)	5138(2)	9468(2)	1656(1)	22(1)
O(1A)	5995(2)	10108(2)	1256(1)	38(1)
C(1B)	4486(2)	10270(2)	2944(1)	21(1)
O(1B)	4936(2)	11409(1)	3344(1)	33(1)
C(1C)	5634(2)	8447(2)	3113(1)	22(1)
O(1C)	6764(2)	8405(1)	3608(1)	35(1)
C(1)	1331(2)	7693(2)	1212(1)	16(1)
O(1)	696(1)	8224(1)	487(1)	20(1)
C(11)	1859(2)	9526(2)	277(1)	28(1)
C(2)	1188(2)	8000(2)	2042(1)	16(1)
C(21)	468(2)	8998(2)	2142(1)	21(1)
C(22)	-1429(2)	8138(2)	1889(1)	32(1)
C(3)	1569(2)	7248(2)	2751(1)	15(1)
C(31)	1313(2)	7435(2)	3641(1)	20(1)
C(32)	2893(3)	8377(3)	4422(1)	45(1)
C(4)	2131(2)	6254(2)	2601(1)	14(1)
O(4)	2306(1)	5420(1)	3241(1)	14(1)
Si(4)	794(1)	3692(1)	3145(1)	15(1)
C(41)	482(2)	2483(2)	2153(1)	23(1)
C(42)	-1228(2)	3683(2)	2969(1)	28(1)
C(43)	1564(2)	3141(2)	4236(1)	19(1)
C(44)	3199(2)	3115(2)	4328(1)	28(1)
C(45)	1846(2)	4193(2)	5035(1)	29(1)
C(46)	236(2)	1596(2)	4239(1)	32(1)
C(4A)	2528(2)	6102(2)	1809(1)	14(1)
C(4B)	3382(2)	5271(2)	1691(1)	16(1)
C(5)	4335(2)	4918(2)	2420(1)	18(1)
C(6)	5063(2)	4094(2)	2272(1)	23(1)
C(7)	4854(2)	3588(2)	1401(1)	26(1)
C(8)	4004(2)	3978(2)	685(1)	25(1)
C(8A)	3288(2)	4860(2)	817(1)	19(1)
C(9)	2548(2)	5392(2)	77(1)	21(1)
C(10)	2013(2)	6353(2)	204(1)	19(1)
C(10A)	1978(2)	6740(2)	1076(1)	15(1)

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 10.**

---

Cr(1)-C(1B)	1.8312(17)
Cr(1)-C(1A)	1.8351(17)
Cr(1)-C(1C)	1.8467(18)
Cr(1)-C(2)	2.2251(15)
Cr(1)-C(4A)	2.2252(14)
Cr(1)-C(1)	2.2535(16)
Cr(1)-C(10A)	2.2775(16)
Cr(1)-C(3)	2.2778(15)
Cr(1)-C(4)	2.3135(14)
Cr(1)-Z(Ar)	1.759(1)
C(1A)-O(1A)	1.161(2)
C(1B)-O(1B)	1.162(2)
C(1C)-O(1C)	1.151(2)
C(1)-O(1)	1.3790(18)
C(1)-C(2)	1.405(2)
C(1)-C(10A)	1.429(2)
O(1)-C(11)	1.440(2)
C(2)-C(3)	1.433(2)
C(2)-C(21)	1.512(2)
C(21)-C(22)	1.533(2)
C(3)-C(4)	1.411(2)
C(3)-C(31)	1.521(2)
C(31)-C(32)	1.514(3)
C(4)-O(4)	1.3695(17)
C(4)-C(4A)	1.436(2)
O(4)-Si(4)	1.6989(11)
Si(4)-C(41)	1.8597(17)
Si(4)-C(42)	1.8653(17)
Si(4)-C(43)	1.8749(17)
C(43)-C(45)	1.536(2)
C(43)-C(44)	1.539(2)
C(43)-C(46)	1.542(2)
C(4A)-C(10A)	1.431(2)
C(4A)-C(4B)	1.475(2)
C(4B)-C(8A)	1.405(2)
C(4B)-C(5)	1.412(2)
C(5)-C(6)	1.381(2)
C(6)-C(7)	1.390(3)
C(7)-C(8)	1.370(3)
C(8)-C(8A)	1.415(2)
C(8A)-C(9)	1.437(2)
C(9)-C(10)	1.350(2)
C(10)-C(10A)	1.445(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.23(7)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.84(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.26(7)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	88.55(7)

C(1A)-Cr(1)-C(2)	126.49(7)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	144.95(7)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	162.46(7)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	110.29(7)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	92.53(6)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	80.31(5)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	111.07(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	97.71(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	159.38(6)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.56(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	66.87(5)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	146.99(7)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	90.43(7)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	124.02(6)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	66.72(6)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	37.03(5)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.77(5)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	95.79(6)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	162.86(7)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	108.63(6)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.10(5)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.21(5)
C(1)-Cr(1)-C(3)	65.44(6)
C(10A)-Cr(1)-C(3)	77.85(6)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	125.82(6)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	146.72(7)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	88.60(6)
C(2)-Cr(1)-C(4)	65.20(5)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	36.83(5)
C(1)-Cr(1)-C(4)	75.57(5)
C(10A)-Cr(1)-C(4)	64.45(5)
C(3)-Cr(1)-C(4)	35.78(5)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.72(17)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.93(15)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.21(16)
O(1)-C(1)-C(2)	118.98(13)
O(1)-C(1)-C(10A)	119.00(14)
C(2)-C(1)-C(10A)	121.78(14)
O(1)-C(1)-Cr(1)	135.56(10)
C(2)-C(1)-Cr(1)	70.62(9)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	72.53(9)
C(1)-O(1)-C(11)	117.03(12)
C(1)-C(2)-C(3)	119.31(13)
C(1)-C(2)-C(21)	119.50(14)
C(3)-C(2)-C(21)	120.88(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)	72.82(9)
C(3)-C(2)-Cr(1)	73.45(9)
C(21)-C(2)-Cr(1)	130.51(11)
C(2)-C(21)-C(22)	111.11(13)
C(4)-C(3)-C(2)	118.68(14)
C(4)-C(3)-C(31)	119.01(13)

---

C(2)-C(3)-C(31)	122.24(13)
C(4)-C(3)-Cr(1)	73.49(8)
C(2)-C(3)-Cr(1)	69.45(8)
C(31)-C(3)-Cr(1)	130.99(11)
C(32)-C(31)-C(3)	114.82(14)
O(4)-C(4)-C(3)	118.07(13)
O(4)-C(4)-C(4A)	119.70(13)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.23(13)
O(4)-C(4)-Cr(1)	136.17(10)
C(3)-C(4)-Cr(1)	70.73(8)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	68.24(8)
C(4)-O(4)-Si(4)	121.53(9)
O(4)-Si(4)-C(41)	111.26(7)
O(4)-Si(4)-C(42)	109.66(7)
C(41)-Si(4)-C(42)	106.79(8)
O(4)-Si(4)-C(43)	103.81(6)
C(41)-Si(4)-C(43)	112.63(8)
C(42)-Si(4)-C(43)	112.73(8)
C(45)-C(43)-C(44)	109.54(15)
C(45)-C(43)-C(46)	109.07(14)
C(44)-C(43)-C(46)	108.83(14)
C(45)-C(43)-Si(4)	110.72(11)
C(44)-C(43)-Si(4)	110.38(11)
C(46)-C(43)-Si(4)	108.25(12)
C(10A)-C(4A)-C(4)	117.31(13)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.44(14)
C(4)-C(4A)-C(4B)	124.17(13)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	73.47(8)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	74.93(8)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	124.19(10)
C(8A)-C(4B)-C(5)	118.73(14)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.41(14)
C(5)-C(4B)-C(4A)	122.82(15)
C(6)-C(5)-C(4B)	120.56(16)
C(5)-C(6)-C(7)	120.45(16)
C(8)-C(7)-C(6)	119.95(15)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.91(17)
C(4B)-C(8A)-C(8)	119.07(15)
C(4B)-C(8A)-C(9)	120.08(14)
C(8)-C(8A)-C(9)	120.78(16)
C(10)-C(9)-C(8A)	121.62(15)
C(9)-C(10)-C(10A)	120.51(15)
C(1)-C(10A)-C(4A)	119.28(14)
C(1)-C(10A)-C(10)	121.32(14)
C(4A)-C(10A)-C(10)	119.33(14)
C(1)-C(10A)-Cr(1)	70.70(9)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)	69.49(8)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	134.89(11)

---

**Torsion angles [°] for 10.**

---

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	31(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-58(7)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	117(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-150(7)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	142(7)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	178(100)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	132(7)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-143(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-27(9)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	61(9)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-153(9)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	156(9)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-124(9)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-113(9)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	170(100)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	149(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-176(100)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-88(12)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	98(12)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	22(12)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	19(12)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	1(12)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	89(12)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	58(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	56.41(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-33.58(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-139.41(19)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	112.01(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-142.41(17)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-113.88(19)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	143.13(17)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	179.67(16)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-55.60(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-145.59(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	108.6(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	105.58(10)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	134.11(13)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	31.12(8)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	67.66(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	170.29(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	80.30(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-25.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-134.11(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-28.53(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-102.99(9)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-66.45(9)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	99.47(17)
C(10A)-C(1)-O(1)-C(11)	-86.14(17)

Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	8.2(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	168.94(13)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-5.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-58.97(13)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-4.8(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	-179.00(14)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	127.32(14)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-132.09(13)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	53.68(13)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	129.63(10)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	44.15(12)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-144.46(12)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-63.98(9)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-27.90(8)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-128.79(13)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-99.34(9)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-101.58(10)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	172.94(9)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-15.67(15)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	64.81(9)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	128.79(13)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	100.89(9)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	29.46(8)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	15.18(15)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-70.29(17)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	101.09(17)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-178.43(16)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-114.44(18)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-142.34(16)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	116.77(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	146.22(17)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	89.00(18)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-84.61(19)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-178.88(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.1(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	175.71(14)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-56.56(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-175.06(14)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-1.4(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	126.28(14)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	58.65(13)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-127.72(14)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-149.93(10)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	110.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-59.20(11)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	130.22(13)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	25.57(9)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	99.53(10)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	62.89(9)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	79.85(10)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-19.6(3)

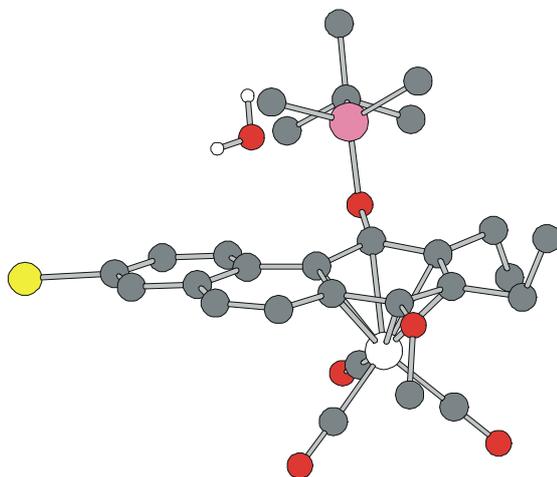
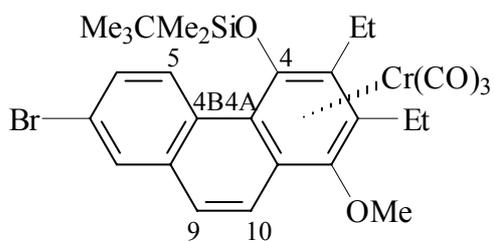
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	170.58(9)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-104.65(10)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-30.69(9)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-67.33(9)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-130.22(13)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-35.57(15)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-135.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	55.16(15)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-115.41(17)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	139.94(15)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-146.11(15)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	177.26(15)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	114.37(17)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	78.6(2)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-104.30(19)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-14.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-172.60(13)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	4.6(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	132.81(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	7.8(2)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-174.96(14)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-46.80(13)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	54.59(12)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-128.17(14)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-72.90(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	99.34(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	14.66(16)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-141.32(16)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.77(18)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-178.68(16)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	143.85(16)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-110.83(19)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	37.93(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-149.83(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	125.49(10)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-30.49(9)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-138.40(13)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-67.85(9)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-105.31(10)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	176.33(10)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-11.43(16)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-96.11(10)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	107.91(10)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	70.55(9)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	33.08(8)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	138.40(13)
C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	96.88(14)
C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	-83.49(15)
Cr(1)-C(4)-O(4)-Si(4)	-172.23(9)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	64.23(13)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	-53.69(13)

C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	-174.38(11)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	58.03(13)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	178.50(11)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	-60.56(14)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	-63.44(12)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	57.03(14)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	177.96(12)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	177.54(11)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	-61.99(14)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	58.94(14)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	166.27(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-14.1(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-61.93(12)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-10.4(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	169.19(14)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	121.38(15)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-131.80(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	47.81(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	115.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-61.52(10)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-150.60(10)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	63.94(9)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	28.34(9)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	100.24(9)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	125.14(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-9.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	173.34(9)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	84.26(10)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-61.20(9)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-96.80(9)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-125.14(13)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-24.90(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-131.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	51.99(14)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-37.09(14)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	177.45(14)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	141.85(14)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	113.51(16)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-146.25(14)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-121.35(17)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-14.2(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	162.41(14)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-102.92(15)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	163.44(14)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-19.9(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	74.77(18)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-4.6(2)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	177.74(14)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.6(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	3.8(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.8(3)

C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	6.5(2)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-175.73(14)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-170.40(14)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	7.4(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-3.4(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	173.47(16)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	3.7(2)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-173.12(16)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-7.8(2)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-175.51(13)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-1.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	51.55(12)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	1.5(2)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	175.70(14)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-131.48(14)
O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	132.94(13)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-52.82(13)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	10.6(2)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-172.50(13)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-52.10(12)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-166.42(14)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	10.5(2)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	130.86(14)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	62.72(12)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-120.40(13)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-176.54(15)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	0.4(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	90.01(19)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-16.79(16)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-102.36(10)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	169.45(9)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	27.75(9)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	133.18(13)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	65.04(9)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	100.27(10)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-149.97(12)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	124.47(10)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	36.28(11)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-105.43(10)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-133.18(13)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-68.13(9)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-32.91(8)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	98.59(18)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	13.02(16)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-75.17(17)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	143.13(17)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-111.44(18)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	115.38(18)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-179.58(16)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-144.35(17)

---

## VI.1.2

 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(7-brom-2,3-diethyl-1-methoxy-4-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) 12

**Crystal data and structure refinement for 12.**

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> BrCrO <sub>5</sub> Si - 0.5 H <sub>2</sub> O	
Formula weight	618.55	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 9.7850(2) Å	α = 78.146(2)°
	b = 10.2708(3) Å	β = 77.845(2)°
	c = 16.3494(5) Å	γ = 63.472(2)°
Volume	1425.46(7) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.441 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.882 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	638	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.15 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	2.83 to 25.00°	
Limiting indices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Reflections collected / unique	12504 / 4993 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0496]	
Completeness to θ = 25.00	99.3 %	
Absorption correction	Empirical from multiple refl.	
Max. and min. Transmission	0.55881 and 0.42521	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4993 / 3 / 335	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.044	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0351, w <i>R</i> 2 = 0.0930	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0475, w <i>R</i> 2 = 0.0963	
Largest diff. peak and hole	0.605 and -0.582 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 12.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	8449(1)	5171(1)	2486(1)	18(1)
C(1A)	7597(3)	3964(3)	3127(2)	24(1)
O(1A)	7022(2)	3221(2)	3535(1)	32(1)
C(1B)	9914(3)	3575(3)	1981(2)	25(1)
O(1B)	10840(2)	2560(2)	1672(1)	36(1)
C(1C)	7177(3)	5561(3)	1699(2)	24(1)
O(1C)	6362(3)	5818(2)	1214(1)	40(1)
C(1)	9592(3)	5476(3)	3443(2)	21(1)
O(1)	10460(2)	4557(2)	4068(1)	26(1)
C(11)	10504(4)	3103(3)	4274(2)	40(1)
C(2)	10360(3)	5674(3)	2639(2)	20(1)
C(21)	12094(3)	4812(3)	2462(2)	25(1)
C(22)	12935(4)	5601(3)	2703(2)	36(1)
C(3)	9523(3)	6784(3)	2019(2)	19(1)
C(31)	10316(3)	7114(3)	1147(2)	23(1)
C(32)	10216(4)	6358(4)	462(2)	42(1)
C(4)	7932(3)	7617(3)	2236(2)	17(1)
O(4)	7179(2)	8763(2)	1660(1)	18(1)
Si(4)	6906(1)	10514(1)	1676(1)	21(1)
C(41)	5611(4)	11209(3)	2650(2)	39(1)
C(42)	8755(3)	10597(3)	1696(2)	32(1)
C(43)	6072(3)	11512(3)	681(2)	25(1)
C(44)	7187(4)	10827(3)	-84(2)	30(1)
C(45)	5823(4)	13125(3)	599(2)	40(1)
C(46)	4517(4)	11489(3)	700(2)	36(1)
C(4A)	7076(3)	7286(3)	3018(2)	19(1)
C(4B)	5392(3)	7893(3)	3208(2)	19(1)
C(5)	4392(3)	8656(3)	2595(2)	19(1)
C(6)	2826(3)	9179(3)	2791(2)	22(1)
C(7)	2194(3)	8939(3)	3624(2)	24(1)
Br(7)	10(1)	9644(1)	3885(1)	36(1)
C(8)	3104(3)	8175(3)	4243(2)	28(1)
C(8A)	4721(3)	7630(3)	4040(2)	24(1)
C(9)	5696(3)	6748(3)	4682(2)	30(1)
C(10)	7217(3)	6064(3)	4496(2)	27(1)
C(10A)	7976(3)	6261(3)	3651(2)	20(1)
O(1W)	6537(11)	9756(9)	4528(5)	117(3) s.o.f. = 0.50

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 12.**

---

Cr(1)-C(1A)	1.831(3)
Cr(1)-C(1C)	1.839(3)
Cr(1)-C(1B)	1.840(3)
Cr(1)-C(2)	2.222(3)
Cr(1)-C(4A)	2.226(2)
Cr(1)-C(1)	2.247(3)
Cr(1)-C(3)	2.265(3)
Cr(1)-C(10A)	2.266(3)
Cr(1)-C(4)	2.294(2)
Cr(1)-Z(Ar)	1.750(3)
C(1A)-O(1A)	1.166(3)
C(1B)-O(1B)	1.158(3)
C(1C)-O(1C)	1.153(3)
C(1)-O(1)	1.381(3)
C(1)-C(2)	1.395(4)
C(1)-C(10A)	1.419(4)
O(1)-C(11)	1.445(3)
C(2)-C(3)	1.428(4)
C(2)-C(21)	1.518(4)
C(21)-C(22)	1.534(4)
C(3)-C(4)	1.409(4)
C(3)-C(31)	1.523(4)
C(31)-C(32)	1.530(4)
C(4)-O(4)	1.371(3)
C(4)-C(4A)	1.440(4)
O(4)-Si(4)	1.7007(18)
Si(4)-C(42)	1.857(3)
Si(4)-C(41)	1.861(3)
Si(4)-C(43)	1.869(3)
C(43)-C(46)	1.525(4)
C(43)-C(44)	1.533(4)
C(43)-C(45)	1.544(4)
C(4A)-C(10A)	1.436(4)
C(4A)-C(4B)	1.465(4)
C(4B)-C(5)	1.409(4)
C(4B)-C(8A)	1.409(4)
C(5)-C(6)	1.367(4)
C(6)-C(7)	1.393(4)
C(7)-C(8)	1.365(4)
C(7)-Br(7)	1.906(3)
C(8)-C(8A)	1.411(4)
C(8A)-C(9)	1.447(4)
C(9)-C(10)	1.328(4)
C(10)-C(10A)	1.445(4)
O(1W)-O(1W)#1	2.949(18)
O(1W)-Br(7)#2	3.296(10)
O(1W)-H(1W1)	0.851(10)
O(1W)-H(1W2)	0.856(10)

C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.32(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	88.17(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	90.28(12)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	132.52(11)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	138.95(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	87.66(11)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	103.19(11)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	95.46(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	167.38(11)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	80.63(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	100.88(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	161.58(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	105.79(11)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.38(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	67.04(9)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	165.38(11)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	103.61(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	100.03(11)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.09(9)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.71(9)
C(1)-Cr(1)-C(3)	65.33(9)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	87.90(11)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	129.36(11)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	139.99(12)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	66.59(10)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	37.29(9)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.64(10)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	78.02(10)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	139.01(11)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	86.97(10)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	132.52(11)
C(2)-Cr(1)-C(4)	65.34(9)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	37.12(9)
C(1)-Cr(1)-C(4)	75.59(9)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.00(9)
C(10A)-Cr(1)-C(4)	64.71(9)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.5(2)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.2(3)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)	118.2(2)
O(1)-C(1)-C(10A)	119.4(2)
C(2)-C(1)-C(10A)	122.2(2)
O(1)-C(1)-Cr(1)	134.66(17)
C(2)-C(1)-Cr(1)	70.83(15)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	72.41(16)
C(1)-O(1)-C(11)	116.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(2)
C(1)-C(2)-C(21)	119.6(2)
C(3)-C(2)-C(21)	120.9(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)	72.80(16)

C(3)-C(2)-Cr(1)	73.09(16)
C(21)-C(2)-Cr(1)	130.58(17)
C(2)-C(21)-C(22)	110.7(2)
C(4)-C(3)-C(2)	118.6(2)
C(4)-C(3)-C(31)	119.7(2)
C(2)-C(3)-C(31)	121.7(2)
C(4)-C(3)-Cr(1)	73.13(15)
C(2)-C(3)-Cr(1)	69.82(15)
C(31)-C(3)-Cr(1)	130.05(17)
C(3)-C(31)-C(32)	114.6(2)
O(4)-C(4)-C(3)	117.6(2)
O(4)-C(4)-C(4A)	119.5(2)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.9(2)
O(4)-C(4)-Cr(1)	134.43(17)
C(3)-C(4)-Cr(1)	70.87(14)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	68.86(14)
C(4)-O(4)-Si(4)	122.81(16)
O(4)-Si(4)-C(42)	111.07(11)
O(4)-Si(4)-C(41)	109.51(12)
C(42)-Si(4)-C(41)	107.15(15)
O(4)-Si(4)-C(43)	103.31(11)
C(42)-Si(4)-C(43)	111.91(14)
C(41)-Si(4)-C(43)	113.90(15)
C(46)-C(43)-C(44)	110.2(2)
C(46)-C(43)-C(45)	108.4(2)
C(44)-C(43)-C(45)	108.6(2)
C(46)-C(43)-Si(4)	110.7(2)
C(44)-C(43)-Si(4)	110.23(19)
C(45)-C(43)-Si(4)	108.7(2)
C(10A)-C(4A)-C(4)	116.1(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.4(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)	125.5(2)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	72.89(14)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	74.02(14)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	121.98(18)
C(5)-C(4B)-C(8A)	117.3(2)
C(5)-C(4B)-C(4A)	123.7(2)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.8(2)
C(6)-C(5)-C(4B)	122.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	119.1(3)
C(8)-C(7)-C(6)	121.5(3)
C(8)-C(7)-Br(7)	119.8(2)
C(6)-C(7)-Br(7)	118.6(2)
C(7)-C(8)-C(8A)	119.4(3)
C(4B)-C(8A)-C(8)	120.4(3)
C(4B)-C(8A)-C(9)	119.8(3)
C(8)-C(8A)-C(9)	119.7(3)
C(10)-C(9)-C(8A)	121.6(3)
C(9)-C(10)-C(10A)	121.1(3)
C(1)-C(10A)-C(4A)	119.8(2)

C(1)-C(10A)-C(10)	121.0(2)
C(4A)-C(10A)-C(10)	119.2(2)
C(1)-C(10A)-Cr(1)	70.95(15)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)	69.83(14)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	132.8(2)
H(1W1)-O(1W)-H(1W2)	105.7(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1	-x+1,	-y+2	-z+1
#2	x+1	y	z

### Torsion angles [°] for **12**.

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-56(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-146(9)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	129(9)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	39(9)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	108(9)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	89(9)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	74(9)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	28(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-50(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-139(19)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	82(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	104(18)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	51(19)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	118(19)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	34(19)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	135(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	71(16)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	159(16)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-114(16)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-32(16)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-50(16)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-101(16)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-15(16)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-69(16)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	42.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	161.8(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-48.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-111.1(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	142.8(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-142.2(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	114.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-179.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	154.09(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-87.0(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	62.91(17)

C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-106.07(16)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-31.06(14)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-134.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.82(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-71.27(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	47.6(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-162.45(16)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	134.6(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	28.57(15)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	103.58(16)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	66.82(15)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	-101.8(3)
C(10A)-C(1)-O(1)-C(11)	82.5(3)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	-11.4(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-170.4(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	5.2(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	58.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	3.7(4)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	179.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-127.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	131.1(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-53.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-35.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	151.28(17)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-120.97(16)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	63.74(15)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	129.0(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	27.57(14)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	99.30(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-164.58(15)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	22.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	110.06(16)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.23(15)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-129.0(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-101.40(16)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.67(14)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	78.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-94.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-6.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	178.2(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	114.5(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-116.5(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	142.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-146.2(3)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-85.7(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	88.3(3)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-177.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.9(4)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.9(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	176.3(2)

C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	2.3(4)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-125.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-58.4(2)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	127.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-79.1(5)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	64.81(16)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	157.55(16)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.1(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-25.57(14)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-99.57(16)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-63.19(15)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	50.9(5)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-165.13(15)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-72.38(17)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	104.50(16)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	30.49(14)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	66.87(15)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	165.9(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-50.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	42.6(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	115.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-140.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	145.5(3)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-178.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-114.9(3)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-85.1(3)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	96.8(3)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	7.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	174.2(2)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-3.9(4)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-130.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-7.6(4)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	174.2(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	47.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-54.9(2)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	126.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-92.0(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-8.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	79.6(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	140.8(3)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-111.2(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	177.9(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.2(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-144.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	157.79(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-118.27(16)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-30.7(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.52(15)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	138.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	67.70(16)

C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	105.06(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	19.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	103.16(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-169.24(17)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-108.04(17)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-70.87(16)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-138.6(2)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-33.51(15)
C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	-93.7(2)
C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	88.0(3)
Cr(1)-C(4)-O(4)-Si(4)	176.61(14)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	52.7(2)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	-65.5(2)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	172.8(2)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	63.2(2)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	-177.2(2)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	-55.5(2)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	-59.0(2)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	60.6(2)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	-177.7(2)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	-177.9(2)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	-58.3(2)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	63.4(3)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-168.7(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	13.1(4)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	61.2(2)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	11.9(4)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-166.3(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-118.2(3)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	130.1(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-48.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	68.29(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	157.84(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-85.5(5)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-63.39(16)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-28.11(16)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-99.67(17)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-124.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-167.19(16)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-77.64(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	39.1(6)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	61.14(16)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	96.42(17)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	24.86(15)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	124.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-44.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	44.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	161.3(5)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-176.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-141.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	147.1(2)

C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-113.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	122.2(3)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-166.3(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	13.1(4)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-79.6(3)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	9.5(4)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-171.1(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	96.2(3)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	2.5(4)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	178.4(2)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.7(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.0(4)
C(5)-C(6)-C(7)-Br(7)	-178.89(19)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.7(4)
Br(7)-C(7)-C(8)-C(8A)	178.6(2)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-2.8(4)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-178.9(2)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	174.9(2)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-1.2(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.2(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-176.5(3)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	-6.2(4)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	171.5(3)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	4.7(5)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	176.3(2)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.8(4)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-51.8(2)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-2.8(4)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-178.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	129.1(3)
O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-131.9(2)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	52.6(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-9.5(4)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	170.0(2)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	52.3(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	169.5(2)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-11.0(4)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-128.6(3)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-61.87(19)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	117.6(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-177.0(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	4.0(4)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	- 84.8(4)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	111.46(17)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-162.44(17)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	26.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-27.38(15)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-133.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-64.56(15)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-100.02(17)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-115.16(17)

C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-29.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	160.20(18)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	106.00(17)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	133.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	68.82(16)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	33.36(16)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-3.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	82.5(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-88.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-142.5(3)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	111.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-115.1(3)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-179.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	144.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1	-x+1	-y+2	-z+1
#2	x+1	y	z

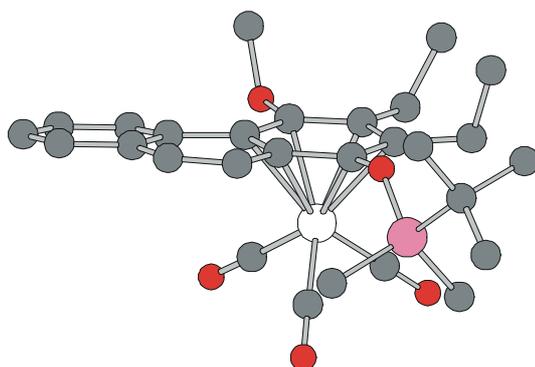
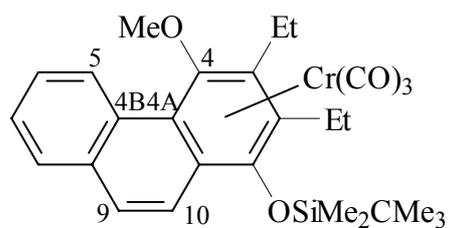
### Hydrogen bonds for **12** [ $\text{\AA}$ and $^\circ$ ].

D-H...A	$d_{D-H}$	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	$\angle_{DHA}$
C(41)-H(41C)...O(1W)	0.98	2.31	3.248(10)	161.0
C(11)-H(11A)...O(1W)#3	0.98	2.73	3.643(10)	155.9
O(1W)-H(1W1)...Br(7)#2	0.851(10)	3.21(12)	3.296(10)	88(8)
O(1W)-H(1W2)...O(1W)#1	0.856(10)	2.26(8)	2.949(18)	137(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1	-x+1	-y+2	-z+1
#2	x+1	y	z
#3	-x+2	-y+1	-z+1

**VI.1.3**  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) **13**



**Crystal data and structure refinement for 13.**

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> CrO <sub>5</sub> Si	
Formula weight	530.64	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 12.8260(2) Å	α = 90°
	b = 11.5881(2) Å	β = 106.535(1)°
	c = 18.5534(4) Å	γ = 90°
Volume	2643.54(8) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.333 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.514 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1120	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.30 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	2.87 to 25.00°	
Limiting indices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Reflections collected / unique	21384 / 4652 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0402]	
Completeness to θ = 25.00	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4652 / 0 / 316	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0806	
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0843	
Largest diff. peak and hole	0.291 and -0.358 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 13.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	4908(1)	6300(1)	7151(1)	15(1)
C(1A)	3967(2)	6209(2)	7736(1)	19(1)
O(1A)	3430(1)	6183(1)	8144(1)	28(1)
C(1B)	5370(2)	7676(2)	7619(1)	22(1)
O(1B)	5671(1)	8551(1)	7911(1)	35(1)
C(1C)	5924(2)	5548(2)	7914(1)	20(1)
O(1C)	6573(1)	5076(1)	8379(1)	30(1)
C(1)	3614(1)	6377(2)	6016(1)	15(1)
C(2)	4410(2)	7211(2)	6016(1)	15(1)
C(3)	5529(2)	6859(2)	6196(1)	16(1)
C(4)	5800(2)	5689(2)	6363(1)	16(1)
C(4A)	4997(2)	4823(2)	6374(1)	15(1)
C(4B)	5242(2)	3593(2)	6578(1)	17(1)
C(5)	6298(2)	3146(2)	6874(1)	21(1)
C(6)	6470(2)	1985(2)	7037(1)	24(1)
C(7)	5596(2)	1225(2)	6922(1)	25(1)
C(8)	4558(2)	1636(2)	6651(1)	24(1)
C(8A)	4356(2)	2819(2)	6483(1)	18(1)
C(9)	3261(2)	3226(2)	6237(1)	20(1)
C(10)	3031(2)	4352(2)	6108(1)	18(1)
C(10A)	3884(2)	5189(2)	6177(1)	15(1)
O(1)	2543(1)	6676(1)	5773(1)	17(1)
Si(1)	1574(1)	7122(1)	6161(1)	19(1)
C(11)	2085(2)	8304(2)	6848(1)	29(1)
C(12)	1081(2)	5903(2)	6624(1)	27(1)
C(13)	457(2)	7643(2)	5327(1)	24(1)
C(14)	829(2)	8667(2)	4940(1)	40(1)
C(15)	78(2)	6670(2)	4749(1)	45(1)
C(16)	-515(2)	8032(2)	5597(2)	48(1)
C(21)	4053(2)	8415(2)	5742(1)	20(1)
C(22)	3667(2)	8434(2)	4881(1)	26(1)
C(31)	6431(2)	7729(2)	6235(1)	19(1)
C(32)	6537(2)	8130(2)	5472(1)	25(1)
O(4)	6884(1)	5384(1)	6525(1)	19(1)
C(41)	7186(2)	5006(2)	5871(1)	29(1)

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 13.**

---

Cr(1)-C(1B)	1.832(2)
Cr(1)-C(1A)	1.843(2)
Cr(1)-C(1C)	1.848(2)
Cr(1)-C(4)	2.2133(18)
Cr(1)-C(3)	2.2337(18)
Cr(1)-C(4A)	2.2605(18)
Cr(1)-C(2)	2.2768(18)
Cr(1)-C(1)	2.2811(18)
Cr(1)-C(10A)	2.3010(18)
Cr(1)-Z(Ar)	1.753(1)
C(1A)-O(1A)	1.159(2)
C(1B)-O(1B)	1.162(2)
C(1C)-O(1C)	1.152(2)
C(1)-O(1)	1.363(2)
C(1)-C(2)	1.406(3)
C(1)-C(10A)	1.430(3)
C(2)-C(3)	1.437(2)
C(2)-C(21)	1.511(3)
C(3)-C(4)	1.412(3)
C(3)-C(31)	1.521(3)
C(4)-O(4)	1.381(2)
C(4)-C(4A)	1.443(3)
C(4A)-C(10A)	1.433(3)
C(4A)-C(4B)	1.485(2)
C(4B)-C(5)	1.407(3)
C(4B)-C(8A)	1.418(3)
C(5)-C(6)	1.383(3)
C(6)-C(7)	1.393(3)
C(7)-C(8)	1.367(3)
C(8)-C(8A)	1.414(3)
C(8A)-C(9)	1.428(3)
C(9)-C(10)	1.343(3)
C(10)-C(10A)	1.440(3)
O(1)-Si(1)	1.6853(13)
Si(1)-C(12)	1.855(2)
Si(1)-C(11)	1.858(2)
Si(1)-C(13)	1.884(2)
C(13)-C(14)	1.532(3)
C(13)-C(15)	1.537(3)
C(13)-C(16)	1.537(3)
C(21)-C(22)	1.532(3)
C(31)-C(32)	1.531(3)
O(4)-C(41)	1.443(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.02(8)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	89.13(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	87.58(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	115.70(8)

C(1A)-Cr(1)-C(4)	156.85(8)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	88.36(7)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	89.05(8)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	157.68(8)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	114.33(8)
C(4)-Cr(1)-C(3)	37.02(7)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	153.28(8)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	119.49(7)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	88.81(7)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.61(7)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	67.70(6)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	90.14(7)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	120.86(7)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	151.47(7)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.42(7)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.13(6)
C(4A)-Cr(1)-C(2)	79.28(6)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	117.11(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	96.87(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	153.51(8)
C(4)-Cr(1)-C(1)	77.31(6)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.62(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	66.23(6)
C(2)-Cr(1)-C(1)	35.93(6)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	153.46(8)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	96.14(7)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	117.28(8)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	65.78(6)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	78.05(6)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	36.61(6)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	65.60(6)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.37(6)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	175.36(17)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.25(18)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.37(17)
O(1)-C(1)-C(2)	119.25(16)
O(1)-C(1)-C(10A)	118.35(16)
C(2)-C(1)-C(10A)	121.98(16)
O(1)-C(1)-Cr(1)	135.66(12)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.87(10)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	72.57(10)
C(1)-C(2)-C(3)	118.81(16)
C(1)-C(2)-C(21)	118.96(16)
C(3)-C(2)-C(21)	121.84(16)
C(1)-C(2)-Cr(1)	72.20(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)	69.80(10)
C(21)-C(2)-Cr(1)	135.87(13)
C(4)-C(3)-C(2)	119.42(16)
C(4)-C(3)-C(31)	119.31(16)
C(2)-C(3)-C(31)	121.24(16)
C(4)-C(3)-Cr(1)	70.71(10)

---

C(2)-C(3)-Cr(1)	73.07(10)
C(31)-C(3)-Cr(1)	126.36(12)
O(4)-C(4)-C(3)	117.59(16)
O(4)-C(4)-C(4A)	119.85(16)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.56(16)
O(4)-C(4)-Cr(1)	127.93(12)
C(3)-C(4)-Cr(1)	72.27(10)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	72.97(10)
C(10A)-C(4A)-C(4)	117.03(16)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.15(16)
C(4)-C(4A)-C(4B)	124.82(17)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	73.23(10)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	69.42(10)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	127.59(12)
C(5)-C(4B)-C(8A)	117.65(17)
C(5)-C(4B)-C(4A)	124.23(17)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.11(16)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.27(19)
C(5)-C(6)-C(7)	120.69(19)
C(8)-C(7)-C(6)	119.52(18)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.09(19)
C(8)-C(8A)-C(4B)	119.73(18)
C(8)-C(8A)-C(9)	119.51(18)
C(4B)-C(8A)-C(9)	120.75(17)
C(10)-C(9)-C(8A)	121.59(18)
C(9)-C(10)-C(10A)	120.99(17)
C(1)-C(10A)-C(4A)	120.13(16)
C(1)-C(10A)-C(10)	119.82(16)
C(4A)-C(10A)-C(10)	120.00(17)
C(1)-C(10A)-Cr(1)	71.06(10)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)	70.16(10)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	134.18(12)
C(1)-O(1)-Si(1)	137.14(11)
O(1)-Si(1)-C(12)	110.73(8)
O(1)-Si(1)-C(11)	111.09(9)
C(12)-Si(1)-C(11)	110.16(10)
O(1)-Si(1)-C(13)	103.18(8)
C(12)-Si(1)-C(13)	110.15(10)
C(11)-Si(1)-C(13)	111.36(10)
C(14)-C(13)-C(15)	108.64(18)
C(14)-C(13)-C(16)	108.37(18)
C(15)-C(13)-C(16)	108.51(19)
C(14)-C(13)-Si(1)	111.64(15)
C(15)-C(13)-Si(1)	110.73(14)
C(16)-C(13)-Si(1)	108.88(15)
C(2)-C(21)-C(22)	110.01(16)
C(3)-C(31)-C(32)	115.08(15)
C(4)-O(4)-C(41)	112.83(14)

---

**Torsion angles [°] for 13.**

---

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-38(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	51(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	131(2)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-118(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	139(2)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-126(2)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-155(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	168(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	177(100)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	89(18)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	1(18)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-25(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	4(18)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-62(18)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-87(18)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-85(18)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-103(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	170(6)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	13(6)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-15(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	50(6)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-15(6)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	69(6)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	74(6)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-68.19(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	21.98(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	120.4(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	179.22(19)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-143.57(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.23(19)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-113.6(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	113.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	45.43(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	135.59(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-125.99(17)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.16(11)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.96(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-105.15(11)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-133.38(15)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	178.80(11)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-91.03(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	7.4(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	66.22(11)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	103.42(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	28.23(10)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	133.38(15)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-173.41(15)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0(3)

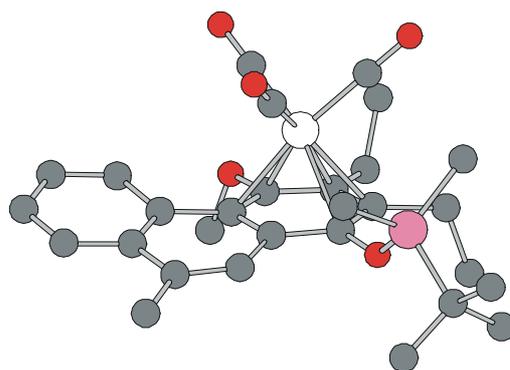
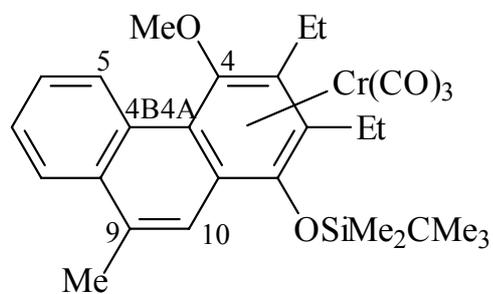
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.81(14)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-0.4(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	172.01(16)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-133.15(16)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	132.77(15)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-54.84(15)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-140.65(11)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-54.03(13)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	130.92(16)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	101.18(11)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.11(15)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	64.03(11)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.25(10)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	88.24(12)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	174.86(11)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-0.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.92(10)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-67.07(11)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.11(15)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.86(11)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-27.10(19)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	59.5(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-115.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-145.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-115.3(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	177.58(19)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	113.6(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	141.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-172.42(16)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	55.37(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-177.66(15)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	9.5(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-122.69(16)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.97(14)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	132.21(16)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	137.92(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-142.27(19)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	49.31(13)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.56(10)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.59(15)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-101.56(11)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-65.43(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-91.49(11)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-11.7(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	179.90(11)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.59(15)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.03(11)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.04(10)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.16(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	25.19(16)

C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	105.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	63.42(17)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-112.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-141.29(17)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	116.7(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	145.71(17)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-178.16(17)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.35(15)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-2.5(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-124.13(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.2(3)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	176.91(16)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	55.32(15)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-56.51(14)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	121.59(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	63.51(18)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-104.7(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-24.73(16)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	111.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-114.9(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	141.56(18)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	177.71(17)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-145.78(18)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-48.04(13)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	143.77(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-136.28(12)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.54(15)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.01(10)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	66.17(11)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.68(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	178.42(11)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	10.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	90.18(11)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-133.54(15)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-103.53(11)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-67.38(10)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-30.87(10)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-178.08(14)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	2.5(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	57.49(14)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	2.3(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-177.18(16)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-122.17(16)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	124.43(15)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-55.01(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-131.50(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	56.27(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	142.82(11)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-128.32(15)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-100.18(11)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-63.25(10)

C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-28.05(10)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-3.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-175.40(11)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-88.86(11)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.14(10)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.08(11)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	100.27(11)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	128.32(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	115.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-56.67(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	29.87(17)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	118.7(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	146.87(18)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-176.19(17)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-140.99(18)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-112.9(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-171.54(17)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	8.1(3)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-81.6(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	7.2(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-173.15(16)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	97.13(19)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	2.7(3)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-178.61(17)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.2(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.6(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-176.90(17)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-2.9(3)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	178.25(16)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	175.54(16)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-3.3(2)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	176.50(18)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	-2.0(3)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	3.2(3)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	174.86(15)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	2.4(3)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-52.12(14)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-2.3(2)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-174.74(16)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	130.74(15)
O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-133.03(15)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	54.52(15)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-3.0(2)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	176.67(15)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	52.53(15)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	174.13(15)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-6.2(2)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-130.33(15)

C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-55.54(13)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	124.14(15)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	178.21(17)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	1.1(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-89.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-2.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	93.26(11)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-176.30(11)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-101.80(11)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-64.90(11)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-133.47(15)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-27.92(10)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	131.08(17)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-133.27(11)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-42.83(12)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	31.67(10)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	68.56(10)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	105.55(11)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	133.47(15)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-115.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-20.29(19)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	70.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	144.6(2)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-178.45(19)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	113.0(2)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-141.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-113.5(2)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	-95.3(2)
C(10A)-C(1)-O(1)-Si(1)	92.1(2)
Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-1.7(3)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	-75.25(19)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	47.49(19)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	166.91(17)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-62.91(16)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	178.86(15)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	56.32(17)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	58.27(16)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-59.96(17)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	177.50(15)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	177.49(15)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	59.26(18)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-63.28(18)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-77.7(2)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	95.1(2)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-171.67(14)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	105.0(2)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-76.9(2)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-168.26(13)
C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-92.55(19)
C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	88.0(2)
Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	179.08(14)

**VI.1.4**  $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-9-methyl-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) **14**



**Crystal data and structure refinement for 14.**

Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> CrO <sub>5</sub> Si	
Formula weight	544.67	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 9.4291(2) Å	α = 90°
	b = 17.4684(5) Å	β = 92.752(1)°
	c = 16.9027(6) Å	γ = 90°
Volume	2780.85(14) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.301 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.490 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1152	
Crystal size	0.50 x 0.25 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	3.18 to 25.03°	
Limiting indices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 13	
Reflections collected / unique	14630 / 4904 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0377]	
Completeness to θ = 25.03	99.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4904 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.960	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0764	
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0823	
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.314 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 14.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	2846(1)	2783(1)	3827(1)	16(1)
C(1A)	2723(2)	2127(1)	2987(1)	22(1)
O(1A)	2613(2)	1719(1)	2441(1)	34(1)
C(1B)	1435(2)	3338(1)	3317(1)	21(1)
O(1B)	521(1)	3676(1)	2991(1)	35(1)
C(1C)	1461(2)	2220(1)	4284(1)	24(1)
O(1C)	604(2)	1861(1)	4579(1)	42(1)
C(1)	4753(2)	3553(1)	3651(1)	16(1)
O(1)	5227(1)	3975(1)	3037(1)	17(1)
Si(1)	4669(1)	4221(1)	2115(1)	18(1)
C(11)	3009(2)	4793(1)	2096(1)	33(1)
C(12)	4325(2)	3366(1)	1483(1)	34(1)
C(13)	6199(2)	4808(1)	1784(1)	25(1)
C(14)	6330(2)	5541(1)	2278(2)	38(1)
C(15)	7587(2)	4353(2)	1879(1)	37(1)
C(16)	5936(2)	5018(2)	905(1)	41(1)
C(2)	5217(2)	2793(1)	3754(1)	16(1)
C(21)	6209(2)	2444(1)	3181(1)	21(1)
C(22)	7753(2)	2630(1)	3425(1)	26(1)
C(3)	4887(2)	2391(1)	4458(1)	17(1)
C(31)	5472(2)	1597(1)	4637(1)	22(1)
C(32)	4540(2)	939(1)	4327(2)	35(1)
C(4)	4005(2)	2745(1)	5002(1)	17(1)
O(4)	3715(1)	2324(1)	5668(1)	20(1)
C(41)	4633(2)	2537(1)	6343(1)	28(1)
C(4A)	3456(2)	3504(1)	4893(1)	16(1)
C(4B)	2456(2)	3884(1)	5405(1)	18(1)
C(5)	1669(2)	3480(1)	5962(1)	20(1)
C(6)	714(2)	3851(1)	6421(1)	25(1)
C(7)	523(2)	4637(1)	6360(1)	25(1)
C(8)	1258(2)	5045(1)	5816(1)	22(1)
C(8A)	2211(2)	4682(1)	5320(1)	18(1)
C(9)	2867(2)	5109(1)	4696(1)	18(1)
C(10)	3621(2)	4730(1)	4162(1)	17(1)
C(10A)	3928(2)	3923(1)	4228(1)	16(1)
C(91)	2691(2)	5962(1)	4637(1)	24(1)

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 14.**

---

Cr(1)-C(1A)	1.822(2)
Cr(1)-C(1B)	1.828(2)
Cr(1)-C(1C)	1.836(2)
Cr(1)-C(4)	2.222(2)
Cr(1)-C(2)	2.2448(18)
Cr(1)-C(4A)	2.252(2)
Cr(1)-C(3)	2.2611(19)
Cr(1)-C(1)	2.2756(18)
Cr(1)-C(10A)	2.323(2)
Cr(1)-Z(Ar)	1.760(1)
C(1A)-O(1A)	1.168(2)
C(1B)-O(1B)	1.162(2)
C(1C)-O(1C)	1.154(2)
C(1)-O(1)	1.365(2)
C(1)-C(2)	1.406(3)
C(1)-C(10A)	1.431(3)
O(1)-Si(1)	1.6772(14)
Si(1)-C(11)	1.856(2)
Si(1)-C(12)	1.857(2)
Si(1)-C(13)	1.877(2)
C(13)-C(14)	1.529(3)
C(13)-C(15)	1.534(3)
C(13)-C(16)	1.539(3)
C(2)-C(3)	1.430(3)
C(2)-C(21)	1.507(3)
C(21)-C(22)	1.530(3)
C(3)-C(4)	1.411(3)
C(3)-C(31)	1.518(3)
C(31)-C(32)	1.524(3)
C(4)-O(4)	1.383(2)
C(4)-C(4A)	1.433(3)
O(4)-C(41)	1.448(2)
C(4A)-C(10A)	1.430(3)
C(4A)-C(4B)	1.468(3)
C(4B)-C(5)	1.415(3)
C(4B)-C(8A)	1.421(3)
C(5)-C(6)	1.378(3)
C(6)-C(7)	1.389(3)
C(7)-C(8)	1.376(3)
C(8)-C(8A)	1.408(3)
C(8A)-C(9)	1.454(3)
C(9)-C(10)	1.350(3)
C(9)-C(91)	1.501(3)
C(10)-C(10A)	1.442(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.09(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.36(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.08(9)

C(1A)-Cr(1)-C(4)	133.43(9)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	138.80(8)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	86.37(8)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	89.35(8)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	132.38(8)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	139.29(9)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.47(7)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	168.30(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	103.42(8)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	97.00(8)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.35(7)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	79.79(7)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	101.42(8)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	165.13(8)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	104.19(8)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.68(7)
C(2)-Cr(1)-C(3)	36.99(7)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.22(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	106.90(8)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	100.73(8)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	162.60(8)
C(4)-Cr(1)-C(1)	77.10(7)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.22(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	66.48(7)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.25(7)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	140.93(8)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	88.96(8)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	130.34(8)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	64.80(7)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	65.48(7)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	36.38(7)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	76.72(7)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.24(6)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.11(19)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.48(19)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.0(2)
O(1)-C(1)-C(2)	119.50(16)
O(1)-C(1)-C(10A)	118.87(18)
C(2)-C(1)-C(10A)	121.20(18)
O(1)-C(1)-Cr(1)	135.09(13)
C(2)-C(1)-Cr(1)	70.70(11)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	73.70(10)
C(1)-O(1)-Si(1)	138.12(12)
O(1)-Si(1)-C(11)	112.40(8)
O(1)-Si(1)-C(12)	111.52(9)
C(11)-Si(1)-C(12)	107.45(11)
O(1)-Si(1)-C(13)	101.86(8)
C(11)-Si(1)-C(13)	111.09(10)
C(12)-Si(1)-C(13)	112.59(10)
C(14)-C(13)-C(15)	109.29(19)
C(14)-C(13)-C(16)	109.4(2)

C(15)-C(13)-C(16)	108.73(17)
C(14)-C(13)-Si(1)	109.77(14)
C(15)-C(13)-Si(1)	110.50(15)
C(16)-C(13)-Si(1)	109.11(15)
C(1)-C(2)-C(3)	119.24(17)
C(1)-C(2)-C(21)	120.12(18)
C(3)-C(2)-C(21)	120.18(18)
C(1)-C(2)-Cr(1)	73.08(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)	72.12(10)
C(21)-C(2)-Cr(1)	133.00(14)
C(2)-C(21)-C(22)	110.60(17)
C(4)-C(3)-C(2)	119.02(19)
C(4)-C(3)-C(31)	119.41(17)
C(2)-C(3)-C(31)	121.57(17)
C(4)-C(3)-Cr(1)	70.14(11)
C(2)-C(3)-Cr(1)	70.88(11)
C(31)-C(3)-Cr(1)	131.59(14)
C(3)-C(31)-C(32)	115.01(17)
O(4)-C(4)-C(3)	116.28(18)
O(4)-C(4)-C(4A)	120.79(16)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.92(18)
O(4)-C(4)-Cr(1)	129.44(13)
C(3)-C(4)-Cr(1)	73.18(11)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	72.46(11)
C(4)-O(4)-C(41)	111.77(15)
C(10A)-C(4A)-C(4)	116.72(16)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	117.76(18)
C(4)-C(4A)-C(4B)	125.51(17)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	74.54(11)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	70.19(11)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	125.30(12)
C(5)-C(4B)-C(8A)	117.94(17)
C(5)-C(4B)-C(4A)	122.68(19)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.32(17)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.6(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.55(19)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.5(2)
C(8)-C(8A)-C(4B)	119.11(18)
C(8)-C(8A)-C(9)	120.5(2)
C(4B)-C(8A)-C(9)	120.28(17)
C(10)-C(9)-C(8A)	119.31(19)
C(10)-C(9)-C(91)	120.17(18)
C(8A)-C(9)-C(91)	120.51(17)
C(9)-C(10)-C(10A)	122.57(18)
C(4A)-C(10A)-C(1)	120.34(19)
C(4A)-C(10A)-C(10)	119.44(17)
C(1)-C(10A)-C(10)	120.15(17)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)	69.08(11)
C(1)-C(10A)-Cr(1)	70.06(11)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	137.00(13)

**Table 4. Torsion angles [°] for 14**

---

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-5(6)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	84(6)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	167(6)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-137(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-159(6)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-172(6)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-105(6)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-89(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	51(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-38(7)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-120(7)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	137(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-134(7)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	176(100)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	158(7)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-168(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	104(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-169(100)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-29(14)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	17(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-65(14)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	3(14)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-47(14)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-82(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	48.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-41.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-161.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-179.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	112.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-141.7(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	143.6(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-114.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-64.24(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-154.44(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	86.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	67.64(12)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	105.48(13)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	30.80(11)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	132.40(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	163.36(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	73.15(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-46.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-64.76(11)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-132.40(17)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-26.93(11)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-101.60(12)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	97.2(2)
C(10A)-C(1)-O(1)-Si(1)	-90.1(2)

Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	5.5(3)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	62.3(2)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	-58.4(2)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	-178.74(19)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-65.96(16)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	53.93(18)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	174.49(15)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	54.65(17)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	174.54(15)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-64.90(18)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	174.15(15)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-65.96(19)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	54.60(19)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	170.94(16)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.5(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-57.45(15)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-1.2(3)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	-173.68(17)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	130.37(18)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-131.61(16)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	55.96(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	120.49(13)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	35.02(16)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-152.77(14)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-100.51(13)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-63.89(12)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-129.39(17)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.67(11)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-110.12(13)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	164.41(13)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-23.38(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	28.88(12)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	65.51(12)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	129.39(17)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	100.72(13)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	4.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-80.7(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	91.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	143.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-179.6(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	114.9(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-115.7(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-144.4(2)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	86.0(2)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-86.2(2)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-179.41(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	5.1(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	177.23(17)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-52.87(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-174.37(17)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-2.2(3)

Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	127.71(18)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	57.93(16)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-129.90(18)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-154.54(13)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	81.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-63.33(14)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	132.16(18)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	28.40(11)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	101.97(13)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	65.45(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	73.31(13)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-50.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	164.51(13)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-132.16(18)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-103.75(13)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-30.19(11)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-66.70(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-42.37(19)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-166.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	48.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	112.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-115.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	140.57(19)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-145.9(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	177.62(19)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	89.9(2)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-90.6(2)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	1.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.45(16)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.1(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	126.23(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-2.0(3)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	177.46(18)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-55.20(17)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	53.23(16)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-127.34(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-75.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	92.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	9.26(18)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-139.6(2)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	115.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-110.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-176.20(19)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	147.57(19)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	35.47(16)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-157.33(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	119.76(13)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-29.11(12)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-133.70(16)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-65.70(12)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-101.93(12)

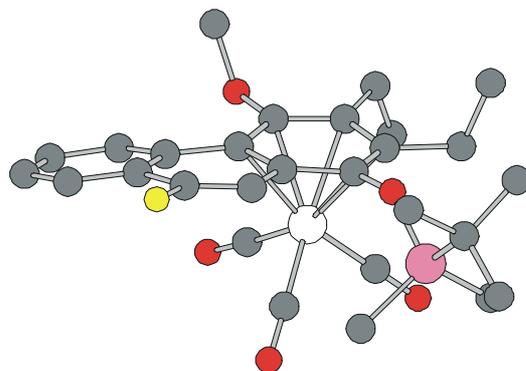
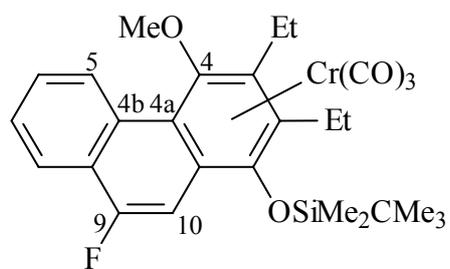
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	169.18(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-23.63(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-106.53(12)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	104.59(12)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	133.70(16)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	68.00(11)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	31.78(10)
C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	97.8(2)
C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-80.8(2)
Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	-172.84(14)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	173.93(16)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-4.6(3)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-60.10(15)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-6.1(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	175.36(18)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	119.83(18)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-125.97(17)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	55.52(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	84.3(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-69.20(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-158.89(12)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	126.55(15)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	62.19(11)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	98.62(11)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	26.83(10)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-42.3(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	164.25(11)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	74.56(12)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-64.36(11)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-27.93(10)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-99.72(11)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-126.55(15)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-162.4(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	44.16(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-45.53(18)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-120.1(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	175.54(18)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-148.03(19)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	140.18(19)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	113.4(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	165.03(18)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-14.9(3)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	74.8(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-12.1(3)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	167.97(18)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-102.3(2)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-1.3(3)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-178.50(18)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	2.3(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.3(3)

C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-2.4(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	173.80(18)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	3.2(3)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-179.53(17)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-173.03(17)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	4.2(3)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-171.04(18)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	5.1(3)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(91)	7.9(3)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(91)	-175.92(18)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-6.5(3)
C(91)-C(9)-C(10)-C(10A)	174.57(17)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	8.1(3)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-171.83(16)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-49.69(16)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-169.11(17)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	11.0(3)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	133.10(16)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	57.80(15)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-122.14(16)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-177.78(16)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-5.3(3)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	49.26(15)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-0.6(3)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	171.89(17)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-133.55(17)
O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	132.96(16)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-54.56(16)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-1.7(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-178.95(17)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	88.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-161.33(13)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	114.57(12)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	27.97(15)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-32.59(10)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-106.91(12)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-69.50(11)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-135.57(17)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-25.77(18)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-109.87(12)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	163.54(12)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	102.98(12)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	28.66(11)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	135.57(17)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	66.07(11)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	87.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	3.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-83.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-143.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	141.9(2)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-111.2(2)

C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	179.3(2)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	113.2(2)

---

**VI.1.5**       $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,10a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-9-fluor-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-phenanthren)chrom(0) **16**



**Crystal data and structure refinement for 16.**

Empirical formula	C <sub>28.50</sub> H <sub>34</sub> ClCrFO <sub>5</sub> Si C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> CrFO <sub>5</sub> Si - 0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Formula weight	591.10	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 9.7659(1) Å	α = 84.152(1)°
	b = 15.4339(1) Å	β = 76.262(1)°
	c = 19.9274(2) Å	γ = 77.402(1)°
Volume	2843.43(4) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.381 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.581 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1236	
Crystal size	0.55 x 0.35 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	2.96 to 25.03°	
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected / unique	46961 / 10029 [R <sub>int</sub> = 0.0384]	
Completeness to θ = 25.03	99.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10029 / 2 / 676	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1411	
R indices (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1468	
Largest diff. peak and hole	1.293 and -1.580 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 16.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	660(1)	4123(1)	1997(1)	14(1)
C(1A)	2626(3)	3799(2)	1737(2)	26(1)
O(1A)	3860(2)	3566(2)	1567(2)	47(1)
C(1B)	640(3)	3722(2)	1166(2)	23(1)
O(1B)	641(3)	3471(2)	637(1)	37(1)
C(1C)	635(3)	3001(2)	2406(2)	23(1)
O(1C)	593(3)	2311(2)	2687(1)	39(1)
C(1)	440(3)	5632(2)	1911(1)	16(1)
O(1)	1156(2)	6232(1)	1508(1)	17(1)
Si(1)	2591(1)	6262(1)	857(1)	17(1)
C(11)	4296(3)	5795(2)	1143(2)	25(1)
C(12)	2550(3)	5628(2)	120(2)	28(1)
C(13)	2435(3)	7488(2)	627(2)	24(1)
C(14)	1014(4)	7888(2)	413(2)	42(1)
C(15)	2513(4)	7964(2)	1251(2)	40(1)
C(16)	3689(4)	7626(3)	20(2)	47(1)
C(2)	-734(3)	5409(2)	1718(2)	16(1)
C(21)	-1125(3)	5781(2)	1044(2)	21(1)
C(22)	-2193(3)	6667(2)	1140(2)	28(1)
C(3)	-1621(3)	4898(2)	2204(2)	17(1)
C(31)	-2973(3)	4694(2)	2056(2)	23(1)
C(32)	-2861(3)	3736(2)	1891(2)	26(1)
C(4)	-1259(3)	4591(2)	2836(2)	16(1)
O(4)	-2187(2)	4130(1)	3290(1)	19(1)
C(41)	-3208(3)	4726(2)	3775(2)	25(1)
C(4A)	-8(3)	4754(2)	3030(1)	15(1)
C(4B)	452(3)	4399(2)	3674(2)	18(1)
C(5)	-166(3)	3767(2)	4141(2)	23(1)
C(6)	288(4)	3491(2)	4746(2)	30(1)
C(7)	1374(4)	3819(2)	4918(2)	31(1)
C(8)	2036(3)	4409(2)	4465(2)	26(1)
C(8A)	1598(3)	4694(2)	3840(2)	19(1)
C(9)	2330(3)	5278(2)	3343(2)	20(1)
F(9)	3447(2)	5522(1)	3515(1)	30(1)
C(10)	2004(3)	5571(2)	2739(2)	18(1)
C(10A)	808(3)	5314(2)	2558(1)	15(1)
Cr(1')	4835(1)	7751(1)	3793(1)	15(1)
C(1A')	4697(3)	7264(2)	3015(2)	19(1)
O(1A')	4639(2)	6962(2)	2517(1)	29(1)
C(1B')	4627(3)	6705(2)	4307(2)	21(1)
O(1B')	4493(3)	6071(2)	4649(1)	32(1)
C(1C')	6765(3)	7265(2)	3556(2)	22(1)
O(1C')	7965(2)	6906(2)	3411(1)	34(1)

C(1')	4807(3)	9228(2)	3554(2)	18(1)
O(1')	5587(2)	9717(1)	3062(1)	21(1)
Si(1')	6985(1)	9537(1)	2378(1)	24(1)
C(11')	8604(4)	8822(3)	2617(2)	52(1)
C(12')	6538(5)	9001(3)	1684(2)	47(1)
C(13')	7307(4)	10685(2)	2092(2)	29(1)
C(14')	7716(4)	11076(3)	2677(2)	44(1)
C(15')	5962(4)	11286(2)	1917(2)	41(1)
C(16')	8571(5)	10642(3)	1452(2)	52(1)
C(2')	3528(3)	9035(2)	3453(2)	19(1)
C(21')	3041(3)	9339(2)	2787(2)	23(1)
C(22')	2185(4)	10293(2)	2816(2)	32(1)
C(3')	2626(3)	8632(2)	4010(2)	18(1)
C(31')	1163(3)	8486(2)	3952(2)	22(1)
C(32')	1210(3)	7623(2)	3622(2)	26(1)
C(4')	3073(3)	8372(2)	4635(2)	17(1)
O(4')	2176(2)	7964(1)	5151(1)	19(1)
C(41')	1308(3)	8568(2)	5665(2)	26(1)
C(4A')	4418(3)	8513(2)	4746(1)	17(1)
C(4B')	5007(3)	8177(2)	5359(1)	18(1)
C(5')	4491(3)	7536(2)	5853(2)	22(1)
C(6')	5127(3)	7227(2)	6402(2)	27(1)
C(7')	6303(4)	7549(2)	6491(2)	30(1)
C(8')	6839(3)	8169(2)	6018(2)	26(1)
C(8A')	6224(3)	8480(2)	5449(2)	20(1)
C(9')	6851(3)	9067(2)	4915(2)	21(1)
F(9')	7959(2)	9383(1)	5041(1)	30(1)
C(10')	6461(3)	9291(2)	4317(2)	21(1)
C(10'')	5226(3)	9003(2)	4202(2)	17(1)
C(1S)	2485(10)	1332(4)	318(4)	114(3)
Cl(1)	3026(2)	1510(1)	1032(1)	93(1)
Cl(2)	2280(3)	286(1)	231(1)	132(1)

---

**Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for 16.**

---

Cr(1)-C(1B)	1.832(3)
Cr(1)-C(1A)	1.835(3)
Cr(1)-C(1C)	1.840(3)
Cr(1)-C(4)	2.235(3)
Cr(1)-C(2)	2.248(3)
Cr(1)-C(3)	2.250(3)
Cr(1)-C(4A)	2.260(3)
Cr(1)-C(1)	2.284(3)
Cr(1)-C(10A)	2.293(3)
Cr(1)-Ar(1)	1.757(1)
C(1A)-O(1A)	1.157(4)
C(1B)-O(1B)	1.159(4)
C(1C)-O(1C)	1.155(4)

C(1)-O(1)	1.362(3)
C(1)-C(2)	1.412(4)
C(1)-C(10A)	1.430(4)
O(1)-Si(1)	1.674(2)
Si(1)-C(12)	1.858(3)
Si(1)-C(11)	1.861(3)
Si(1)-C(13)	1.884(3)
C(13)-C(15)	1.531(5)
C(13)-C(14)	1.532(5)
C(13)-C(16)	1.538(5)
C(2)-C(3)	1.433(4)
C(2)-C(21)	1.507(4)
C(21)-C(22)	1.526(4)
C(3)-C(4)	1.397(4)
C(3)-C(31)	1.521(4)
C(31)-C(32)	1.522(4)
C(4)-O(4)	1.380(3)
C(4)-C(4A)	1.443(4)
O(4)-C(41)	1.448(4)
C(4A)-C(10A)	1.431(4)
C(4A)-C(4B)	1.475(4)
C(4B)-C(5)	1.409(4)
C(4B)-C(8A)	1.414(4)
C(5)-C(6)	1.377(4)
C(6)-C(7)	1.394(5)
C(7)-C(8)	1.370(5)
C(8)-C(8A)	1.409(4)
C(8A)-C(9)	1.439(4)
C(9)-C(10)	1.326(4)
C(9)-F(9)	1.354(3)
C(10)-C(10A)	1.444(4)
Cr(1')-C(1A')	1.836(3)
Cr(1')-C(1C')	1.836(3)
Cr(1')-C(1B')	1.845(3)
Cr(1')-C(4')	2.221(3)
Cr(1')-C(4A')	2.243(3)
Cr(1')-C(2')	2.247(3)
Cr(1')-C(3')	2.256(3)
Cr(1')-C(1')	2.276(3)
Cr(1')-C(10'')	2.309(3)
Cr(1')-Ar(1')	1.753(1)
C(1A')-O(1A')	1.157(4)
C(1B')-O(1B')	1.148(4)
C(1C')-O(1C')	1.163(4)
C(1')-O(1')	1.362(3)
C(1')-C(2')	1.408(4)
C(1')-C(10'')	1.433(4)
O(1')-Si(1')	1.682(2)
Si(1')-C(11')	1.854(4)
Si(1')-C(12')	1.859(4)
Si(1')-C(13')	1.877(3)

C(13')-C(15')	1.525(5)
C(13')-C(14')	1.533(5)
C(13')-C(16')	1.545(5)
C(2')-C(3')	1.426(4)
C(2')-C(21')	1.510(4)
C(21')-C(22')	1.526(4)
C(3')-C(4')	1.408(4)
C(3')-C(31')	1.526(4)
C(31')-C(32')	1.532(4)
C(4')-O(4')	1.379(3)
C(4')-C(4A')	1.447(4)
O(4')-C(41')	1.439(4)
C(4A')-C(10'')	1.434(4)
C(4A')-C(4B')	1.472(4)
C(4B')-C(5')	1.408(4)
C(4B')-C(8A')	1.424(4)
C(5')-C(6')	1.377(4)
C(6')-C(7')	1.400(5)
C(7')-C(8')	1.370(5)
C(8')-C(8A')	1.403(4)
C(8A')-C(9')	1.435(4)
C(9')-C(10')	1.327(4)
C(9')-F(9')	1.363(3)
C(10')-C(10'')	1.447(4)
C(1S)-Cl(1)	1.696(6)
C(1S)-Cl(2)	1.701(6)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	85.94(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	90.36(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.30(14)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	126.38(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	147.23(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	86.41(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	88.16(12)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	127.35(12)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	144.06(12)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.16(10)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	96.13(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	163.93(12)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	107.59(12)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.30(10)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.16(10)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	163.23(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	110.68(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	92.33(12)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.46(10)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	79.97(10)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	67.29(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	110.02(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	99.01(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	158.68(12)

C(4)-Cr(1)-C(1)	76.58(10)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.28(10)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.27(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	66.35(10)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	145.49(12)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	91.76(11)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	124.02(12)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	65.19(10)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	66.14(10)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	77.49(10)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	36.62(10)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.41(10)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.7(3)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.3(3)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	177.4(3)
O(1)-C(1)-C(2)	119.6(2)
O(1)-C(1)-C(10A)	118.6(2)
C(2)-C(1)-C(10A)	121.4(3)
O(1)-C(1)-Cr(1)	136.62(19)
C(2)-C(1)-Cr(1)	70.47(16)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	72.14(15)
C(1)-O(1)-Si(1)	139.95(18)
O(1)-Si(1)-C(12)	111.73(13)
O(1)-Si(1)-C(11)	111.31(12)
C(12)-Si(1)-C(11)	108.29(15)
O(1)-Si(1)-C(13)	102.57(12)
C(12)-Si(1)-C(13)	112.51(15)
C(11)-Si(1)-C(13)	110.40(14)
C(15)-C(13)-C(14)	109.1(3)
C(15)-C(13)-C(16)	109.3(3)
C(14)-C(13)-C(16)	108.9(3)
C(15)-C(13)-Si(1)	109.7(2)
C(14)-C(13)-Si(1)	111.0(2)
C(16)-C(13)-Si(1)	108.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(3)
C(1)-C(2)-C(21)	120.1(3)
C(3)-C(2)-C(21)	121.1(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)	73.25(16)
C(3)-C(2)-Cr(1)	71.51(15)
C(21)-C(2)-Cr(1)	131.7(2)
C(2)-C(21)-C(22)	111.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(2)
C(4)-C(3)-C(31)	118.7(3)
C(2)-C(3)-C(31)	121.6(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)	71.25(15)
C(2)-C(3)-Cr(1)	71.34(15)
C(31)-C(3)-Cr(1)	130.6(2)
C(3)-C(31)-C(32)	115.2(2)
O(4)-C(4)-C(3)	116.6(2)
O(4)-C(4)-C(4A)	120.1(2)
C(3)-C(4)-C(4A)	123.2(3)

O(4)-C(4)-Cr(1)	131.15(19)
C(3)-C(4)-Cr(1)	72.46(16)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	72.21(15)
C(4)-O(4)-C(41)	110.2(2)
C(10A)-C(4A)-C(4)	116.2(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	119.1(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)	124.7(3)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	72.96(15)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	70.33(15)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	127.39(19)
C(5)-C(4B)-C(8A)	116.9(3)
C(5)-C(4B)-C(4A)	124.3(3)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.9(3)
C(6)-C(5)-C(4B)	120.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.2(3)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.2(3)
C(8)-C(8A)-C(4B)	121.2(3)
C(8)-C(8A)-C(9)	120.9(3)
C(4B)-C(8A)-C(9)	117.9(3)
C(10)-C(9)-F(9)	119.2(3)
C(10)-C(9)-C(8A)	125.0(3)
F(9)-C(9)-C(8A)	115.8(2)
C(9)-C(10)-C(10A)	119.1(3)
C(1)-C(10A)-C(4A)	120.7(2)
C(1)-C(10A)-C(10)	119.6(2)
C(4A)-C(10A)-C(10)	119.7(2)
C(1)-C(10A)-Cr(1)	71.45(15)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)	70.42(15)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	132.08(19)
C(1A')-Cr(1')-C(1C')	86.03(13)
C(1A')-Cr(1')-C(1B')	90.77(13)
C(1C')-Cr(1')-C(1B')	86.71(13)
C(1A')-Cr(1')-C(4')	128.47(11)
C(1C')-Cr(1')-C(4')	144.31(12)
C(1B')-Cr(1')-C(4')	84.29(12)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')	165.31(11)
C(1C')-Cr(1')-C(4A')	108.49(12)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')	92.26(11)
C(4')-Cr(1')-C(4A')	37.82(10)
C(1A')-Cr(1')-C(2')	88.38(12)
C(1C')-Cr(1')-C(2')	131.84(12)
C(1B')-Cr(1')-C(2')	141.22(12)
C(4')-Cr(1')-C(2')	66.53(10)
C(4A')-Cr(1')-C(2')	80.28(10)
C(1A')-Cr(1')-C(3')	97.69(11)
C(1C')-Cr(1')-C(3')	167.44(12)
C(1B')-Cr(1')-C(3')	105.16(12)
C(4')-Cr(1')-C(3')	36.66(10)
C(4A')-Cr(1')-C(3')	67.65(10)
C(2')-Cr(1')-C(3')	36.91(11)

C(1A')-Cr(1')-C(1')	108.58(12)
C(1C')-Cr(1')-C(1')	102.16(12)
C(1B')-Cr(1')-C(1')	159.05(12)
C(4')-Cr(1')-C(1')	77.45(10)
C(4A')-Cr(1')-C(1')	67.00(10)
C(2')-Cr(1')-C(1')	36.27(10)
C(3')-Cr(1')-C(1')	65.29(10)
C(1A')-Cr(1')-C(10'')	143.82(12)
C(1C')-Cr(1')-C(10'')	92.97(11)
C(1B')-Cr(1')-C(10'')	125.32(11)
C(4')-Cr(1')-C(10'')	65.26(10)
C(4A')-Cr(1')-C(10'')	36.68(10)
C(2')-Cr(1')-C(10'')	65.67(10)
C(3')-Cr(1')-C(10'')	76.92(10)
C(1')-Cr(1')-C(10'')	36.41(10)
O(1A')-C(1A')-Cr(1')	178.5(3)
O(1B')-C(1B')-Cr(1')	177.4(2)
O(1C')-C(1C')-Cr(1')	175.8(3)
O(1')-C(1')-C(2')	120.2(3)
O(1')-C(1')-C(10'')	118.6(2)
C(2')-C(1')-C(10'')	120.9(3)
O(1')-C(1')-Cr(1')	135.07(19)
C(2')-C(1')-Cr(1')	70.74(16)
C(10'')-C(1')-Cr(1')	73.05(16)
C(1')-O(1')-Si(1')	138.05(19)
O(1')-Si(1')-C(11')	112.07(15)
O(1')-Si(1')-C(12')	111.55(15)
C(11')-Si(1')-C(12')	108.1(2)
O(1')-Si(1')-C(13')	102.92(13)
C(11')-Si(1')-C(13')	110.55(18)
C(12')-Si(1')-C(13')	111.65(17)
C(15')-C(13')-C(14')	109.3(3)
C(15')-C(13')-C(16')	109.6(3)
C(14')-C(13')-C(16')	108.3(3)
C(15')-C(13')-Si(1')	110.8(2)
C(14')-C(13')-Si(1')	108.9(2)
C(16')-C(13')-Si(1')	109.8(2)
C(1')-C(2')-C(3')	119.2(3)
C(1')-C(2')-C(21')	120.3(3)
C(3')-C(2')-C(21')	120.2(3)
C(1')-C(2')-Cr(1')	72.99(16)
C(3')-C(2')-Cr(1')	71.86(16)
C(21')-C(2')-Cr(1')	132.2(2)
C(2')-C(21')-C(22')	111.2(3)
C(4')-C(3')-C(2')	119.7(2)
C(4')-C(3')-C(31')	118.8(3)
C(2')-C(3')-C(31')	121.5(3)
C(4')-C(3')-Cr(1')	70.32(16)
C(2')-C(3')-Cr(1')	71.23(16)
C(31')-C(3')-Cr(1')	131.8(2)
C(3')-C(31')-C(32')	114.7(2)

O(4')-C(4')-C(3')	117.3(2)
O(4')-C(4')-C(4A')	120.1(2)
C(3')-C(4')-C(4A')	122.6(3)
O(4')-C(4')-Cr(1')	128.48(19)
C(3')-C(4')-Cr(1')	73.02(16)
C(4A')-C(4')-Cr(1')	71.93(15)
C(4')-O(4')-C(41')	112.5(2)
C(10'')-C(4A')-C(4')	116.1(3)
C(10'')-C(4A')-C(4B')	119.1(2)
C(4')-C(4A')-C(4B')	124.8(3)
C(10'')-C(4A')-Cr(1')	74.18(16)
C(4')-C(4A')-Cr(1')	70.26(15)
C(4B')-C(4A')-Cr(1')	124.17(19)
C(5')-C(4B')-C(8A')	116.9(3)
C(5')-C(4B')-C(4A')	124.5(3)
C(8A')-C(4B')-C(4A')	118.5(3)
C(6')-C(5')-C(4B')	121.5(3)
C(5')-C(6')-C(7')	120.8(3)
C(8')-C(7')-C(6')	119.4(3)
C(7')-C(8')-C(8A')	120.6(3)
C(8')-C(8A')-C(4B')	120.7(3)
C(8')-C(8A')-C(9')	121.4(3)
C(4B')-C(8A')-C(9')	117.7(3)
C(10')-C(9')-F(9')	119.1(3)
C(10')-C(9')-C(8A')	125.1(3)
F(9')-C(9')-C(8A')	115.7(3)
C(9')-C(10')-C(10'')	119.0(3)
C(1')-C(10'')-C(4A')	121.0(2)
C(1')-C(10'')-C(10')	119.7(3)
C(4A')-C(10'')-C(10')	119.4(3)
C(1')-C(10'')-Cr(1')	70.54(16)
C(4A')-C(10'')-Cr(1')	69.14(15)
C(10')-C(10'')-Cr(1')	135.6(2)
Cl(1)-C(1S)-Cl(2)	117.3(4)

**Table 4. Torsion angles [°] for 16.**

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-48(8)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	42(8)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	123(8)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-133(8)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-146(8)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	134(8)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-158(8)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	166(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-29(28)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-118(28)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	156(100)

C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	98(28)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	135(28)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	143(28)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	69(28)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	58(28)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-151(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	123(6)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-25(6)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-64(6)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-55(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	12(6)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	12(6)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	32(6)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-56.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	32.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.3(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	179.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-112.8(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-144.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.2(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	113.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	56.35(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	145.29(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-105.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.84(17)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-31.19(16)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-105.99(18)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-134.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-169.58(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-80.64(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	28.2(4)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	66.23(16)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	134.1(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	102.87(17)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	28.08(15)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	-93.4(3)
C(10A)-C(1)-O(1)-Si(1)	93.0(3)
Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-1.0(5)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	52.4(3)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-68.8(3)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	173.1(3)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	61.2(2)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-178.7(2)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	-57.5(3)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-59.5(3)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	60.7(3)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	-178.2(2)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	-179.3(2)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	-59.1(3)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	62.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-169.5(2)

C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	4.0(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	57.3(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	4.4(4)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	177.8(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-128.9(3)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	133.3(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-53.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-128.50(18)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-45.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	143.4(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	99.97(18)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	128.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	63.41(17)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	27.80(16)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	102.66(18)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-173.87(18)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	14.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-28.87(16)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.43(16)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-128.8(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-101.04(17)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-12.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	70.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-101.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-144.4(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-115.5(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	179.0(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	115.6(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	143.4(3)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-89.5(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	84.2(3)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	176.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.8(4)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.6(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	54.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	175.1(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	1.3(4)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-126.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-58.1(2)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	128.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	149.48(18)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-113.9(5)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	57.15(19)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-131.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-27.89(16)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-101.27(18)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-64.91(17)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-78.75(18)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	17.9(5)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-171.08(17)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	131.8(2)

C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	103.87(17)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	30.50(15)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	66.85(16)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	37.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	133.9(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-55.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-112.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	116.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-140.1(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	146.5(3)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-177.1(3)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-73.9(4)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	107.3(3)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	15.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	177.8(2)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.1(4)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-127.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.6(4)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-179.4(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	53.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-54.4(2)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	126.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	71.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-97.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-16.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	139.9(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.4(3)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-114.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	176.7(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-146.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-38.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	152.1(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-126.64(18)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.51(16)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	134.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	66.32(17)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	103.08(18)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-173.64(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	17.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	98.56(18)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-105.30(17)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-134.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-68.49(16)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-31.73(15)
C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-94.8(3)
C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	83.6(3)
Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	175.8(2)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-173.7(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	4.5(4)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	58.5(2)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	5.3(4)

C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-176.4(3)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-122.5(3)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	127.8(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-54.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-108.8(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	63.07(19)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	152.13(17)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-126.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-63.22(16)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-99.76(17)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-27.93(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	18.0(5)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-170.09(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-81.02(18)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	63.63(16)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	27.08(16)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	98.92(17)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	126.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	137.2(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-50.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	38.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	119.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-177.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	146.3(3)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-141.9(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-114.0(3)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-172.8(3)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	8.2(4)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-82.6(3)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	6.4(4)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-172.6(3)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	96.6(3)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	3.1(4)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-177.7(3)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.2(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.4(5)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.6(5)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-176.9(3)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-3.8(4)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	176.9(3)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	174.7(3)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-4.6(4)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	179.1(3)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	0.6(4)
C(8)-C(8A)-C(9)-F(9)	0.4(4)
C(4B)-C(8A)-C(9)-F(9)	-178.1(2)
F(9)-C(9)-C(10)-C(10A)	-179.7(2)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	1.6(5)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	173.7(2)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.1(4)

Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-52.4(2)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-5.5(4)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-179.0(3)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	128.5(2)
O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-134.0(2)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	52.5(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-4.3(4)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	176.6(2)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	52.8(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	174.9(2)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-4.2(4)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-128.0(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-57.1(2)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	123.8(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	179.5(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	0.3(4)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-89.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	17.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	102.84(18)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-168.02(17)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-101.30(17)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-27.71(15)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-65.09(16)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-133.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	151.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-123.44(18)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-34.3(2)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	32.42(16)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	106.01(17)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	68.63(16)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	133.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-96.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-10.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	78.5(3)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	145.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-141.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-178.6(3)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	112.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-113.5(3)
C(1C')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-38(11)
C(1B')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-124(11)
C(4')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	152(11)
C(4A')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	134(10)
C(2')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	94(11)
C(3')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	130(11)
C(1')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	64(11)
C(10'')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	52(11)
C(1A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-171(6)
C(1C')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	103(6)
C(4')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-42(6)
C(4A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-5(6)

C(2')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-82(6)
C(3')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-72(6)
C(1')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-13(6)
C(10'')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	12(6)
C(1A')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-63(4)
C(1B')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	28(4)
C(4')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	103(4)
C(4A')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	119(4)
C(2')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-148(4)
C(3')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-171(3)
C(1')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-171(4)
C(10'')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	153(4)
C(1A')-Cr(1')-C(1')-O(1')	-54.4(3)
C(1C')-Cr(1')-C(1')-O(1')	35.4(3)
C(1B')-Cr(1')-C(1')-O(1')	148.9(3)
C(4')-Cr(1')-C(1')-O(1')	178.9(3)
C(4A')-Cr(1')-C(1')-O(1')	140.6(3)
C(2')-Cr(1')-C(1')-O(1')	-113.9(3)
C(3')-Cr(1')-C(1')-O(1')	-144.5(3)
C(10'')-Cr(1')-C(1')-O(1')	113.7(3)
C(1A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	59.43(19)
C(1C')-Cr(1')-C(1')-C(2')	149.30(18)
C(1B')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-97.2(4)
C(4')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-67.27(17)
C(4A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-105.57(18)
C(3')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-30.61(16)
C(10'')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-132.4(2)
C(1A')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	-168.17(16)
C(1C')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	-78.30(18)
C(1B')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	35.2(4)
C(4')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	65.14(16)
C(4A')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	26.83(16)
C(2')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	132.4(2)
C(3')-Cr(1')-C(1')-C(10'')	101.79(18)
C(2')-C(1')-O(1')-Si(1')	-93.6(3)
C(10'')-C(1')-O(1')-Si(1')	93.2(3)
Cr(1')-C(1')-O(1')-Si(1')	-1.1(5)
C(1')-O(1')-Si(1')-C(11')	-56.8(3)
C(1')-O(1')-Si(1')-C(12')	64.6(3)
C(1')-O(1')-Si(1')-C(13')	-175.5(3)
O(1')-Si(1')-C(13')-C(15')	-58.3(3)
C(11')-Si(1')-C(13')-C(15')	-178.1(3)
C(12')-Si(1')-C(13')-C(15')	61.5(3)
O(1')-Si(1')-C(13')-C(14')	62.0(3)
C(11')-Si(1')-C(13')-C(14')	-57.8(3)
C(12')-Si(1')-C(13')-C(14')	-178.2(2)
O(1')-Si(1')-C(13')-C(16')	-179.5(3)
C(11')-Si(1')-C(13')-C(16')	60.6(3)
C(12')-Si(1')-C(13')-C(16')	-59.7(3)
O(1')-C(1')-C(2')-C(3')	-171.4(2)
C(10'')-C(1')-C(2')-C(3')	1.7(4)

Cr(1')-C(1')-C(2')-C(3')	57.0(2)
O(1')-C(1')-C(2')-C(21')	2.3(4)
C(10'')-C(1')-C(2')-C(21')	175.3(3)
Cr(1')-C(1')-C(2')-C(21')	-129.4(3)
O(1')-C(1')-C(2')-Cr(1')	131.6(3)
C(10'')-C(1')-C(2')-Cr(1')	-55.4(2)
C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-125.27(18)
C(1C')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-42.1(2)
C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(1')	145.5(2)
C(4')-Cr(1')-C(2')-C(1')	101.03(18)
C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	64.11(17)
C(3')-Cr(1')-C(2')-C(1')	129.6(2)
C(10'')-Cr(1')-C(2')-C(1')	28.75(16)
C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	105.11(18)
C(1C')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-171.69(17)
C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(3')	15.9(3)
C(4')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-28.59(16)
C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-65.52(17)
C(1')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-129.6(2)
C(10'')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-100.87(18)
C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(21')	-9.6(3)
C(1C')-Cr(1')-C(2')-C(21')	73.6(3)
C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(21')	-98.8(3)
C(4')-Cr(1')-C(2')-C(21')	-143.3(3)
C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(21')	179.8(3)
C(3')-Cr(1')-C(2')-C(21')	-114.7(3)
C(1')-Cr(1')-C(2')-C(21')	115.7(3)
C(10'')-Cr(1')-C(2')-C(21')	144.5(3)
C(1')-C(2')-C(21')-C(22')	-84.9(3)
C(3')-C(2')-C(21')-C(22')	88.7(3)
Cr(1')-C(2')-C(21')-C(22')	-179.0(2)
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-4.7(4)
C(21')-C(2')-C(3')-C(4')	-178.3(3)
Cr(1')-C(2')-C(3')-C(4')	52.9(2)
C(1')-C(2')-C(3')-C(31')	174.3(3)
C(21')-C(2')-C(3')-C(31')	0.7(4)
Cr(1')-C(2')-C(3')-C(31')	-128.1(3)
C(1')-C(2')-C(3')-Cr(1')	-57.6(2)
C(21')-C(2')-C(3')-Cr(1')	128.8(3)
C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	150.45(17)
C(1C')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-103.0(6)
C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(4')	57.55(18)
C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-28.59(16)
C(2')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-132.7(2)
C(1')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-102.58(18)
C(10'')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-65.96(17)
C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-76.86(18)
C(1C')-Cr(1')-C(3')-C(2')	29.7(6)
C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-169.77(17)
C(4')-Cr(1')-C(3')-C(2')	132.7(2)
C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	104.09(18)

C(1')-Cr(1')-C(3')-C(2')	30.11(16)
C(10'')-Cr(1')-C(3')-C(2')	66.73(17)
C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(31')	39.0(3)
C(1C')-Cr(1')-C(3')-C(31')	145.6(5)
C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(31')	-53.9(3)
C(4')-Cr(1')-C(3')-C(31')	-111.5(3)
C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(31')	-140.0(3)
C(2')-Cr(1')-C(3')-C(31')	115.9(3)
C(1')-Cr(1')-C(3')-C(31')	146.0(3)
C(10'')-Cr(1')-C(3')-C(31')	-177.4(3)
C(4')-C(3')-C(31')-C(32')	-95.3(3)
C(2')-C(3')-C(31')-C(32')	85.7(3)
Cr(1')-C(3')-C(31')-C(32')	-6.7(4)
C(2')-C(3')-C(4')-O(4')	-178.3(2)
C(31')-C(3')-C(4')-O(4')	2.6(4)
Cr(1')-C(3')-C(4')-O(4')	-125.1(2)
C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	1.3(4)
C(31')-C(3')-C(4')-C(4A')	-177.8(3)
Cr(1')-C(3')-C(4')-C(4A')	54.5(2)
C(2')-C(3')-C(4')-Cr(1')	-53.3(2)
C(31')-C(3')-C(4')-Cr(1')	127.7(3)
C(1A')-Cr(1')-C(4')-O(4')	73.1(3)
C(1C')-Cr(1')-C(4')-O(4')	-89.5(3)
C(1B')-Cr(1')-C(4')-O(4')	-13.3(2)
C(4A')-Cr(1')-C(4')-O(4')	-114.5(3)
C(2')-Cr(1')-C(4')-O(4')	140.5(3)
C(3')-Cr(1')-C(4')-O(4')	111.7(3)
C(1')-Cr(1')-C(4')-O(4')	177.0(3)
C(10'')-Cr(1')-C(4')-O(4')	-146.6(3)
C(1A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-38.6(2)
C(1C')-Cr(1')-C(4')-C(3')	158.7(2)
C(1B')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-125.06(18)
C(4A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	133.8(2)
C(2')-Cr(1')-C(4')-C(3')	28.77(16)
C(1')-Cr(1')-C(4')-C(3')	65.27(17)
C(10'')-Cr(1')-C(4')-C(3')	101.64(18)
C(1A')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-172.41(17)
C(1C')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	24.9(3)
C(1B')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	101.15(18)
C(2')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-105.02(18)
C(3')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-133.8(2)
C(1')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-68.52(17)
C(10'')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-32.15(16)
C(3')-C(4')-O(4')-C(41')	-99.3(3)
C(4A')-C(4')-O(4')-C(41')	81.1(3)
Cr(1')-C(4')-O(4')-C(41')	171.2(2)
O(4')-C(4')-C(4A')-C(10'')	-175.3(2)
C(3')-C(4')-C(4A')-C(10'')	5.1(4)
Cr(1')-C(4')-C(4A')-C(10'')	60.1(2)
O(4')-C(4')-C(4A')-C(4B')	6.1(4)
C(3')-C(4')-C(4A')-C(4B')	-173.5(3)

Cr(1')-C(4')-C(4A')-C(4B')	-118.5(3)
O(4')-C(4')-C(4A')-Cr(1')	124.6(2)
C(3')-C(4')-C(4A')-Cr(1')	-55.0(2)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	-101.9(5)
C(1C')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	69.04(19)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	156.33(18)
C(4')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	-126.0(2)
C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	-61.97(17)
C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	-98.20(18)
C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(10'')	-26.65(16)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	24.0(5)
C(1C')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-164.98(17)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-77.69(18)
C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	64.00(17)
C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	27.78(16)
C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	99.33(18)
C(10'')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	126.0(2)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	143.4(4)
C(1C')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	-45.6(3)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	41.6(2)
C(4')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	119.3(3)
C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	-176.7(2)
C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	147.1(3)
C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	-141.3(3)
C(10'')-Cr(1')-C(4A')-C(4B')	-114.7(3)
C(10'')-C(4A')-C(4B')-C(5')	-165.8(3)
C(4')-C(4A')-C(4B')-C(5')	12.7(4)
Cr(1')-C(4A')-C(4B')-C(5')	-75.8(3)
C(10'')-C(4A')-C(4B')-C(8A')	11.0(4)
C(4')-C(4A')-C(4B')-C(8A')	-170.4(3)
Cr(1')-C(4A')-C(4B')-C(8A')	101.0(3)
C(8A')-C(4B')-C(5')-C(6')	0.7(4)
C(4A')-C(4B')-C(5')-C(6')	177.6(3)
C(4B')-C(5')-C(6')-C(7')	0.8(5)
C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	-1.1(5)
C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	-0.1(5)
C(7')-C(8')-C(8A')-C(4B')	1.7(5)
C(7')-C(8')-C(8A')-C(9')	-174.2(3)
C(5')-C(4B')-C(8A')-C(8')	-1.9(4)
C(4A')-C(4B')-C(8A')-C(8')	-179.0(3)
C(5')-C(4B')-C(8A')-C(9')	174.1(3)
C(4A')-C(4B')-C(8A')-C(9')	-3.0(4)
C(8')-C(8A')-C(9')-C(10')	170.0(3)
C(4B')-C(8A')-C(9')-C(10')	-5.9(4)
C(8')-C(8A')-C(9')-F(9')	-7.7(4)
C(4B')-C(8A')-C(9')-F(9')	176.3(2)
F(9')-C(9')-C(10')-C(10'')	-176.0(2)
C(8A')-C(9')-C(10')-C(10'')	6.3(5)
O(1')-C(1')-C(10'')-C(4A')	178.1(2)
C(2')-C(1')-C(10'')-C(4A')	5.0(4)
Cr(1')-C(1')-C(10'')-C(4A')	-49.3(2)

O(1')-C(1')-C(10'')-C(10')	-0.4(4)
C(2')-C(1')-C(10'')-C(10')	-173.6(3)
Cr(1')-C(1')-C(10'')-C(10')	132.2(3)
O(1')-C(1')-C(10'')-Cr(1')	-132.6(2)
C(2')-C(1')-C(10'')-Cr(1')	54.3(2)
C(4')-C(4A')-C(10'')-C(1')	-8.1(4)
C(4B')-C(4A')-C(10'')-C(1')	170.6(2)
Cr(1')-C(4A')-C(10'')-C(1')	49.9(2)
C(4')-C(4A')-C(10'')-C(10')	170.4(3)
C(4B')-C(4A')-C(10'')-C(10')	-10.9(4)
Cr(1')-C(4A')-C(10'')-C(10')	-131.6(3)
C(4')-C(4A')-C(10'')-Cr(1')	-58.0(2)
C(4B')-C(4A')-C(10'')-Cr(1')	120.7(2)
C(9')-C(10')-C(10'')-C(1')	-179.0(3)
C(9')-C(10')-C(10'')-C(4A')	2.4(4)
C(9')-C(10')-C(10'')-Cr(1')	-87.0(4)
C(1A')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	19.2(3)
C(1C')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	106.56(18)
C(1B')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	-165.37(17)
C(4')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	-102.81(18)
C(4A')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	-135.9(2)
C(2')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	-28.65(16)
C(3')-Cr(1')-C(10'')-C(1')	-65.91(16)
C(1A')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	155.1(2)
C(1C')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	-117.52(18)
C(1B')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	-29.5(2)
C(4')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	33.11(16)
C(2')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	107.27(18)
C(3')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	70.01(17)
C(1')-Cr(1')-C(10'')-C(4A')	135.9(2)
C(1A')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	-93.7(3)
C(1C')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	-6.4(3)
C(1B')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	81.7(3)
C(4')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	144.3(3)
C(4A')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	111.2(4)
C(2')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	-141.6(3)
C(3')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	-178.8(3)
C(1')-Cr(1')-C(10'')-C(10')	-112.9(4)

---

**Hydrogen bonds for 16 [Å and °].**

---

D-H...A	$d_{D-H}$	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	$\angle_{DHA}$
C(32)-H(32A)...O(1A)#1	0.98	2.50	3.482(4)	177.4
C(1S)-H(1S2)...O(1B)	0.99	2.71	3.439(7)	130.5
C(11)-H(11A)...O(1A')	0.98	2.56	3.542(4)	175.8
C(41)-H(41A)...O(1B')#2	0.98	2.50	3.313(4)	140.0

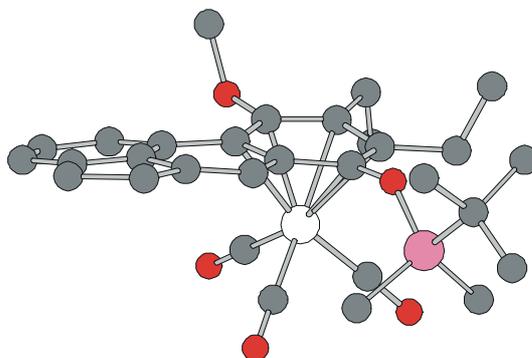
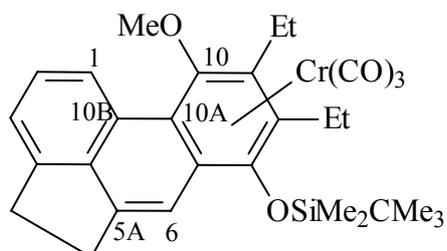
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x-1$   $y$   $z$

#2  $-x$   $-y+1$   $-z+1$

**VI.1.6**       **$\eta^6$ -{6a,7,8,9,10,10a}-Tricarbonyl(8,9-diethyl-10-methoxy-7-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-acephenanthren)chrom(0) 19**



**Crystal data and structure refinement for 19.**

Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> CrO <sub>5</sub> Si	
Formula weight	556.68	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 9.1562(2) Å	α = 90°
	b = 17.6903(4) Å	β = 92.733(1)°
	c = 17.3844(4) Å	γ = 90°
Volume	2812.65(11) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.315 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.486 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1176	
Crystal size	0.50 x 0.25 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	3.20 to 27.48°	
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	32830 / 6365 [R(int) = 0.0513]	
Completeness to θ = 27.48	98.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6365 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.979	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0807	
R indices (all data)	R1 = 0.0629, wR2 = 0.0872	
Largest diff. peak and hole	0.279 and -0.364 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **19**.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	2826(1)	7278(1)	3801(1)	18(1)
C(1A)	1383(2)	6716(1)	3320(1)	23(1)
O(1A)	442(1)	6372(1)	3011(1)	37(1)
C(1B)	2613(2)	7941(1)	2997(1)	24(1)
O(1B)	2461(1)	8349(1)	2473(1)	37(1)
C(1C)	1403(2)	7796(1)	4286(1)	28(1)
O(1C)	507(1)	8133(1)	4593(1)	48(1)
C(1)	1860(2)	6474(1)	5934(1)	22(1)
C(2)	959(2)	6022(1)	6355(1)	25(1)
C(3)	798(2)	5244(1)	6220(1)	25(1)
C(3A)	1549(2)	4923(1)	5639(1)	22(1)
C(3B)	2429(2)	5389(1)	5196(1)	19(1)
C(4)	1590(2)	4121(1)	5338(1)	25(1)
C(5)	2601(2)	4156(1)	4643(1)	24(1)
C(5A)	3018(2)	4981(1)	4575(1)	19(1)
C(6)	3765(2)	5353(1)	4040(1)	19(1)
C(6A)	4049(2)	6155(1)	4135(1)	18(1)
C(7)	4809(2)	6555(1)	3562(1)	17(1)
O(7)	5271(1)	6166(1)	2940(1)	19(1)
Si(7)	4630(1)	5900(1)	2061(1)	20(1)
C(71)	2923(2)	5333(1)	2075(1)	37(1)
C(72)	4241(2)	6740(1)	1441(1)	35(1)
C(73)	6182(2)	5314(1)	1721(1)	26(1)
C(74)	7618(2)	5762(1)	1780(1)	46(1)
C(75)	5853(2)	5089(1)	877(1)	44(1)
C(76)	6344(2)	4598(1)	2209(1)	45(1)
C(8)	5236(2)	7317(1)	3665(1)	18(1)
C(81)	6086(2)	7711(1)	3060(1)	21(1)
C(82)	7733(2)	7561(1)	3172(1)	27(1)
C(9)	4956(2)	7689(1)	4374(1)	18(1)
C(91)	5525(2)	8477(1)	4549(1)	24(1)
C(92)	4497(2)	9121(1)	4304(1)	36(1)
C(10)	4124(2)	7310(1)	4913(1)	18(1)
O(10)	3848(1)	7693(1)	5586(1)	21(1)
C(101)	4865(2)	7481(1)	6208(1)	28(1)
C(10A)	3589(2)	6554(1)	4803(1)	17(1)
C(10B)	2639(2)	6162(1)	5332(1)	19(1)

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 19.**

---

Cr(1)-C(1A)	1.824(2)
Cr(1)-C(1B)	1.829(2)
Cr(1)-C(1C)	1.831(2)
Cr(1)-C(10)	2.2213(17)
Cr(1)-C(8)	2.2311(16)
Cr(1)-C(10A)	2.2468(17)
Cr(1)-C(9)	2.2667(17)
Cr(1)-C(7)	2.2757(16)
Cr(1)-C(6A)	2.3407(18)
Cr(1)-Z(Ar)	1.760(1)
C(1A)-O(1A)	1.165(2)
C(1B)-O(1B)	1.164(2)
C(1C)-O(1C)	1.165(2)
C(1)-C(2)	1.383(2)
C(1)-C(10B)	1.407(2)
C(2)-C(3)	1.403(3)
C(3)-C(3A)	1.371(2)
C(3A)-C(3B)	1.407(2)
C(3A)-C(4)	1.513(3)
C(3B)-C(10B)	1.400(3)
C(3B)-C(5A)	1.426(2)
C(4)-C(5)	1.558(2)
C(5)-C(5A)	1.515(2)
C(5A)-C(6)	1.351(2)
C(6)-C(6A)	1.449(2)
C(6A)-C(7)	1.429(2)
C(6A)-C(10A)	1.440(2)
C(7)-O(7)	1.3654(19)
C(7)-C(8)	1.414(2)
O(7)-Si(7)	1.6770(12)
Si(7)-C(71)	1.8587(19)
Si(7)-C(72)	1.860(2)
Si(7)-C(73)	1.8784(18)
C(73)-C(76)	1.528(3)
C(73)-C(74)	1.534(3)
C(73)-C(75)	1.535(3)
C(8)-C(9)	1.432(2)
C(8)-C(81)	1.509(2)
C(81)-C(82)	1.535(2)
C(9)-C(10)	1.405(2)
C(9)-C(91)	1.513(2)
C(91)-C(92)	1.526(3)
C(10)-O(10)	1.386(2)
C(10)-C(10A)	1.435(2)
O(10)-C(101)	1.443(2)
C(10A)-C(10B)	1.470(2)

C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.20(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.15(8)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.77(8)
C(1A)-Cr(1)-C(10)	139.33(8)
C(1B)-Cr(1)-C(10)	133.00(8)
C(1C)-Cr(1)-C(10)	87.11(7)
C(1A)-Cr(1)-C(8)	131.81(7)
C(1B)-Cr(1)-C(8)	88.21(7)
C(1C)-Cr(1)-C(8)	139.67(8)
C(10)-Cr(1)-C(8)	66.48(6)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	103.64(7)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	167.59(7)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	97.49(7)
C(10)-Cr(1)-C(10A)	37.46(6)
C(8)-Cr(1)-C(10A)	80.07(6)
C(1A)-Cr(1)-C(9)	164.86(7)
C(1B)-Cr(1)-C(9)	100.87(7)
C(1C)-Cr(1)-C(9)	104.67(7)
C(10)-Cr(1)-C(9)	36.46(6)
C(8)-Cr(1)-C(9)	37.11(6)
C(10A)-Cr(1)-C(9)	67.22(6)
C(1A)-Cr(1)-C(7)	100.18(7)
C(1B)-Cr(1)-C(7)	106.15(7)
C(1C)-Cr(1)-C(7)	163.12(7)
C(10)-Cr(1)-C(7)	76.99(6)
C(8)-Cr(1)-C(7)	36.54(6)
C(10A)-Cr(1)-C(7)	66.39(6)
C(9)-Cr(1)-C(7)	65.39(6)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)	88.75(7)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)	140.06(7)
C(1C)-Cr(1)-C(6A)	130.80(8)
C(10)-Cr(1)-C(6A)	64.93(6)
C(8)-Cr(1)-C(6A)	65.73(6)
C(10A)-Cr(1)-C(6A)	36.51(6)
C(9)-Cr(1)-C(6A)	76.82(6)
C(7)-Cr(1)-C(6A)	36.03(6)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.42(17)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.28(18)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.20(19)
C(2)-C(1)-C(10B)	120.14(18)
C(1)-C(2)-C(3)	122.66(17)
C(3A)-C(3)-C(2)	118.46(17)
C(3)-C(3A)-C(3B)	118.80(18)
C(3)-C(3A)-C(4)	131.60(17)
C(3B)-C(3A)-C(4)	109.56(15)
C(10B)-C(3B)-C(3A)	123.79(16)
C(10B)-C(3B)-C(5A)	124.69(16)
C(3A)-C(3B)-C(5A)	111.45(17)
C(3A)-C(4)-C(5)	104.91(14)
C(5A)-C(5)-C(4)	105.05(15)
C(6)-C(5A)-C(3B)	119.74(17)

C(6)-C(5A)-C(5)	131.43(16)
C(3B)-C(5A)-C(5)	108.79(15)
C(5A)-C(6)-C(6A)	119.56(16)
C(7)-C(6A)-C(10A)	119.35(16)
C(7)-C(6A)-C(6)	119.76(15)
C(10A)-C(6A)-C(6)	120.89(16)
C(7)-C(6A)-Cr(1)	69.51(10)
C(10A)-C(6A)-Cr(1)	68.19(10)
C(6)-C(6A)-Cr(1)	136.17(11)
O(7)-C(7)-C(8)	119.12(15)
O(7)-C(7)-C(6A)	118.80(16)
C(8)-C(7)-C(6A)	121.70(16)
O(7)-C(7)-Cr(1)	135.04(11)
C(8)-C(7)-Cr(1)	70.01(9)
C(6A)-C(7)-Cr(1)	74.46(9)
C(7)-O(7)-Si(7)	138.96(10)
O(7)-Si(7)-C(71)	113.44(8)
O(7)-Si(7)-C(72)	110.73(8)
C(71)-Si(7)-C(72)	107.46(10)
O(7)-Si(7)-C(73)	101.82(7)
C(71)-Si(7)-C(73)	110.80(9)
C(72)-Si(7)-C(73)	112.65(9)
C(76)-C(73)-C(74)	109.34(17)
C(76)-C(73)-C(75)	109.00(18)
C(74)-C(73)-C(75)	109.02(16)
C(76)-C(73)-Si(7)	109.72(13)
C(74)-C(73)-Si(7)	110.63(14)
C(75)-C(73)-Si(7)	109.10(13)
C(7)-C(8)-C(9)	119.16(16)
C(7)-C(8)-C(81)	120.13(16)
C(9)-C(8)-C(81)	120.51(16)
C(7)-C(8)-Cr(1)	73.45(9)
C(9)-C(8)-Cr(1)	72.79(9)
C(81)-C(8)-Cr(1)	129.38(12)
C(8)-C(81)-C(82)	111.60(15)
C(10)-C(9)-C(8)	118.73(17)
C(10)-C(9)-C(91)	119.84(15)
C(8)-C(9)-C(91)	121.44(16)
C(10)-C(9)-Cr(1)	70.01(9)
C(8)-C(9)-Cr(1)	70.09(9)
C(91)-C(9)-Cr(1)	131.63(12)
C(9)-C(91)-C(92)	115.48(15)
O(10)-C(10)-C(9)	117.19(16)
O(10)-C(10)-C(10A)	119.55(15)
C(9)-C(10)-C(10A)	123.25(16)
O(10)-C(10)-Cr(1)	129.50(11)
C(9)-C(10)-Cr(1)	73.53(10)
C(10A)-C(10)-Cr(1)	72.23(10)
C(10)-O(10)-C(101)	111.62(13)
C(10)-C(10A)-C(6A)	117.00(15)
C(10)-C(10A)-C(10B)	124.40(15)

C(6A)-C(10A)-C(10B)	118.59(16)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	70.30(10)
C(6A)-C(10A)-Cr(1)	75.30(10)
C(10B)-C(10A)-Cr(1)	125.67(11)
C(3B)-C(10B)-C(1)	116.09(16)
C(3B)-C(10B)-C(10A)	115.79(15)
C(1)-C(10B)-C(10A)	128.04(18)

---

### Torsion angles [°] for **19**.

---

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-46(6)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	43(6)
C(10)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	126(6)
C(8)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-131(6)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	140(6)
C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-169(6)
C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-152(6)
C(6A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	174(100)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-20(6)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-109(6)
C(10)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	167(5)
C(8)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	112(6)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	131(5)
C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	147(6)
C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	79(6)
C(6A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	64(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-142(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-55(13)
C(10)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	78(13)
C(8)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	31(13)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	114(13)
C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	46(13)
C(7)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	98(13)
C(6A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	131(13)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(3)	1.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-1.0(3)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(3B)	-1.0(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-178.47(18)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(10B)	2.9(3)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(10B)	-179.14(16)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(5A)	-174.45(15)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(5A)	3.5(2)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	177.02(18)
C(3B)-C(3A)-C(4)-C(5)	-0.60(19)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(5A)	-2.26(18)
C(10B)-C(3B)-C(5A)-C(6)	-4.2(3)
C(3A)-C(3B)-C(5A)-C(6)	173.10(15)
C(10B)-C(3B)-C(5A)-C(5)	177.66(16)

C(3A)-C(3B)-C(5A)-C(5)	-5.04(19)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(6)	-173.47(17)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(3B)	4.38(18)
C(3B)-C(5A)-C(6)-C(6A)	4.4(2)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(6A)	-177.98(16)
C(5A)-C(6)-C(6A)-C(7)	-178.54(15)
C(5A)-C(6)-C(6A)-C(10A)	2.1(2)
C(5A)-C(6)-C(6A)-Cr(1)	-87.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	109.29(11)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	25.16(15)
C(1C)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-164.24(11)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-102.74(11)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-28.55(10)
C(10A)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-135.49(15)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-66.10(10)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-115.22(11)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	160.65(12)
C(1C)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-28.75(14)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	32.75(9)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	106.94(11)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	69.39(10)
C(7)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	135.49(15)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-2.78(18)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-86.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	83.7(2)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	145.18(19)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-140.63(19)
C(10A)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	112.4(2)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-178.18(18)
C(7)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-112.1(2)
C(10A)-C(6A)-C(7)-O(7)	178.43(13)
C(6)-C(6A)-C(7)-O(7)	-0.9(2)
Cr(1)-C(6A)-C(7)-O(7)	-133.26(14)
C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	5.6(2)
C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	-173.73(15)
Cr(1)-C(6A)-C(7)-C(8)	53.93(14)
C(10A)-C(6A)-C(7)-Cr(1)	-48.31(13)
C(6)-C(6A)-C(7)-Cr(1)	132.33(15)
C(1A)-Cr(1)-C(7)-O(7)	41.94(18)
C(1B)-Cr(1)-C(7)-O(7)	-48.08(19)
C(1C)-Cr(1)-C(7)-O(7)	160.5(2)
C(10)-Cr(1)-C(7)-O(7)	-179.52(18)
C(8)-Cr(1)-C(7)-O(7)	-111.6(2)
C(10A)-Cr(1)-C(7)-O(7)	142.49(19)
C(9)-Cr(1)-C(7)-O(7)	-142.86(19)
C(6A)-Cr(1)-C(7)-O(7)	115.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	153.56(11)
C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(8)	63.55(11)
C(1C)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-87.9(3)
C(10)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-67.90(10)
C(10A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-105.89(11)

C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-31.23(10)
C(6A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-132.96(15)
C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-73.48(11)
C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-163.49(10)
C(1C)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	45.1(3)
C(10)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	65.07(10)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	132.96(15)
C(10A)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	27.07(10)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	101.73(11)
C(8)-C(7)-O(7)-Si(7)	-99.82(19)
C(6A)-C(7)-O(7)-Si(7)	87.2(2)
Cr(1)-C(7)-O(7)-Si(7)	-9.6(3)
C(7)-O(7)-Si(7)-C(71)	-56.7(2)
C(7)-O(7)-Si(7)-C(72)	64.18(19)
C(7)-O(7)-Si(7)-C(73)	-175.83(18)
O(7)-Si(7)-C(73)-C(76)	66.77(14)
C(71)-Si(7)-C(73)-C(76)	-54.18(16)
C(72)-Si(7)-C(73)-C(76)	-174.60(14)
O(7)-Si(7)-C(73)-C(74)	-53.95(15)
C(71)-Si(7)-C(73)-C(74)	-174.90(14)
C(72)-Si(7)-C(73)-C(74)	64.67(16)
O(7)-Si(7)-C(73)-C(75)	-173.88(14)
C(71)-Si(7)-C(73)-C(75)	65.17(17)
C(72)-Si(7)-C(73)-C(75)	-55.25(17)
O(7)-C(7)-C(8)-C(9)	-170.03(14)
C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	2.8(2)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(9)	58.72(13)
O(7)-C(7)-C(8)-C(81)	4.9(2)
C(6A)-C(7)-C(8)-C(81)	177.68(15)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(81)	-126.35(15)
O(7)-C(7)-C(8)-Cr(1)	131.25(14)
C(6A)-C(7)-C(8)-Cr(1)	-55.97(14)
C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-36.01(14)
C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-120.64(11)
C(1C)-Cr(1)-C(8)-C(7)	153.37(13)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(7)	100.08(11)
C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	63.47(10)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	128.62(15)
C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	28.18(10)
C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-164.64(11)
C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(9)	110.74(12)
C(1C)-Cr(1)-C(8)-C(9)	24.75(17)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-28.54(11)
C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-65.15(11)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-128.62(15)
C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-100.44(11)
C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(81)	79.68(19)
C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(81)	-4.95(17)
C(1C)-Cr(1)-C(8)-C(81)	-90.94(19)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(81)	-144.23(18)
C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(81)	179.16(17)

C(9)-Cr(1)-C(8)-C(81)	-115.7(2)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(81)	115.7(2)
C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(81)	143.87(18)
C(7)-C(8)-C(81)-C(82)	-84.9(2)
C(9)-C(8)-C(81)-C(82)	89.9(2)
Cr(1)-C(8)-C(81)-C(82)	-177.82(13)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-6.9(2)
C(81)-C(8)-C(9)-C(10)	178.23(15)
Cr(1)-C(8)-C(9)-C(10)	52.19(14)
C(7)-C(8)-C(9)-C(91)	173.61(15)
C(81)-C(8)-C(9)-C(91)	-1.3(2)
Cr(1)-C(8)-C(9)-C(91)	-127.35(16)
C(7)-C(8)-C(9)-Cr(1)	-59.05(13)
C(81)-C(8)-C(9)-Cr(1)	126.04(15)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-83.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(10)	155.34(11)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(10)	63.76(13)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-132.51(16)
C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-28.31(10)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-101.73(12)
C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-65.47(11)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	49.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-72.15(12)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-163.74(12)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(8)	132.51(16)
C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	104.19(11)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	30.77(10)
C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	67.04(11)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(91)	164.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(91)	42.70(17)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(91)	-48.89(18)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(91)	-112.6(2)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(91)	114.8(2)
C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(91)	-140.96(17)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(91)	145.62(18)
C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(91)	-178.11(17)
C(10)-C(9)-C(91)-C(92)	-88.6(2)
C(8)-C(9)-C(91)-C(92)	90.9(2)
Cr(1)-C(9)-C(91)-C(92)	0.4(2)
C(8)-C(9)-C(10)-O(10)	-178.65(14)
C(91)-C(9)-C(10)-O(10)	0.9(2)
Cr(1)-C(9)-C(10)-O(10)	-126.43(14)
C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	2.7(2)
C(91)-C(9)-C(10)-C(10A)	-177.73(15)
Cr(1)-C(9)-C(10)-C(10A)	54.95(15)
C(8)-C(9)-C(10)-Cr(1)	-52.22(14)
C(91)-C(9)-C(10)-Cr(1)	127.32(15)
C(1A)-Cr(1)-C(10)-O(10)	-91.50(19)
C(1B)-Cr(1)-C(10)-O(10)	77.88(18)
C(1C)-Cr(1)-C(10)-O(10)	-7.73(17)
C(8)-Cr(1)-C(10)-O(10)	140.97(18)

C(10A)-Cr(1)-C(10)-O(10)	-114.02(19)
C(9)-Cr(1)-C(10)-O(10)	112.0(2)
C(7)-Cr(1)-C(10)-O(10)	177.96(17)
C(6A)-Cr(1)-C(10)-O(10)	-145.96(18)
C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	156.55(12)
C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-34.07(15)
C(1C)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-119.68(12)
C(8)-Cr(1)-C(10)-C(9)	29.02(10)
C(10A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	134.03(15)
C(7)-Cr(1)-C(10)-C(9)	66.01(11)
C(6A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	102.08(11)
C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	22.51(15)
C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-168.10(10)
C(1C)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	106.29(11)
C(8)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-105.01(11)
C(9)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-134.03(15)
C(7)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-68.02(10)
C(6A)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-31.95(9)
C(9)-C(10)-O(10)-C(101)	-97.26(18)
C(10A)-C(10)-O(10)-C(101)	81.41(18)
Cr(1)-C(10)-O(10)-C(101)	172.14(13)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-173.12(14)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	5.5(2)
Cr(1)-C(10)-C(10A)-C(6A)	61.00(13)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(10B)	5.5(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-175.89(16)
Cr(1)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-120.36(16)
O(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	125.88(14)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-55.53(15)
C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-9.5(2)
C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	169.88(15)
Cr(1)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-58.35(13)
C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	171.81(14)
C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-8.8(2)
Cr(1)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	122.93(14)
C(7)-C(6A)-C(10A)-Cr(1)	48.88(14)
C(6)-C(6A)-C(10A)-Cr(1)	-131.76(15)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-165.12(10)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	44.6(4)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-75.22(11)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	64.04(10)
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	27.60(9)
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	99.58(10)
C(6A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	126.33(14)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	68.55(11)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-81.8(4)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	158.46(11)
C(10)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-126.33(14)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-62.29(10)
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-98.72(10)
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-26.74(9)

---

C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-46.32(16)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	163.4(3)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	43.58(16)
C(10)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	118.80(19)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-177.16(16)
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	146.40(17)
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-141.62(17)
C(6A)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-114.87(19)
C(3A)-C(3B)-C(10B)-C(1)	-2.5(2)
C(5A)-C(3B)-C(10B)-C(1)	174.44(15)
C(3A)-C(3B)-C(10B)-C(10A)	-179.53(15)
C(5A)-C(3B)-C(10B)-C(10A)	-2.6(2)
C(2)-C(1)-C(10B)-C(3B)	0.4(2)
C(2)-C(1)-C(10B)-C(10A)	177.00(16)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(3B)	-169.87(16)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(3B)	8.7(2)
Cr(1)-C(10A)-C(10B)-C(3B)	100.78(17)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(1)	13.6(3)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-167.83(16)
Cr(1)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-75.8(2)

---

**Hydrogen bonds for 19 [Å and °].**

---

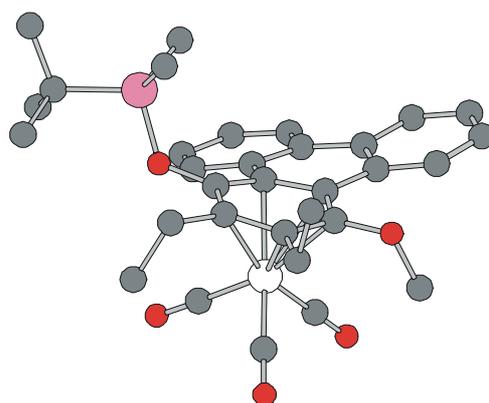
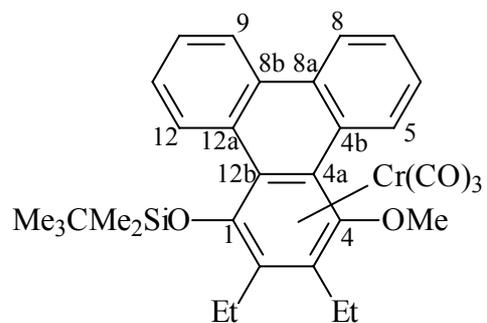
D-H...A	$d_{D-H}$	$d_{H...A}$	$d_0$	$\angle_{DHA}$
C(3)-H(3)...O(1A)#1	0.95	2.54	3.375(2)	146.5
C(82)-H(82B)...O(1A)#2	0.98	2.60	3.274(2)	126.4

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1	-x	-y+1	-z+1
#2	x+1	y	z

**VI.1.7**       **$\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-4-methoxy-1-[(t-butyl)dimethylsilyloxy]-triphenyl)chrom(0) 20**



**Crystal data and structure refinement for 20.**

Empirical formula	$C_{33}H_{38}Cl_2CrO_5Si$ $C_{32}H_{36}CrO_5Si - CH_2Cl_2$
Formula weight	665.62
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K $\alpha$ )
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	$a = 9.6309(1)$ Å $\alpha = 77.336(1)^\circ$ $b = 10.5130(1)$ Å $\beta = 79.204(1)^\circ$ $c = 18.5010(2)$ Å $\gamma = 63.456(1)^\circ$
Volume	1626.41(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.359 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.592 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	696
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
$\theta$ range for data collection	2.92 to 27.46°
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected / unique	32666 / 7297 [ $R_{int} = 0.0343$ ]
Completeness to $\theta = 27.46$	97.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7297 / 29 / 406
Goodness-of-fit on $F^2$	1.054
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0440$ , $wR2 = 0.1263$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0513$ , $wR2 = 0.1311$
Largest diff. peak and hole	0.878 and -0.905 e.Å <sup>-3</sup>

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **20**.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	6548(1)	4983(1)	2846(1)	15(1)
C(1A)	7400(2)	6192(2)	2303(1)	23(1)
O(1A)	7927(2)	6963(2)	1959(1)	35(1)
C(1B)	5133(2)	6509(2)	3310(1)	22(1)
O(1B)	4233(2)	7489(2)	3584(1)	33(1)
C(1C)	7899(3)	4500(2)	3554(1)	23(1)
O(1C)	8747(2)	4193(2)	3990(1)	37(1)
C(1)	6996(2)	2597(2)	3025(1)	16(1)
O(1)	7758(2)	1402(1)	3509(1)	19(1)
Si(1)	8035(1)	-269(1)	3420(1)	21(1)
C(13)	9426(3)	-872(2)	2589(1)	33(1)
C(14)	6148(3)	-220(3)	3268(2)	36(1)
C(15)	8791(2)	-1388(2)	4324(1)	26(1)
C(16)	10375(3)	-1422(3)	4383(2)	35(1)
C(17)	8995(3)	-2930(2)	4333(2)	39(1)
C(18)	7646(3)	-765(3)	4987(1)	35(1)
C(2)	5401(2)	3422(2)	3220(1)	16(1)
C(21)	4631(2)	3015(2)	3972(1)	20(1)
C(22)	4782(4)	3649(3)	4604(1)	41(1)
C(3)	4543(2)	4604(2)	2695(1)	18(1)
C(31)	2813(2)	5477(2)	2857(1)	22(1)
C(32)	1889(2)	4795(3)	2623(1)	29(1)
C(4)	5288(2)	4876(2)	1981(1)	19(1)
O(4)	4316(2)	5938(2)	1483(1)	26(1)
C(41)	4364(4)	7320(3)	1353(2)	45(1)
C(4A)	6911(2)	4050(2)	1778(1)	19(1)
C(4B)	7678(2)	4152(2)	1006(1)	24(1)
C(5)	6803(3)	4878(3)	388(1)	35(1)
C(6)	7511(3)	4831(3)	-336(1)	41(1)
C(7)	9116(3)	4055(3)	-468(1)	40(1)
C(8)	9988(3)	3337(3)	123(1)	34(1)
C(8A)	9306(3)	3356(2)	870(1)	25(1)
C(8B)	10263(2)	2541(2)	1488(1)	24(1)
C(9)	11909(3)	1943(3)	1375(1)	35(1)
C(10)	12806(3)	1198(3)	1951(2)	37(1)
C(11)	12103(2)	1048(2)	2673(1)	30(1)
C(12)	10487(2)	1633(2)	2803(1)	24(1)
C(12A)	9545(2)	2350(2)	2213(1)	20(1)
C(12B)	7822(2)	2984(2)	2344(1)	18(1)
C(19)	6973(9)	9923(6)	804(5)	70(2) s.o.f. = 0.50
Cl(1)	5722(2)	9828(2)	293(1)	57(1) s.o.f. = 0.50
Cl(2)	6587(4)	11679(3)	860(2)	77(1) s.o.f. = 0.50
C(20)	8508(7)	10336(8)	592(3)	75(2) s.o.f. = 0.50

---

Cl(3)	9041(3)	10300(3)	-342(2)	95(1) s.o.f. = 0.50
Cl(4)	6531(5)	11020(6)	832(3)	140(2) s.o.f. = 0.50

---

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 20.**

---

Cr(1)-C(1A)	1.834(2)
Cr(1)-C(1B)	1.838(2)
Cr(1)-C(1C)	1.850(2)
Cr(1)-C(3)	2.2148(18)
Cr(1)-C(12B)	2.2155(19)
Cr(1)-C(4)	2.2304(18)
Cr(1)-C(2)	2.2863(18)
Cr(1)-C(4A)	2.2971(19)
Cr(1)-C(1)	2.3049(18)
Cr(1)-Ar	1.753(1)
C(1A)-O(1A)	1.157(3)
C(1B)-O(1B)	1.156(3)
C(1C)-O(1C)	1.148(3)
C(1)-O(1)	1.359(2)
C(1)-C(2)	1.407(3)
C(1)-C(12B)	1.441(3)
O(1)-Si(1)	1.6965(14)
Si(1)-C(13)	1.859(2)
Si(1)-C(14)	1.867(2)
Si(1)-C(15)	1.881(2)
C(15)-C(18)	1.533(3)
C(15)-C(16)	1.534(3)
C(15)-C(17)	1.540(3)
C(2)-C(3)	1.422(3)
C(2)-C(21)	1.520(3)
C(21)-C(22)	1.525(3)
C(3)-C(4)	1.415(3)
C(3)-C(31)	1.509(3)
C(31)-C(32)	1.532(3)
C(4)-O(4)	1.383(2)
C(4)-C(4A)	1.431(3)
O(4)-C(41)	1.440(3)
C(4A)-C(12B)	1.439(3)
C(4A)-C(4B)	1.485(3)
C(4B)-C(8A)	1.413(3)
C(4B)-C(5)	1.415(3)
C(5)-C(6)	1.385(3)
C(6)-C(7)	1.390(4)
C(7)-C(8)	1.373(4)
C(8)-C(8A)	1.414(3)
C(8A)-C(8B)	1.467(3)
C(8B)-C(12A)	1.406(3)
C(8B)-C(9)	1.413(3)

C(9)-C(10)	1.367(4)
C(10)-C(11)	1.390(4)
C(11)-C(12)	1.388(3)
C(12)-C(12A)	1.408(3)
C(12A)-C(12B)	1.479(3)
C(19)-Cl(1)	1.711(6)
C(19)-Cl(2)	1.736(5)
C(20)-Cl(3)	1.710(6)
C(20)-Cl(4)	1.715(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.53(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.48(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	89.70(9)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	132.08(8)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	87.21(8)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	139.05(8)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)	103.85(8)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)	167.02(8)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)	96.72(8)
C(3)-Cr(1)-C(12B)	80.54(7)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	99.84(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	105.15(8)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	163.17(8)
C(3)-Cr(1)-C(4)	37.11(7)
C(12B)-Cr(1)-C(4)	67.18(7)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	164.87(8)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	100.22(8)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	104.41(8)
C(3)-Cr(1)-C(2)	36.79(7)
C(12B)-Cr(1)-C(2)	67.28(7)
C(4)-Cr(1)-C(2)	65.70(7)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	87.79(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	139.63(8)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	130.21(8)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	67.05(7)
C(12B)-Cr(1)-C(4A)	37.15(7)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.82(7)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	77.87(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	139.79(8)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	132.49(8)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	88.09(8)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.14(7)
C(12B)-Cr(1)-C(1)	37.11(7)
C(4)-Cr(1)-C(1)	76.08(7)
C(2)-Cr(1)-C(1)	35.69(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	64.79(7)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	179.5(2)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.27(19)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)	117.57(16)
O(1)-C(1)-C(12B)	120.12(17)

C(2)-C(1)-C(12B)	122.31(17)
O(1)-C(1)-Cr(1)	135.45(12)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.44(10)
C(12B)-C(1)-Cr(1)	68.07(10)
C(1)-O(1)-Si(1)	122.86(12)
O(1)-Si(1)-C(13)	110.29(9)
O(1)-Si(1)-C(14)	109.41(9)
C(13)-Si(1)-C(14)	107.00(12)
O(1)-Si(1)-C(15)	103.29(8)
C(13)-Si(1)-C(15)	113.34(11)
C(14)-Si(1)-C(15)	113.48(11)
C(18)-C(15)-C(16)	109.2(2)
C(18)-C(15)-C(17)	109.66(19)
C(16)-C(15)-C(17)	109.30(19)
C(18)-C(15)-Si(1)	110.61(15)
C(16)-C(15)-Si(1)	109.73(15)
C(17)-C(15)-Si(1)	108.34(17)
C(1)-C(2)-C(3)	118.73(17)
C(1)-C(2)-C(21)	119.58(16)
C(3)-C(2)-C(21)	121.68(17)
C(1)-C(2)-Cr(1)	72.88(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)	68.87(10)
C(21)-C(2)-Cr(1)	131.23(13)
C(2)-C(21)-C(22)	114.33(17)
C(4)-C(3)-C(2)	119.48(17)
C(4)-C(3)-C(31)	119.23(17)
C(2)-C(3)-C(31)	120.98(17)
C(4)-C(3)-Cr(1)	72.04(10)
C(2)-C(3)-Cr(1)	74.34(10)
C(31)-C(3)-Cr(1)	130.43(13)
C(3)-C(31)-C(32)	110.59(17)
O(4)-C(4)-C(3)	115.13(17)
O(4)-C(4)-C(4A)	122.48(17)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.28(17)
O(4)-C(4)-Cr(1)	131.64(14)
C(3)-C(4)-Cr(1)	70.84(10)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.12(10)
C(4)-O(4)-C(41)	116.82(16)
C(4)-C(4A)-C(12B)	117.90(17)
C(4)-C(4A)-C(4B)	123.71(18)
C(12B)-C(4A)-C(4B)	118.21(18)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	69.05(10)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)	68.35(10)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	138.70(14)
C(8A)-C(4B)-C(5)	118.41(19)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.36(18)
C(5)-C(4B)-C(4A)	121.73(19)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	119.9(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.6(2)
C(7)-C(8)-C(8A)	122.1(2)

C(4B)-C(8A)-C(8)	118.5(2)
C(4B)-C(8A)-C(8B)	120.73(18)
C(8)-C(8A)-C(8B)	120.8(2)
C(12A)-C(8B)-C(9)	118.6(2)
C(12A)-C(8B)-C(8A)	120.06(18)
C(9)-C(8B)-C(8A)	121.3(2)
C(10)-C(9)-C(8B)	121.6(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.1(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.6(2)
C(11)-C(12)-C(12A)	121.1(2)
C(8B)-C(12A)-C(12)	118.88(18)
C(8B)-C(12A)-C(12B)	119.30(18)
C(12)-C(12A)-C(12B)	121.71(18)
C(4A)-C(12B)-C(1)	117.74(17)
C(4A)-C(12B)-C(12A)	119.54(17)
C(1)-C(12B)-C(12A)	122.72(17)
C(4A)-C(12B)-Cr(1)	74.51(11)
C(1)-C(12B)-Cr(1)	74.82(11)
C(12A)-C(12B)-Cr(1)	120.04(12)
Cl(1)-C(19)-Cl(2)	112.8(4)
Cl(3)-C(20)-Cl(4)	114.0(4)

---

### Torsion angles [°] for 20.

---

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-38(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-127(19)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	46(19)
C(12B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	136(19)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	67(19)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	84(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	102(19)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	147(100)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	53(6)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	141(6)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-79(6)
C(12B)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-99(6)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-47(6)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-114(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-31(6)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-131(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-78(22)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-165(100)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	109(22)
C(12B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	26(22)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	42(22)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	94(22)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	8(22)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	62(22)

C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	92.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-80.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	7.46(19)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-140.6(2)
C(12B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	111.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-178.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-110.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	144.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-156.38(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	30.39(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	118.24(12)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.80(10)
C(12B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-137.99(16)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.55(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-104.91(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-18.40(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	168.38(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-103.78(12)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	108.19(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	70.44(11)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	137.99(16)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	33.08(10)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	96.13(18)
C(12B)-C(1)-O(1)-Si(1)	-84.31(19)
Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-172.81(11)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	68.76(17)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(14)	-48.67(18)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(15)	-169.82(15)
O(1)-Si(1)-C(15)-C(18)	56.28(17)
C(13)-Si(1)-C(15)-C(18)	175.61(15)
C(14)-Si(1)-C(15)-C(18)	-62.07(19)
O(1)-Si(1)-C(15)-C(16)	-64.23(17)
C(13)-Si(1)-C(15)-C(16)	55.10(19)
C(14)-Si(1)-C(15)-C(16)	177.41(16)
O(1)-Si(1)-C(15)-C(17)	176.50(15)
C(13)-Si(1)-C(15)-C(17)	-64.17(18)
C(14)-Si(1)-C(15)-C(17)	58.14(18)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-174.52(16)
C(12B)-C(1)-C(2)-C(3)	5.9(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.20(15)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	4.1(2)
C(12B)-C(1)-C(2)-C(21)	-175.46(16)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-128.18(16)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	132.27(15)
C(12B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-47.28(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	82.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-157.72(11)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-65.38(12)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.16(16)
C(12B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	25.96(10)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	100.16(12)

C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	63.41(11)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-48.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	71.11(12)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	163.45(12)
C(12B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-105.20(12)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-31.01(11)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-67.75(11)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.16(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-163.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-43.09(18)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	49.25(19)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-114.2(2)
C(12B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	140.60(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-145.21(19)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	178.05(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	114.6(2)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	86.2(2)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-95.2(2)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-6.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3.1(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.47(17)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	58.24(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	176.76(17)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-1.8(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-128.12(17)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-55.13(15)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	126.29(17)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	35.72(16)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	119.87(12)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-153.81(13)
C(12B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-64.44(12)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-128.92(16)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.24(11)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-99.97(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	164.64(12)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-111.21(12)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-24.89(17)
C(12B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	64.48(11)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	128.92(16)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	100.68(12)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	28.95(10)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-77.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	6.40(18)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	92.7(2)
C(12B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-177.91(19)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-113.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	117.6(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-141.71(19)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	146.56(19)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	86.7(2)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-86.9(2)

Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	177.47(15)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	172.73(16)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.0(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-127.88(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-3.6(3)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-177.34(17)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	55.80(17)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-59.38(15)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	126.86(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-46.9(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	43.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-165.6(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	107.0(2)
C(12B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-147.9(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	137.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-119.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	174.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-153.91(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-63.81(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	87.4(3)
C(12B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	105.10(12)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.75(11)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.37(17)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	67.02(11)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	72.72(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	162.82(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-46.0(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-133.37(17)
C(12B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-28.26(11)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-102.62(12)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-66.35(11)
C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	102.9(2)
C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-80.8(3)
Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	16.8(3)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(12B)	179.11(17)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(12B)	-4.8(3)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(12B)	49.47(15)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-5.7(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	170.31(18)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-135.37(19)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	129.63(18)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-54.32(16)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-109.69(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-26.11(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	164.18(12)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.45(11)
C(12B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	133.72(16)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.46(11)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	100.67(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	116.59(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-159.83(13)

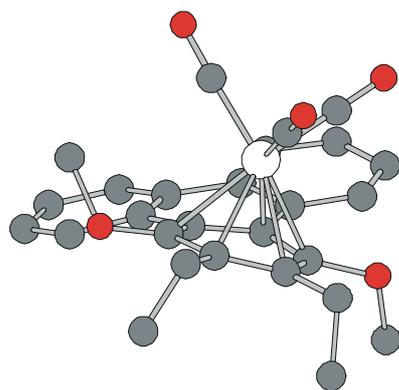
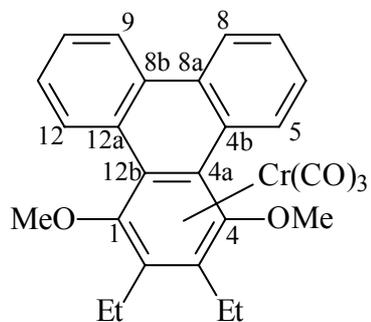
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	30.46(15)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-105.27(12)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-133.72(16)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-68.26(11)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-33.05(10)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	8.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	91.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-78.1(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	146.1(2)
C(12B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-108.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	117.7(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-176.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-141.6(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	176.11(18)
C(12B)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-8.7(3)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	79.9(3)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-12.1(3)
C(12B)-C(4A)-C(4B)-C(5)	163.1(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-108.3(2)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-0.6(4)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-172.5(2)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	0.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.2(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.1(4)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	0.7(3)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	172.84(19)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8B)	-177.8(2)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8B)	-5.7(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-0.4(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(8B)	178.1(2)
C(4B)-C(8A)-C(8B)-C(12A)	10.3(3)
C(8)-C(8A)-C(8B)-C(12A)	-168.2(2)
C(4B)-C(8A)-C(8B)-C(9)	-169.1(2)
C(8)-C(8A)-C(8B)-C(9)	12.4(3)
C(12A)-C(8B)-C(9)-C(10)	-0.3(3)
C(8A)-C(8B)-C(9)-C(10)	179.1(2)
C(8B)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.9(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(12A)	1.4(3)
C(9)-C(8B)-C(12A)-C(12)	3.0(3)
C(8A)-C(8B)-C(12A)-C(12)	-176.45(18)
C(9)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	179.20(19)
C(8A)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	-0.3(3)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(8B)	-3.6(3)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(12B)	-179.69(19)
C(4)-C(4A)-C(12B)-C(1)	13.3(3)
C(4B)-C(4A)-C(12B)-C(1)	-162.16(17)
Cr(1)-C(4A)-C(12B)-C(1)	63.07(15)
C(4)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	-165.91(17)
C(4B)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	18.7(3)
Cr(1)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	-116.11(16)

---

C(4)-C(4A)-C(12B)-Cr(1)	-49.80(15)
C(4B)-C(4A)-C(12B)-Cr(1)	134.77(17)
O(1)-C(1)-C(12B)-C(4A)	166.21(16)
C(2)-C(1)-C(12B)-C(4A)	-14.3(3)
Cr(1)-C(1)-C(12B)-C(4A)	-62.91(15)
O(1)-C(1)-C(12B)-C(12A)	-14.6(3)
C(2)-C(1)-C(12B)-C(12A)	164.90(17)
Cr(1)-C(1)-C(12B)-C(12A)	116.25(17)
O(1)-C(1)-C(12B)-Cr(1)	-130.89(16)
C(2)-C(1)-C(12B)-Cr(1)	48.65(16)
C(8B)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	-14.3(3)
C(12)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	161.76(18)
C(8B)-C(12A)-C(12B)-C(1)	166.56(18)
C(12)-C(12A)-C(12B)-C(1)	-17.4(3)
C(8B)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	-102.75(18)
C(12)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	73.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-66.97(12)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	83.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-157.06(12)
C(3)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	64.23(11)
C(4)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	28.03(11)
C(2)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	100.10(12)
C(1)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	125.14(15)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	167.89(11)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	-41.4(4)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	77.80(12)
C(3)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	-60.91(11)
C(4)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	-97.11(11)
C(2)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	-25.04(10)
C(4A)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	-125.14(15)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	48.54(17)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-160.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-41.55(16)
C(3)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	179.74(16)
C(4)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	143.54(17)
C(2)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-144.39(17)
C(4A)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	115.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-119.35(19)

---

## VI.1.8

 $\eta^6$ -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)chrom(0) 21

**Crystal data and structure refinement for 21.**

Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>5</sub>	
Formula weight	480.46	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K <sub>α</sub> )	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 8.0529(1) Å	α = 93.001(1)°
	b = 9.8179(2) Å	β = 103.693(1)°
	c = 14.1652(3) Å	γ = 93.314(2)°
Volume	1083.77(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.472 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.566 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	500	
Crystal size	0.60 x 0.35 x 0.25 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	2.97 to 25.02°	
Limiting indices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	
Reflections collected / unique	13759 / 3820 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0297]	
Completeness to θ = 25.02	99.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3820 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.067	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0766	
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0781	
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.338 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 21.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cr(1)	5220(1)	2418(1)	2245(1)	13(1)
C(1A)	4188(2)	3611(2)	1372(1)	18(1)
O(1A)	3540(2)	4353(1)	812(1)	28(1)
C(1B)	3313(2)	1223(2)	1790(1)	19(1)
O(1B)	2102(2)	495(1)	1502(1)	31(1)
C(1C)	4050(2)	3135(2)	3102(1)	17(1)
O(1C)	3234(2)	3568(1)	3608(1)	25(1)
C(1)	7896(2)	3104(2)	3124(1)	14(1)
O(1)	8510(1)	4206(1)	3777(1)	17(1)
C(101)	7391(2)	4705(2)	4352(1)	25(1)
C(2)	7739(2)	3365(2)	2135(1)	15(1)
C(21)	8140(2)	4804(2)	1882(1)	19(1)
C(22)	10069(2)	5194(2)	2094(1)	25(1)
C(3)	7273(2)	2235(2)	1417(1)	15(1)
C(31)	7139(2)	2410(2)	344(1)	19(1)
C(32)	8866(2)	2448(2)	72(1)	28(1)
C(4)	6867(2)	937(2)	1711(1)	14(1)
O(4)	6417(1)	-113(1)	992(1)	17(1)
C(41)	7753(2)	-1021(2)	993(1)	24(1)
C(4A)	6862(2)	683(2)	2707(1)	13(1)
C(4B)	6106(2)	-593(2)	2999(1)	14(1)
C(5)	5086(2)	-1584(2)	2321(1)	18(1)
C(6)	4249(2)	-2694(2)	2609(1)	20(1)
C(7)	4378(2)	-2843(2)	3594(1)	19(1)
C(8)	5381(2)	-1900(2)	4271(1)	18(1)
C(8A)	6277(2)	-775(2)	4001(1)	14(1)
C(8B)	7401(2)	183(2)	4736(1)	15(1)
C(9)	7920(2)	-150(2)	5713(1)	19(1)
C(10)	9063(2)	704(2)	6400(1)	21(1)
C(11)	9758(2)	1895(2)	6126(1)	21(1)
C(12)	9263(2)	2257(2)	5175(1)	18(1)
C(12A)	8037(2)	1433(2)	4468(1)	14(1)
C(12B)	7577(2)	1766(2)	3436(1)	14(1)

**Bond lengths [Å] and angles [°] for 21.**

---

Cr(1)-C(1A)	1.8360(18)
Cr(1)-C(1C)	1.8396(17)
Cr(1)-C(1B)	1.8422(18)
Cr(1)-C(2)	2.2253(16)
Cr(1)-C(4)	2.2425(16)
Cr(1)-C(4A)	2.2460(16)
Cr(1)-C(3)	2.2525(16)
Cr(1)-C(1)	2.2626(15)
Cr(1)-C(12B)	2.3647(15)
Cr(1)-Z(Ar)	1.760(1)
C(1A)-O(1A)	1.157(2)
C(1B)-O(1B)	1.153(2)
C(1C)-O(1C)	1.162(2)
C(1)-O(1)	1.374(2)
C(1)-C(2)	1.414(2)
C(1)-C(12B)	1.436(2)
O(1)-C(101)	1.438(2)
C(2)-C(3)	1.435(2)
C(2)-C(21)	1.511(2)
C(21)-C(22)	1.532(2)
C(3)-C(4)	1.406(2)
C(3)-C(31)	1.517(2)
C(31)-C(32)	1.527(2)
C(4)-O(4)	1.3794(19)
C(4)-C(4A)	1.447(2)
O(4)-C(41)	1.436(2)
C(4A)-C(12B)	1.436(2)
C(4A)-C(4B)	1.481(2)
C(4B)-C(5)	1.408(2)
C(4B)-C(8A)	1.415(2)
C(5)-C(6)	1.378(2)
C(6)-C(7)	1.391(2)
C(7)-C(8)	1.372(2)
C(8)-C(8A)	1.404(2)
C(8A)-C(8B)	1.463(2)
C(8B)-C(12A)	1.408(2)
C(8B)-C(9)	1.409(2)
C(9)-C(10)	1.378(2)
C(10)-C(11)	1.380(3)
C(11)-C(12)	1.383(2)
C(12)-C(12A)	1.410(2)
C(12A)-C(12B)	1.480(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	87.63(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.70(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	86.07(7)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	88.07(7)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	121.66(7)

C(1B)-Cr(1)-C(2)	151.73(7)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	116.49(7)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	155.54(7)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	90.71(7)
C(2)-Cr(1)-C(4)	66.45(6)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	154.08(7)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	118.15(6)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	91.30(7)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	80.65(6)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.60(6)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	89.15(6)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	158.94(7)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	114.60(7)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.38(6)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.45(6)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.79(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	115.84(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	97.29(6)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	156.26(7)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.72(6)
C(4)-Cr(1)-C(1)	76.51(6)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	66.34(6)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.61(6)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)	151.88(7)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)	96.56(6)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)	120.26(7)
C(2)-Cr(1)-C(12B)	66.04(5)
C(4)-Cr(1)-C(12B)	64.37(5)
C(4A)-Cr(1)-C(12B)	36.17(6)
C(3)-Cr(1)-C(12B)	77.00(5)
C(1)-Cr(1)-C(12B)	36.08(6)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	179.19(15)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.80(15)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	176.55(15)
O(1)-C(1)-C(2)	115.04(14)
O(1)-C(1)-C(12B)	121.85(14)
C(2)-C(1)-C(12B)	122.92(15)
O(1)-C(1)-Cr(1)	131.76(11)
C(2)-C(1)-Cr(1)	70.21(9)
C(12B)-C(1)-Cr(1)	75.84(9)
C(1)-O(1)-C(101)	117.50(12)
C(1)-C(2)-C(3)	118.29(15)
C(1)-C(2)-C(21)	118.95(15)
C(3)-C(2)-C(21)	122.70(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)	73.07(9)
C(3)-C(2)-Cr(1)	72.34(9)
C(21)-C(2)-Cr(1)	127.68(11)
C(2)-C(21)-C(22)	112.73(14)
C(4)-C(3)-C(2)	119.02(14)
C(4)-C(3)-C(31)	118.97(15)
C(2)-C(3)-C(31)	121.97(15)

---

C(4)-C(3)-Cr(1)	71.39(9)
C(2)-C(3)-Cr(1)	70.28(9)
C(31)-C(3)-Cr(1)	128.30(11)
C(3)-C(31)-C(32)	113.56(14)
O(4)-C(4)-C(3)	116.75(13)
O(4)-C(4)-C(4A)	120.08(14)
C(3)-C(4)-C(4A)	123.15(15)
O(4)-C(4)-Cr(1)	129.63(10)
C(3)-C(4)-Cr(1)	72.16(9)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	71.33(9)
C(4)-O(4)-C(41)	113.34(12)
C(12B)-C(4A)-C(4)	116.90(14)
C(12B)-C(4A)-C(4B)	119.26(14)
C(4)-C(4A)-C(4B)	123.78(14)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)	76.42(9)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	71.07(9)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	120.33(10)
C(5)-C(4B)-C(8A)	117.90(15)
C(5)-C(4B)-C(4A)	122.75(14)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.09(14)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.88(15)
C(5)-C(6)-C(7)	119.90(16)
C(8)-C(7)-C(6)	119.40(16)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.99(15)
C(8)-C(8A)-C(4B)	118.88(15)
C(8)-C(8A)-C(8B)	121.02(14)
C(4B)-C(8A)-C(8B)	120.09(15)
C(12A)-C(8B)-C(9)	118.89(15)
C(12A)-C(8B)-C(8A)	120.22(14)
C(9)-C(8B)-C(8A)	120.84(15)
C(10)-C(9)-C(8B)	121.43(16)
C(9)-C(10)-C(11)	119.69(15)
C(10)-C(11)-C(12)	120.24(16)
C(11)-C(12)-C(12A)	121.21(16)
C(8B)-C(12A)-C(12)	118.36(14)
C(8B)-C(12A)-C(12B)	119.58(14)
C(12)-C(12A)-C(12B)	121.62(15)
C(4A)-C(12B)-C(1)	118.40(14)
C(4A)-C(12B)-C(12A)	118.36(15)
C(1)-C(12B)-C(12A)	123.16(14)
C(4A)-C(12B)-Cr(1)	67.41(8)
C(1)-C(12B)-Cr(1)	68.08(9)
C(12A)-C(12B)-Cr(1)	140.53(11)

---

**Torsion angles [°] for 21.**

---

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-157(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-71(11)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	81(11)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	19(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	17(11)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	44(11)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	106(11)
C(12B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	103(11)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-33(7)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	55(7)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-115(7)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-149(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	173(100)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-121(7)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	154(7)
C(12B)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	150(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	60(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-28(2)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	146(2)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-111(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-117(2)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	141(2)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	176(2)
C(12B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-148(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	61.76(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-29.14(15)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-125.99(18)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	106.37(18)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	174.93(16)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-146.73(16)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	138.01(16)
C(12B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-120.29(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-44.60(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-135.50(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	127.64(17)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	68.57(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	106.90(11)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	31.64(10)
C(12B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.35(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-177.95(9)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	91.15(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-5.7(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-133.35(14)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-64.78(9)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-26.45(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(12B)	-101.71(10)
C(2)-C(1)-O(1)-C(101)	116.70(16)
C(12B)-C(1)-O(1)-C(101)	-68.19(19)

Cr(1)-C(1)-O(1)-C(101)	31.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	173.79(13)
C(12B)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-58.40(12)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-3.6(2)
C(12B)-C(1)-C(2)-C(21)	-178.68(14)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	124.18(14)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-127.82(13)
C(12B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	57.13(14)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	140.78(11)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	54.76(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-137.70(14)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-99.12(10)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-62.64(10)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-128.09(14)
C(12B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-27.94(9)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-91.13(10)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-177.15(9)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-9.61(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	28.97(9)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	65.45(9)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	128.09(14)
C(12B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	100.15(10)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	26.93(15)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-59.09(16)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	108.46(18)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	147.04(16)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-176.49(15)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	118.06(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-113.84(18)
C(12B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-141.79(16)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	76.92(19)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-100.38(18)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	167.31(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	4.7(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.00(14)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-54.09(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-177.70(14)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-0.4(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	123.53(14)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	58.77(13)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-123.91(15)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-140.44(10)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	138.39(17)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-53.35(11)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	131.64(13)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	27.44(9)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	100.52(10)
C(12B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	64.24(9)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	87.93(10)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	6.8(2)

C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	175.01(10)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-131.64(13)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-104.20(10)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-31.11(9)
C(12B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-67.40(9)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-27.77(15)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-108.9(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	59.31(17)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-115.70(19)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	112.66(18)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	140.10(16)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-146.81(17)
C(12B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	176.90(16)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-101.32(18)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	81.1(2)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	170.27(13)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.59(13)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	1.9(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	126.02(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	1.3(2)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-176.41(14)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-52.28(14)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	53.57(13)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-124.13(14)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-64.96(16)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	104.88(19)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	22.83(15)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-139.99(15)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	114.03(18)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-110.33(17)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-177.38(15)
C(12B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	146.40(16)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	45.36(11)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-144.80(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.15(10)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-29.67(9)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-135.65(13)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-67.05(9)
C(12B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-103.27(10)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-178.99(9)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-9.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-91.20(10)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	105.98(10)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	135.65(13)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	68.60(9)
C(12B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	32.38(9)
C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	104.03(16)
C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-77.62(18)
Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	-167.58(12)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(12B)	171.28(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(12B)	-10.5(2)

Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(12B)	-63.11(12)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-11.2(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	167.02(14)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	114.38(14)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-125.62(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	52.63(14)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	127.17(15)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-59.18(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	-145.42(10)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	61.82(9)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	125.10(13)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	98.44(10)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(12B)	26.39(9)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	2.07(19)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	175.72(9)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	89.49(10)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-63.27(9)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-26.66(9)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-98.71(10)
C(12B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-125.10(13)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-116.64(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	57.01(14)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-29.23(13)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	178.01(13)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-118.71(16)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-145.37(13)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	142.58(13)
C(12B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	116.19(16)
C(12B)-C(4A)-C(4B)-C(5)	167.02(15)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-10.4(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	76.10(18)
C(12B)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-7.0(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	175.60(14)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-97.89(15)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	0.9(2)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-173.15(15)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	1.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.6(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.5(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(8B)	-177.20(15)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-2.2(2)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	172.11(14)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8B)	176.51(14)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8B)	-9.2(2)
C(8)-C(8A)-C(8B)-C(12A)	-168.27(15)
C(4B)-C(8A)-C(8B)-C(12A)	13.1(2)
C(8)-C(8A)-C(8B)-C(9)	14.4(2)
C(4B)-C(8A)-C(8B)-C(9)	-164.29(15)
C(12A)-C(8B)-C(9)-C(10)	-1.5(2)
C(8A)-C(8B)-C(9)-C(10)	175.86(15)

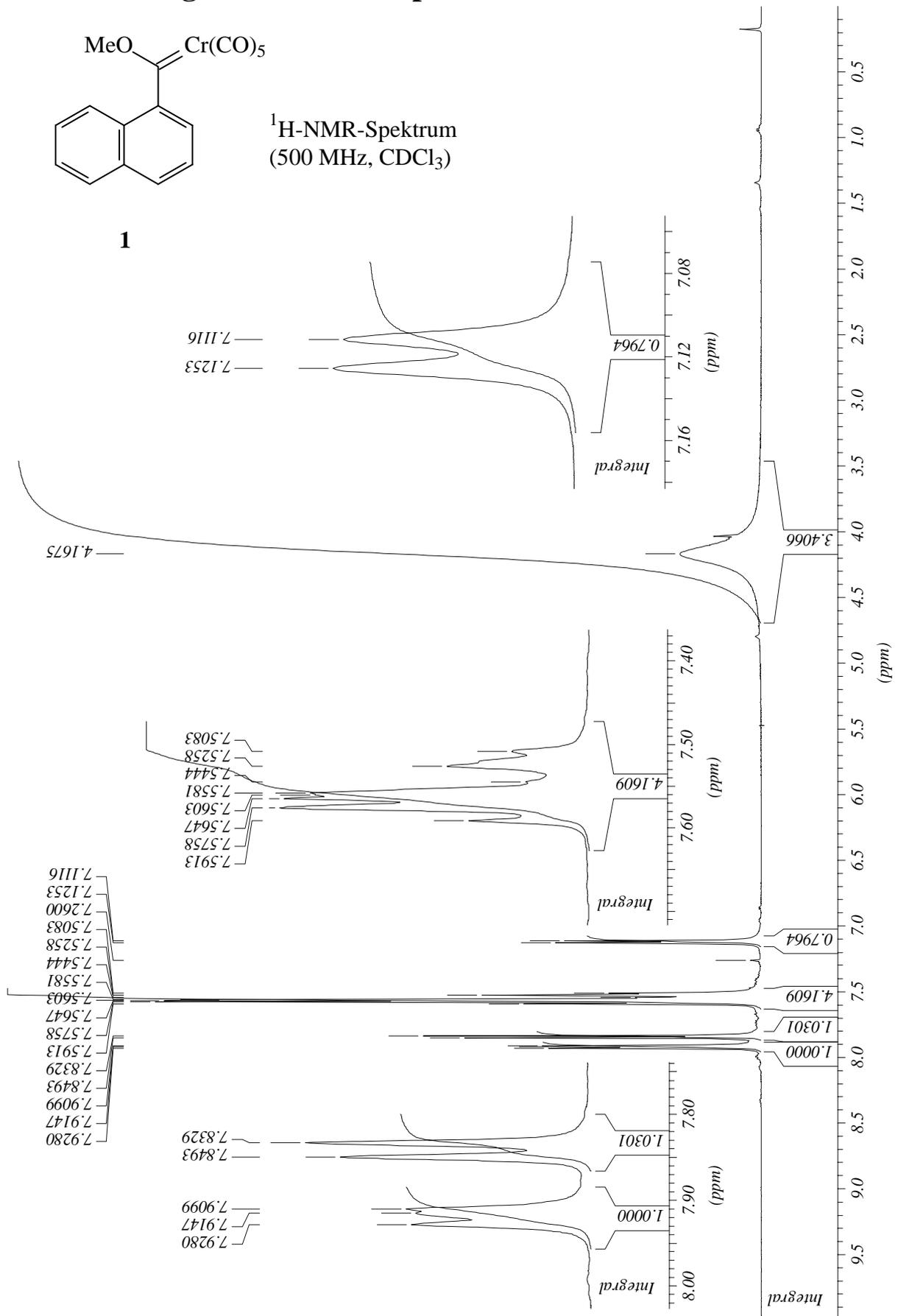
C(8B)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.9(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	2.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(12A)	0.5(3)
C(9)-C(8B)-C(12A)-C(12)	4.3(2)
C(8A)-C(8B)-C(12A)-C(12)	-173.07(14)
C(9)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	176.83(14)
C(8A)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	-0.6(2)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(8B)	-3.9(2)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(12B)	-176.24(15)
C(4)-C(4A)-C(12B)-C(1)	13.4(2)
C(4B)-C(4A)-C(12B)-C(1)	-164.20(14)
Cr(1)-C(4A)-C(12B)-C(1)	-46.80(12)
C(4)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	-163.28(13)
C(4B)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	19.1(2)
Cr(1)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	136.51(13)
C(4)-C(4A)-C(12B)-Cr(1)	60.21(12)
C(4B)-C(4A)-C(12B)-Cr(1)	-117.40(13)
O(1)-C(1)-C(12B)-C(4A)	177.20(13)
C(2)-C(1)-C(12B)-C(4A)	-8.1(2)
Cr(1)-C(1)-C(12B)-C(4A)	46.51(12)
O(1)-C(1)-C(12B)-C(12A)	-6.3(2)
C(2)-C(1)-C(12B)-C(12A)	168.43(14)
Cr(1)-C(1)-C(12B)-C(12A)	-136.97(14)
O(1)-C(1)-C(12B)-Cr(1)	130.69(14)
C(2)-C(1)-C(12B)-Cr(1)	-54.59(13)
C(8B)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	-15.4(2)
C(12)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	156.81(15)
C(8B)-C(12A)-C(12B)-C(1)	168.06(14)
C(12)-C(12A)-C(12B)-C(1)	-19.7(2)
C(8B)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	72.8(2)
C(12)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	-114.98(18)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-132.36(14)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	130.34(10)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	41.07(11)
C(2)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-107.86(10)
C(4)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-33.62(9)
C(3)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-70.03(9)
C(1)-Cr(1)-C(12B)-C(4A)	-136.27(13)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	3.91(18)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	-93.39(10)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	177.34(10)
C(2)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	28.41(9)
C(4)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	102.65(10)
C(4A)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	136.27(13)
C(3)-Cr(1)-C(12B)-C(1)	66.24(9)
C(1A)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	119.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	22.64(19)
C(1B)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-66.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	144.4(2)
C(4)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-141.3(2)
C(4A)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-107.7(2)

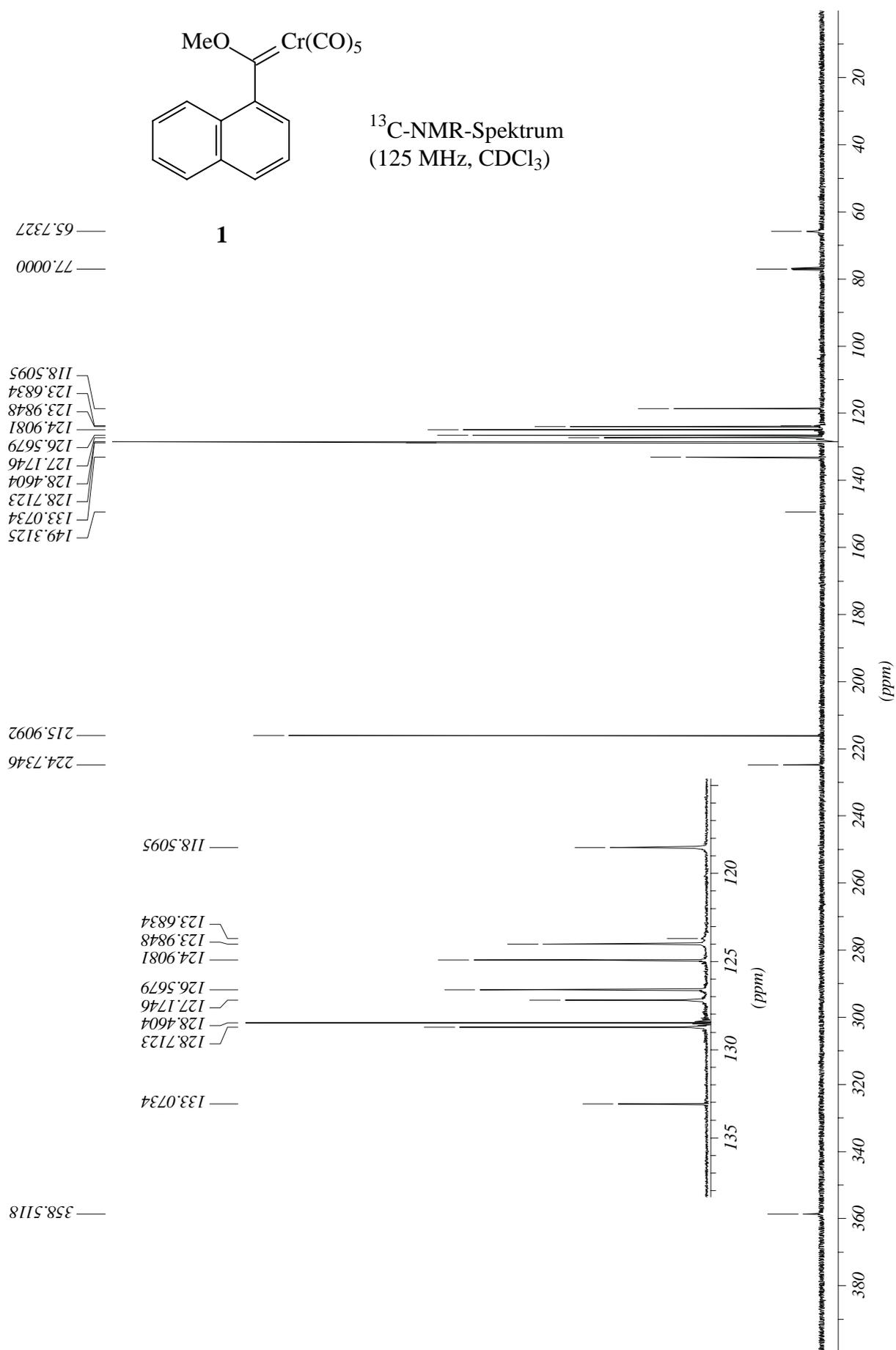
---

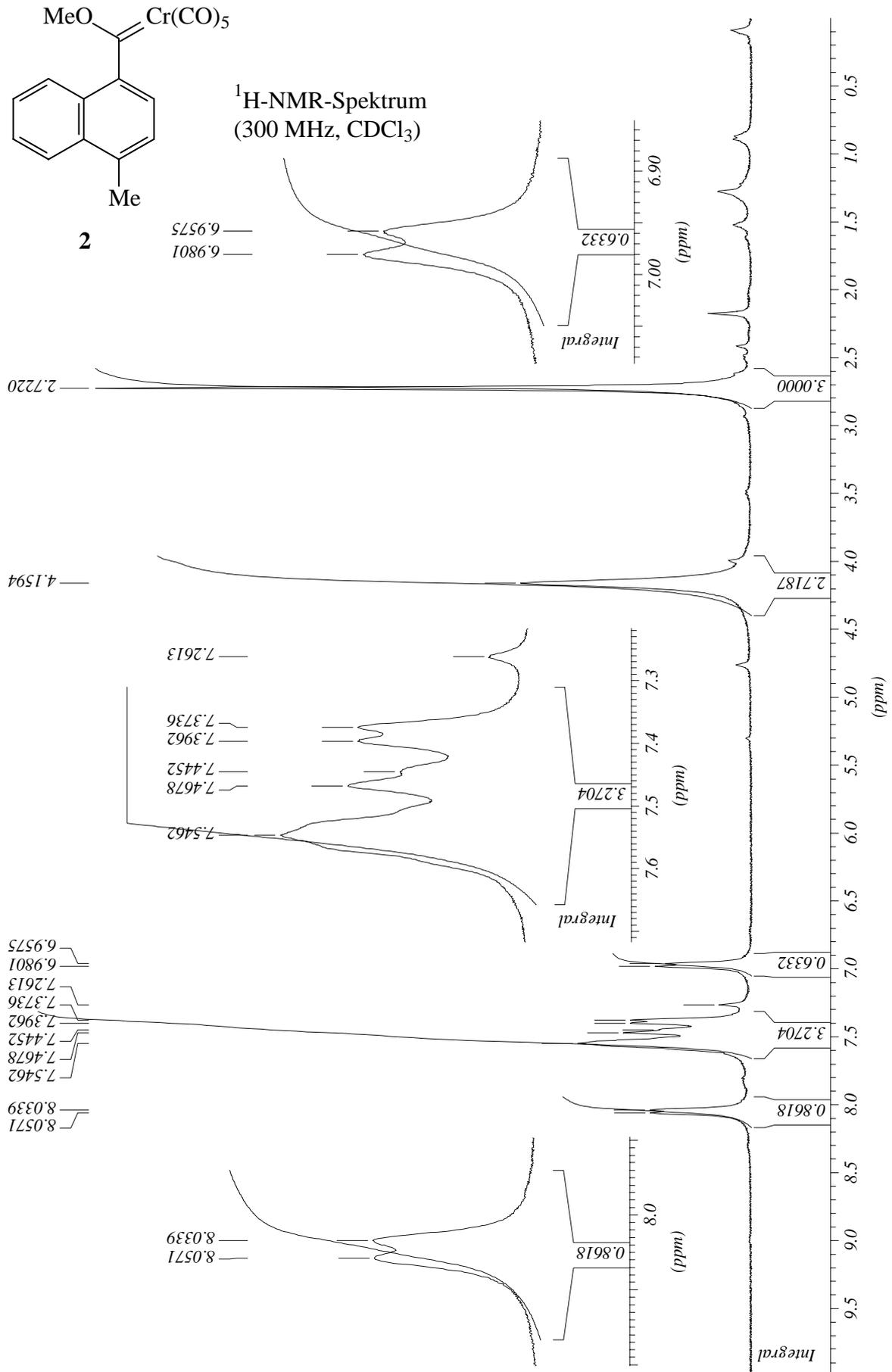
C(3)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	-177.7(2)
C(1)-Cr(1)-C(12B)-C(12A)	116.0(2)

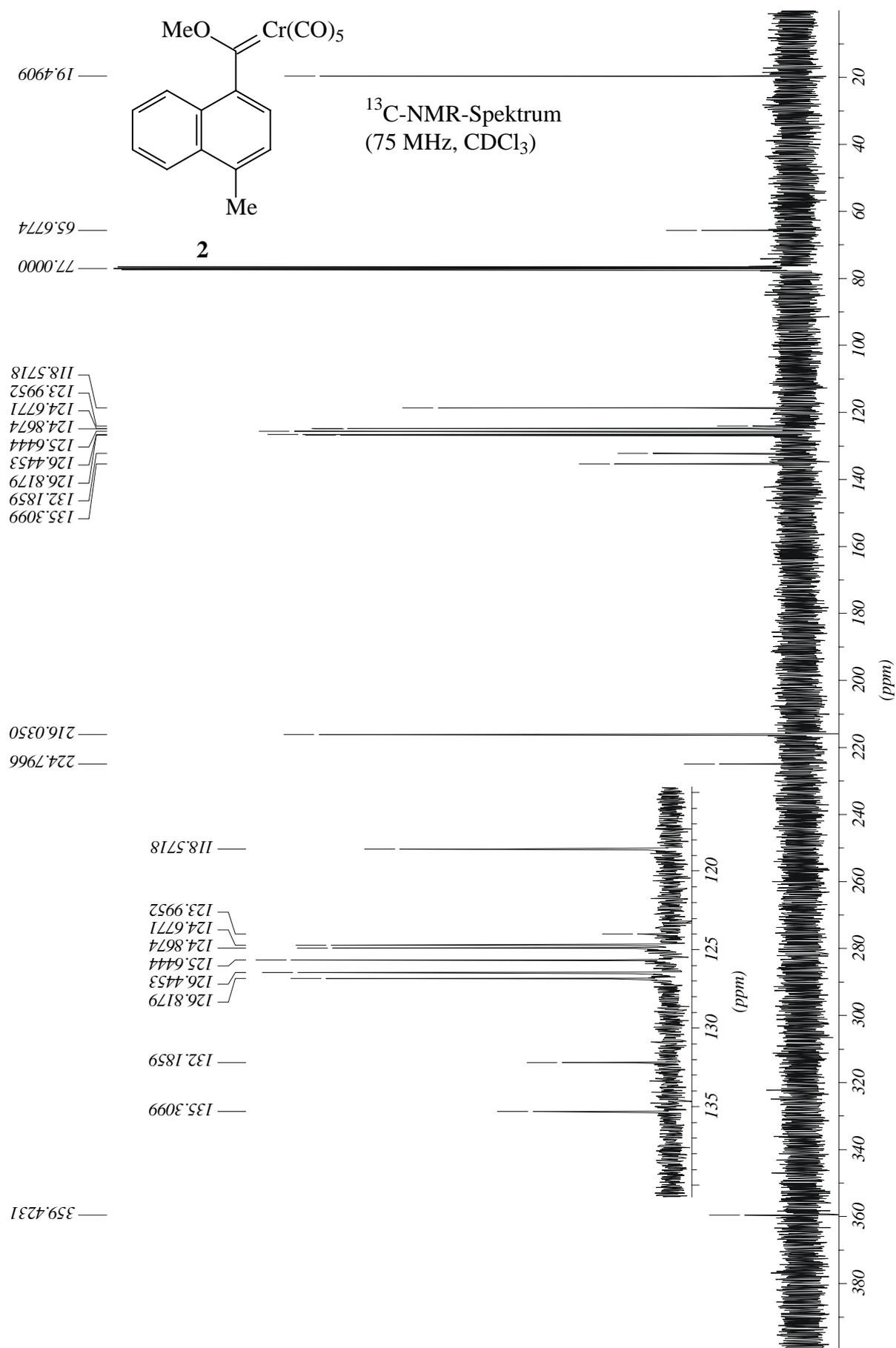
---

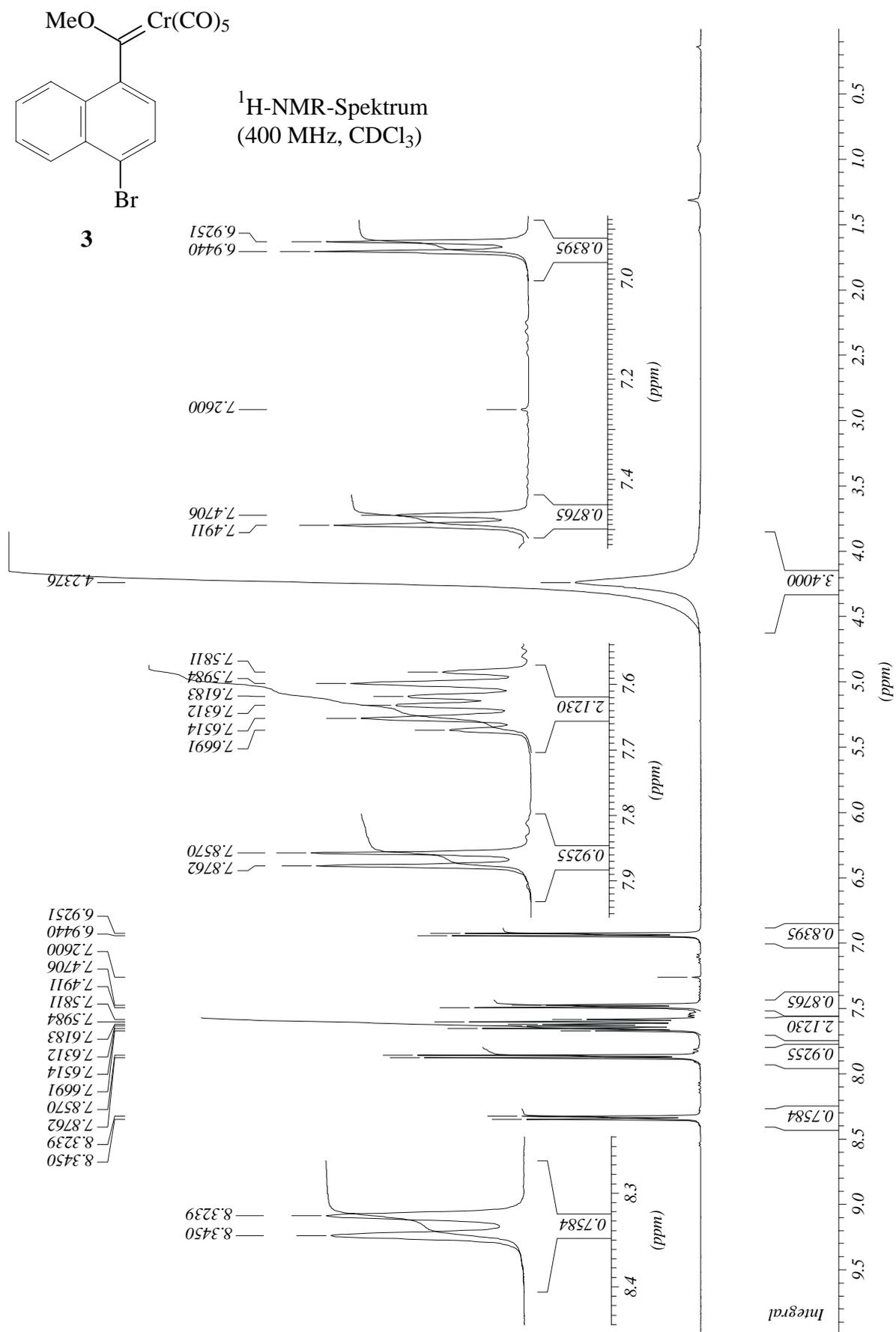
## VI.2 Ausgewählte NMR-Spektren

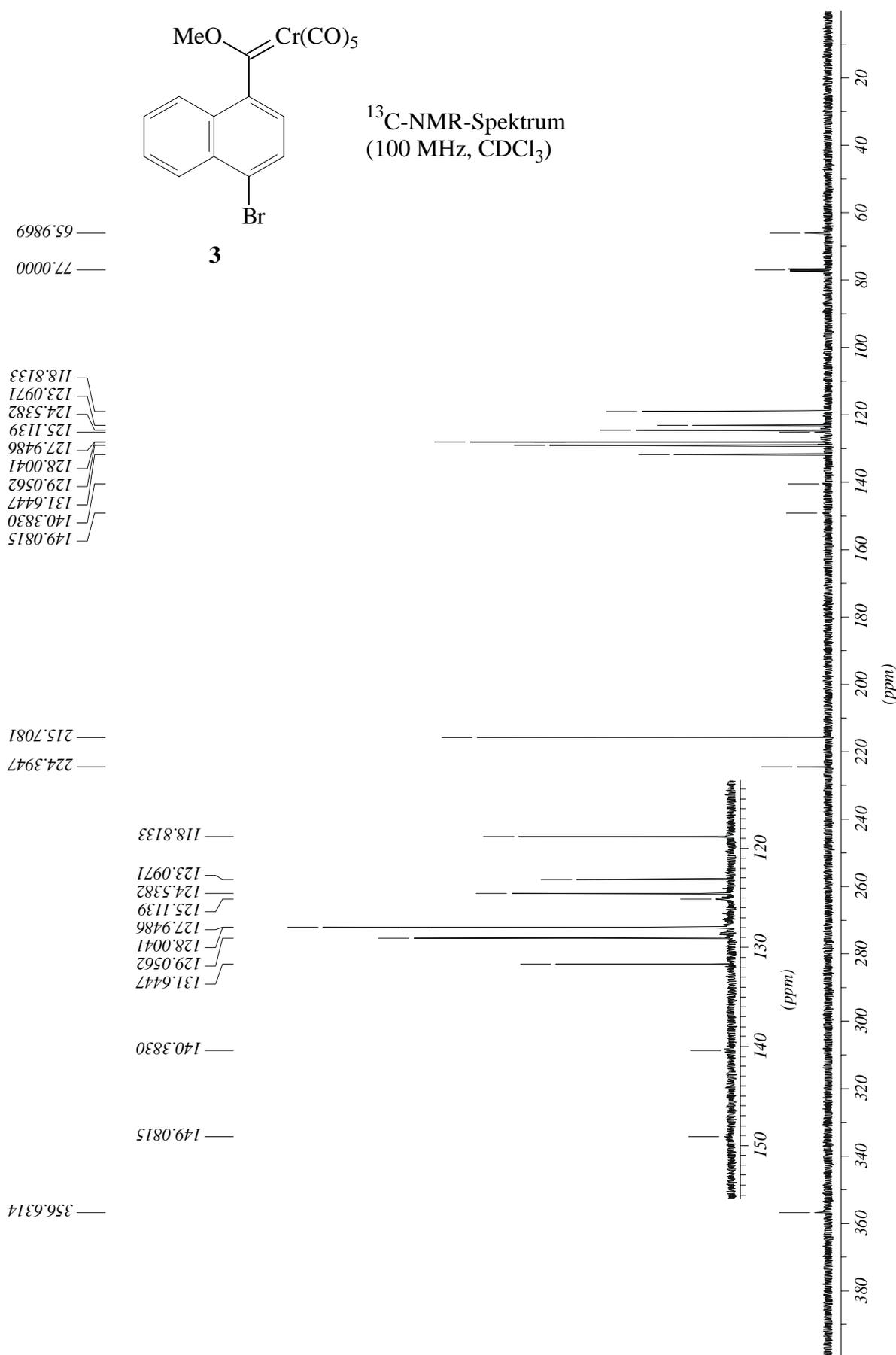




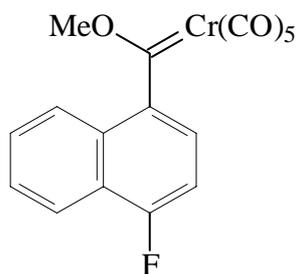






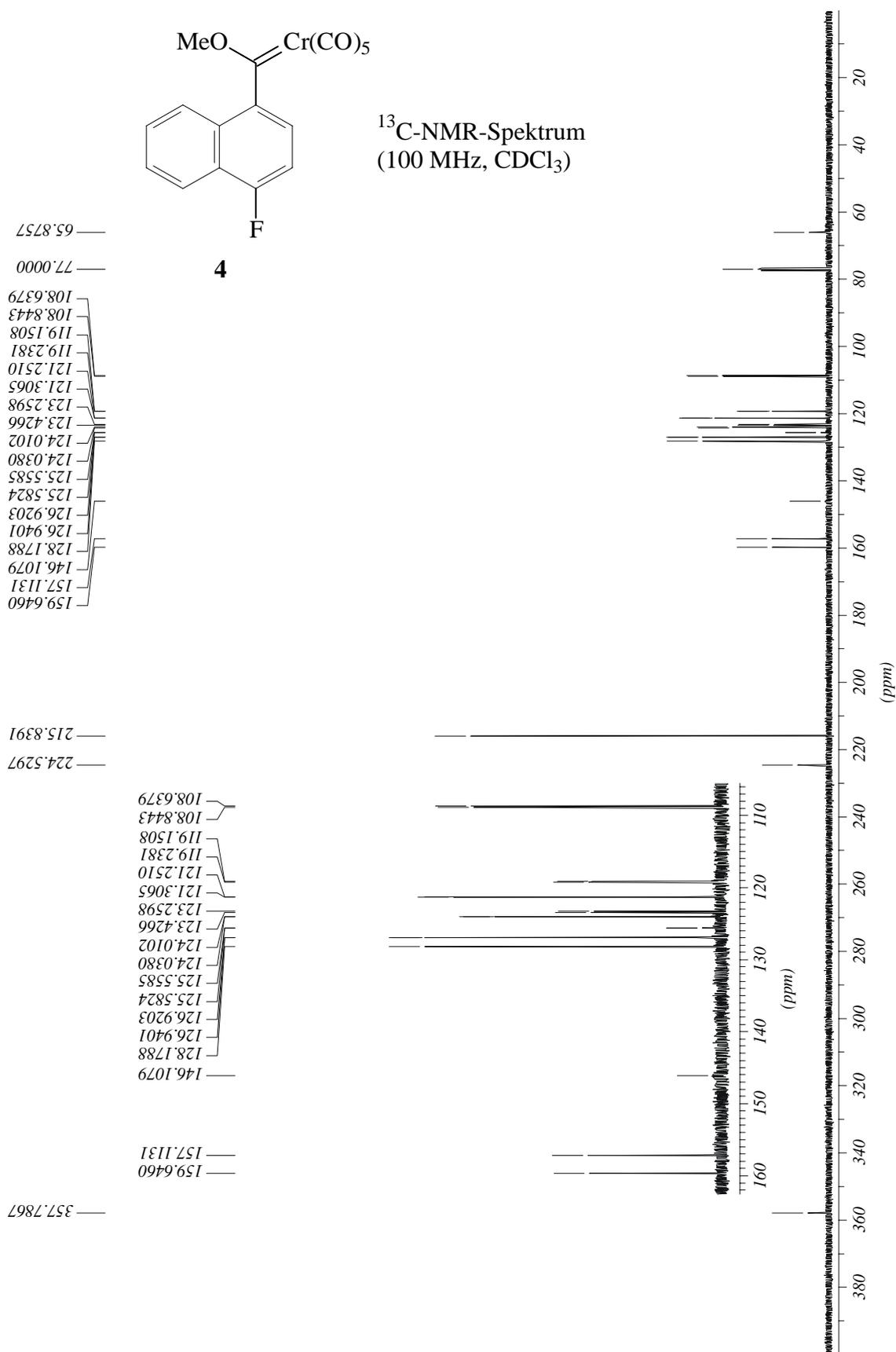


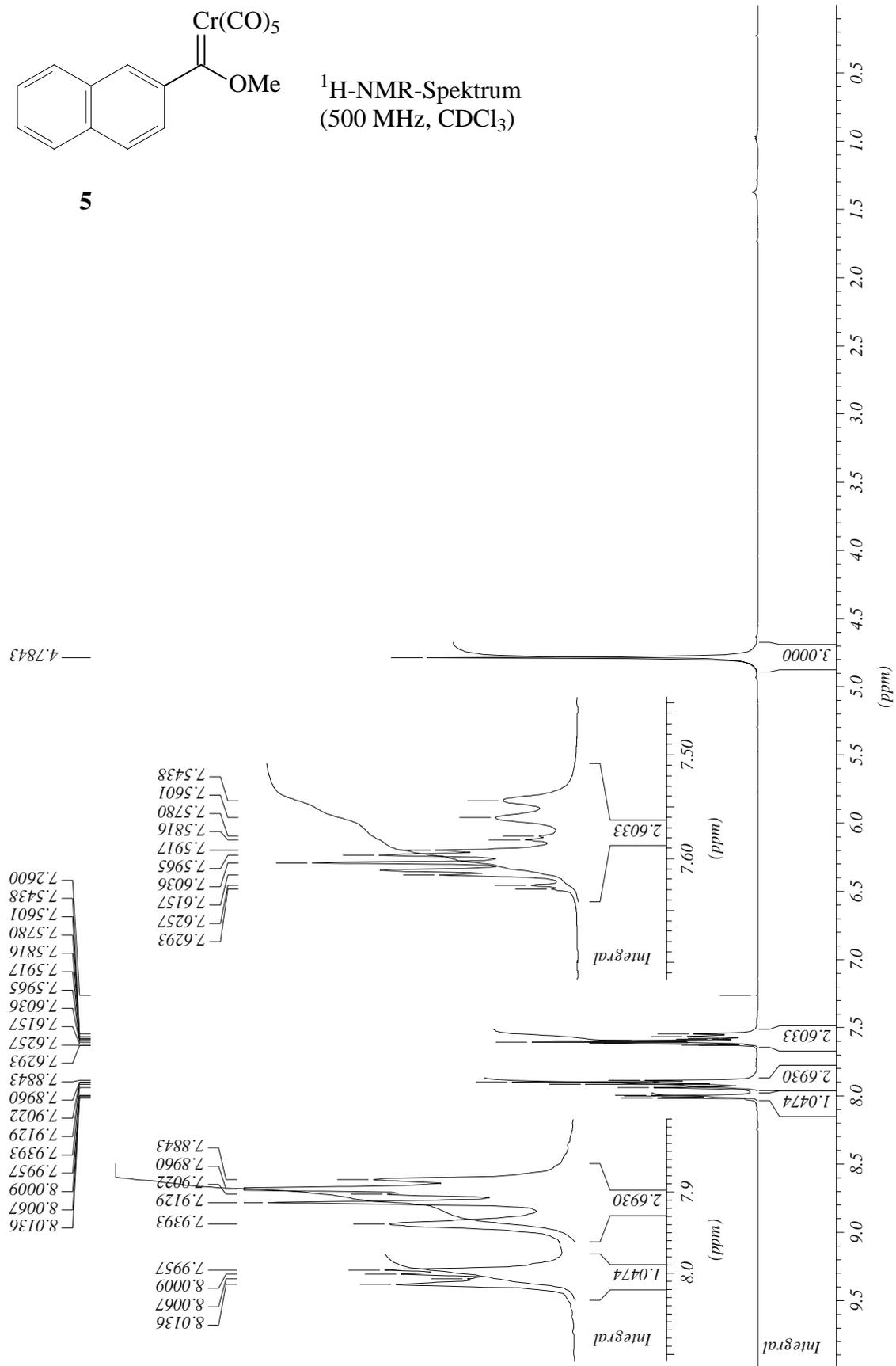


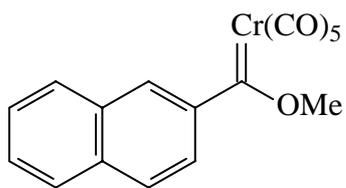


**4**

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum  
(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)







**5**

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum  
(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

— 67.1559  
— 77.0000

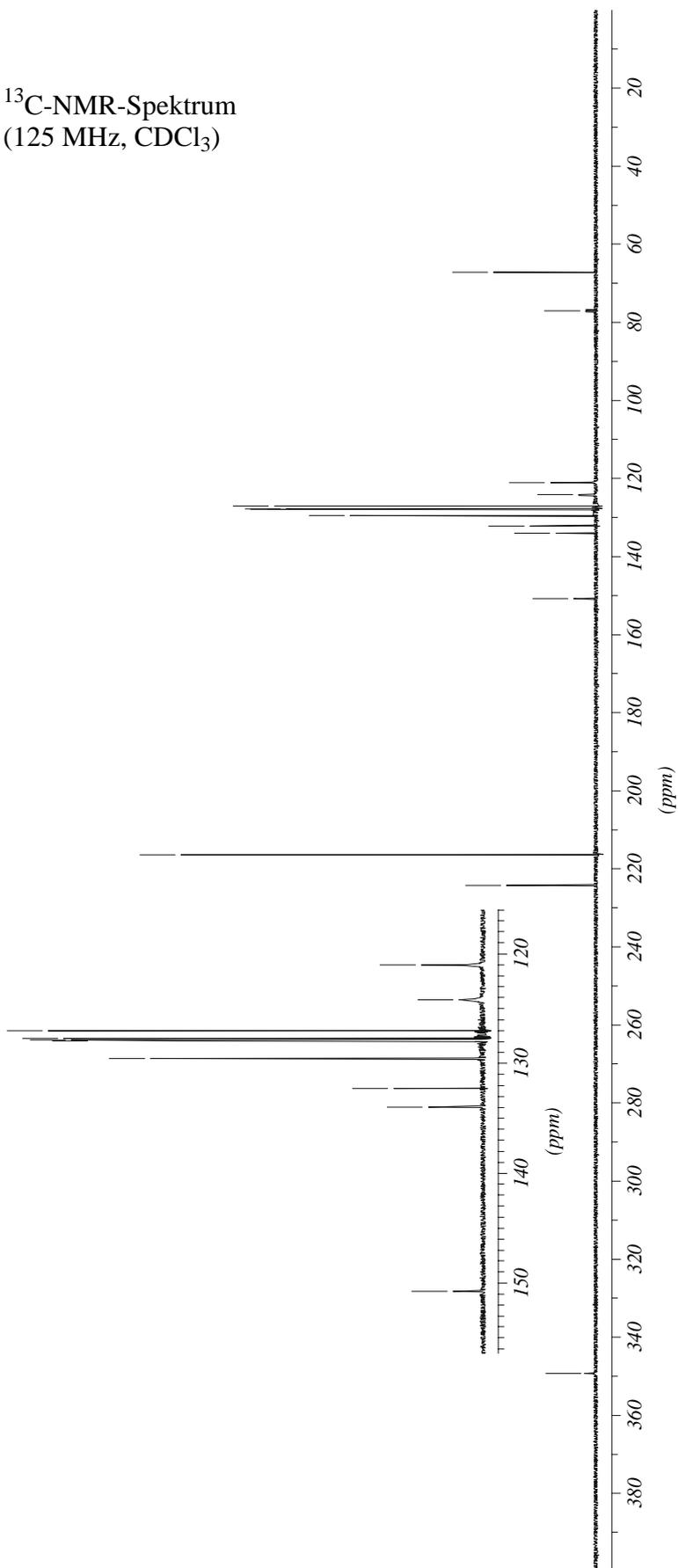
121.0125  
124.1527  
126.9685  
127.6553  
127.8347  
127.8957  
129.5364  
132.2226  
133.9281  
150.7204

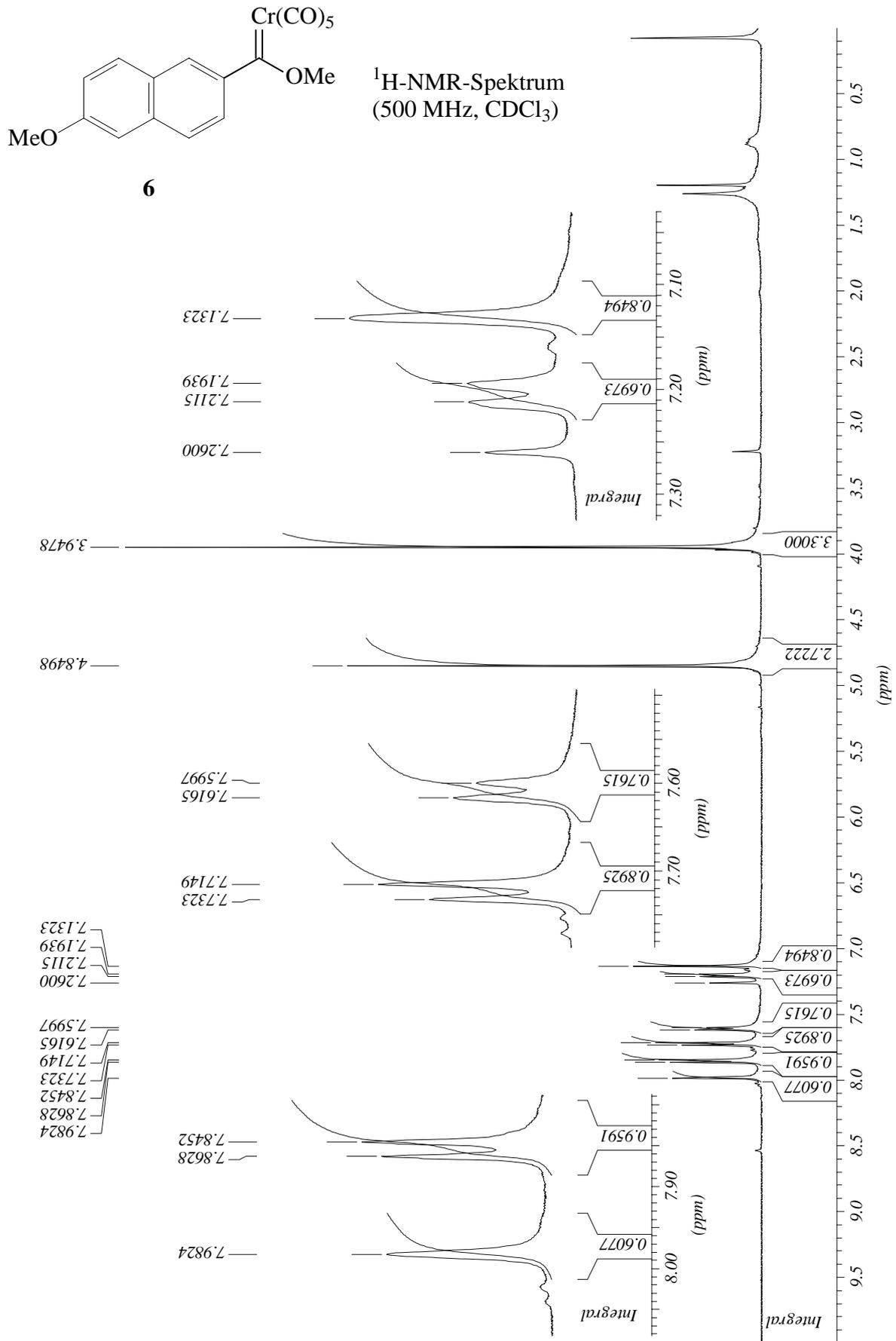
— 216.2831  
— 224.1470

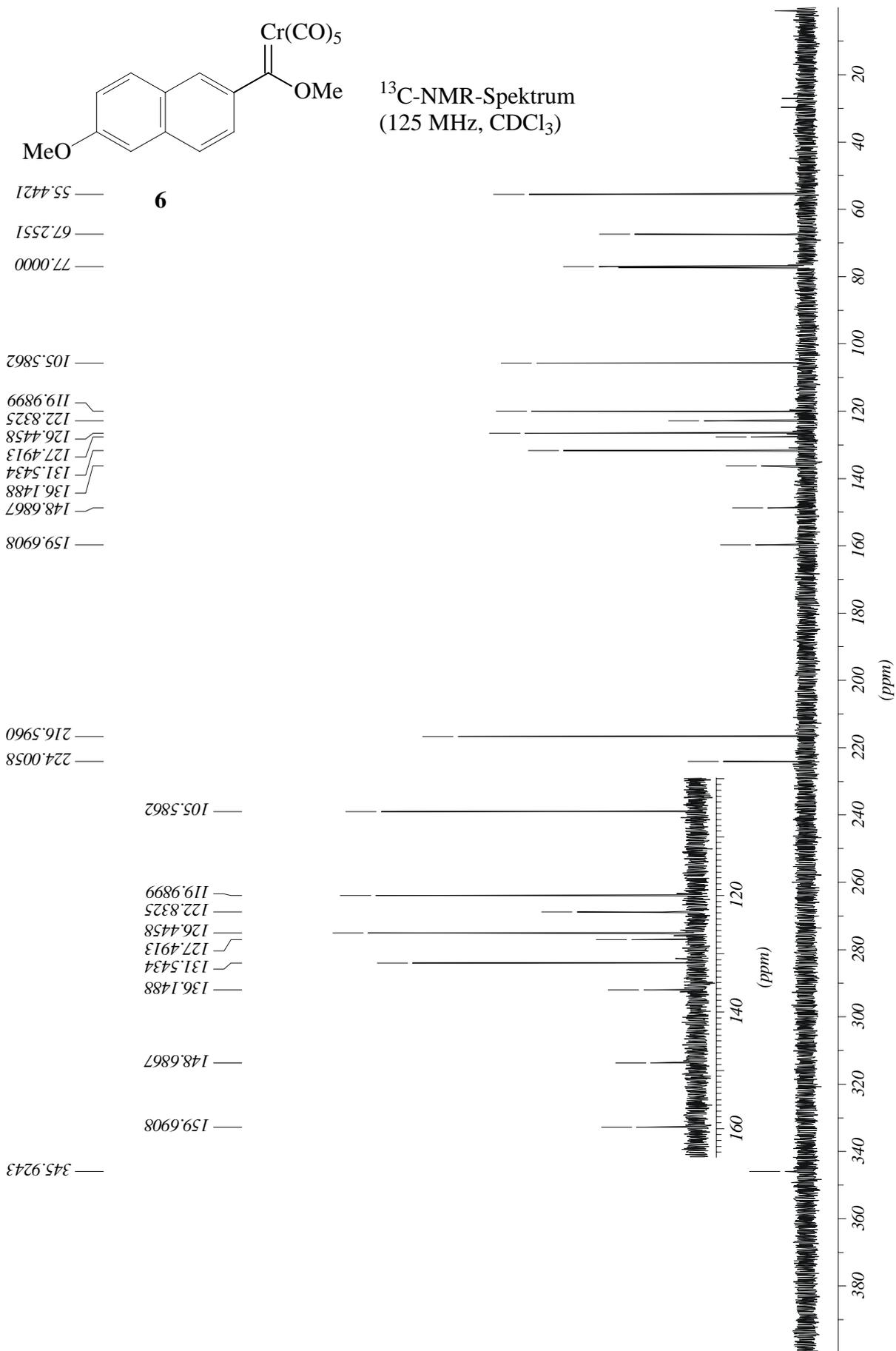
121.0125  
124.1527  
126.9685  
127.6553  
127.8347  
127.8957  
129.5364  
132.2226  
133.9281

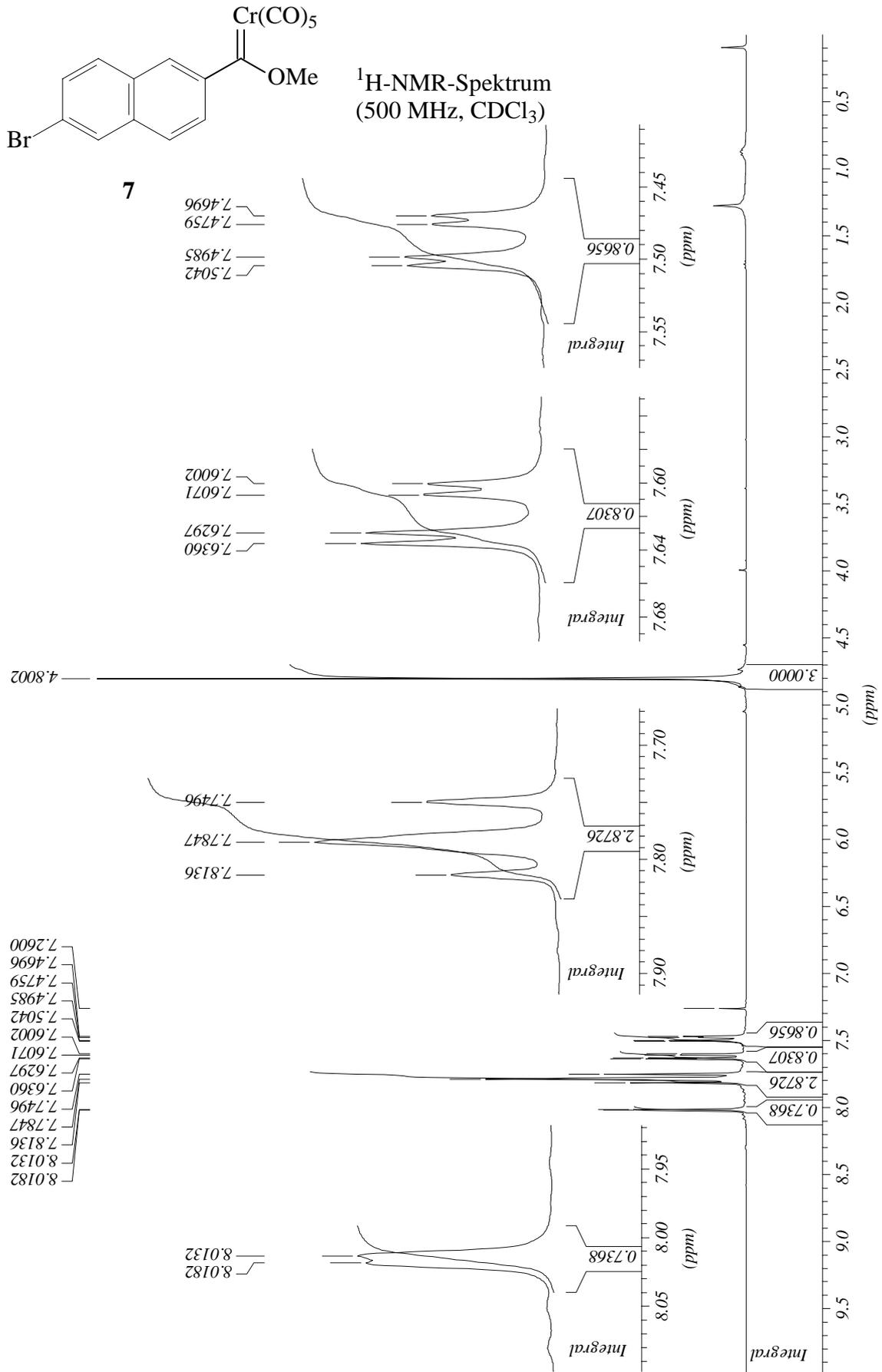
— 150.7204

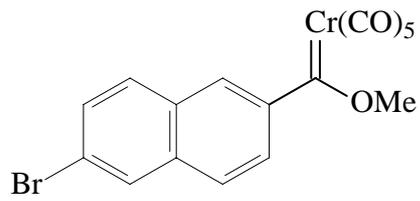
— 349.1790





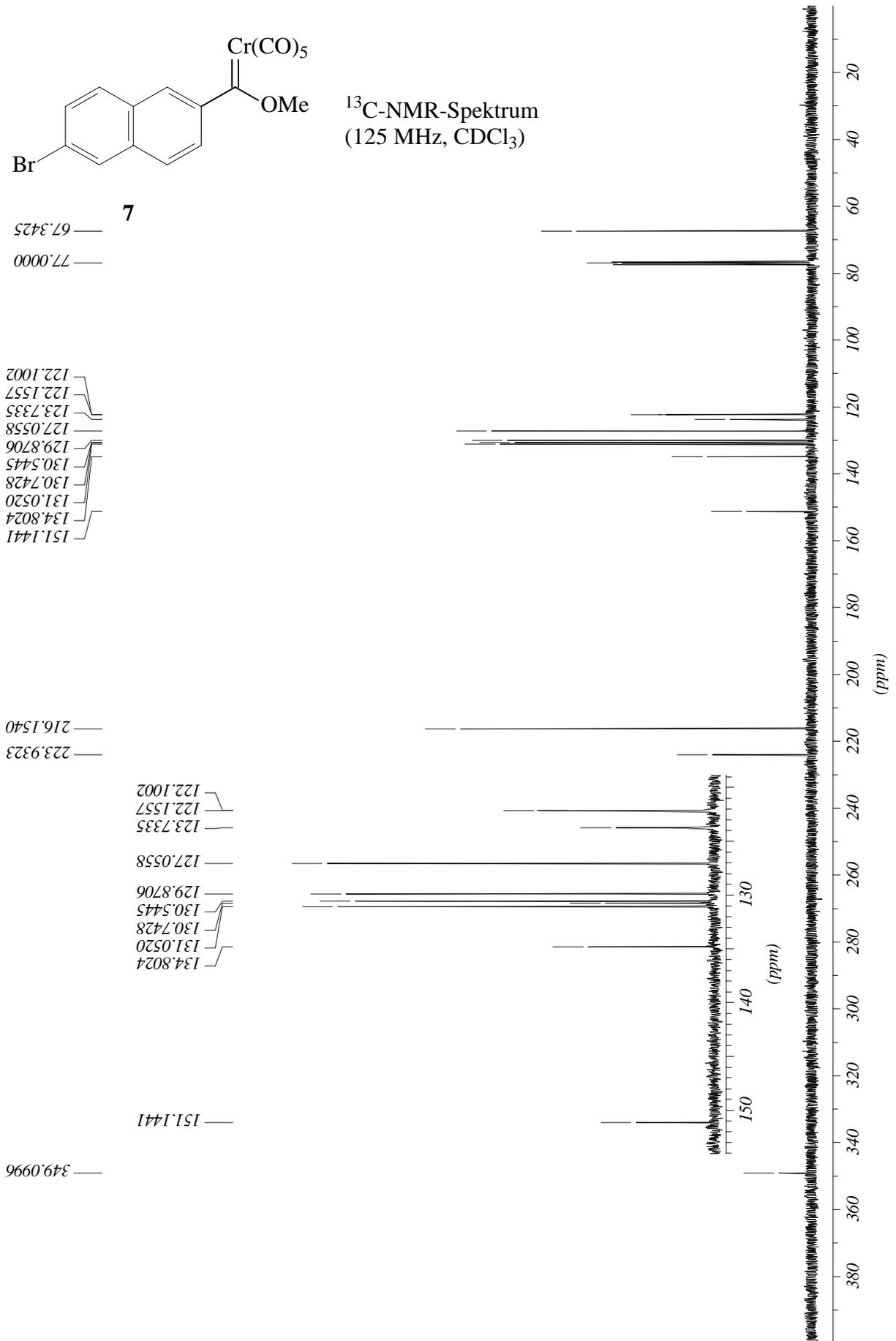


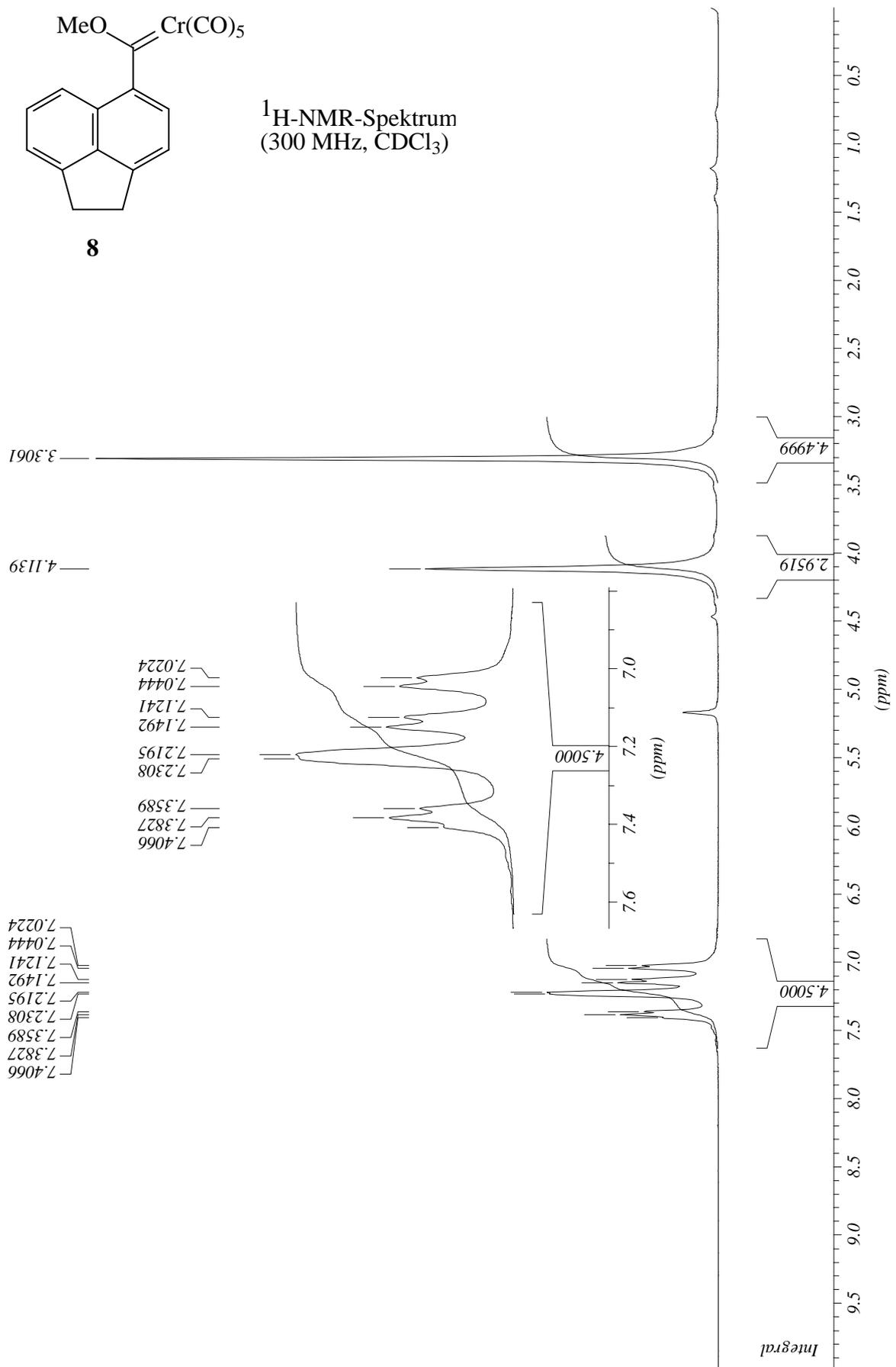


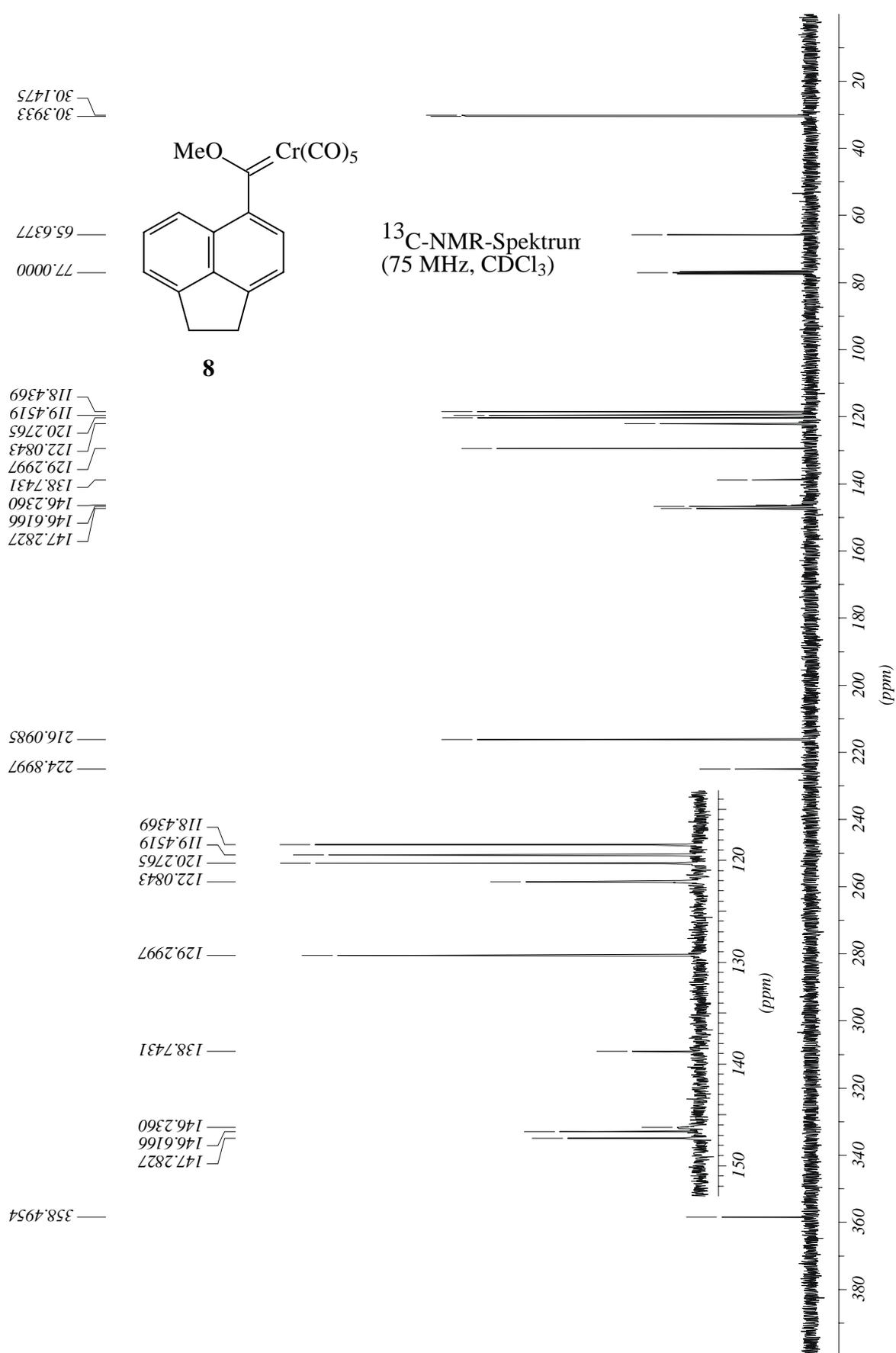


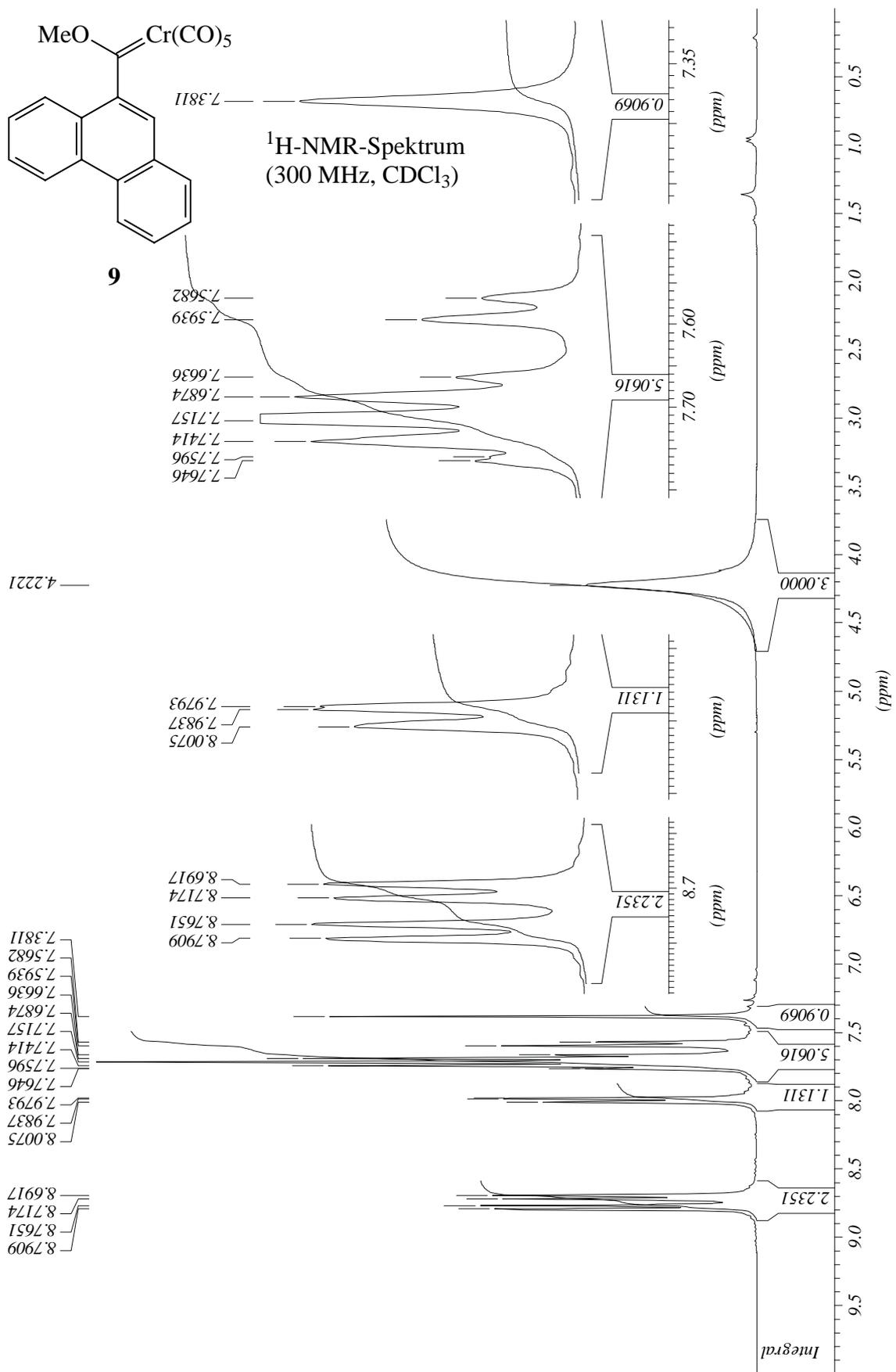
7

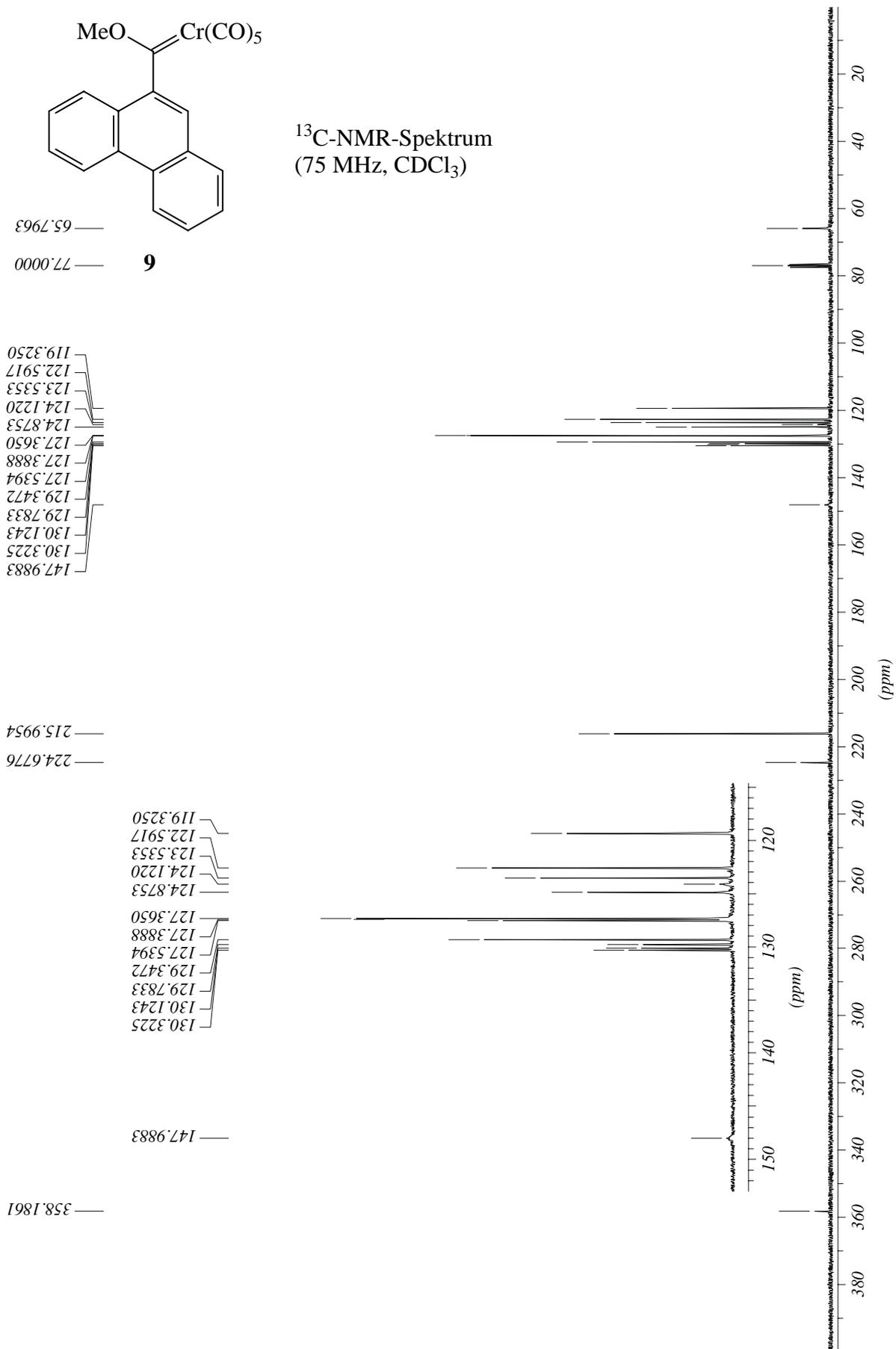
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum  
(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

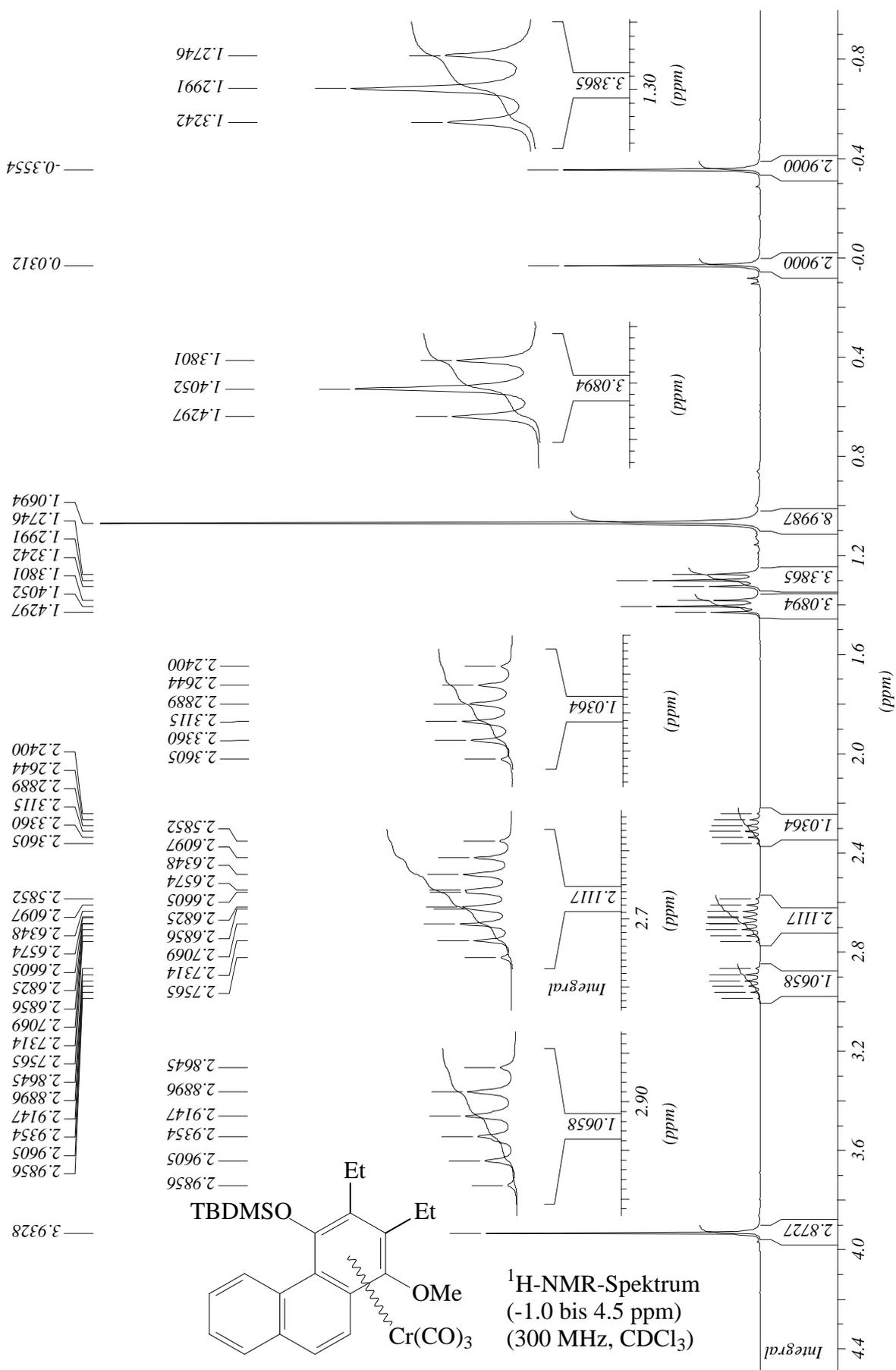


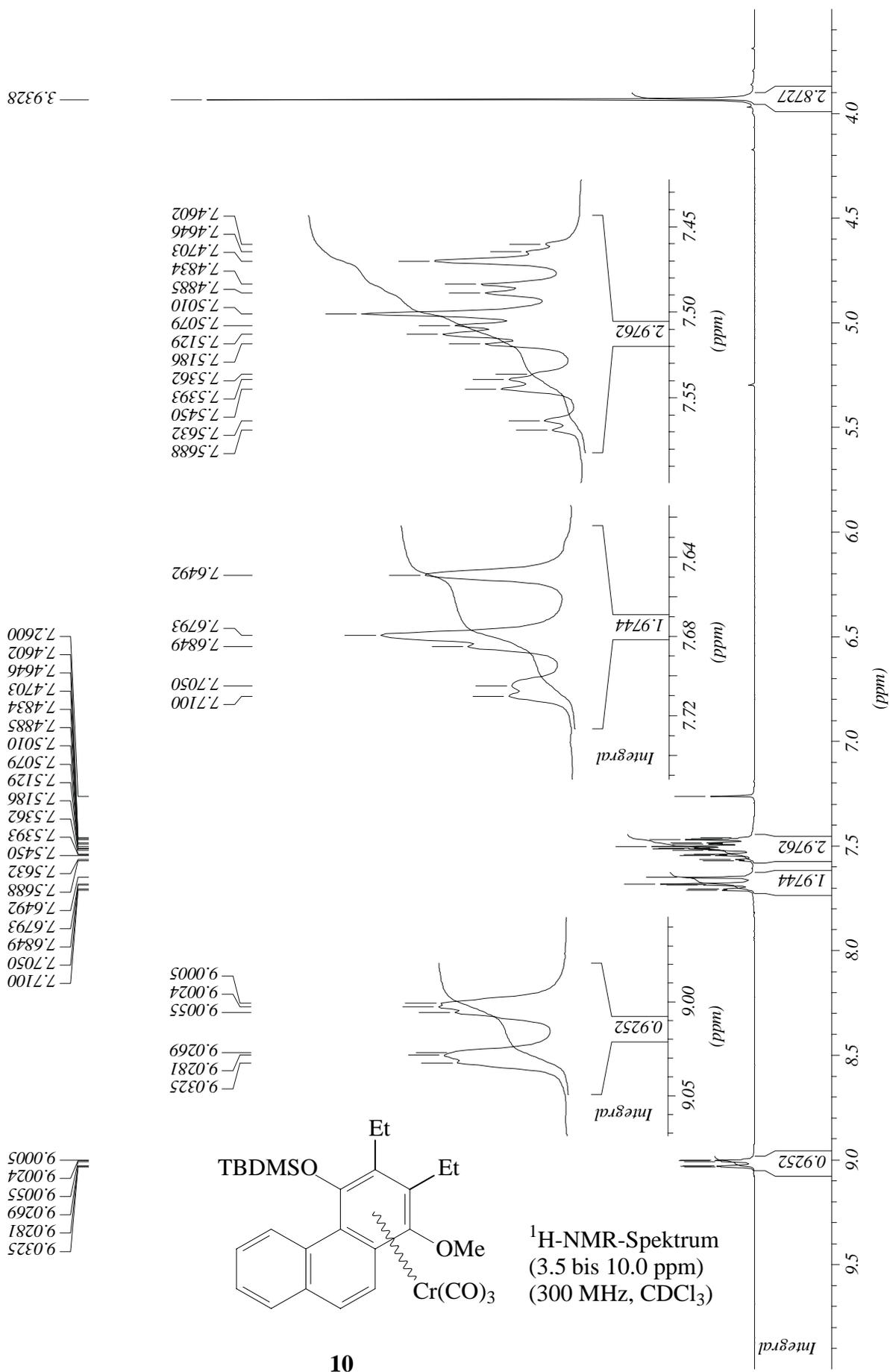


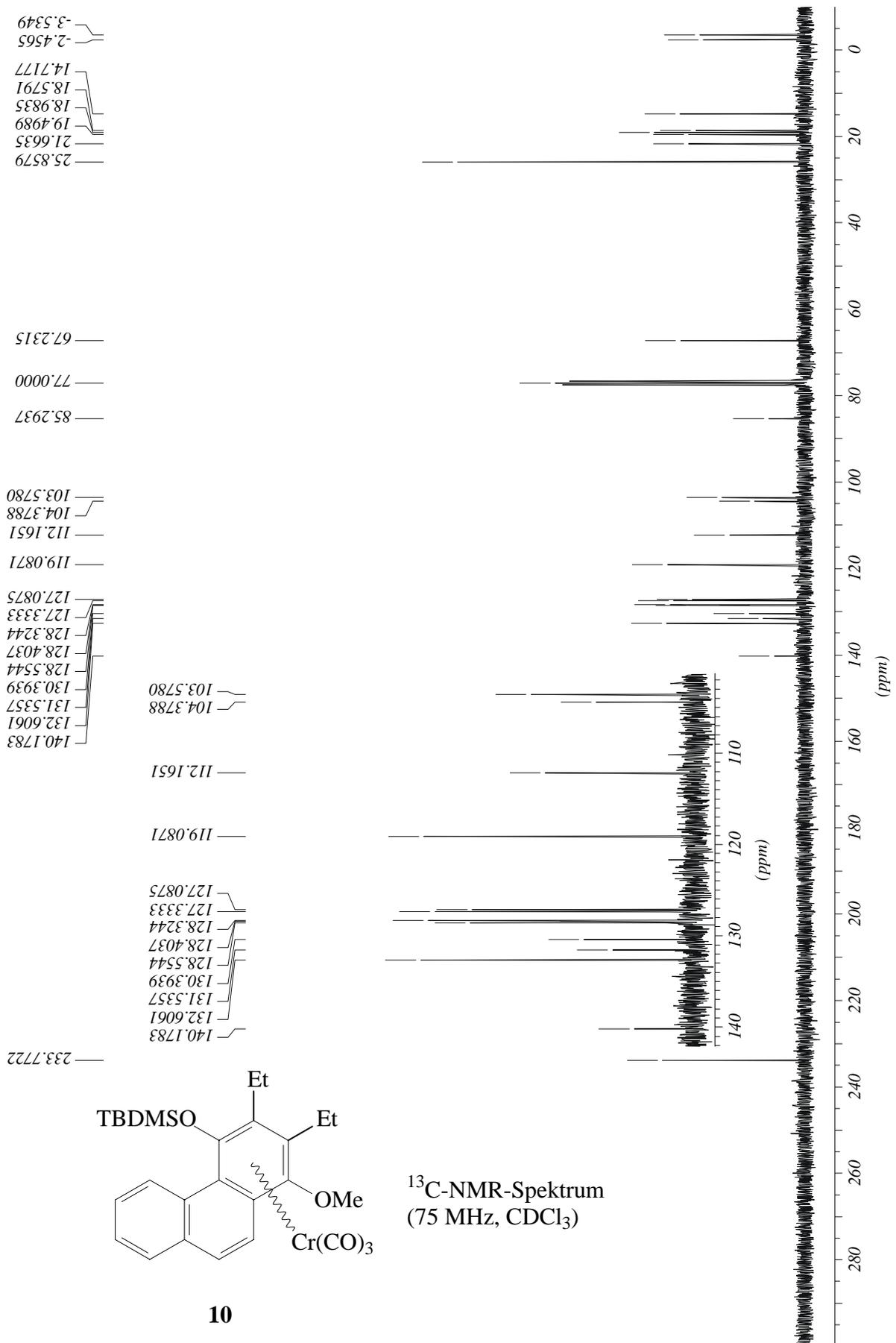


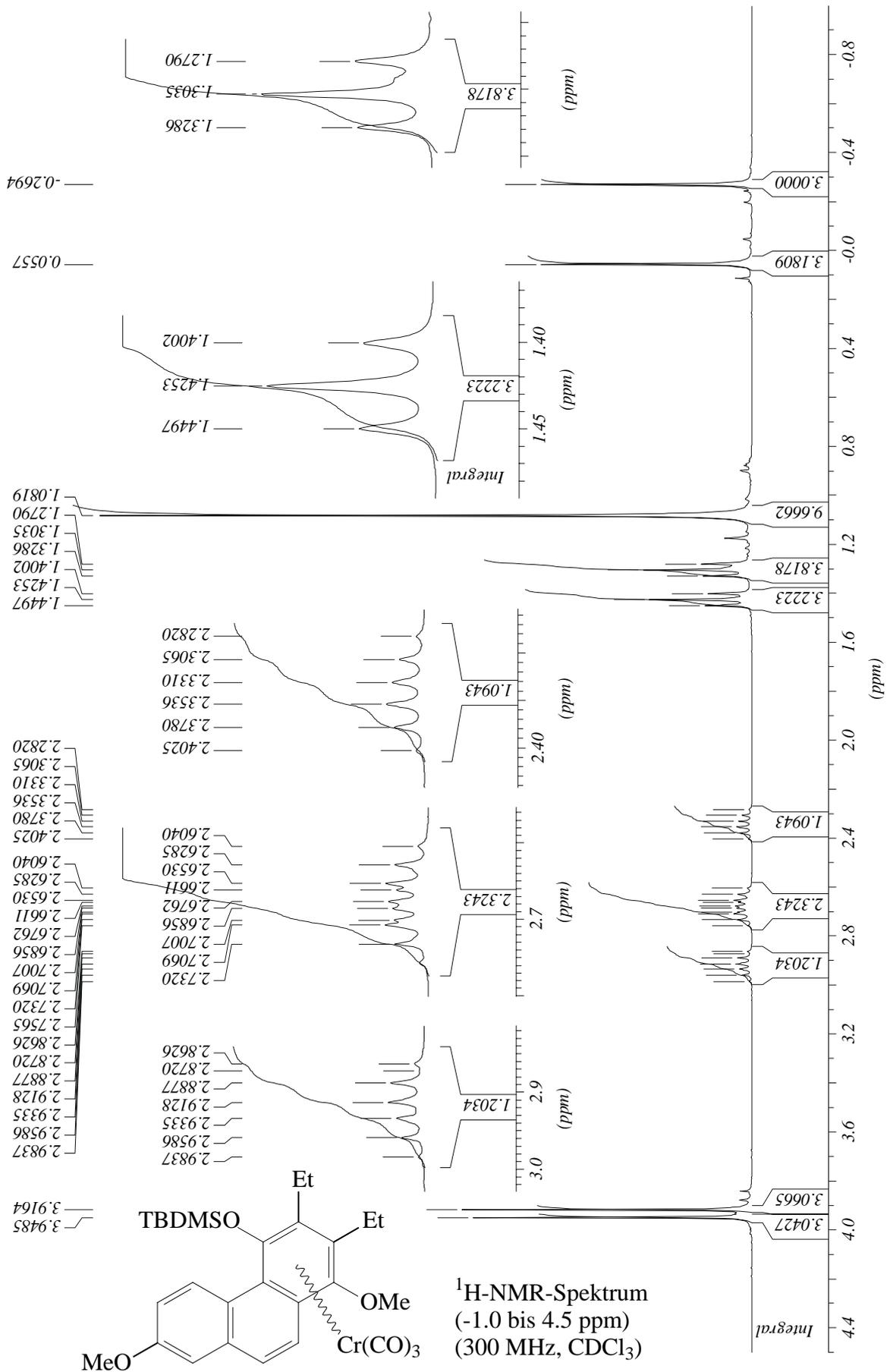








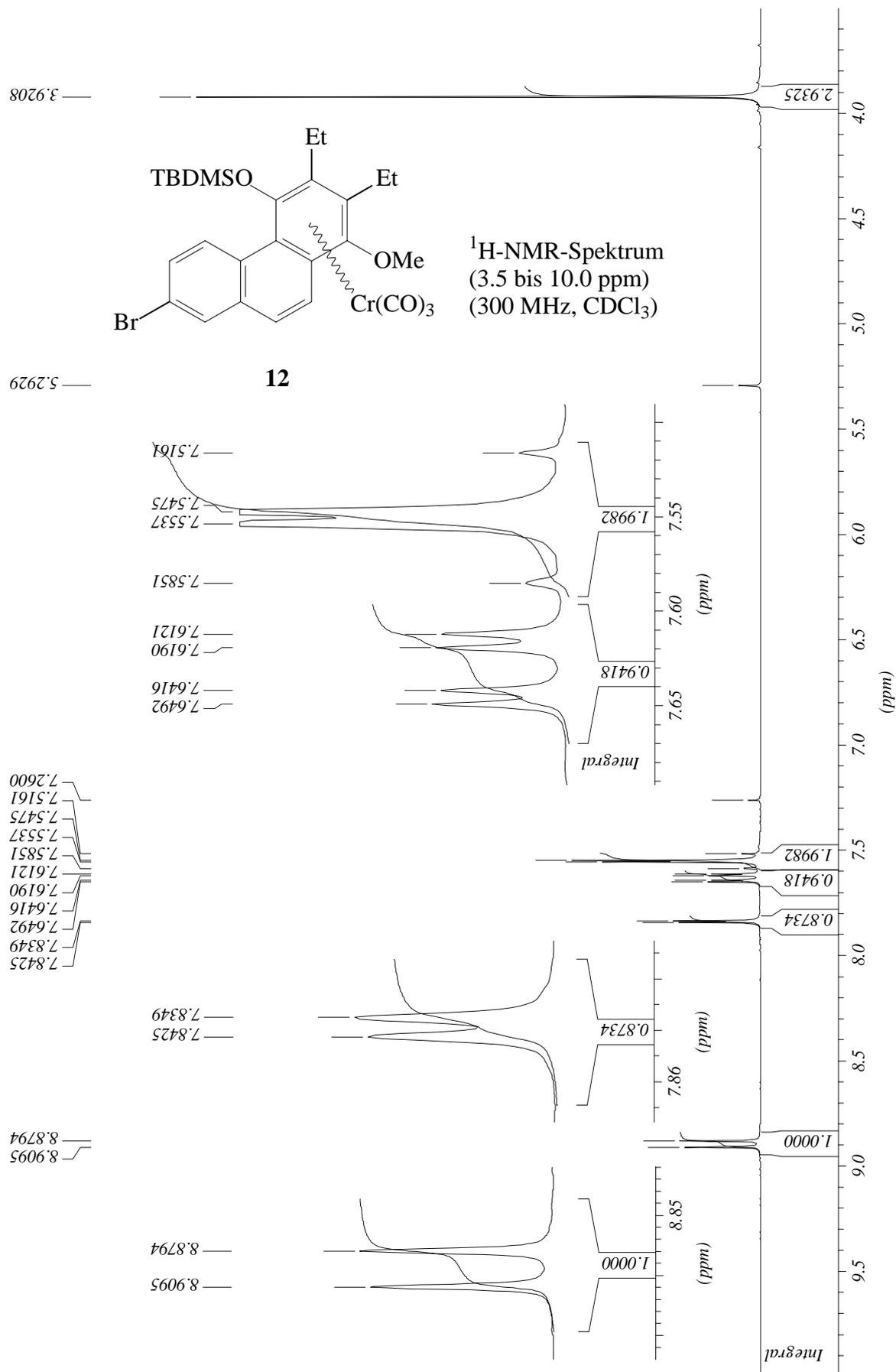


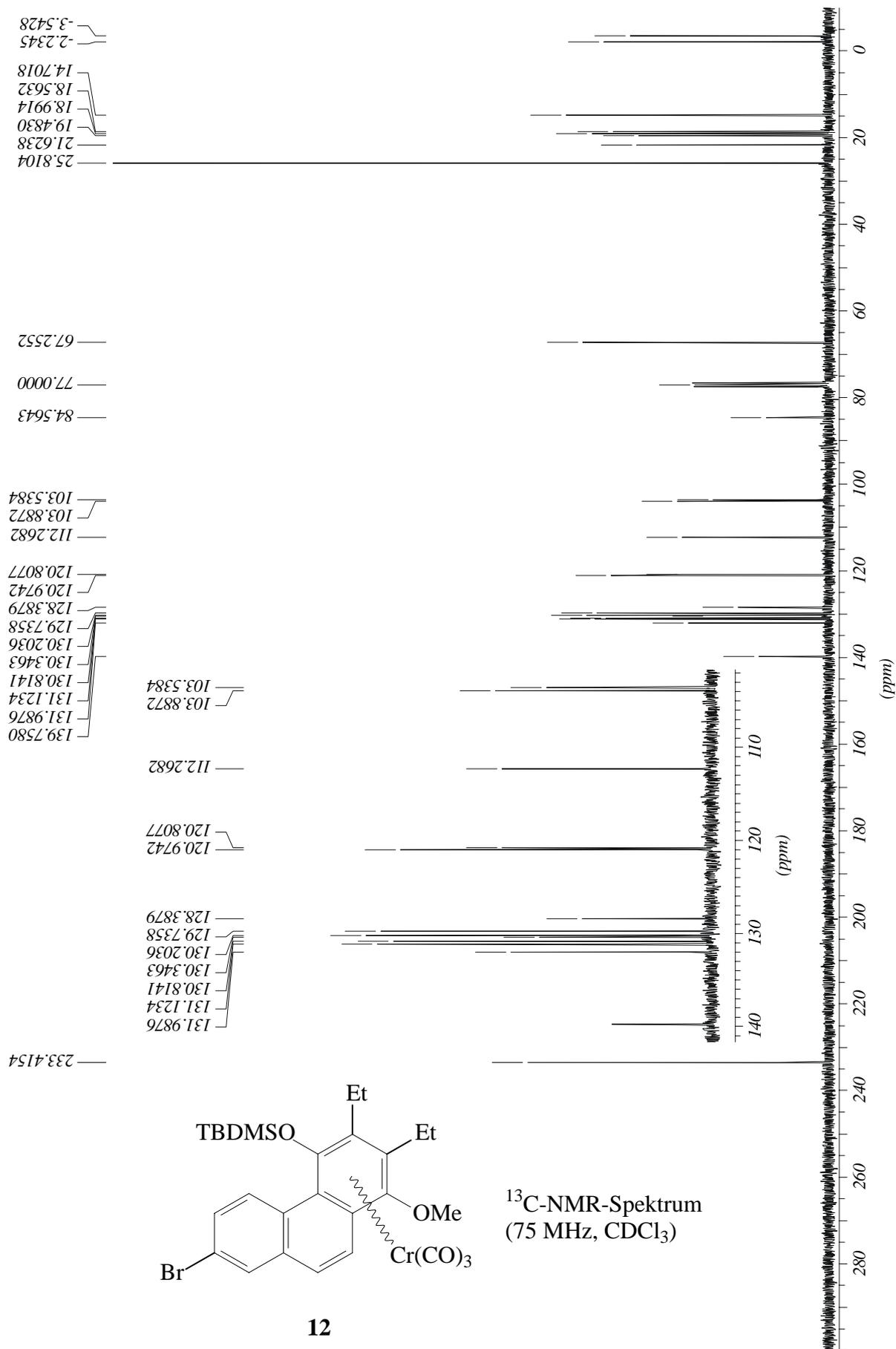


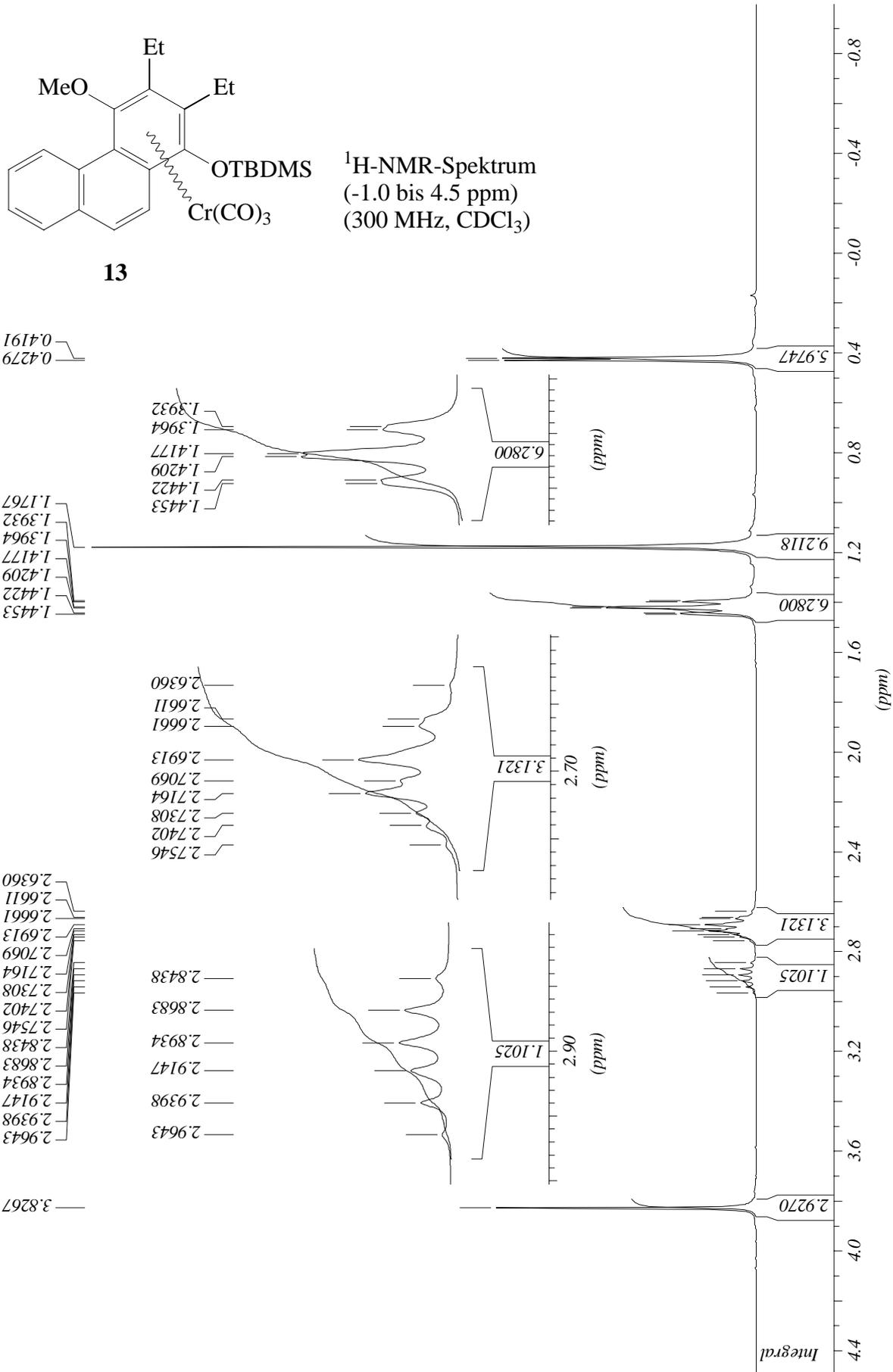


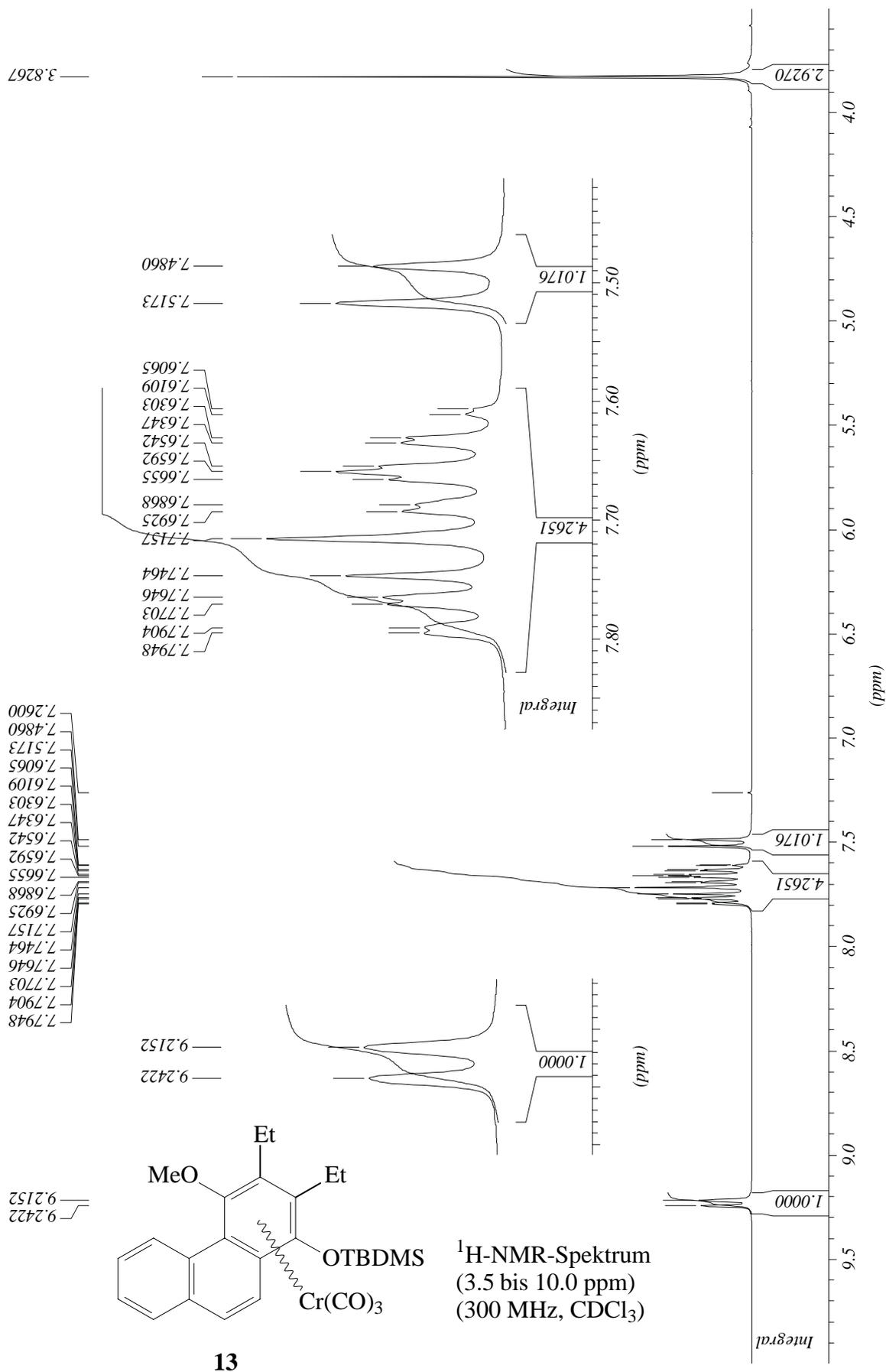


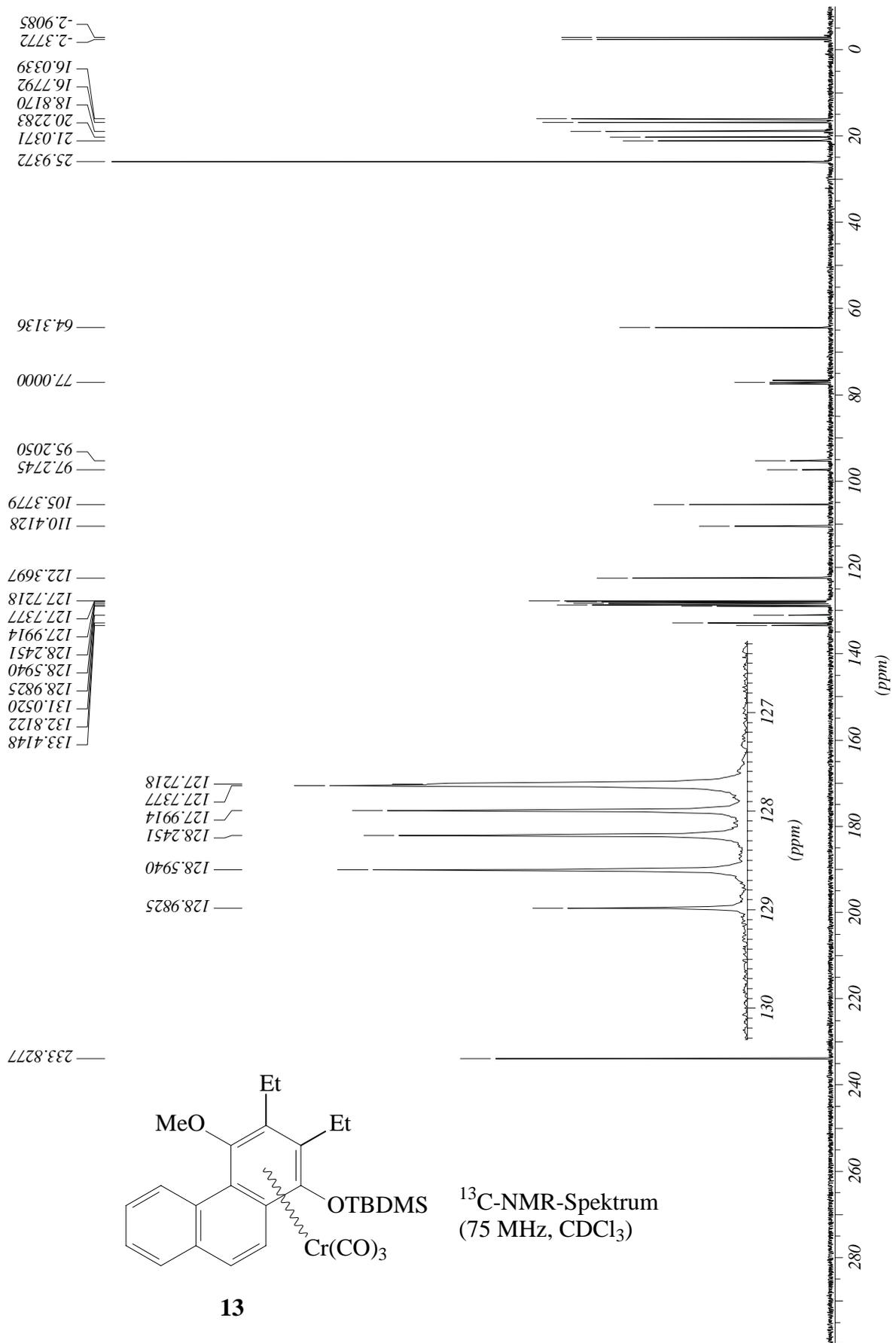


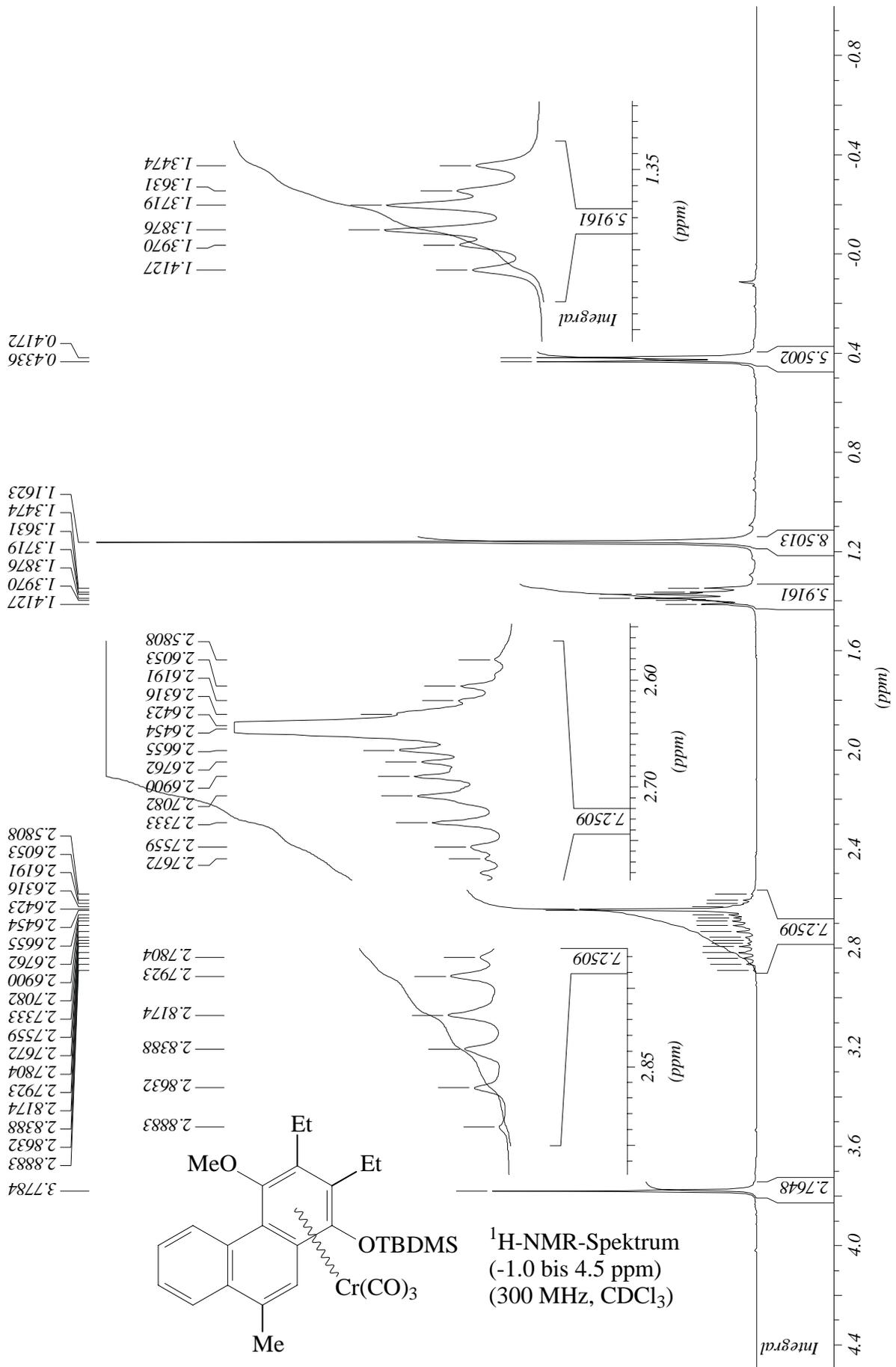




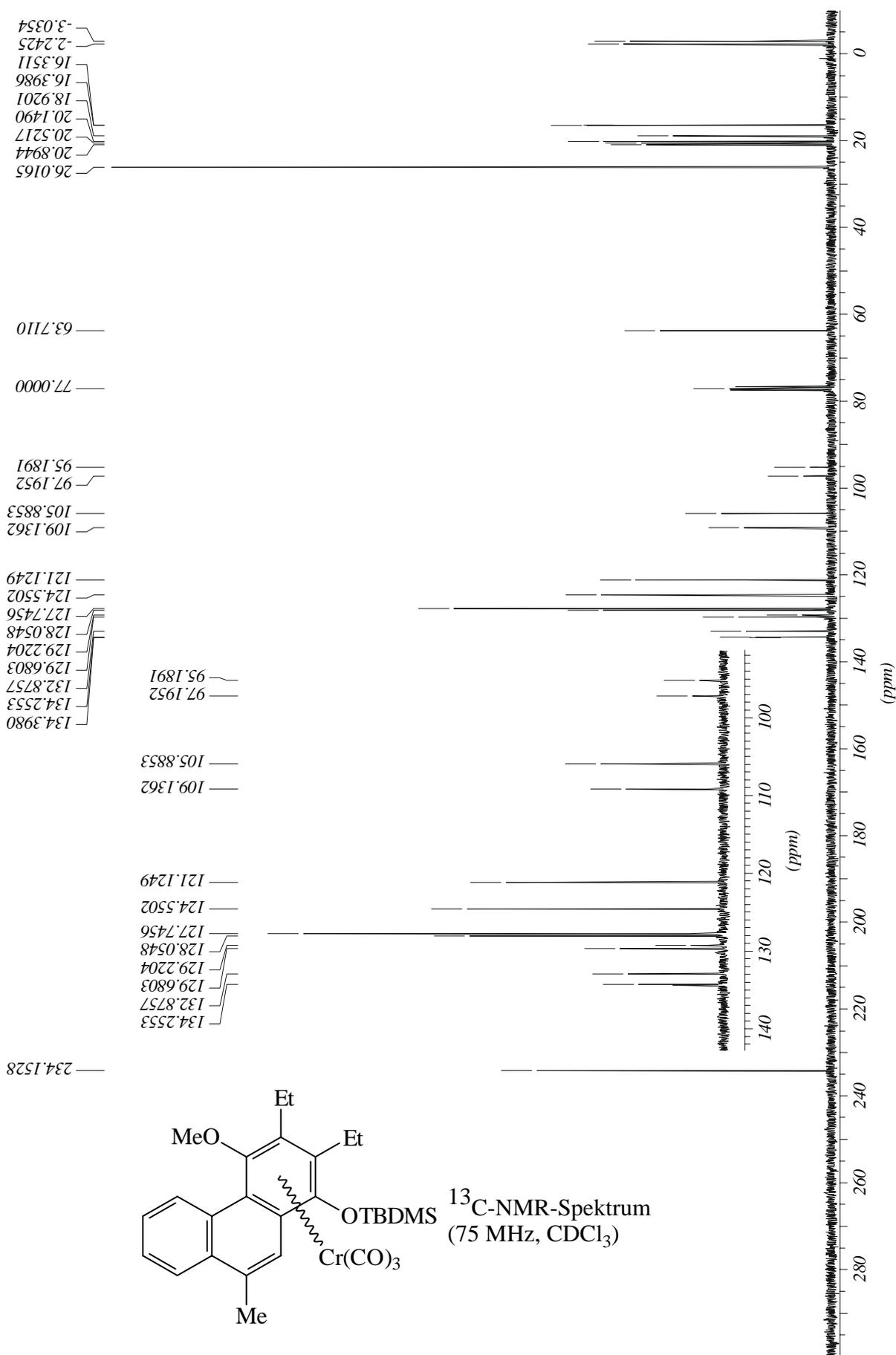


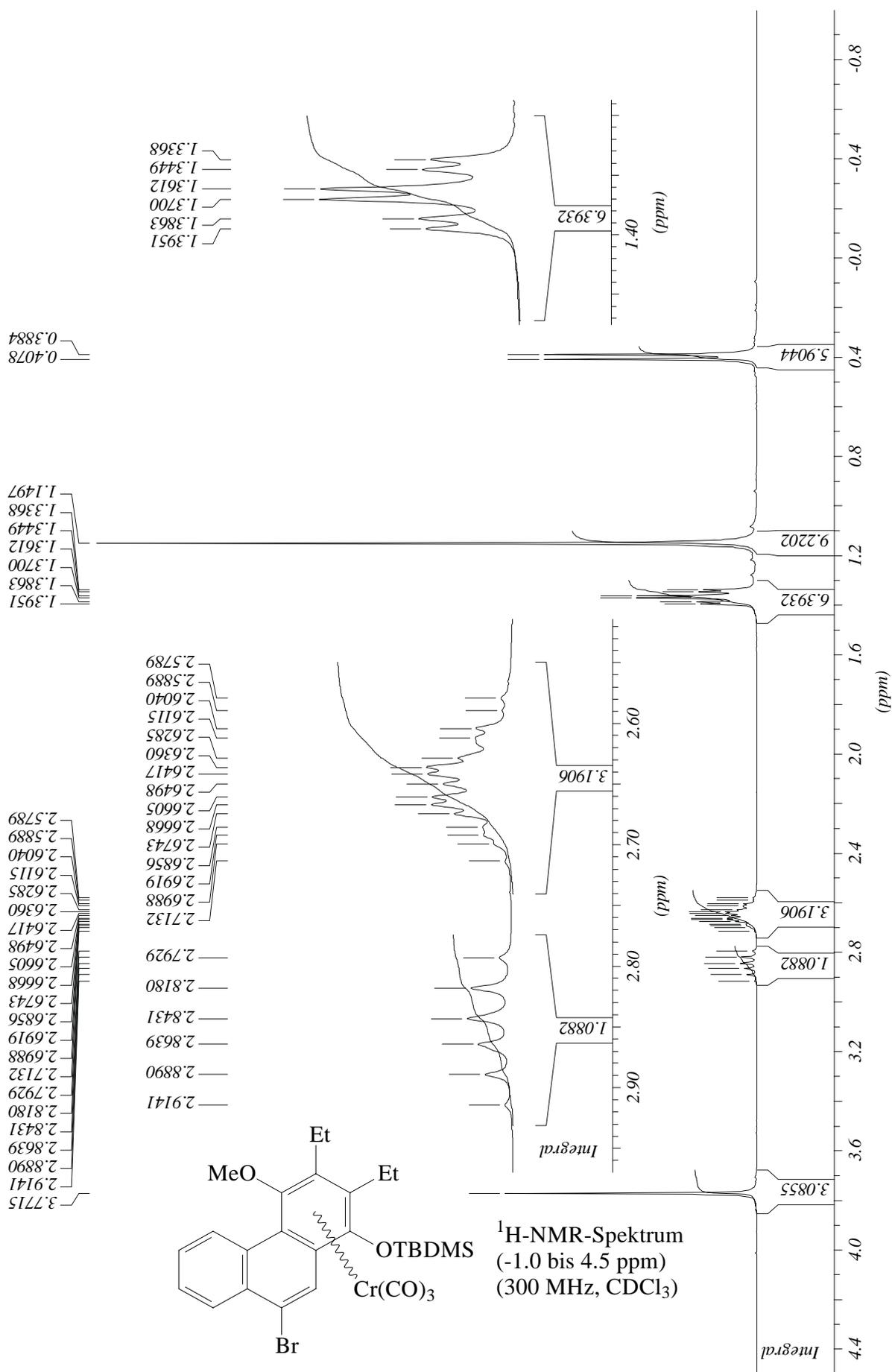


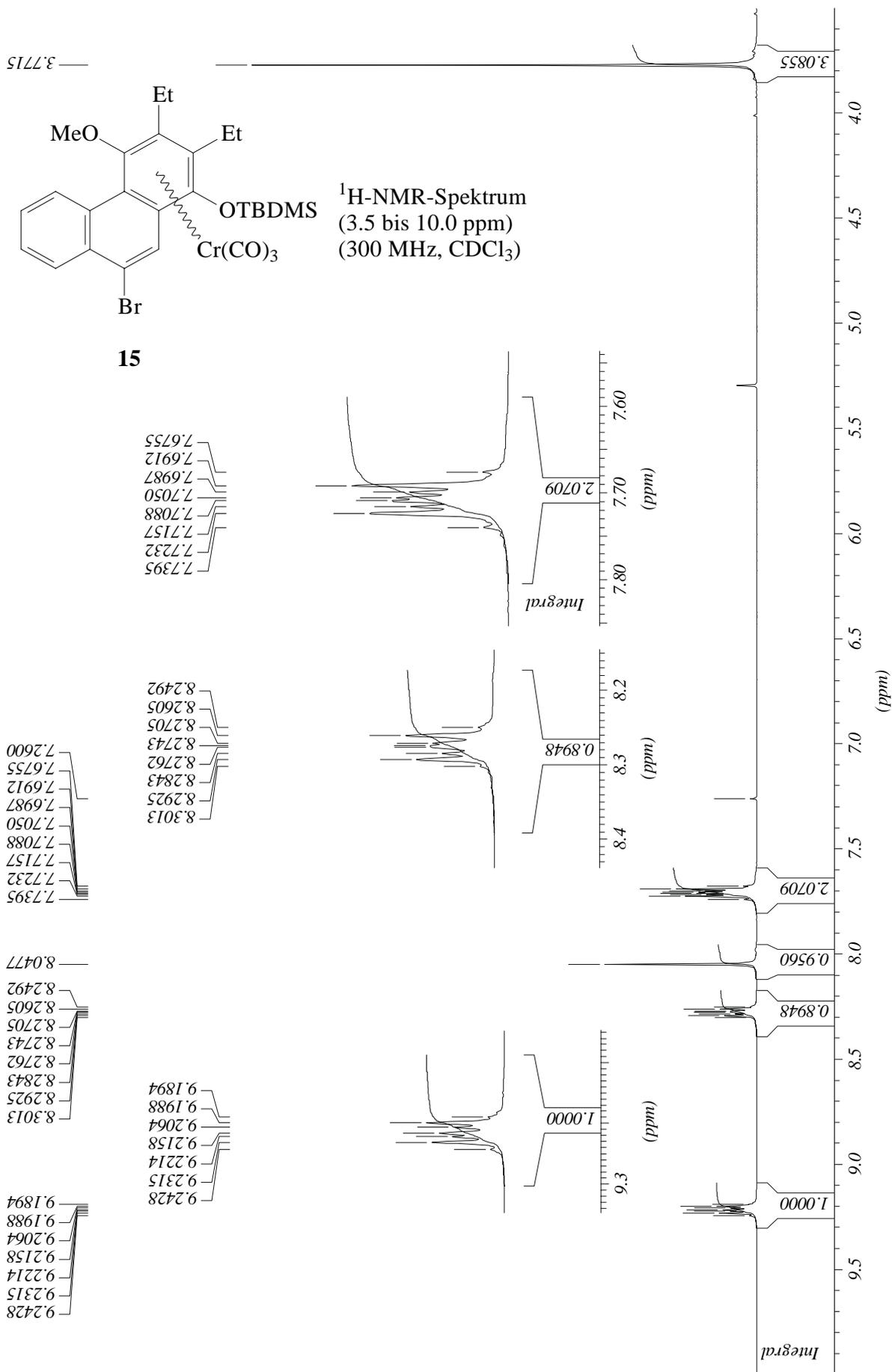


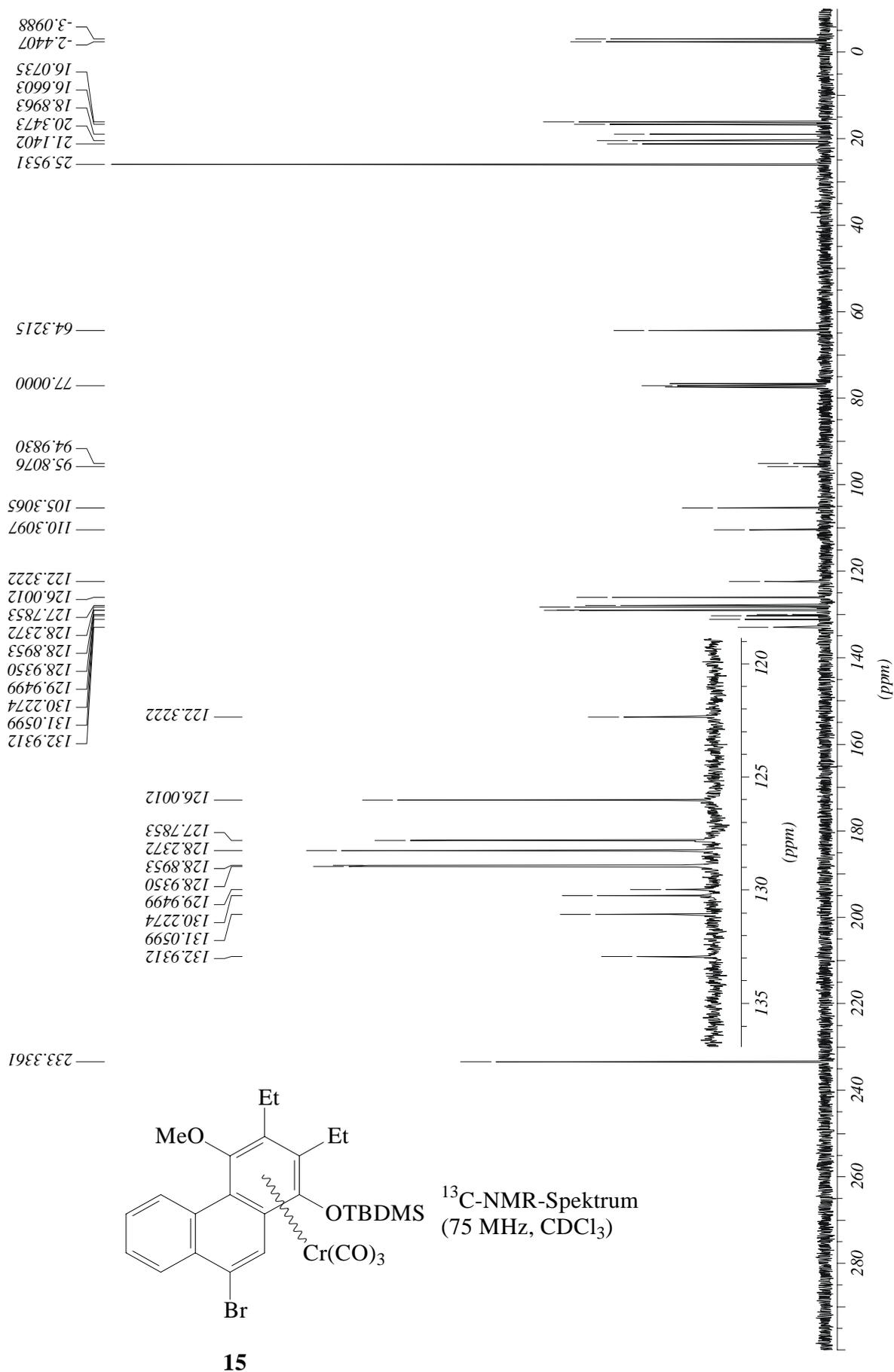


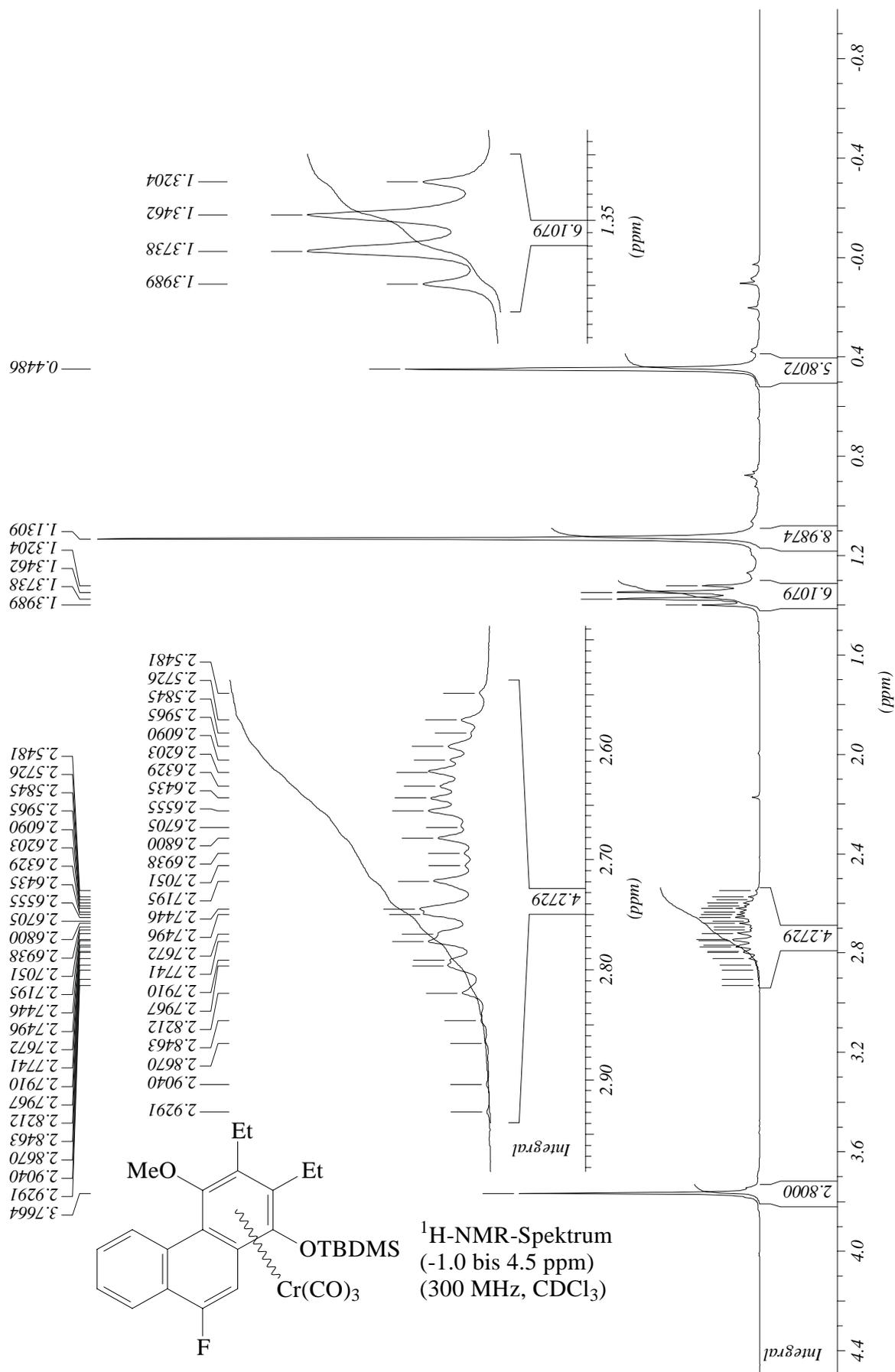


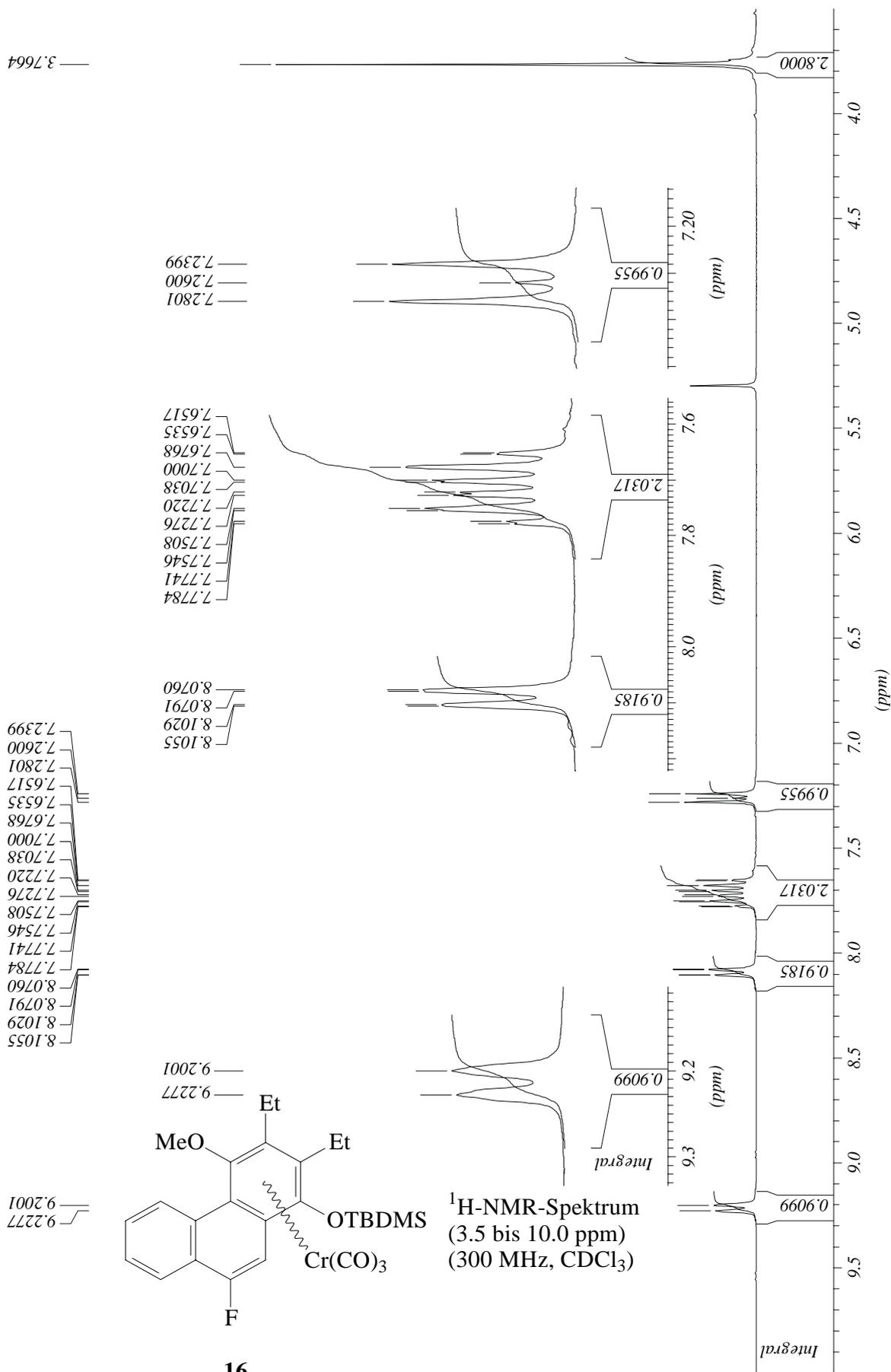


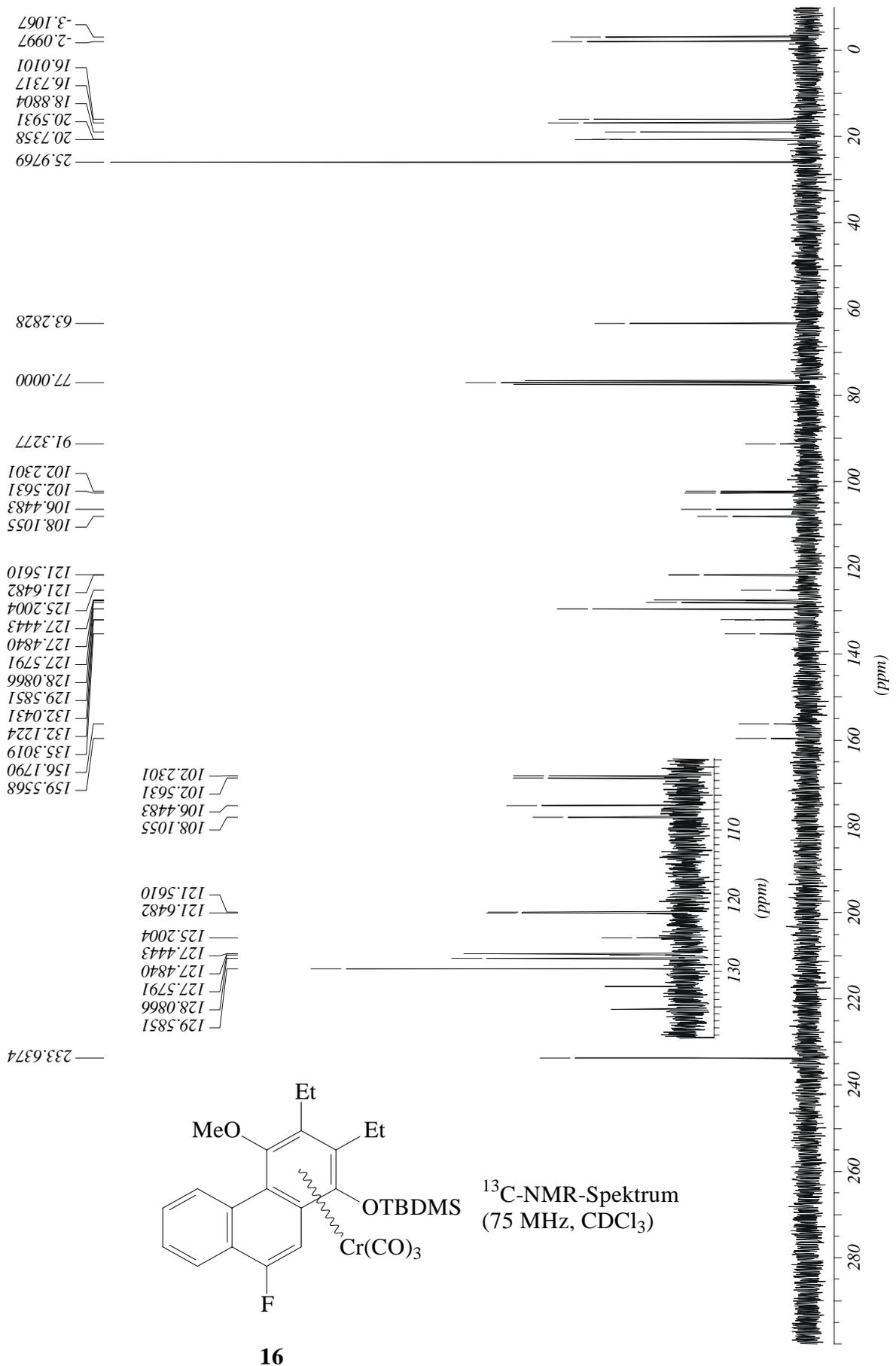


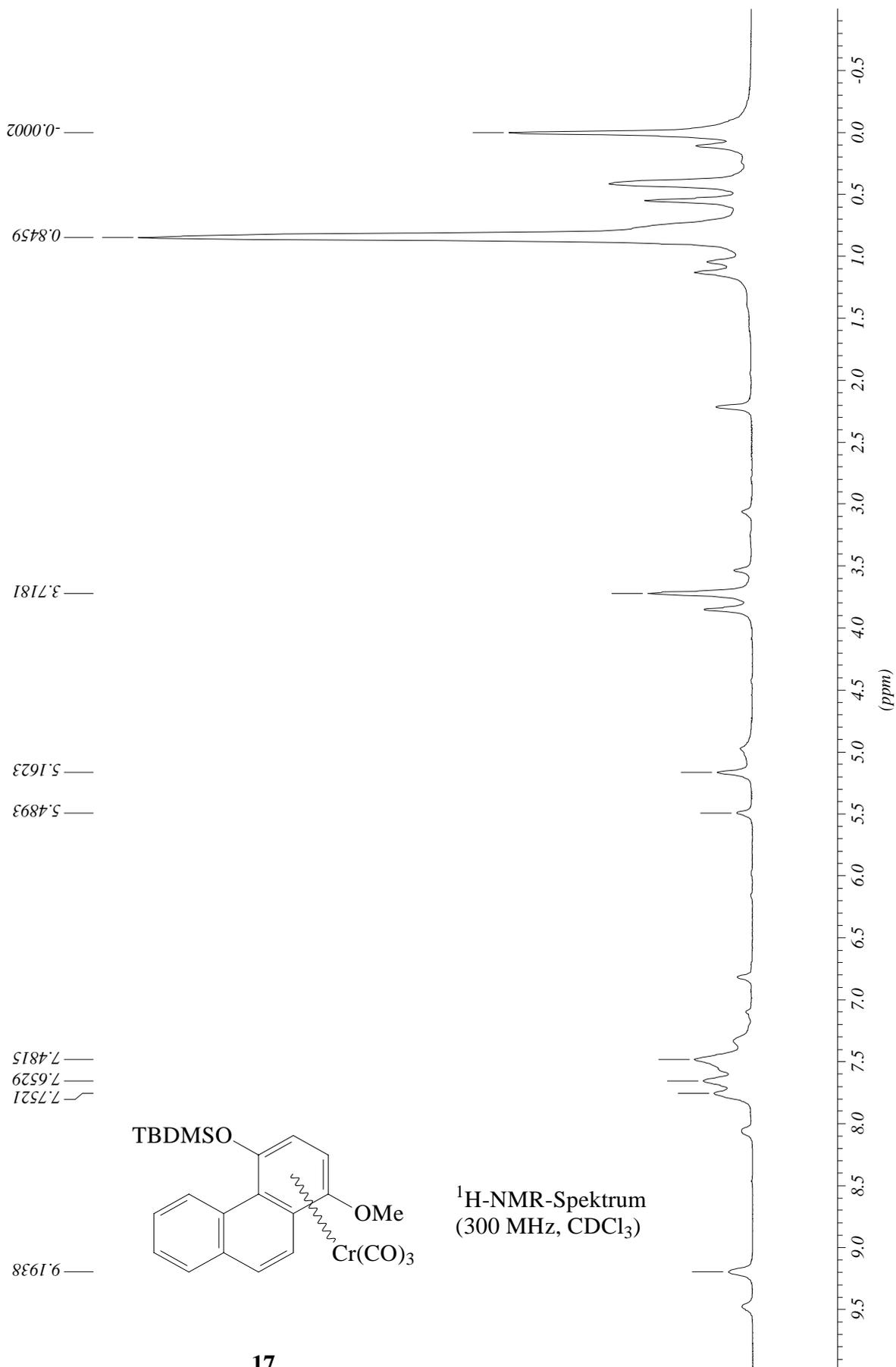




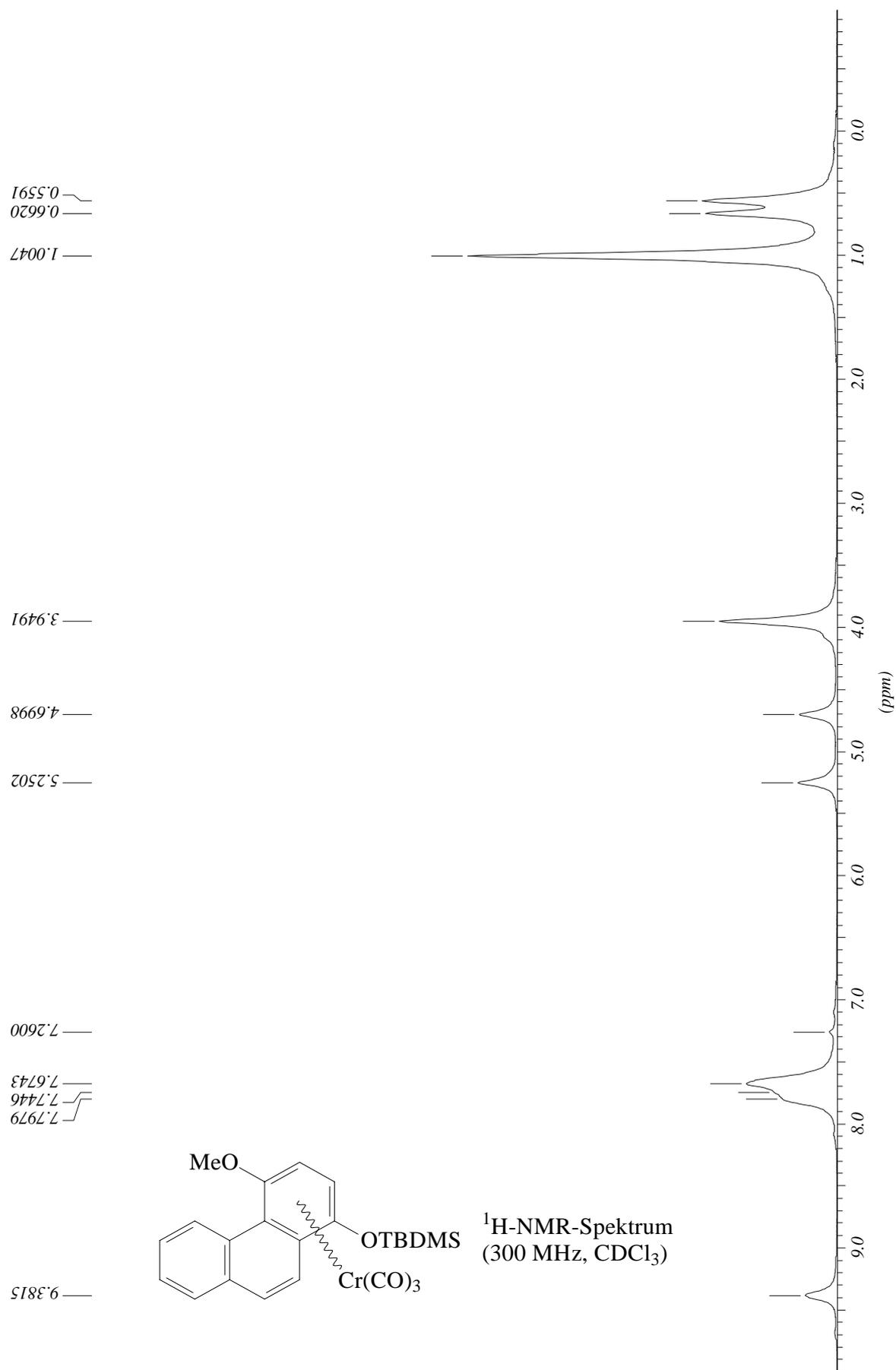




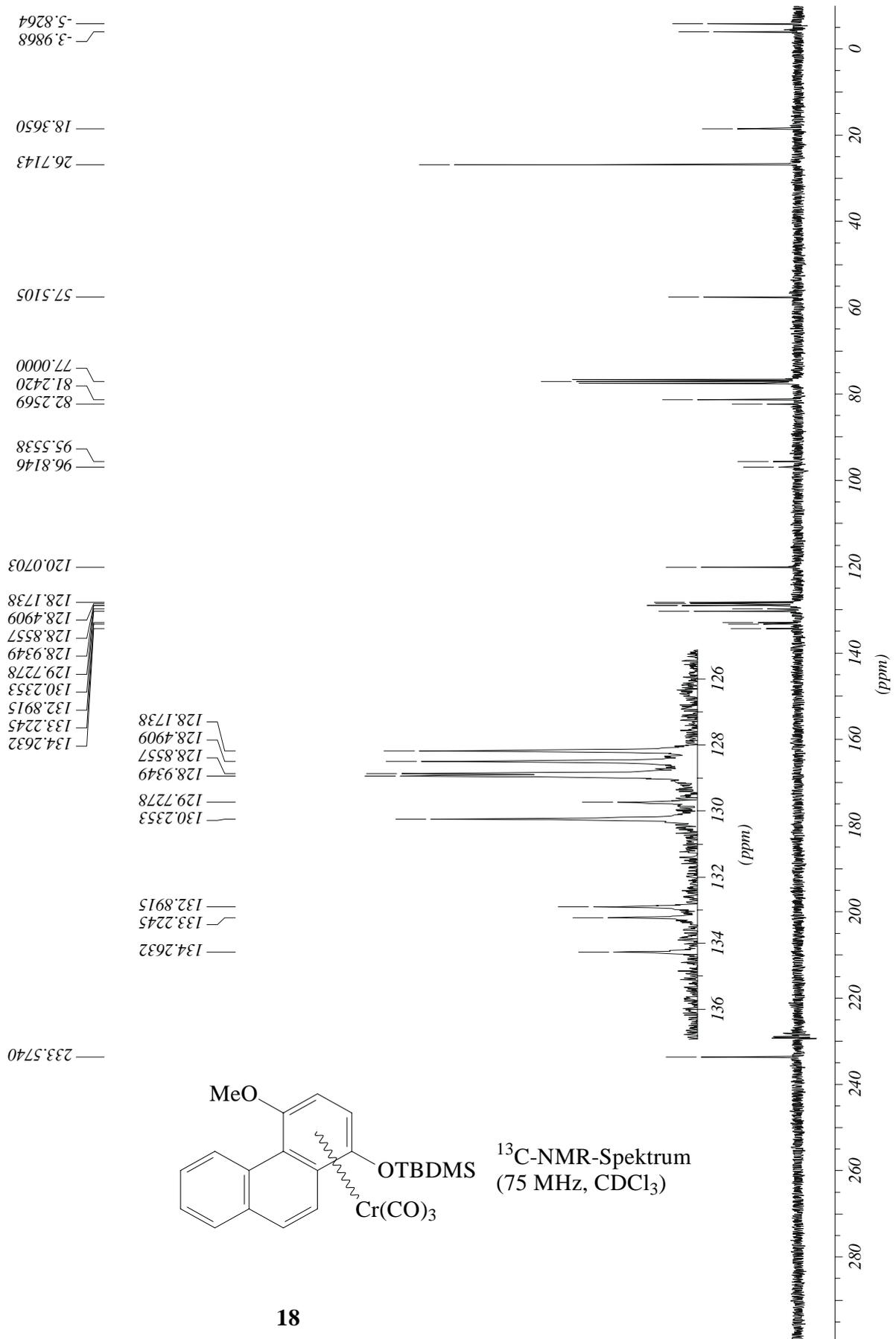


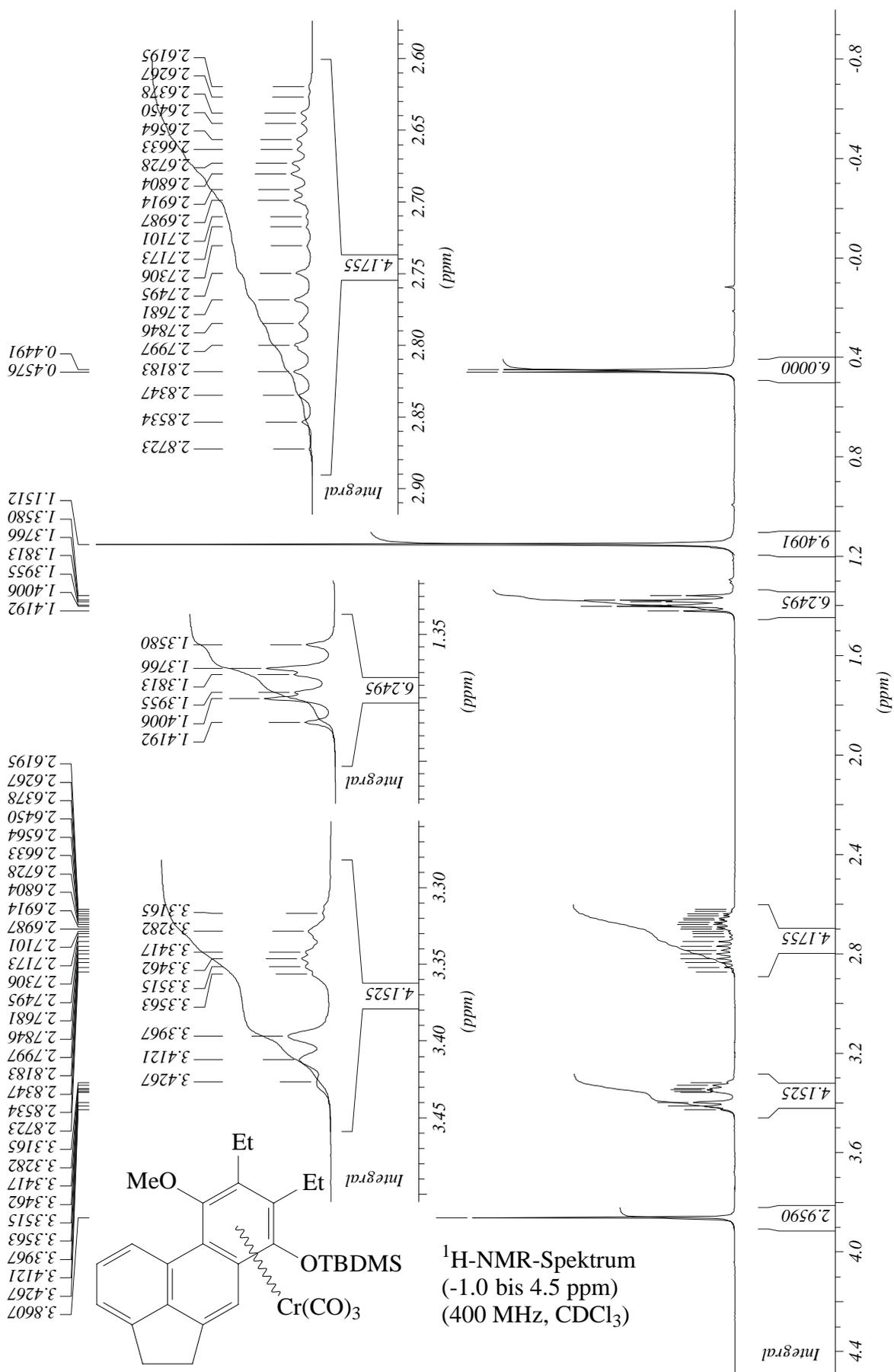


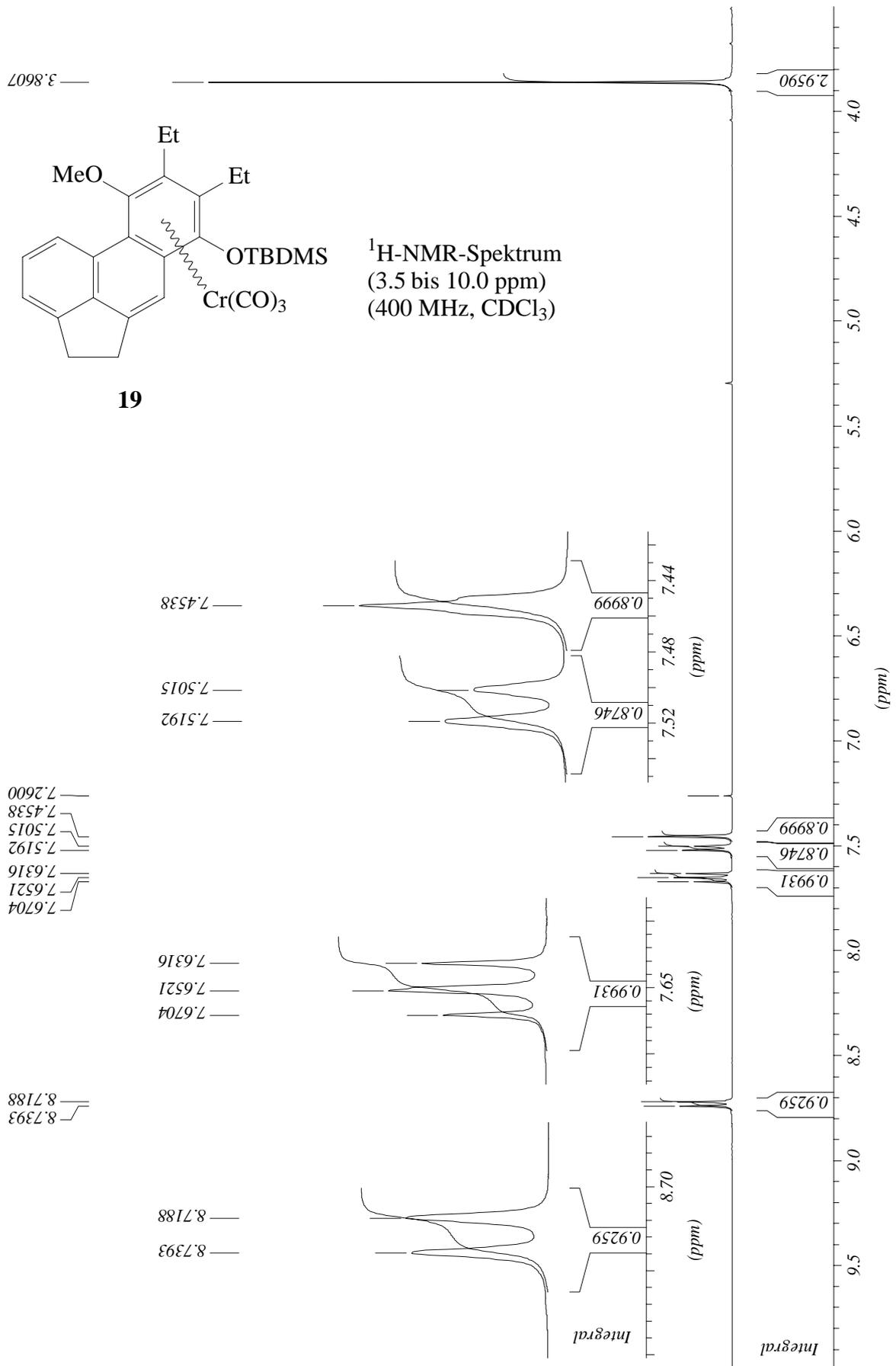


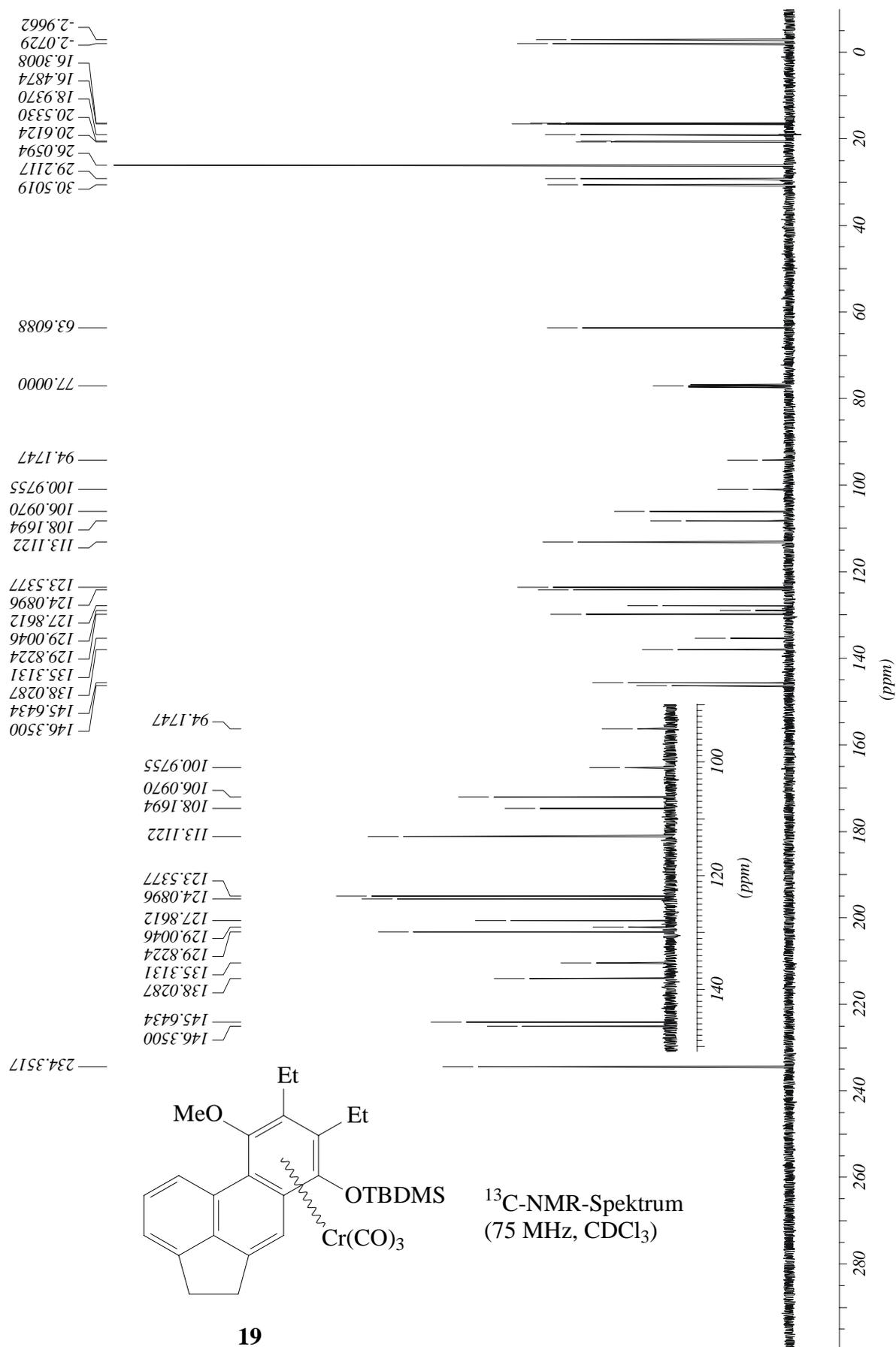


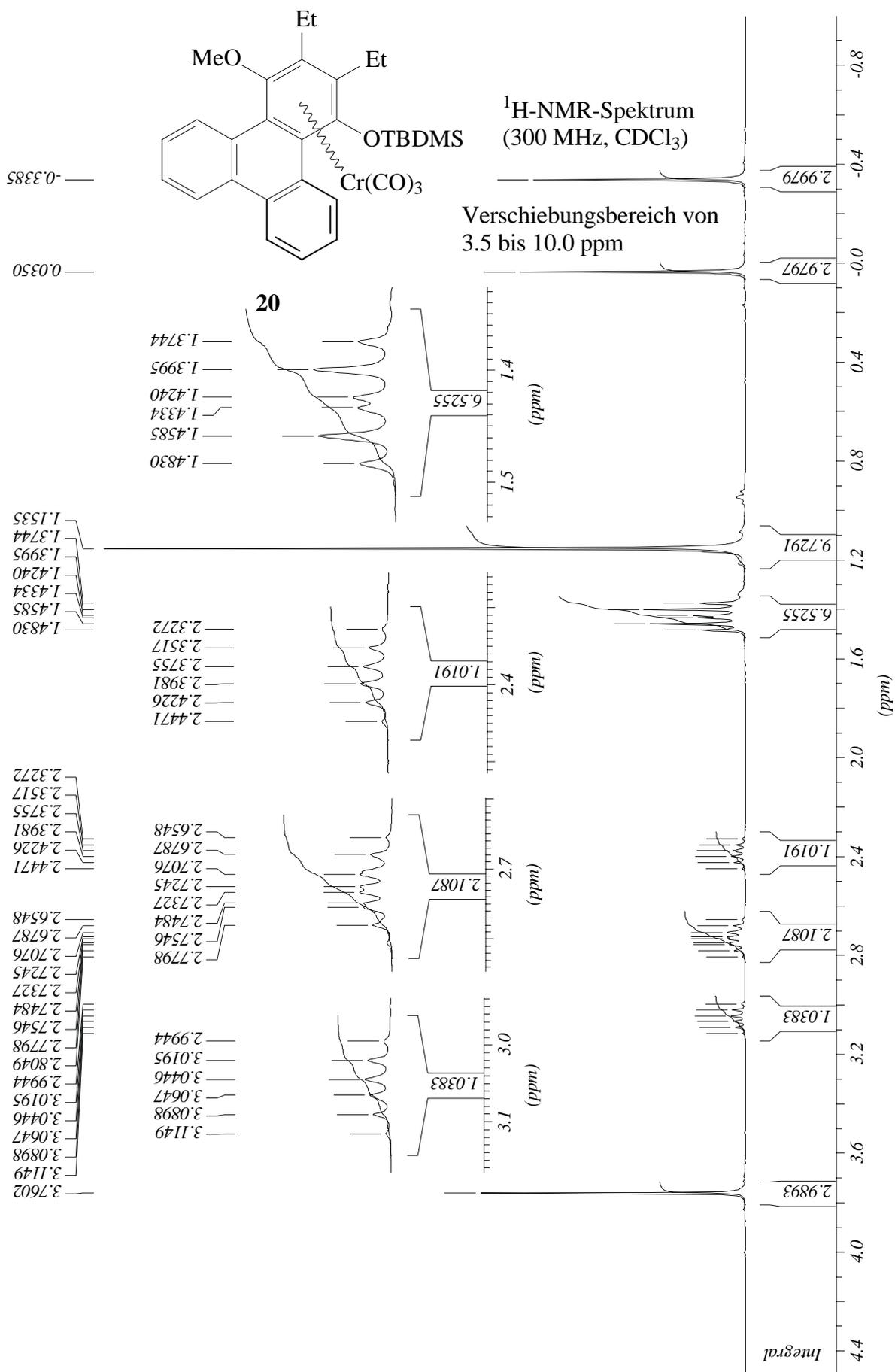
18

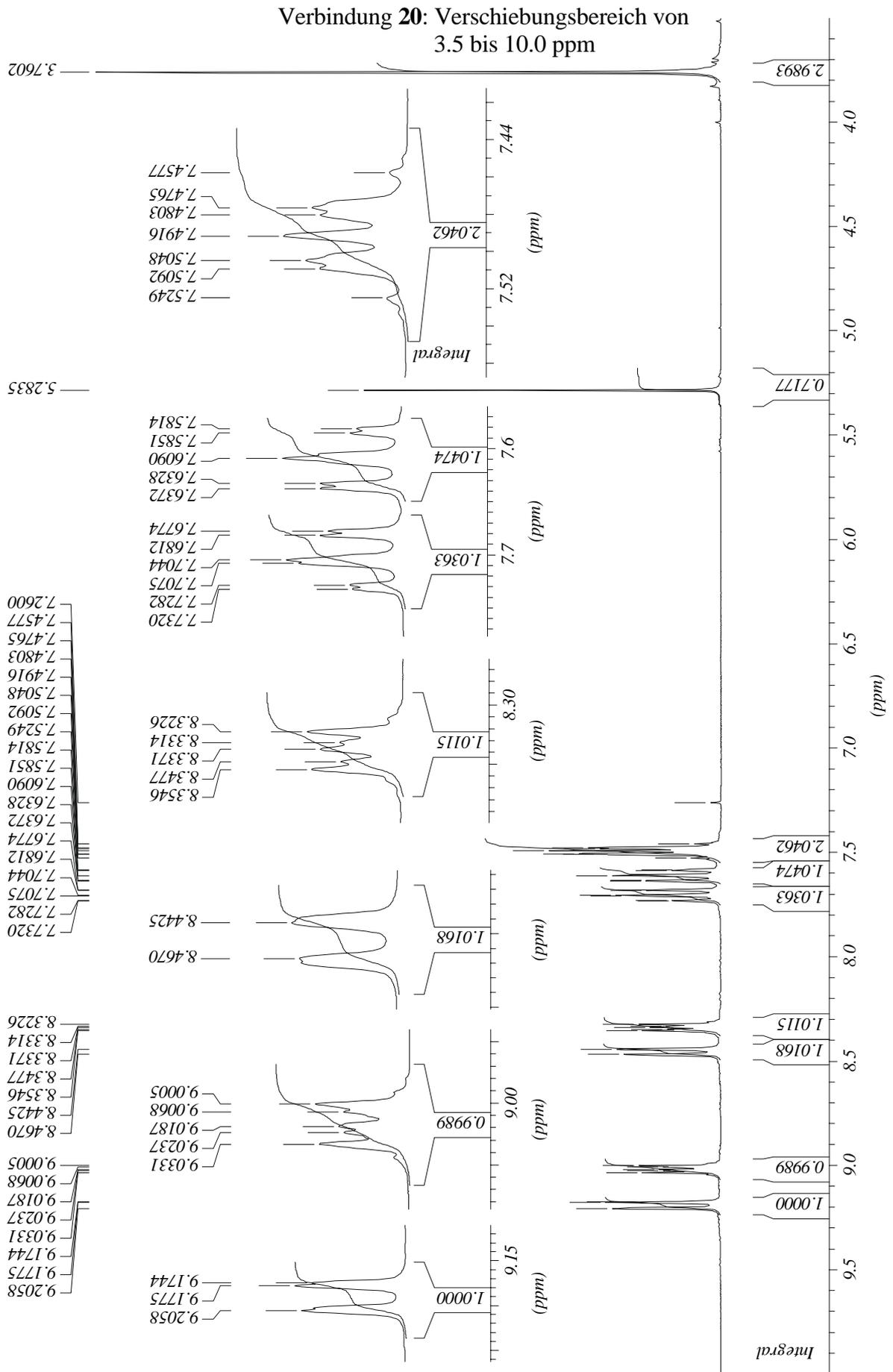


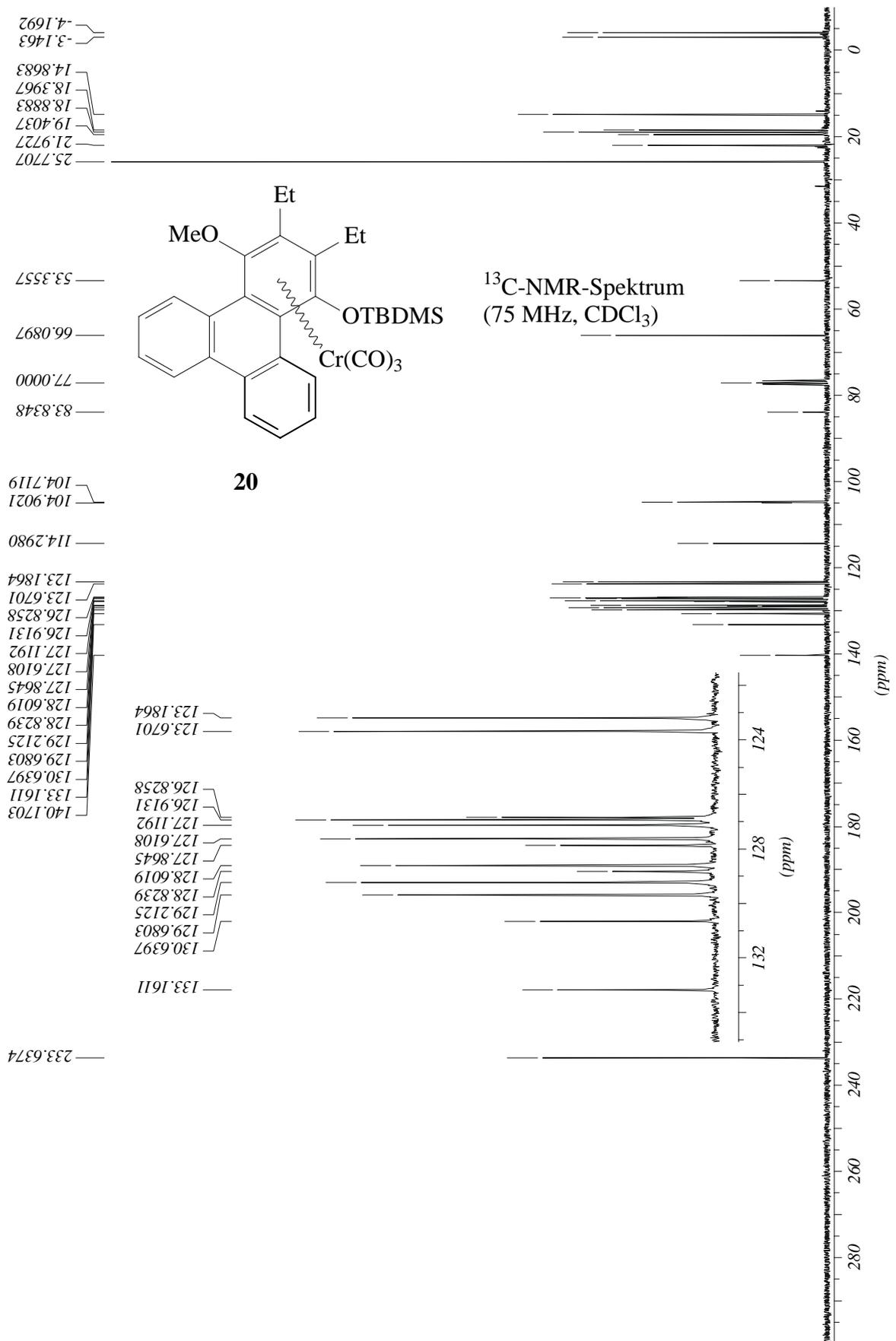


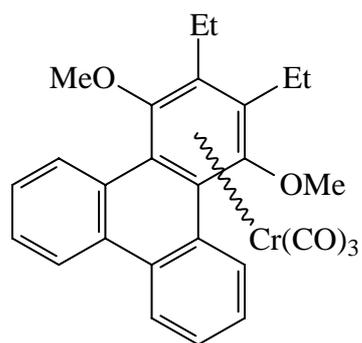






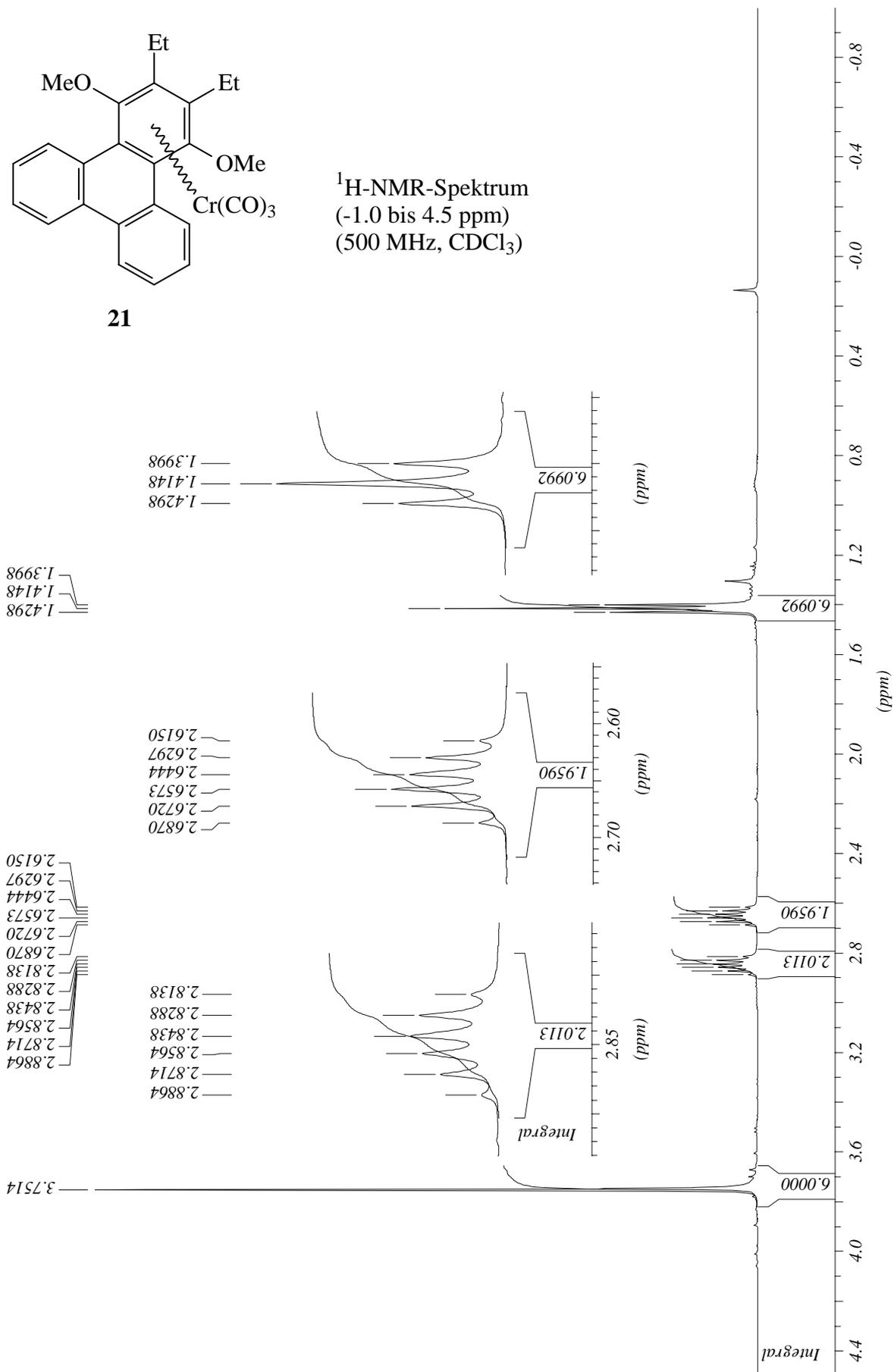


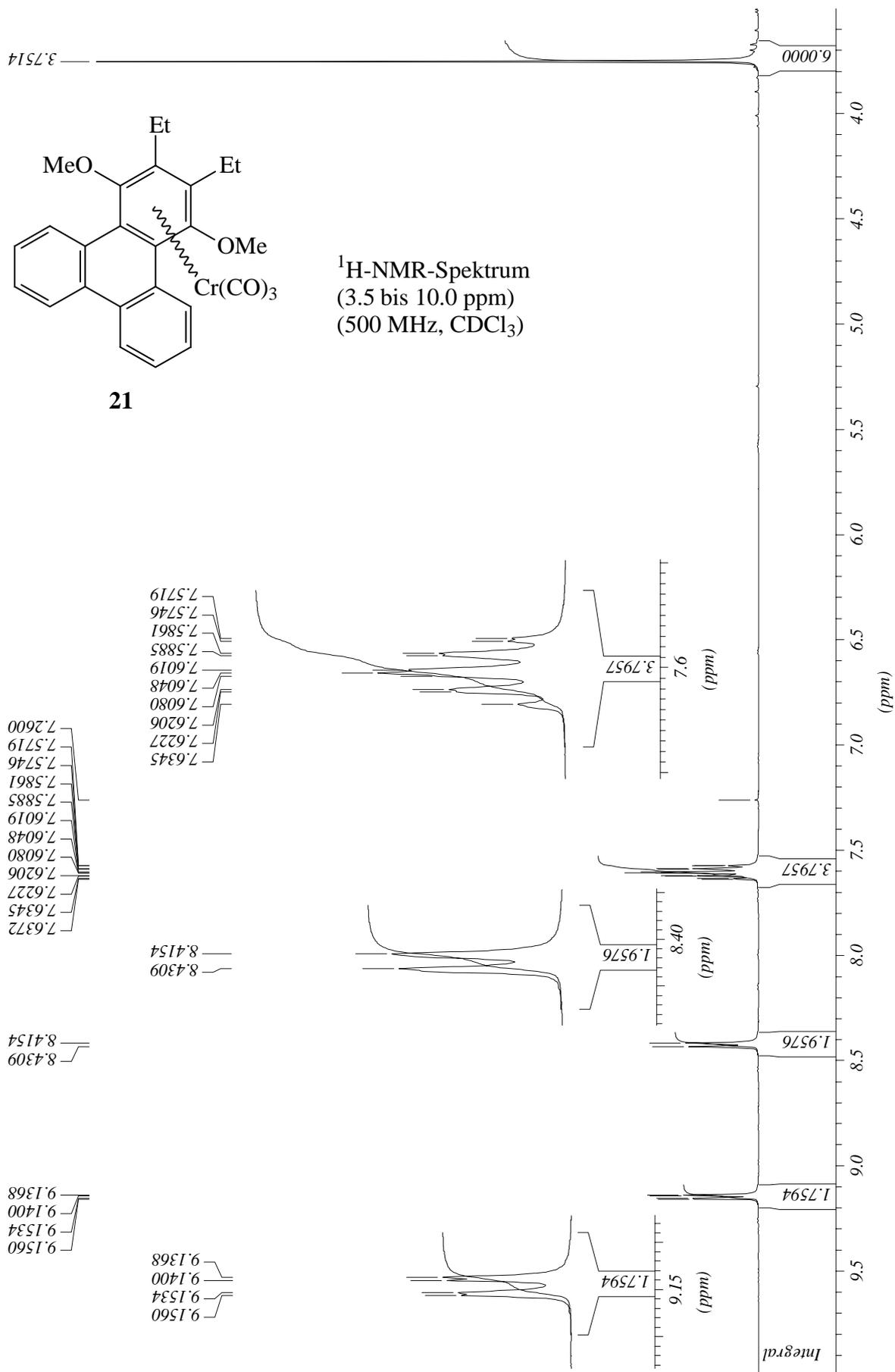


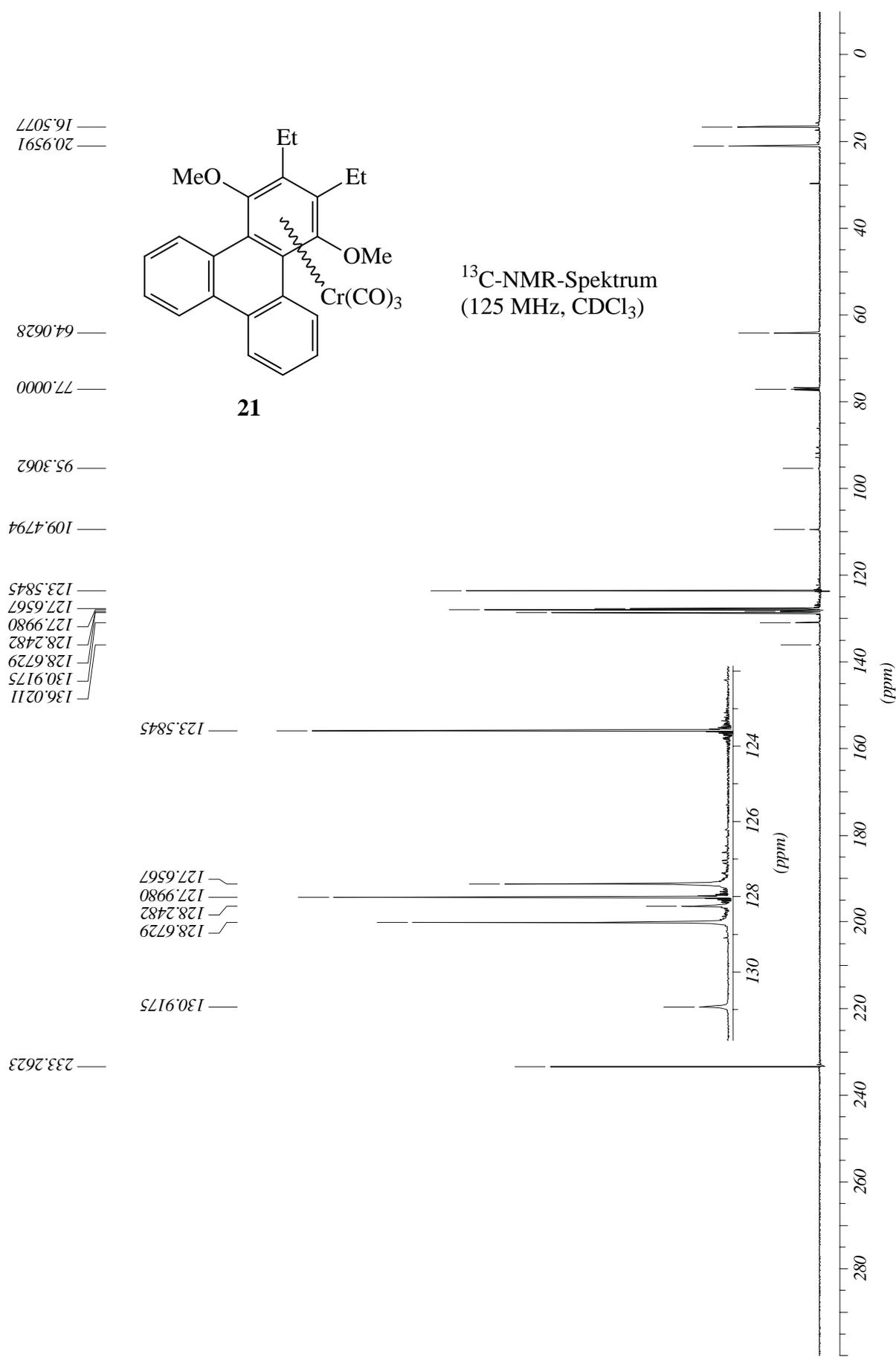


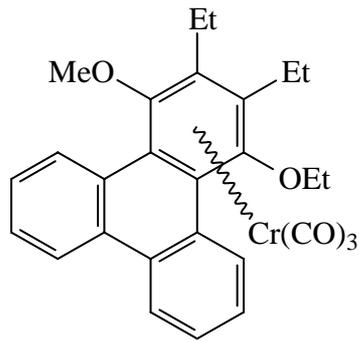
21

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum  
(-1.0 bis 4.5 ppm)  
(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



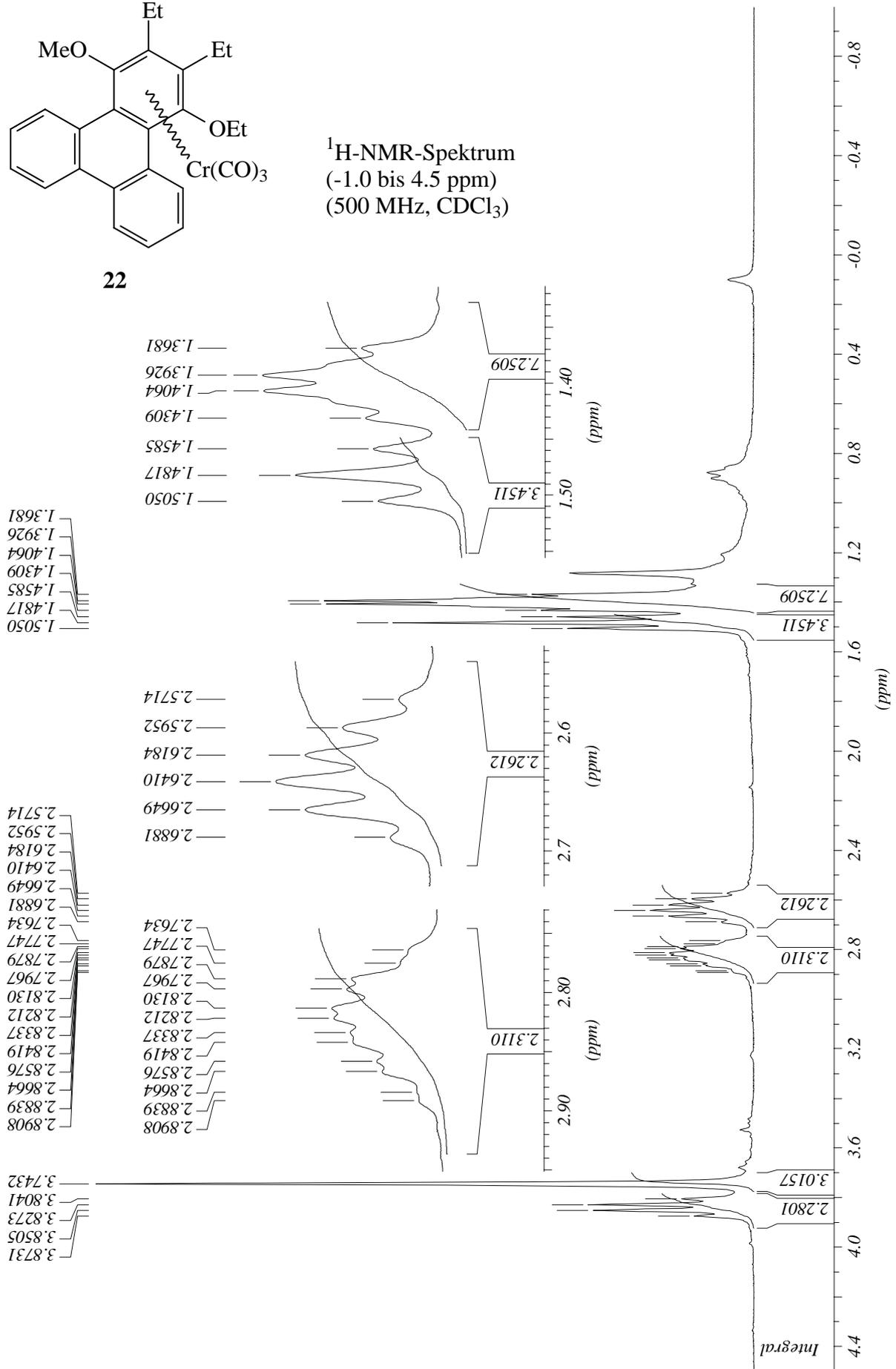


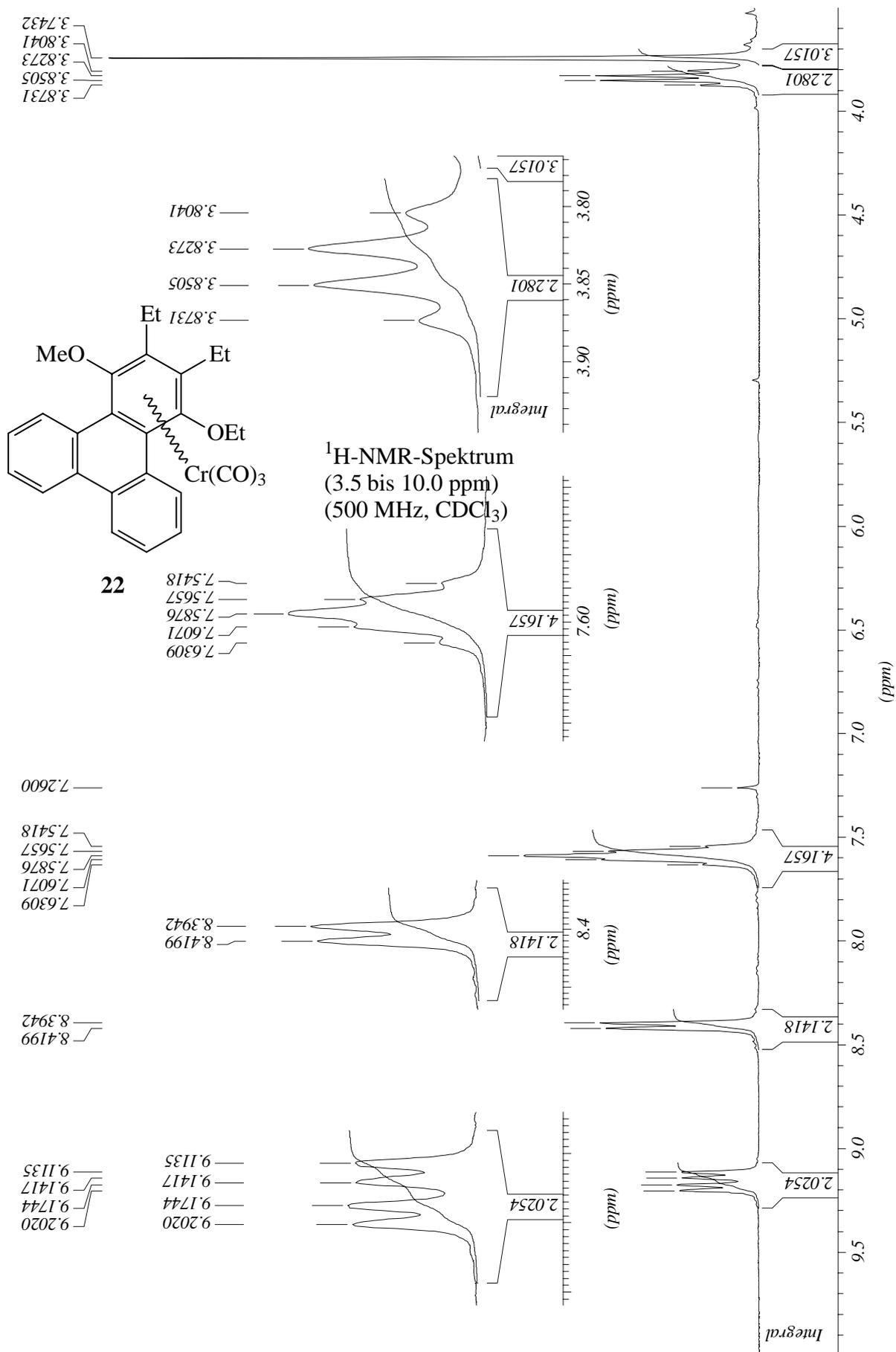


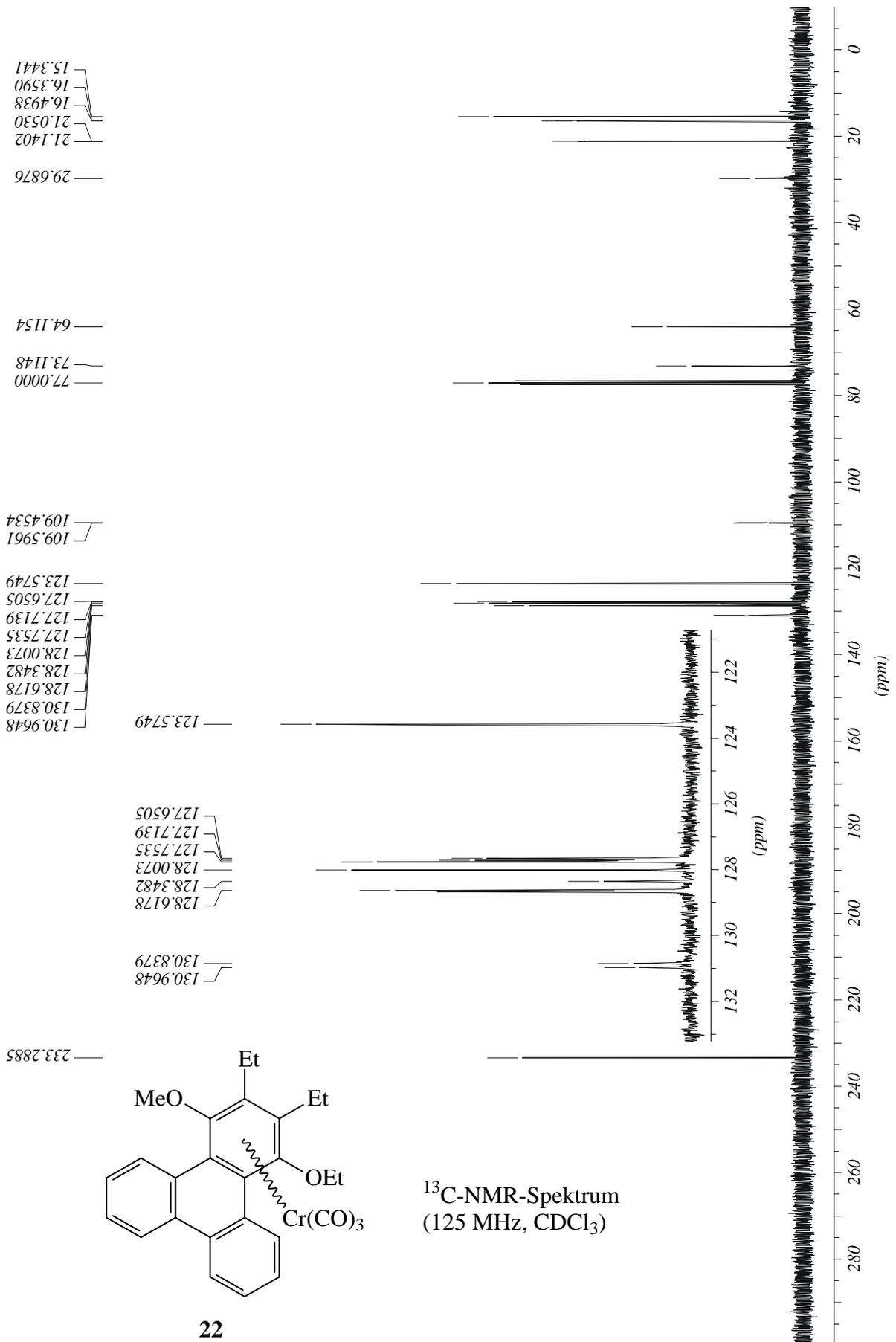


22

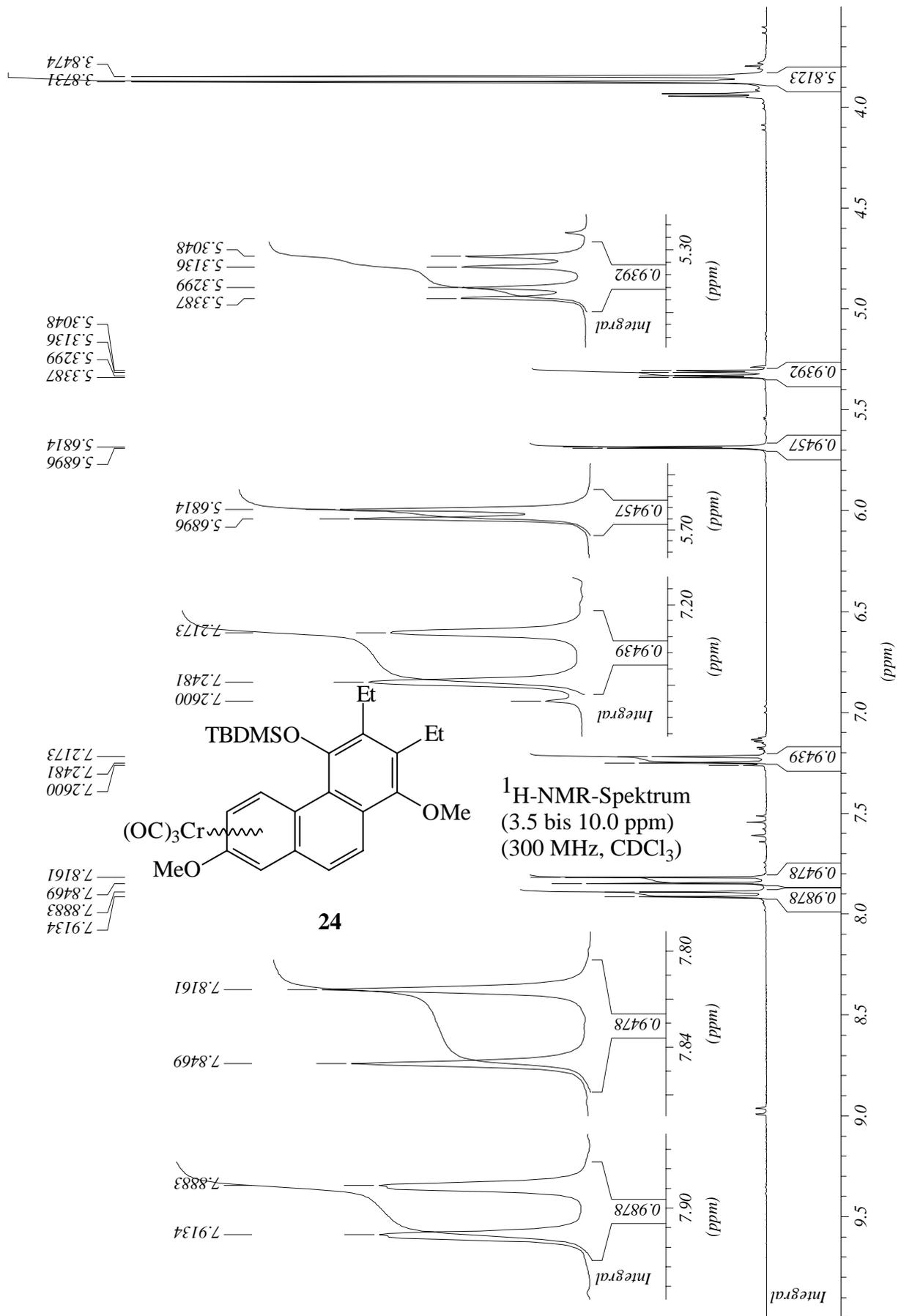
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum  
(-1.0 bis 4.5 ppm)  
(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

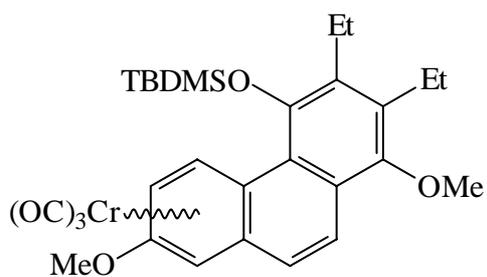
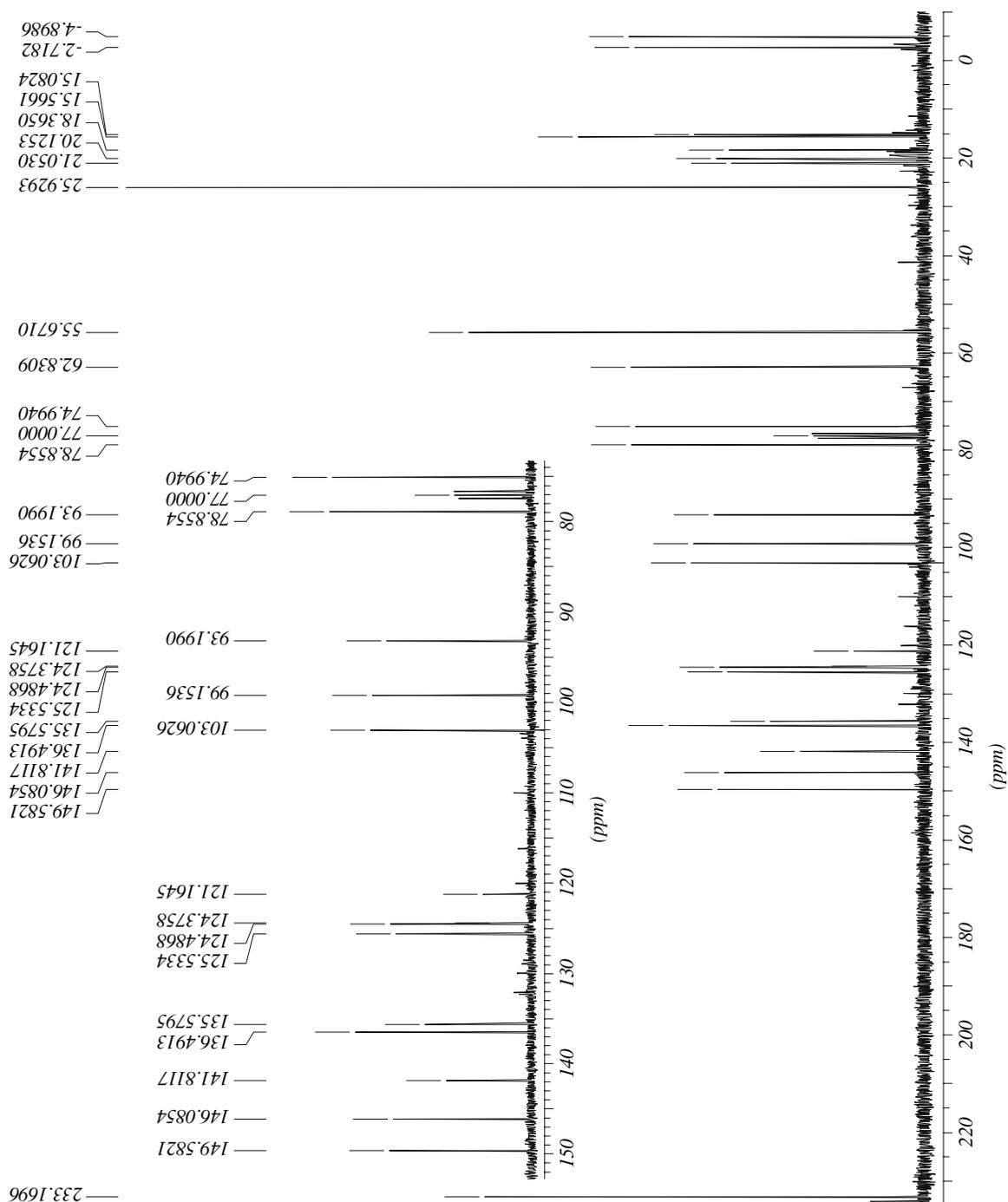








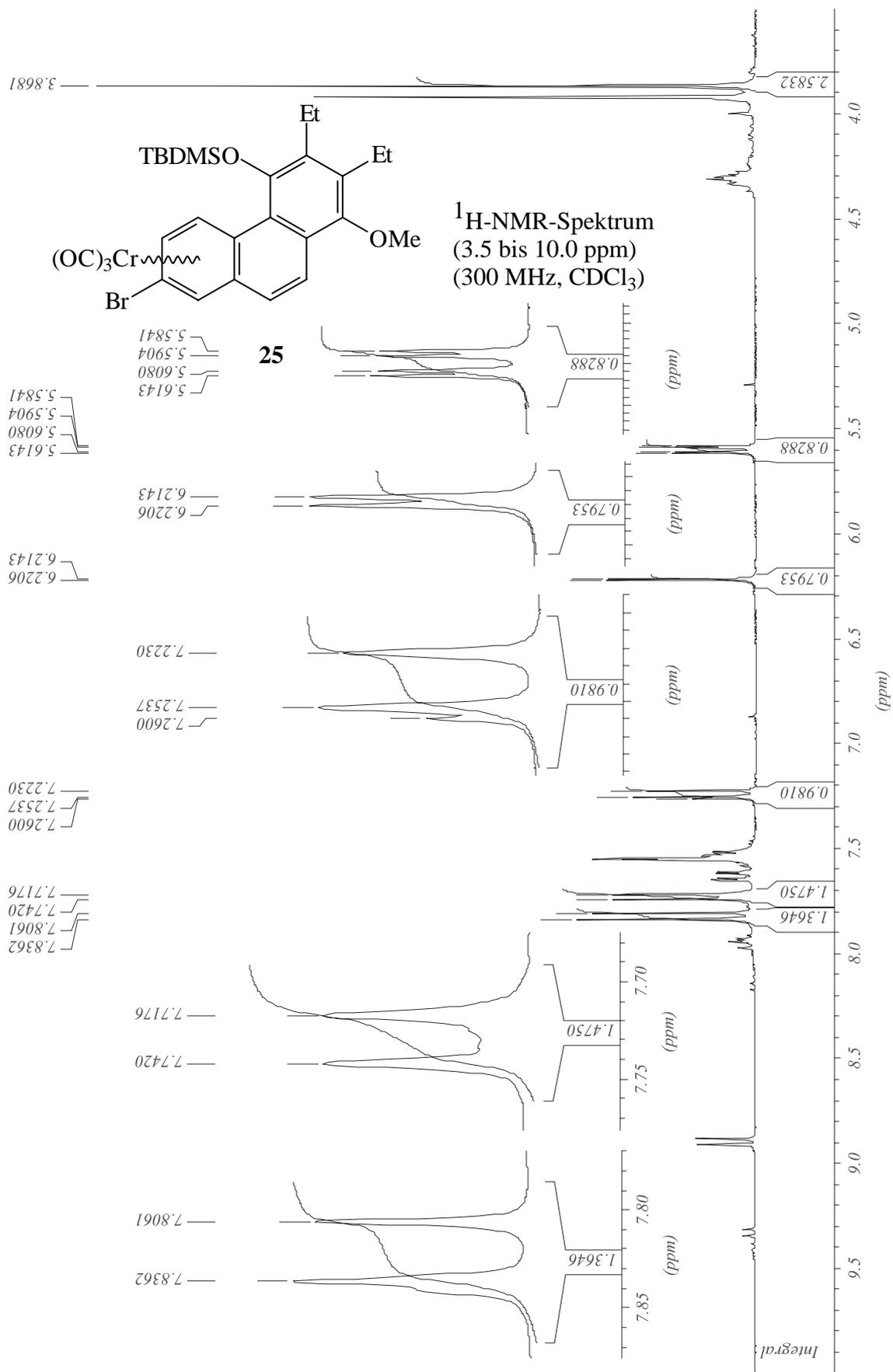


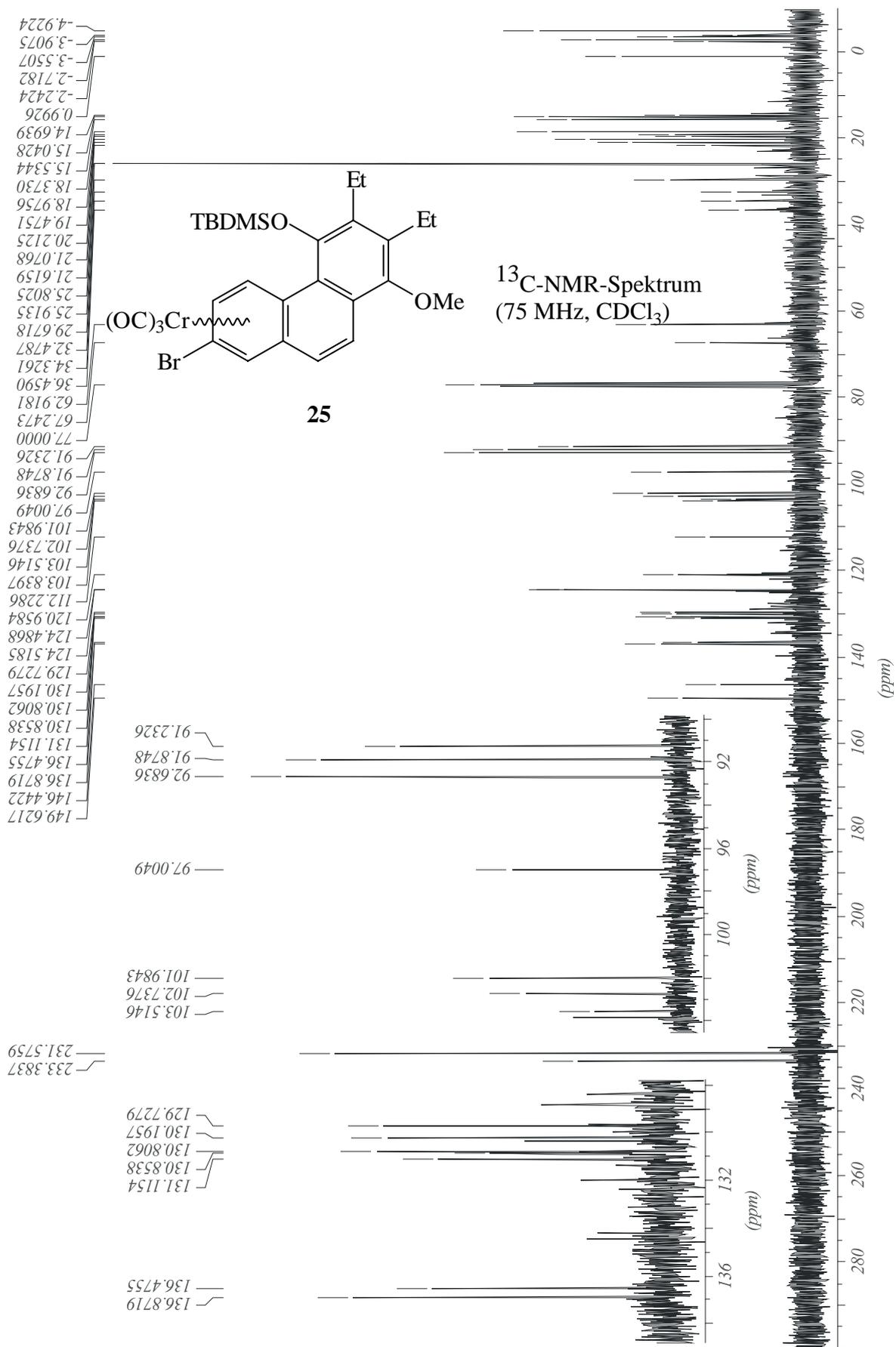


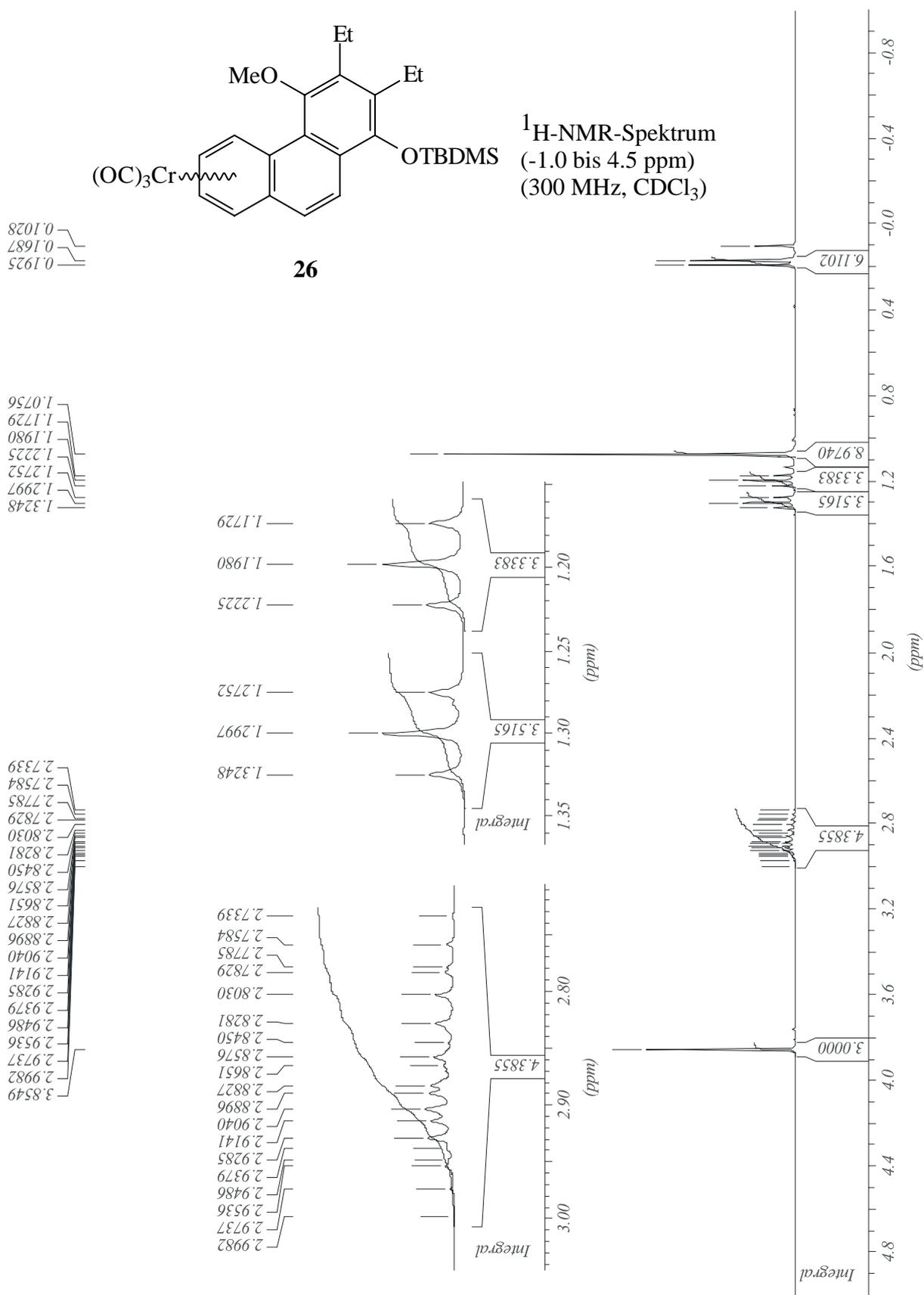
24

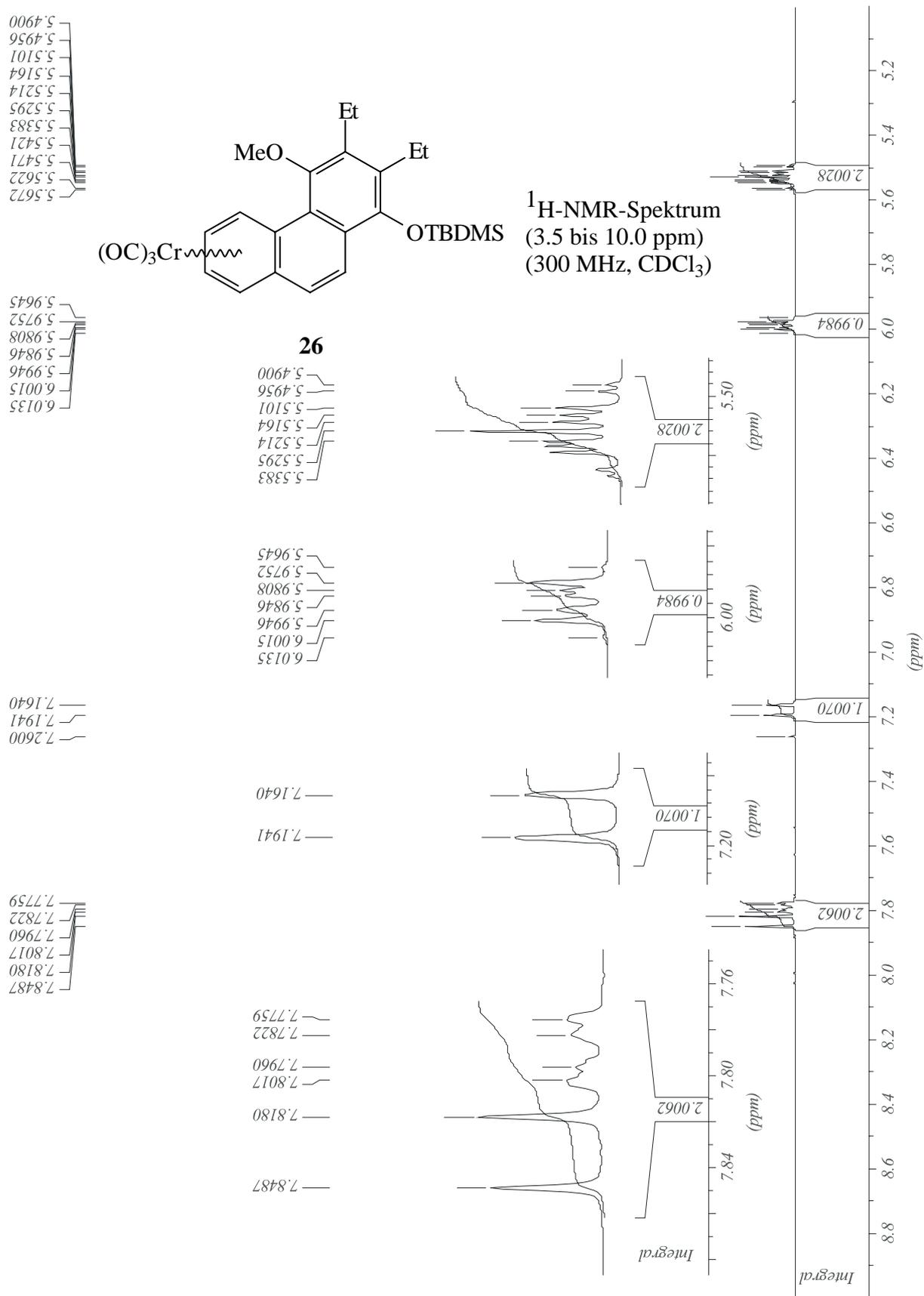
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum  
(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

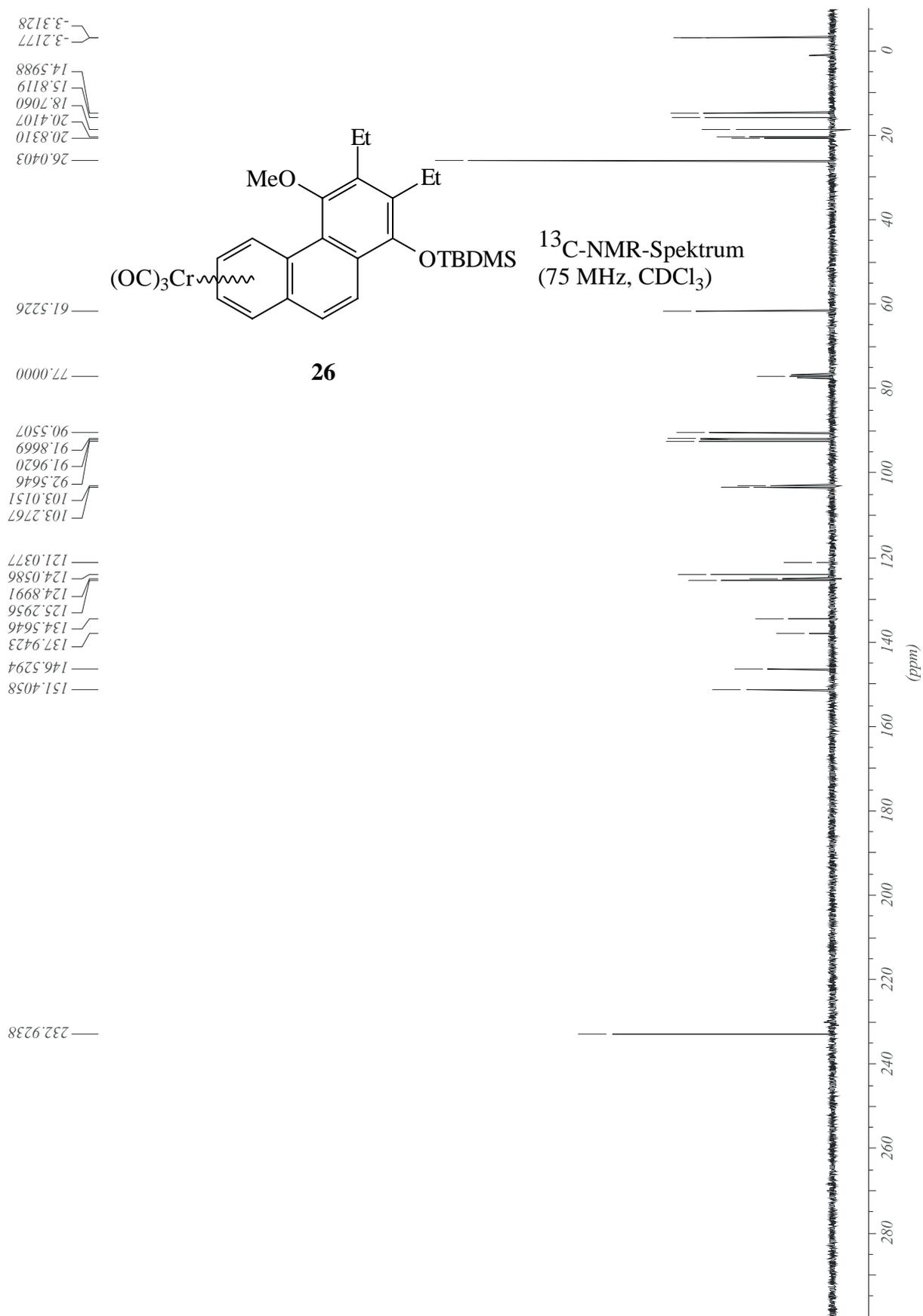


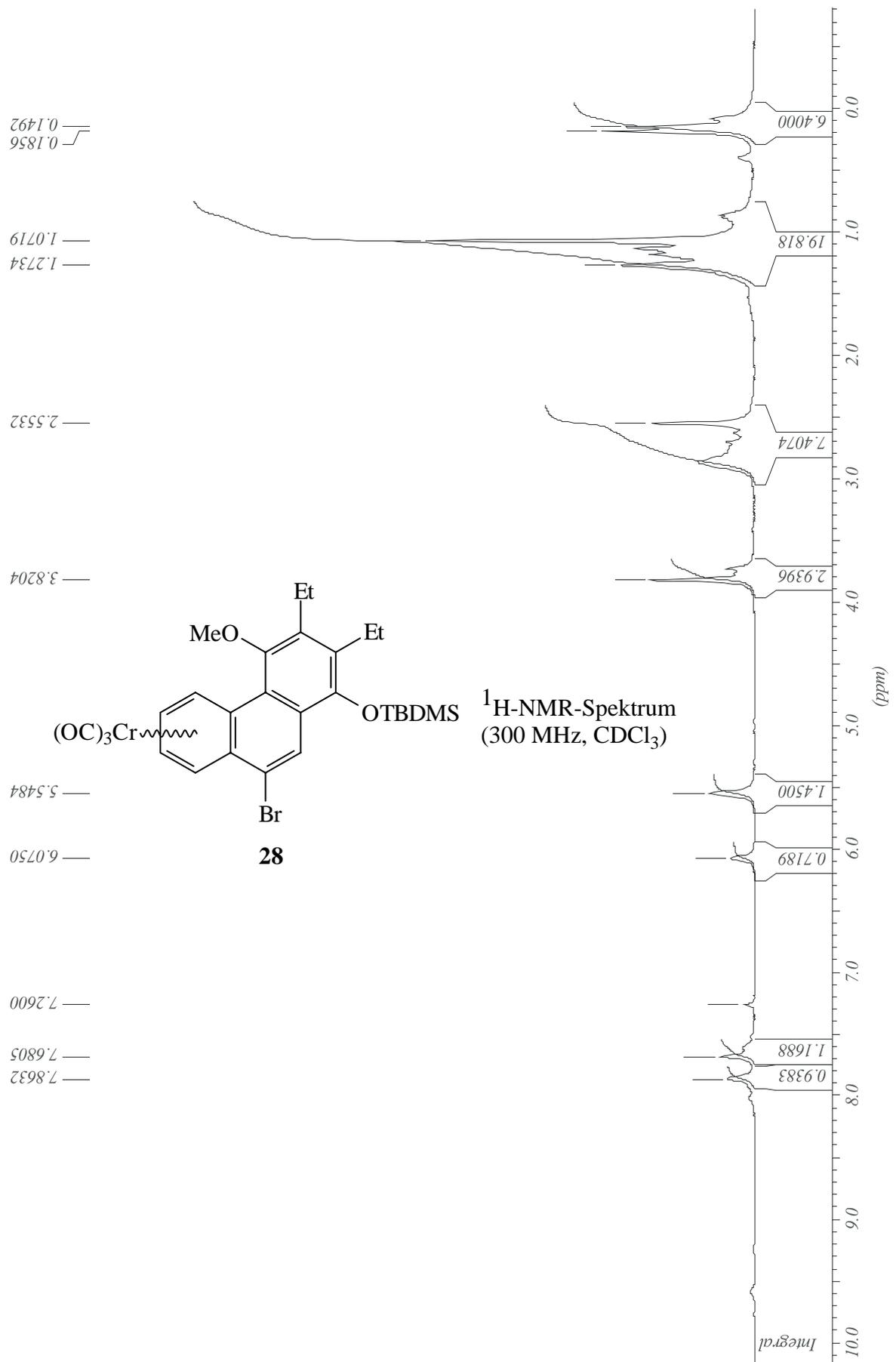


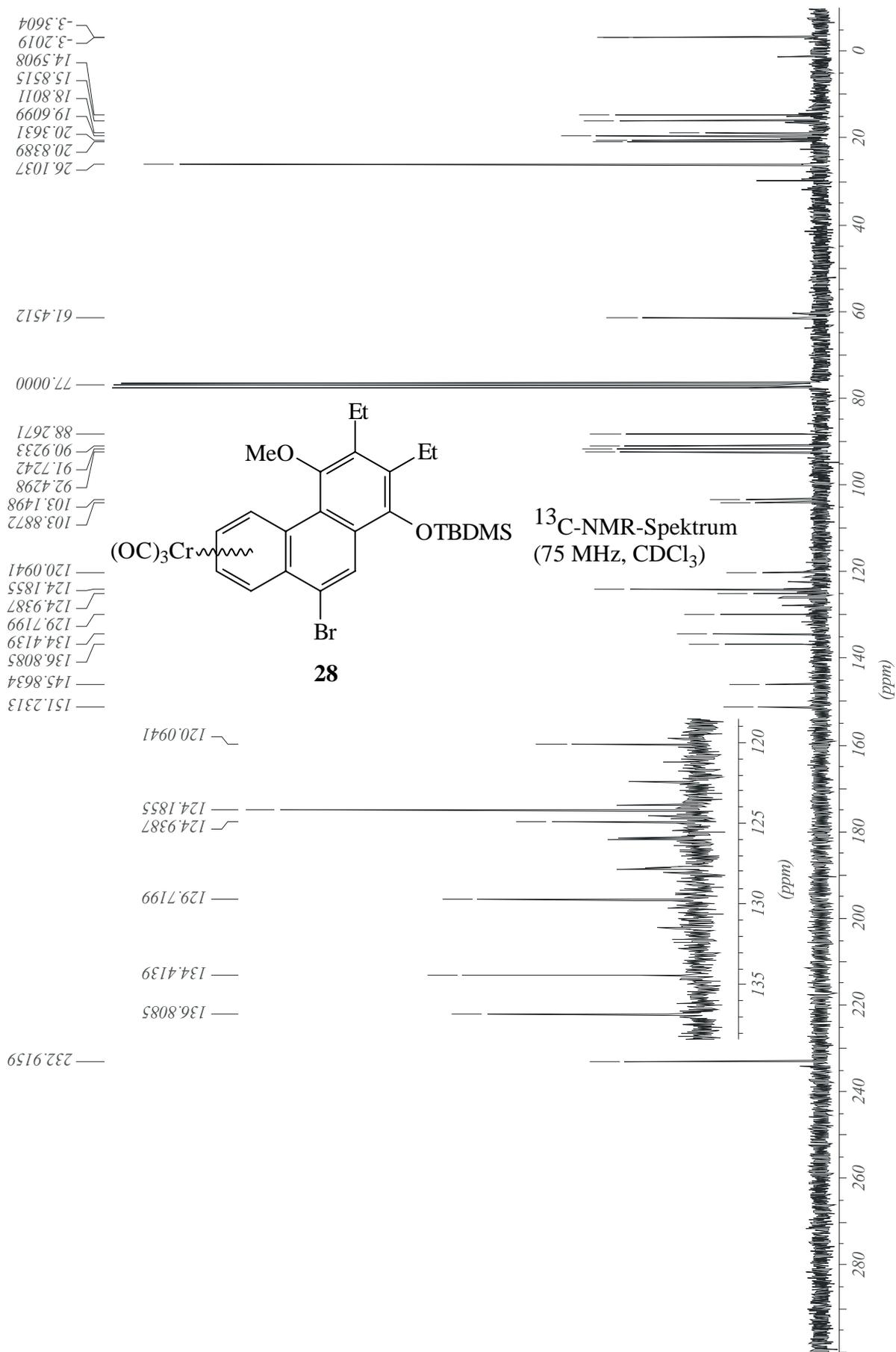






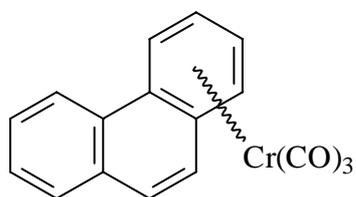
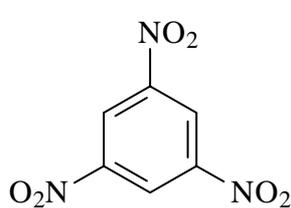
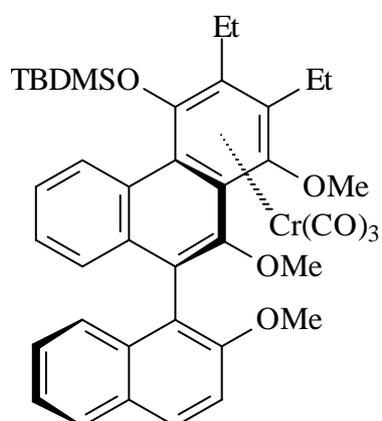
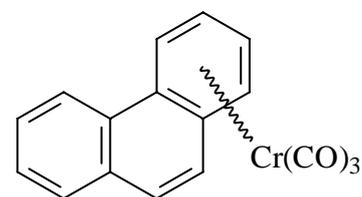
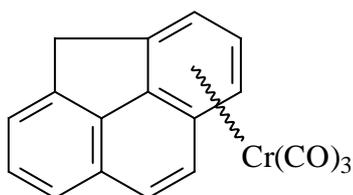
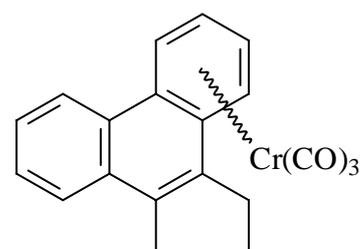
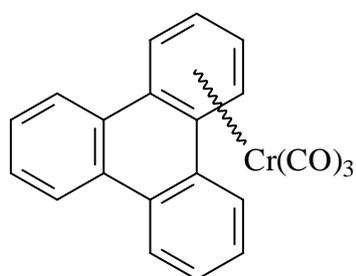
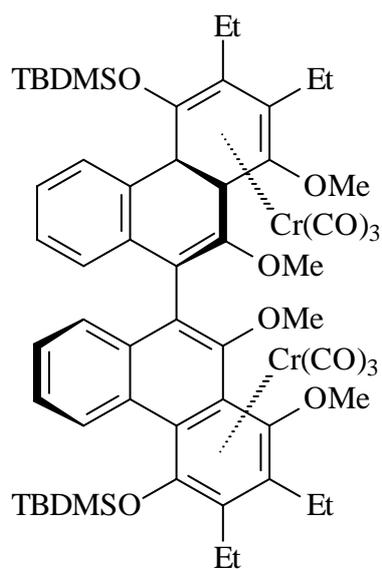




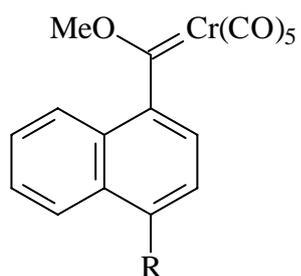


## VI.3 Strukturen ausgewählter Verbindungen

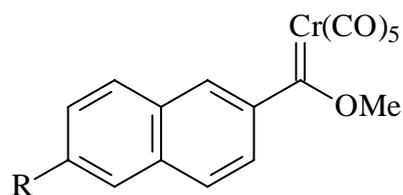
## VI.3.1 Literaturbekannte Verbindungen

**Iortho****ITNB****VII****XI****XII****XXIV****XXVIII**

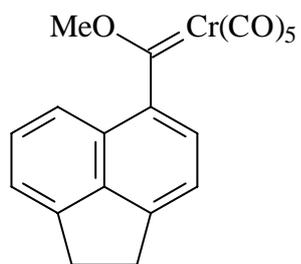
### VI.3.2 Neue Verbindungen



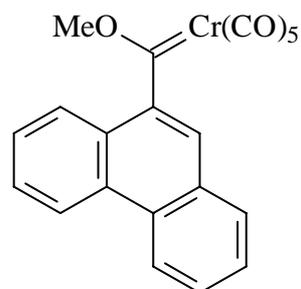
- 1** (R = H)  
**2** (R = Me)  
**3** (R = Br)  
**4** (R = F)



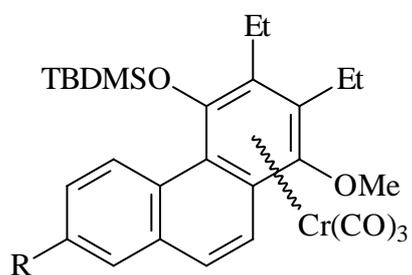
- 5** (R = H)  
**6** (R = OMe)  
**7** (R = Br)



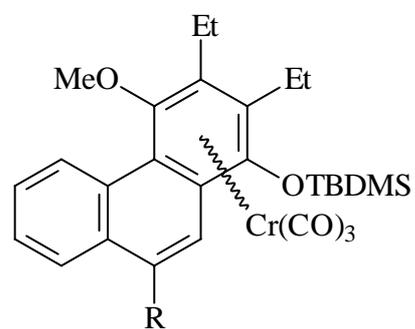
**8**



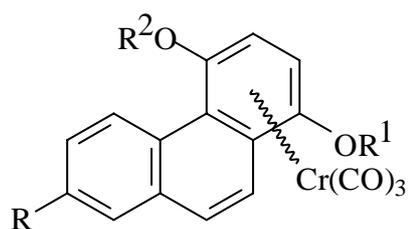
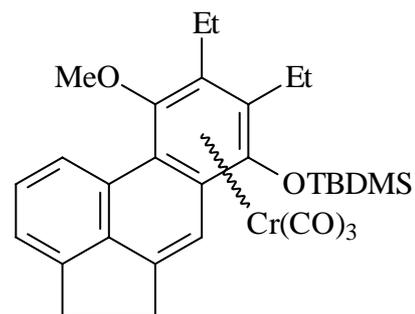
**9**



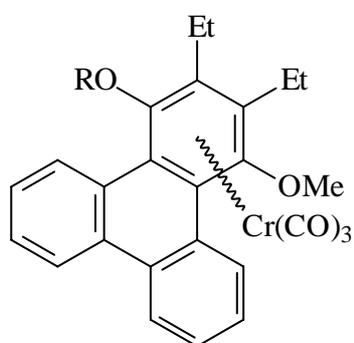
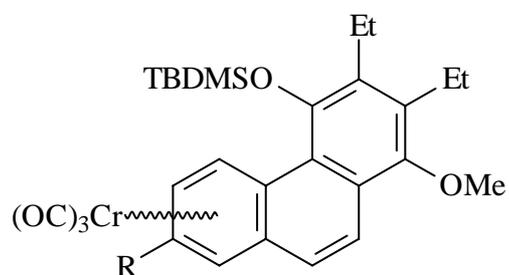
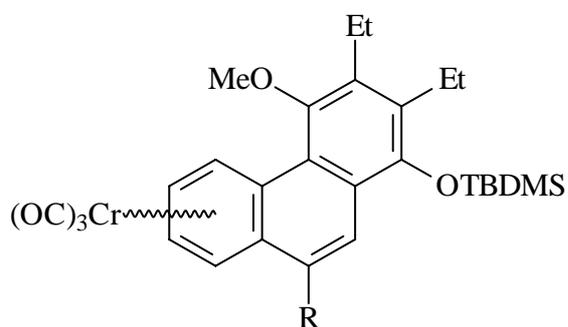
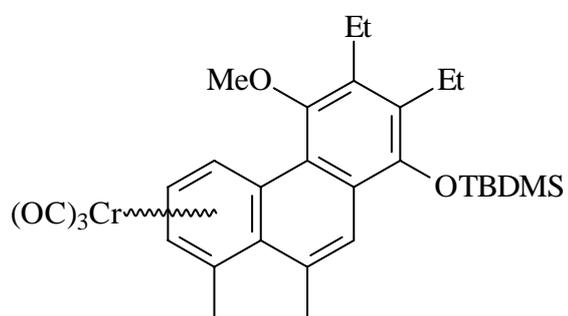
- 10** (R = H)  
**11** (R = OMe)  
**12** (R = Br)



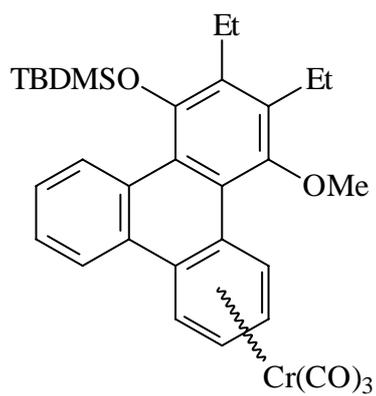
- 13** (R = H)  
**14** (R = Me)  
**15** (R = Br)  
**16** (R = F)

17 ( $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{TBDMS}$ )18 ( $R^1 = \text{TBDMS}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ )

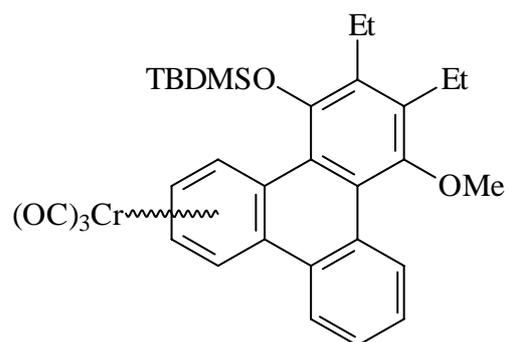
19

20 ( $R = \text{TBDMS}$ )21 ( $R = \text{Me}$ )22 ( $R = \text{Et}$ )23 ( $R = \text{H}$ )24 ( $R = \text{OMe}$ )25 ( $R = \text{Br}$ )26 ( $R = \text{H}$ )27 ( $R = \text{Me}$ )28 ( $R = \text{Br}$ )29 ( $R = \text{F}$ )

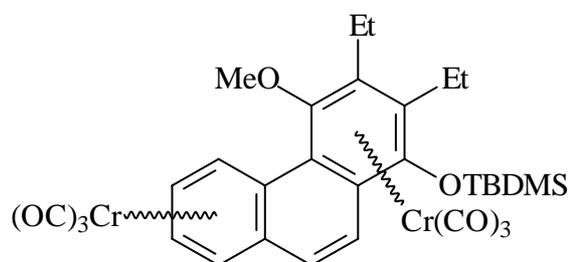
30



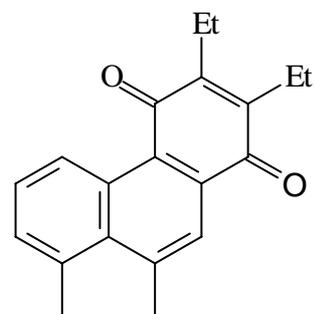
31a



31b



32



33

## VI.4 Publikationsliste

### A Zeitschriftenbeiträge

- 1.) J. Stendel jr., M. Nieger und K. H. Dötz: „Highly Substituted Hydroquinoid Phenanthrene and Triphenylene Chromium Tricarbonyls: Synthesis and Structures“, *in Vorbereitung*.
- 2.) J. Stendel jr., S. Müller, S. Kertrat, M. Dolg und K. H. Dötz: „Haptotropic Metal Migration in Highly Substituted Hydroquinoid Phenanthrene Chromium Tricarbonyls“, *in Vorbereitung*.

### B Buchbeiträge

- 3.) K. H. Dötz, J. Stendel jr.: „The Chromium-Templated Carbene Benzannulation Approach to Densely Functionalized Arenes (Dötz Reaction)“, in: *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), VCH-Wiley, Weinheim **2002**, S. 250-298.

### C Konferenzbeiträge

- 4.) Vortrag: K. H. Dötz, H. C. Jahr, J. Stendel jr. und N. Szesni: „Haptotrope Metallwanderung an Mehrkernigen Aromaten“, *8. E. O. Fischer-Tagung* im Schloß Blankensee (Berlin), Mai **2001**.
- 5.) Poster: J. Bennewitz, H. C. Jahr, D. Möhring, J. Schneider, J. Stendel jr., B. Wenzel, J. Wolf und K. H. Dötz: „Steuerbare Haptotrope Metallwanderungen: Metallorganische Schalter?“, *SFB 624 Symposium* in Bornheim-Walberberg, November **2002**.
- 6.) Poster: K. H. Dötz, J. Bennewitz, H. C. Jahr, D. Möhring, J. Schneider, J. Stendel jr., B. Wenzel: „Controlled Haptotropic Metal Migrations: Towards Organometallic Switches Based on Chromium Arenes“, *SFB 624 Symposium* in Bonn, Oktober **2003**.
- 7.) Poster: K. H. Dötz, J. Bennewitz, J. Schneider, J. Stendel jr., S. Kertrat, S. Müller und M. Dolg: „Chromium-Templated Synthesis and Haptotropic Metal Migration in Extended Arenes“, *Joint Workshop „Templates meet Catalysis“ (Bonn/Heidelberg)* in Bonn, Juni **2004**.





Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.