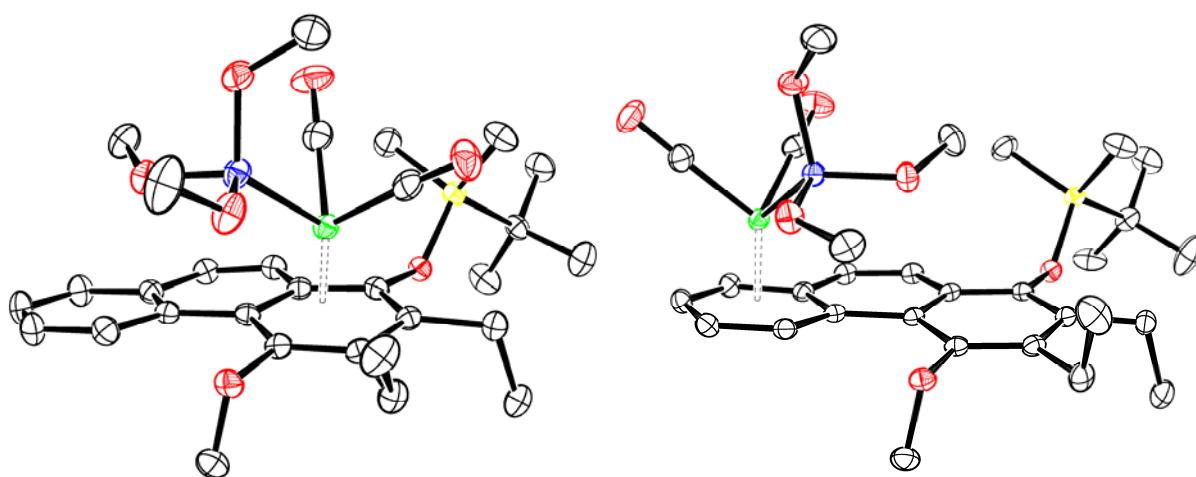


Kontrollierte haptotrope Umlagerungen von Chrom-Aren-Komplexen mit polycyclischen aromatischen Liganden



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Oliver Joistgen

aus

Bad Neuenahr-Ahrweiler

Bonn 2010

Kontrollierte haptotrope Metallumlagerungen von Chrom-Aren-Komplexen mit polycyclischen aromatischen Liganden

Dissertation

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

vorgelegt von
Oliver Joistgen
aus
Bad Neuenahr-Ahrweiler

Bonn 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis September 2010 unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

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

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

1. „*P-Coligand Tuning of the Haptotropic Metal Migration in Phenanthrene Chromium Complexes*”

O. Joistgen, A. Pfletschinger, J. Ciupka, M. Dolg, M. Nieger, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, O. Kataeva and K. H. Dötz, *Organometallics* **2009**, 28, 3473-3484.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online publiziert.

Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz

Korreferent: Prof. Dr. A. Lützen

Tag der Promotion: 3.12.2010

Erscheinungsjahr: 2010

Herrn Prof. Dr. Karl Heinz Dötz danke ich für die Möglichkeit die Promotion unter seiner Anleitung durchzuführen, seine uneingeschränkte Unterstützung und die mir gewährten Freiheiten bei der Gestaltung und Entwicklung des Themas.

Herrn Prof. Dr. Arne Lützen danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Prof. Dr. Edgar Niecke und Prof. Dr. Michael Gütschow danke ich für ihre Bereitschaft zur Teilnahme an der Prüfungskommission.

Bei Frau U. Weynand, Herrn C. Schmidt und Frau H. Spitz bedanke ich mich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren. Zur Aufnahme der Massenspektren danke ich den Mitarbeitern der Abteilung Massenspektrometrie.

Für die Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich bei Dr. Martin Nieger, Dr. Jörg Daniels sowie Dr. Gregor Schnakenburg.

Herrn Andreas Schneider danke ich für die durchgeführten HPLC-Trennungen.

Allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Besonders möchte ich mich bei meinen Kollegen aus Labor 5.060 für das gute Arbeitsklima bedanken. Herrn Dr. Jochen Möllmann danke ich für die Unterstützung in allen möglichen Dingen.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Alexander W. Koch sowie Peter Hegele für die überaus effiziente und gründliche Korrektur des Manuskriptes bedanken.

Besonderer Dank gilt meiner Familie für die Geduld und Unterstützung während der letzten Jahre.

A.	Einleitung	9
B.	Allgemeiner Teil	11
1.	Übergangsmetall-Carbenkomplexe	11
1.1.	<i>Fischer</i> -Carbenkomplexe	13
1.1.1.	Synthese von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	13
1.1.2.	Synthesepotential von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	14
2.	Chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung	18
2.1.	Mechanismus und Selektivität der [3+2+1]-Benzanellierung	19
2.2.	Synthesepotential der [3+2+1]-Benzanellierung	21
3.	Tricarbonylchrom-Arenkomplexe	23
3.1.	Synthesepotential von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen	23
4.	Haptotrope Metallumlagerung	27
4.1.	Metallwanderung als Basis für molekulare Schalter	30
C.	Zielsetzung der Arbeit	33
D.	Spezieller Teil	34
1.	Steuerung der haptotropen Metallumlagerung durch Variation der Coligandensphäre	34
1.1.	Einleitung	34
1.2.	Synthese der Cr(CO) ₂ PR ₃ -Phenanthren-Komplexe 4 - 11	34
1.2.1.	Präparative Ergebnisse	34
1.2.2.	Spektroskopische Untersuchungen der Koordinationsisomere 4 - 7	40
1.2.3.	Spektroskopische Untersuchungen der Koordinationsisomere 8 - 11	43
1.2.4.	Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 4 - 11	45
1.3.	Haptotrope Metallumlagerung der Cr(CO) ₂ PR ₃ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7	54
1.3.1.	Einleitung	54
1.3.2.	Reaktionskontrolle durch IR-Spektroskopie	54
1.3.3.	Kinetische Untersuchung der Coligand-kontrollierten Metallumlagerung	56
1.3.4.	Quantitative Analyse der Ligandeneffekte (QALE)	60
1.3.5.	Schaltbare haptotrope Umlagerung durch Variation der Coligandensphäre	62
2.	Bimetallische Chrom-Aren-Komplexe	64
2.1.	Einleitung	64
2.2.	Bis-Chrom-Phenanthren-Komplexe	67
2.2.1.	Synthese	67
2.2.2.	Spektroskopische Untersuchungen von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex 12	69

2.2.3.	Verhalten von Komplex 12 unter Umlagerungsbedingungen	72
2.3.	Bis-Chrom-Triphenylen-Komplexe	73
2.3.1.	Synthese	73
2.3.2.	Umlagerung von Bis-Cr(CO) ₃ -Triphenylen-Komplex 18	75
2.3.3.	Spektroskopische Untersuchungen von Cr(CO) ₃ -Triphenylen-Komplex 18	78
2.3.4.	Spektroskopische Untersuchungen von Bis-Cr(CO) ₃ -Triphenylen-Komplex 19	80
2.4.	Bis-Chrom-Chrysen-Komplexe	82
2.4.1.	Synthese	82
2.4.2.	Spektroskopische Untersuchungen von Cr(CO) ₅ -Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplex 22	84
2.4.3.	Spektroskopische Untersuchungen von Chrysen-Komplex 23	86
2.4.4.	Verhalten von Komplex 23 unter thermischen Umlagerungsbedingungen	89
2.4.5.	Spektroskopische Untersuchungen von 23-L	90
2.5.	Silylierung und Stannylierung des π -Liganden	91
2.5.1.	Präparative Ergebnisse	91
2.5.2.	Haptotroppe Umlagerung der Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe 24 und 25	92
2.5.3.	Spektroskopische Untersuchungen der Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe 24 und 26	95
2.5.4.	Spektroskopische Untersuchungen der Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe 25 und 27	98
3.	Phenanthrenolat-Cr(CO) ₃ -Komplexe	101
3.1.	Einleitung: Theoretische Untersuchungen und Motivation	101
3.2.	Synthese von monosubstituierten Silyl-geschützten Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexen	104
3.2.1.	Präparative Ergebnisse	104
3.2.2.	Spektroskopische Untersuchungen von 32 - 36	106
3.2.3.	Röntgenstrukturanalysen der Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe 34 bis 36	109
3.2.4.	Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 37 und 38	111
3.2.5.	Röntgenstrukturuntersuchungen der Komplexe 37 und 38	112
3.3.	Synthese der 4-TBSO-substituierten Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe	114
3.3.1.	Präparative Ergebnisse	114
3.4.	Synthese der 7- und 9-TBSO-substituierten Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe	115
3.4.1.	Synthesestrategie	115
3.4.2.	Synthese der Bromnaphthalene als Edukte für die <i>Fischer</i> -Synthese	116

3.4.3.	Synthese der <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe 45 und 46	118
3.4.4.	Benzenellierung von 45 und 46 und haptotrope Umlagerung der gebildeten Cr(CO) ₃ -Phenanthren-Komplexe.....	120
3.5.	Synthese der Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe	125
3.5.1.	Präparative Ergebnisse	125
3.5.2.	IR-Spektroskopische Untersuchungen	127
3.5.3.	Massenspektrometrische Untersuchungen	128
3.5.4.	NMR-Spektroskopische Untersuchungen.....	129
3.5.5.	Struktur von Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplex 51	133
3.6.	Umlagerungsexperimente der Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe	136
3.6.1.	Präparative Methodik.....	136
3.6.2.	Umlagerungsexperimente der Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe 51/55 und 52/56	137
3.6.3.	Umlagerungsexperimente der Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe 53 und 54	140
3.6.4.	Umlagerungsexperimente der Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe 59 und 60	142
3.6.5.	Diskussion.....	142
E.	Zusammenfassung und Ausblick.....	146
1.1.	Steuerung der haptotropen Umlagerung <i>via</i> Ligandenmodifikation.....	146
1.2.	Bimetall-Chrom-Aren-Komplexe	148
1.3.	Haptotrope Umlagerungen von Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexen	150
F.	Experimenteller Teil	154
1.	Vorbemerkungen.....	154
1.1.	Allgemeine Arbeitstechniken.....	154
1.2.	Chromatographische Verfahren	154
1.2.1.	Dünnschichtchromatographie	154
1.2.2.	Säulenchromatographie.....	154
1.2.3.	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	154
1.3.	Bestrahlungsapparaturen	155
1.4.	Analytische Methoden	155
1.4.1.	IR-Spektroskopie	155
1.4.2.	NMR-Spektroskopie	155
1.4.3.	Massenspektroskopie	155
1.4.4.	Röntgenstrukturanalyse.....	155
1.5.	Darstellung literaturbekannter Verbindungen.....	155

2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	157
2.1.	Synthese der <i>Fischer</i> -Chromcarbenkomplexe (AAV1).....	157
2.2.	[3+2+1]-Benzanellierung (AAV2).....	157
2.3.	Photochemisch induzierte haptotrope Umlagerung (AAV3).....	157
2.4.	Umlagerung der Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe (AAV4).....	158
3.	Darstellung der beschriebenen Verbindungen.....	159
3.1.	Synthese der Cr(CO) ₂ PR ₃ -Phenanthren-Komplexe 4-11	159
3.1.1.	Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,1a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 4	160
3.1.2.	Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,1a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 5	161
3.1.3.	Dicarbonyl(trimethylphosphan)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,1a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 6	162
3.1.4.	Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 7	163
3.1.5.	Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 8	164
3.1.6.	Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 9	165
3.1.7.	Dicarbonyl(trimethylphosphan)[(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 10	166
3.1.8.	Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 11	167
3.2.	Pentacarbonyl-trimethylphosphit[[μ-(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a:η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]bischrom 12	168
3.3.	Hexacarbonyl[(μ-[η ⁶ -1,2,3,4,4a,12b:η ⁶ -8b,9,10,11,12,12a])-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen]bischrom 18	169
3.4.	Hexacarbonyl[(μ-[η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a:η ⁶ -8b,9,10,11,12,12a])-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen]bischrom 19	170
3.5.	Pentacarbonyl[(7-(tricarbonyl[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-4- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom)-yl)methoxycarben]chrom 22	171
3.6.	Hexacarbonyl[(μ-[η ⁶ -1,2,3,4,4a,12a:η ⁶ -6a,7,8,9,10,10a])-bis(4,10- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysene]bischrom 23	172

3.7.	2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysen-4,10-diyl)bis(oxy)bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilan 23-L	174
3.8.	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilylphenanthren]chrom 24	174
3.9.	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-7-tributyl-stannylphenanthren]chrom 25	175
3.10.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilyl-phenanthren]chrom 26	176
3.11.	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-7-tributyl-stannylphenanthren]chrom 27	177
3.12.	<i>Tert</i> -butyldimethyl(phenanthren-1-yloxy)silan 32	178
3.13.	<i>Tert</i> -butyldimethyl(phenanthren-4-yloxy)silan 33	179
3.14.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 34 und Hexacarbonyl[$\mu(\eta^6$ -4b,5,6,7,8,8a: η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]bischrom 37	180
3.15.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4-hydroxyphenanthren]chrom 35	182
3.16.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 36 und Hexacarbonyl[$\mu(\eta^6$ -4b,5,6,7,8,8a: η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]bischrom 38	184
3.17.	(6-Bromnaphthalen-2-yloxy)(<i>tert</i> -butyl)dimethylsilan 42	186
3.18.	<i>Tert</i> -butyldimethyl(naphthalen-1-yloxy)silan 43	187
3.19.	(4-Bromnaphthalen-1-yloxy)(<i>tert</i> -butyl)dimethylsilan 44	187
3.20.	Pentacarbonyl[(6-naphthyl)-2- <i>tert</i> -butyl-dimethylsilyloxycarben]chrom 45	188
3.21.	Pentacarbonyl[(4-naphthyl)-1- <i>tert</i> -butyl-dimethylsilyloxycarben]chrom 46	189
3.22.	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-1,4-dimethoxy-7- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 47	190
3.23.	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-1,4-dimethoxy-9- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 48	191
3.24.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1,4-dimethoxy-7- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 49	192
3.25.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1,4-dimethoxy-9- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 50	193
3.26.	Cr(CO) ₃ -Phenanthrenolat-Komplexe 51-60	194

3.26.1. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-1-olat}chrom] 51	194
3.26.2. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-4-olat}chrom] 52	195
3.26.3. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-7-olat}chrom] 53	195
3.26.4. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-9-olat}chrom] 54	196
3.26.5. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-1-olat}chrom] 55	197
3.26.6. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-4-olat}chrom] 56	197
3.26.7. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-7-olat}chrom] 57	198
3.26.8. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-9-olat}chrom] 58	198
3.26.9. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-phenanthren-1-olat}chrom] 59	199
3.26.10.[Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-phenanthren-4-olat}chrom] 60	199
G. Anhang	201
1. Liste der nummerierten Verbindungen.....	201
2. Abkürzungsverzeichnis.....	204
3. HPLC-Chromatogramme und UV-Spektren von 18 und 19	206
4. Ausgewählte NMR-Spektren.....	212
5. Röntgenstrukturdaten.....	255
5.1. Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,1a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 4	255
5.2. Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,1a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 5	261
5.3. Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,1a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 7	268
5.4. Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η ⁶ -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 8	275

5.5.	Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 9	280
5.6.	Dicarbonyl(trimethylphosphan)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 10	287
5.7.	Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 11	292
5.8.	Pentacarbonyl-trimethylphosphit[[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a: η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]bischrom 12	299
5.9.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 3	306
5.10.	Hexacarbonyl[(η^6 : η^6 -[1,2,3,4,4a,12b:8b,9,10,11,12,12a])-1- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-triphenylen]bischrom 18	312
5.11.	Pentacarbonyl[(7-(tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-4- <i>tert</i> -butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom)-yl)methoxycarben]chrom 22	320
5.12.	<i>anti</i> -Hexacarbonyl[(μ -[η^6 -1,2,3,4,4a,12a: η^6 -6a,7,8,9,10,10a])-bis(4,10- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysene]bischrom 23-anti	327
5.13.	<i>syn</i> -Hexacarbonyl[(μ -[η^6 -1,2,3,4,4a,12a: η^6 -6a,7,8,9,10,10a])-bis(4,10- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysene]bischrom 23-syn	333
5.14.	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilylphenanthren]chrom 24	339
5.15.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilyl-phenanthren]chrom 26	344
5.16.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 34	350
5.17.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4-hydroxyphenanthren]chrom 35	356
5.18.	Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-phenanthren]chrom 36	360
5.19.	Hexacarbonyl[μ (η^6 -4b,5,6,7,8,8a: η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 37	365
5.20.	Hexacarbonyl[μ (η^6 -4b,5,6,7,8,8a: η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 38	372

5.21.	[Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η ⁶ -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-1-olat}chrom] 51	380
6.	Publikationsliste.....	387
6.1.	Zeitschriftenbeiträge	387
6.2.	Posterbeiträge.....	387
H.	Referenzen.....	389

A. Einleitung

Die Metallorganische Chemie, welche als Bindeglied zwischen anorganischer und organischer Chemie entstand, hat sich mittlerweile als eigenständiges Fachgebiet innerhalb der Chemie etabliert. Besonders in den letzten fünfzig Jahren hat die Metallorganische Chemie einen rasanten Fortschritt erfahren. Die Entdeckung neuer Synthesemethoden mit Hilfe von metallorganischen Reagenzien sowie die Entwicklung von metallorganischen Katalysatoren führten dazu, dass heute eine Vielzahl von Verbindungen selektiv und atomökonomisch¹ hergestellt werden können. Die Bedeutung dieser Entwicklung für die chemische Forschung wird bei der Betrachtung der vergebenen Nobelpreise auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie deutlich. So erhielt 1912 *Victor Grignard* den Nobelpreis für die Synthese der ersten Magnesiumorganischen Verbindungen.² 1963 erhielten *Karl Ziegler* und *Giulio Natta* den Nobelpreis für die Entwicklung von metallkatalysierten Polymerisationsreaktionen.³ Es folgten später *Ernst Otto Fischer* und *Geoffrey Wilkinson* welche für ihre Arbeiten an den Sandwichkomplexen Ferrocen und Dibenzolchrom gewürdigt wurden.⁴ Aus neuerer Zeit seien die Nobelpreise auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse⁵ für *William S. Knowles*, *Ryoji Noyori* und *K. Berry Sharpless* sowie auf dem Gebiet der metallkatalysierten Olefinmetathesereaktionen⁶ für *Richard R. Schrock*, *Yves Chauvin* und *Robert H. Grubbs* erwähnt. Dieses Jahr wurden die Arbeiten auf dem Gebiet der Palladiumkatalyse durch die Vergabe des Nobelpreises an *Richard Heck*, *Ei-ichi-Negishi* und *Akira Suzuki* geehrt.

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der metallorganischen Chemie ist heute die stereoselektive Synthese. Eine Vielzahl großtechnischer Verfahren greift heute auf metallorganische Reagenzien zurück, wie zum Beispiel in der asymmetrischen Darstellung des gegen die Parkinson'sche Krankheit wirksamen L-DOPA im *Monsanto-Prozeß*⁷ oder in der asymmetrischen Synthese des Menthols im *Takasago-Prozeß*.⁸

Neben den industriellen Anwendungen hat die metallorganische Chemie aber auch für den präparativ arbeitenden Chemiker eine Reihe von neuen Synthesemöglichkeiten geliefert. Dazu zählen unter anderem die Palladium-vermittelten C-C-Kupplungsreaktionen wie zum Beispiel die *Suzuki*-,⁹ *Stille*-,¹⁰ und *Heck*-Reaktion¹¹ sowie die stereoselektive Funktionalisierung von Olefinen mit Hilfe der *Sharpless*-Epoxidierung.¹²

Dies zeigt das rege Interesse an metallvermittelten Reaktionen, in denen das jeweilige Metallzentrum oftmals als molekulare Schablone („*Templat*“) angesehen werden kann und

dabei die benötigten Reaktionspartner in der eigenen Koordinationssphäre in die zur Reaktion benötigte räumliche Nähe bringt.

Die hier vorgestellte Arbeit befasst sich mit Chromtemplat-vermittelten Reaktionen zum Aufbau von polycyclischen Arensystemen und anschließender Verschiebung dieses Templates entlang der gebildeten π -Liganden.

B. Allgemeiner Teil

1. Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Übergangsmetallkomplexe, welche formal eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen, werden als Übergangsmetall-Carbenkomplexe¹³ bezeichnet. Historisch bedingt unterscheidet man zwischen zwei Klassen von Carbenkomplexen, welche nach ihren Entdeckern benannt sind und als *Fischer*¹⁴ - bzw. *Schrock*¹⁵-Carbenkomplexe klassifiziert werden. Beide Typen von Carbenkomplexen verhalten sich komplementär in Bezug auf die Reaktivität des Carbenzentrums, welche bestimmt wird durch die Wahl des Metalls und dessen Ligandensphäre sowie durch die an das Carbenzentrum gebundenen Substituenten. Klassische *Fischer*-Carbenkomplexe besitzen demnach ein Übergangsmetall der 6. bis 8. Nebengruppe in niedriger Oxidationsstufe, die Ligandensphäre enthält Liganden mit π -Akzeptoreigenschaften. Das Carbenkohlenstoffatom ist durch π -Donorsubstituenten stabilisiert und besitzt elektrophilen Charakter. *Schrock*-Carbenkomplexe hingegen enthalten ein Übergangsmetall der 3. bis 5. Nebengruppe in hoher Oxidationsstufe. Das Carbenzentrum besitzt keine π -Donor-Substituenten und weist auf nucleophilen Charakter.

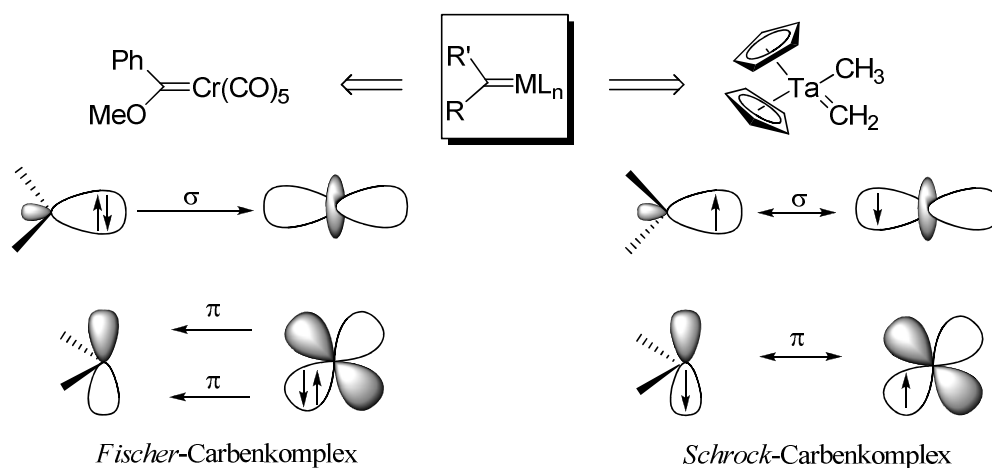


Abbildung 1: Typische *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexe und ihre Bindungssituation.

Die vorherrschende Bindungssituation in Übergangsmetall-Carbenkomplexen lässt sich mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell*^{16,17} deuten. Betrachtet man die an der Bindung beteiligten Grenzorbitale, so liegt die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in *Fischer*-Carbenkomplexen als Überlagerung zweier dativer Wechselwirkungen vor. Das voll besetzte sp^2 -Orbital des Carbenkohlenstoff doniert im Sinne einer σ -Hinbindung in ein leeres d-Orbital

des Metallzentrums, dazu erfolgt eine π -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital des Metallzentrums in das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffs. In *Schrock*-Carbenkomplexen liegen dagegen zwei unpolare kovalente Wechselwirkungen vor (Abbildung 1).

Theoretische Berechnungen von *Hall*¹⁸ zeigen, dass Carbene in *Fischer*-Carbenkomplexen als Singulett-Carbene, in *Schrock*-Carbenkomplexen dagegen als Triplett-Carbene vorliegen.

Einen weiteren Ansatz, die Reaktivität von *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexen zu beschreiben, bietet das von *Hoffmann*¹⁹ entwickelte Modell der Isolobalität, in welchem die Reaktivität von Molekülfragmenten mit der Natur der beteiligten Grenzorbitale korreliert wird. Nach der Definition sind zwei Fragmente dann isolobal zueinander, wenn sich deren Grenzorbitale in Energie, Symmetrieeigenschaften und Anzahl der Elektronen ähneln. Danach gleichen *Fischer*-Carbenkomplexe in ihrem Reaktionsverhalten den Carbonsäure-derivaten. Das Reaktionsverhalten von *Schrock*-Carbenkomplexen ähnelt dagegen den *Wittig*²⁰-Reagenzien, was bei der Verwendung des *Tebbe*²¹-Reagenzes zur Olefinsynthese deutlich wird. Carbenkomplexe des *Schrock*-Typs haben herausragende Anwendung in der Olefinmetathese²² gefunden. Besonders aktive Katalysatoren besitzen Ruthenium- oder Molybdän-Metallzentren, die unter anderem von *Grubbs*,²³ *Schrock*²⁴ und *Hoveyda* entwickelt wurden (Abbildung 2).

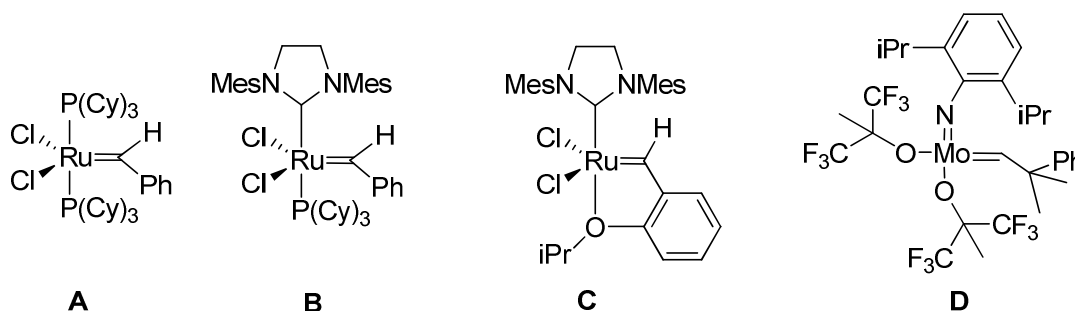


Abbildung 2: Ausgewählte *Schrock*-Carbenkomplexe für die Olefinmetathese.

Hier sei der von *Schrock* entwickelte Molybdän-Imidokomplex **D**²⁵, die von *Grubbs* entwickelten Ruthenium-Benzyliden-Komplexe **A**²⁶ und **B**²⁷ und der von *Hoveyda* entwickelte Ruthenium-Komplex **C**²⁸ erwähnt. Besonders durch den Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC)²⁹ als Liganden konnte die katalytische Aktivität der *Grubbs*-Katalysatoren stark erhöht werden.

1.1. Fischer-Carbenkomplexe

In der vorliegenden Arbeit finden ausschließlich *Fischer*-Carbenkomplexe Anwendung, weshalb an dieser Stelle genauer auf deren Darstellung sowie Synthesepotential eingegangen wird.

1.1.1. Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen

Zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen wurden in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene Syntheserouten entwickelt. Die klassische *Fischer*-Route³⁰ hat sich dabei besonders bewährt (Abbildung 3).

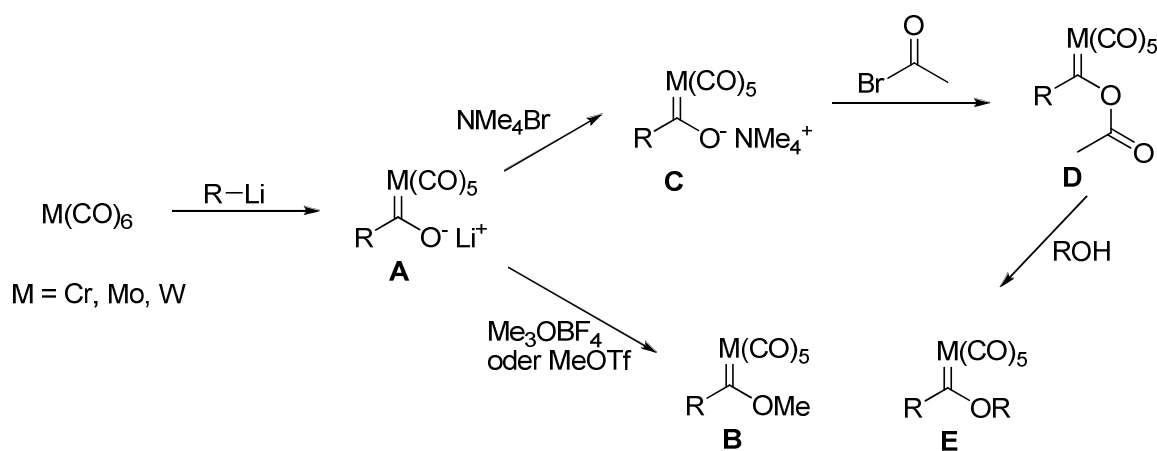


Abbildung 3: *Fischer*-Route zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen.

Über eine Sequenz von nucleophilem Angriff eines Lithiumorganyls an einen Carbonyl-liganden des Metallhexacarbonyls und einer Alkylierung des intermediären Acylmetalates **A**, erhält man über die *Fischer*-Route die gewünschten Carbenkomplexe **B**. Die Alkylierung erfolgt üblicherweise mit harten Alkylierungsmitteln, wie Trialkyloxoniumsalzen oder Alkyltriflaten. Eine Variation der Syntheseroute verläuft über die Bildung des Ammoniumsalzes **C**^{10b} und anschließender Umsetzung mit Acetylbromid oder Pivaloylchlorid. Die so gebildeten thermisch labilen Acyloxycarbenkomplexe **D**³¹ lassen sich über eine Alkohololyse zu Alkoxy-carbenkomplexen **E**³² umsetzen. Wobei bei Verwendung enantiomerenreiner Alkohole optisch aktive *Fischer*-Carbenkomplexen zugänglich sind.³³

Als alternativer Weg zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen hat sich die nach ihren Entdeckern benannte *Semmelhack-Hegedus*-Route etabliert (Abbildung 4).³⁴ Bei dieser Variante wird das Metallhexacarbonyl im ersten Schritt durch Kalium-Graphit zum Dikaliumpentacarbonylmetallat **A** reduziert. Die Reaktion des Metallates mit Säurechloriden führt zur Bildung von Acylmetalaten **B**, welche, in Analogie zur *Fischer*-Route, im letzten Schritt alkyliert werden.

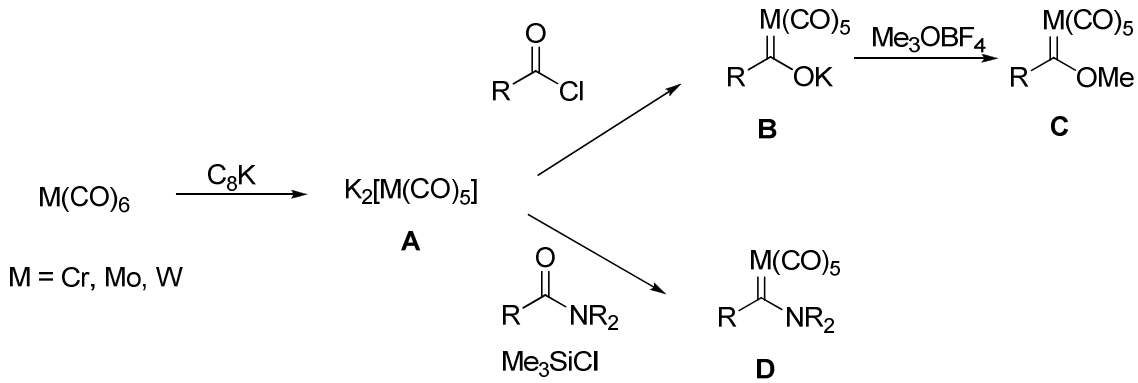


Abbildung 4: Semmelhack-Hegedus-Route zur Synthese von Fischer-Carbenkomplexen.

Die Umsetzung von Dikaliumpentacarbonylmetallat **A** mit Säureamiden und anschließender Reaktion mit Trimethylsilylchlorid liefert hingegen Aminocarbene vom Typ **D**.

1.1.2. Synthesepotential von Fischer-Carbenkomplexen

Fischer-Carbenkomplexe haben sich seit ihrer Entdeckung äußerst vielseitige Synthesebausteine in der organischen Synthese etabliert.^{35,1g} So reagieren Fischer-Carbenkomplexe, bedingt durch den elektrophilen Charakter des Carbenzentrums, mit Nucleophilen, wie z.B. Aminen³⁶ und Thiolaten³⁷, zu den entsprechenden Amino- bzw. Thiocarbene-complexen.

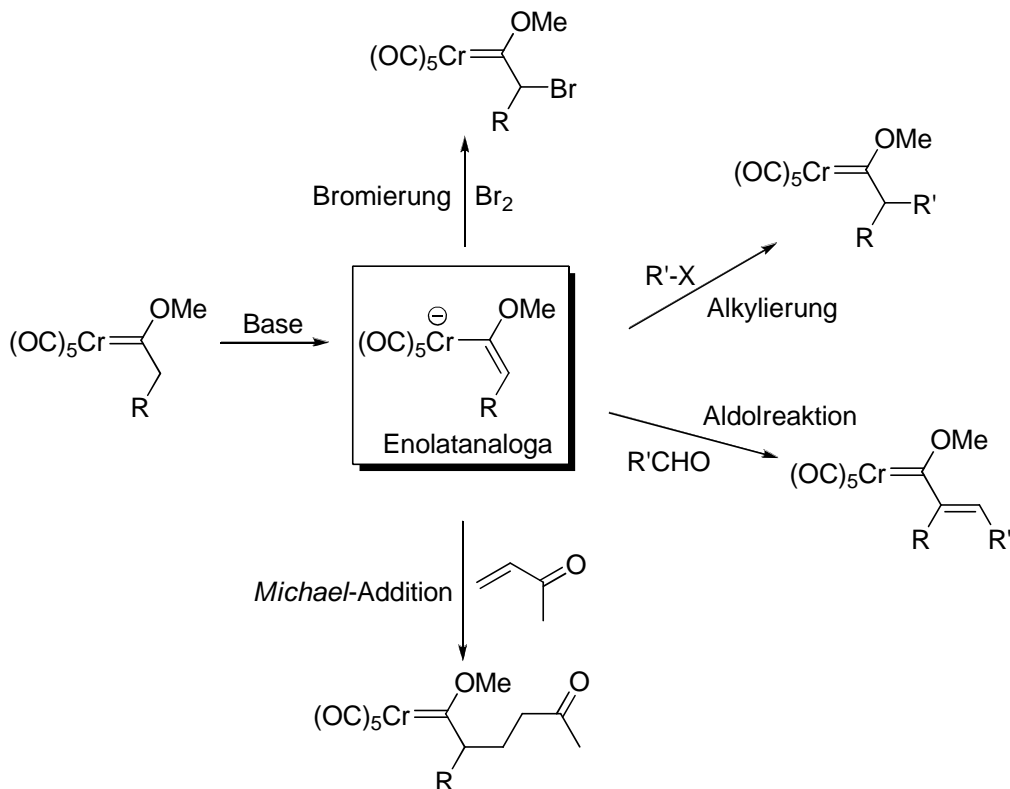


Abbildung 5: Esteranalogue Reaktionen von Fischer-Carbenchromkomplexen.

Die Isolobalität von *Fischer*-Carbenkomplexen zu Carbonylverbindungen zeigt sich durch die zahlreichen esteranalogen Eigenschaften. *Fischer*-Carbenkomplexe lassen sich, aufgrund der erhöhten α -CH-Acidität, leicht in α -Position deprotonieren.³⁸ Die so gebildeten Enolatanaloga ermöglichen Aldolreaktionen³⁹, *Michael*-Additionen⁴⁰ sowie α -C-Alkylierungen⁴¹ (Abbildung 5).

Durch den stark elektronenziehenden Effekt des Pentacarbonylmetallfragmentes sind α,β -ungesättigte ausgezeichnete Dienophile und wurden erfolgreich in *Diels-Alder*-Reaktionen⁴² eingesetzt. *Fischer*-Carbenkomplexe reagieren ebenfalls mit 1,3-Dipolen⁴³ in [3+2]-Cycloadditionen (Abbildung 6).

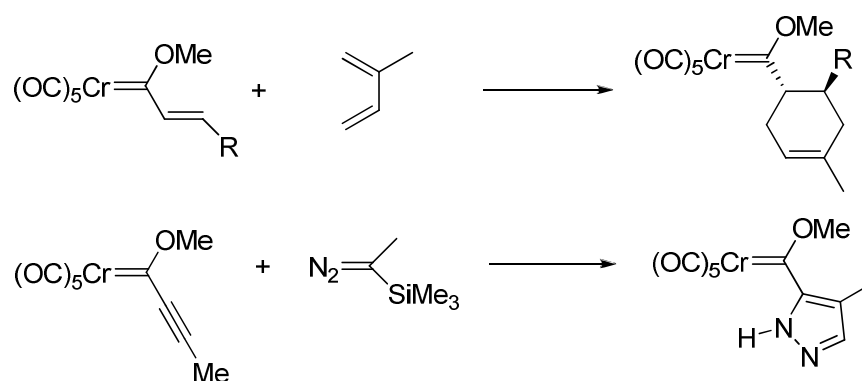


Abbildung 6: Anwendung von *Fischer*-Carbenchromkomplexen in [4+2]- und [3+2]-Cycloadditionen.

Die Synthese von Vierringsystemen gelingt durch [2+2]-Cycloaddition⁴⁴, der Transfer des Carbenliganden auf ein Alken führt schließlich durch Cyclopropanierung zur Bildung von Dreiringsystemen.⁴⁵ Ebenfalls zugänglich sind 7-gliedrige Ringsysteme, was durch Synthese eines Cycloheptadienol-Derivates mittels [5+2]-Carbocyclisierung⁴⁶, sowie 8-gliedrige Ringsysteme wie durch die Synthese eines Cyclooctatrienon-Derivates⁴⁷ illustriert werden konnte (Abbildung 7).

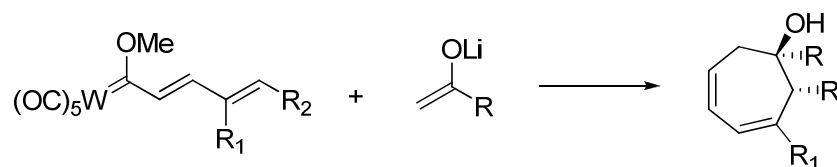


Abbildung 7: Synthese eines 7-gliedrigen Ringes über eine [5+2]-Carbocyclisierung.⁴⁶

Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit Transmetallierungsreaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen.^{35d} Eine Übertragung des Carbenliganden auf andere Übergangsmetalle ist schon seit einiger Zeit bekannt,⁴⁸ ebenso die Tatsache, dass die Bildung von Carbendimeren aus *Fischer*-Carbenkomplexen üblicherweise erst bei Temperaturen über 130° C eintritt.⁴⁹ Der Befund das die Dimerisierung von Carbenliganden durch Palladium katalysiert wird⁵⁰,

gab den Anstoß zu weiteren Untersuchungen auf dem Gebiet der katalytischen Transmetallierung. Dabei zeigen neben Palladium auch Rhodium⁵¹, Nickel⁵² und Kupfer⁵³ katalytische Aktivität. Der synthetische Nutzen der katalytischen Transmetallierung wird bei der Betrachtung der Nickel(0)-katalysierten Umsetzung von *Fischer*-Carbenkomplexen mit Alkinen deutlich (Abbildung 8).

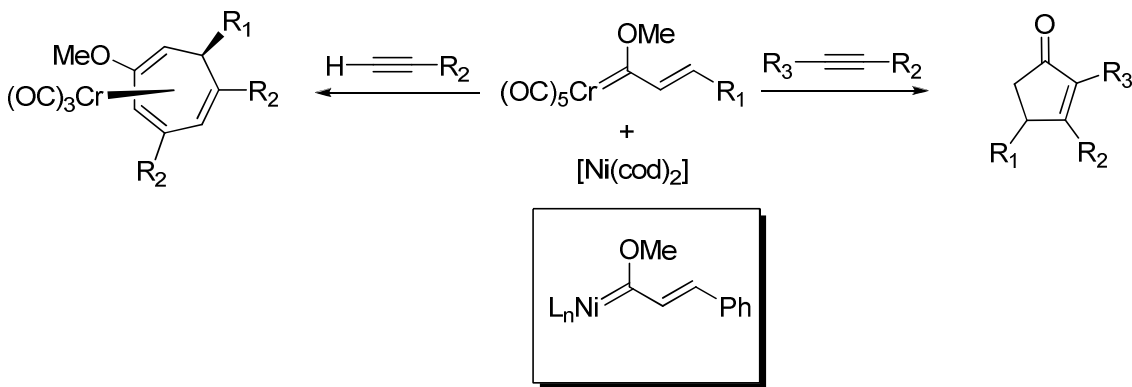


Abbildung 8: Nickel(0)-katalysierte Cycloadditionen von *Fischer*-Carbenchromkomplexen mit Alkinen.

Die durch Chrom-Nickel-Austausch gebildeten intermediären Nickelcarbenkomplexe reagieren mit terminalen Alkinen über eine doppelte Alkininsertion unter Ausbildung von Cycloheptatrien-Ringsystemen, wohingegen disubstituierte Alkine Cyclopentenone liefern. Die Alkininsertionen verlaufen dabei vollständig regioselektiv.^{52a,c}

Durch Transmetallierung von *Fischer*-Carbenkomplexen auf weitere Übergangsmetalle konnten eine Reihe neuartiger *Fischer*-Carbenkomplexe synthetisiert werden. Erwähnt seien hier einerseits der erste Kupfer(I)-Alkoxy-carbenkomplex⁵³ sowie ein neuartiger Palladium(II)-Biscarben-Komplex (Abbildung 9).⁵⁴ Kürzlich gelang ebenfalls die Transmetallierung mit Gold unter Ausbildung von *Fischer*-Goldcarbenkomplexen.⁵⁵

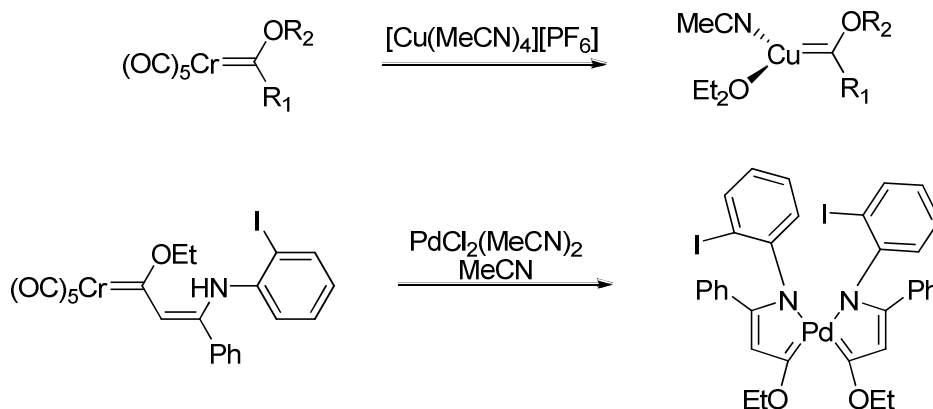


Abbildung 9: Synthese eines neuartigen Pd(II)-Biscarbenkomplexes sowie eines Kupfercarbenkomplexes.

Das breite Anwendungsspektrum von *Fischer*-Carbenkomplexen als Synthesebausteine in chemischen Reaktionen haben sie zu wichtigen Werkzeugen gemacht. Von besonderem synthetischen Nutzen ist die Umsetzung von α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen mit Alkinen zum Aufbau von hochsubstituierten hydrochinoiden aromatischen Systemen, welche als [3+2+1]-Benzannelierung bekannt ist.

2. Chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung

Die 1975 von Dötz⁵⁶ erstmals beschriebene thermische [3+2+1]-Benzanellierung von α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen mit Alkinen bietet einen einfachen Zugang zu Tricarbonylchrom-komplexierten hochsubstituierten aromatischen Systemen (Abbildung 10).⁵⁷

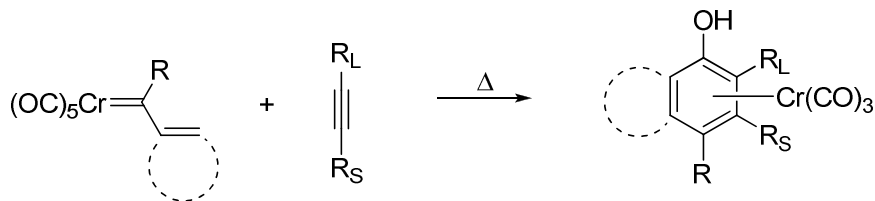


Abbildung 10: Chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung.

Die [3+2+1]-Benzanellierung illustriert eindrucksvoll, wie Metallzentren als Template in organischen Reaktionen fungieren können. Die Kombination eines C_1 -Bausteins (CO-Ligand), eines C_2 -Bausteins (Alkin) und eines C_3 -Bausteins (α,β -ungesättigtes Carben) erfolgt in der Ligandensphäre eines Tricarbonylchrom-Fragments, welches nach erfolgtem Aufbau des neuen Arenringes an den neu gebildeten phenolischen Ring komplexiert bleibt (Abbildung 11).

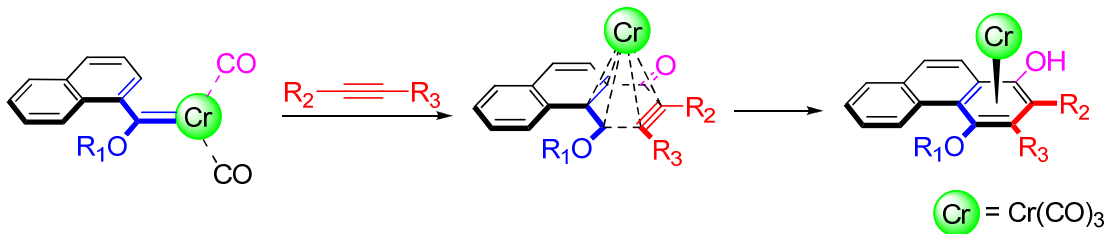


Abbildung 11: Rolle des Chromtricarbonylfragmentes als Template in der [3+2+1]-Benzanellierung.

Die Templatefunktion ist dabei nicht auf Chrom beschränkt, jedoch führt das Austauschen des Chroms gegen die höheren Homologen Molybdän und Wolfram nicht zur Ausbildung der phenolischen Systeme. Aufgrund der geringeren Tendenz zur CO-Insertion reagieren α,β -ungesättigte Molybdän⁵⁸- und Wolfram^{58c,59}-*Fischer*-Carbenkomplexe bevorzugt zu Cyclopentanellierungs-Produkten, daneben wurde in einigen Fällen auch die Bildung von Cyclobutenonen beobachtet. Ebenfalls beschrieben sind Benzanellierungen an Mangan⁶⁰-Eisen⁶¹- und Ruthenium⁶²-Templaten.

2.1. Mechanismus und Selektivität der [3+2+1]-Benzanellierung

Durch experimentelle sowie theoretische⁶³ Untersuchungen wurde der Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung aufgeklärt (Abbildung 12).

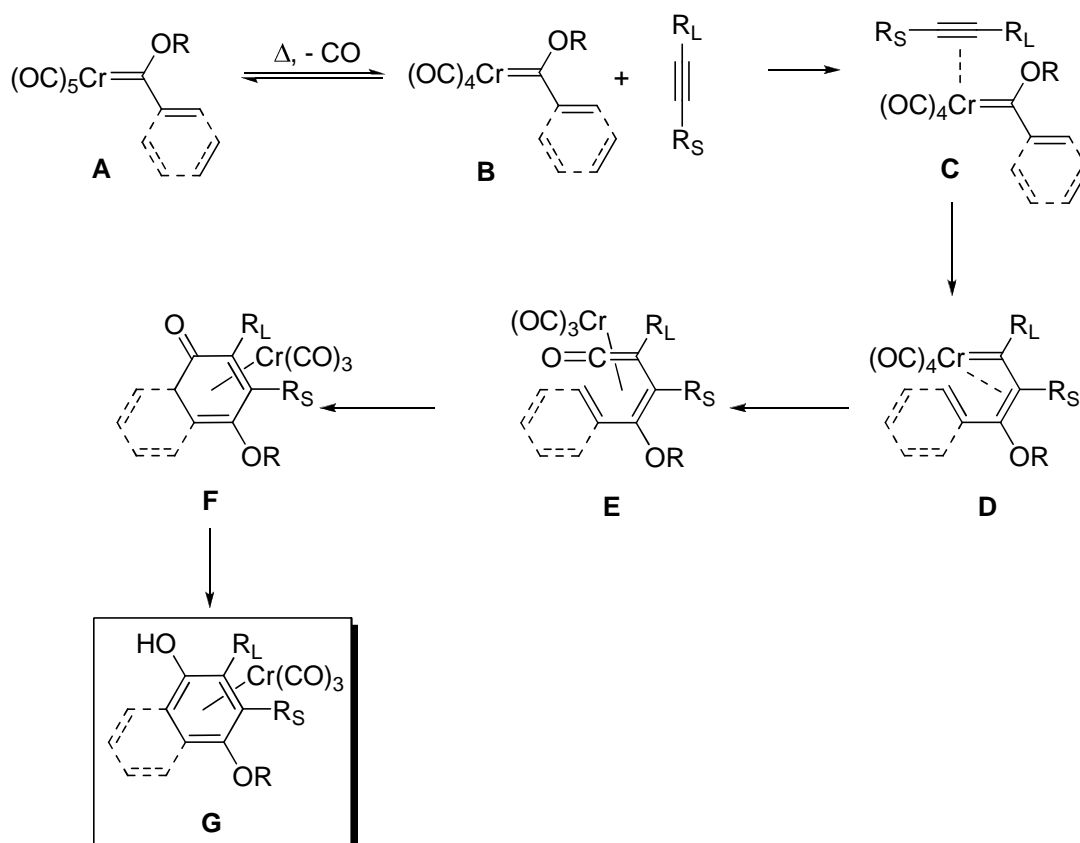


Abbildung 12: Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung.

Der erste Schritt stellt eine thermisch induzierte, reversible Decarbonylierung eines zum Carbenliganden *cis*-ständigen CO-Liganden des Carbenkomplexes **A** zur koordinativ ungesättigten 16-Elektronen Spezies **B** dar.^{64,65} Der anschließenden Koordination des Alkins an das Chromtemplatt⁶⁶ unter Bildung von **C**⁶⁷ folgt eine Insertion des Alkins in die Metall-Carben-Bindung zum $(\eta^1:\eta^3)$ -Vinylcarbenkomplex **D**.⁶⁸ Einer CO-Insertion zum η^4 -Vinylketenkomplex **E**⁶⁹ schließt sich ein elektrocyclischer Ringschluss zum η^4 -Cyclohexadienon-Komplex **F**⁷⁰ an, welcher zum phenolischen Tricarbonylchrom-Komplex **G** tautomerisiert.

Die [3+2+1]-Benzanellierung von α,β -ungesättigten Alkoxy-Chrom-Carbenkomplexen verläuft in der Regel glatt unter chemoselektiver Ausbildung der phenolischen bzw. hydroquinoiden Arene. Ersetzt man den Alkoxy substituenten am Carbenzentrum durch einen effektiveren π -Donorsubstituenten, so wird die CO-Insertion zur Ausbildung von η^4 -

Vinylketenkomplex **E** verhindert. Dementsprechend reagieren α,β -ungesättigte Chrom-Amino-Carbenkomplexe reagieren demnach unter Ausbildung von Cyclopentanellierungsprodukten (Abbildung 13).^{36b,71}

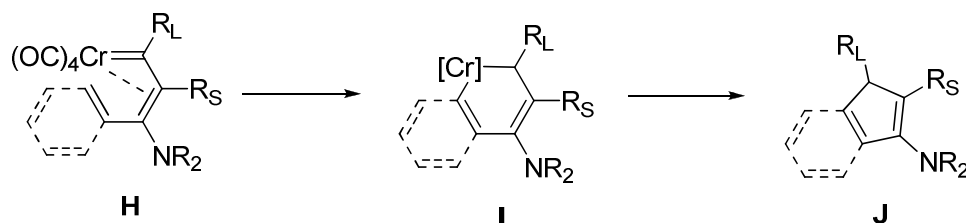


Abbildung 13: Cyclopentanellierung von Aminocarbenchromkomplexen.

Das zu Vinylcarbenkomplex **D** analoge Aminoderivat **H** reagiert über das Chromacyclohexadien **I** zum Aminoinden **J**.⁷² Die Chemo Selektivität der [3+2+1]-Benzanellierung wird weiterhin durch die Wahl des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst.⁷³

Die Regioselektivität der [3+2+1]-Benzanellierung wird maßgeblich durch den sterischen Einfluß der Substituenten des Alkins bestimmt.⁷⁴ Der räumlich anspruchsvollere Alkin-substituent wird *ortho* zur Hydroxygruppe in den neu gebildeten phenolischen Aromaten eingebaut. Dementsprechend reagieren terminale Alkine mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten mit hoher Regioselektivität. Induziert wird die Regioselektivität durch die sterische Abstoßung des größeren Alkin-substituenten mit einem apikalen CO-Liganden im Intermediat **D**. Die Regioselektivität lässt sich durch Verwendung von metallierten Alkinen invertieren.⁷⁵ So wird bei der Verwendung von Stannyl-⁷⁵, Bor-⁷⁶ oder Silyl-Alkinen⁷⁷ der metallierte Substituent in *ortho*-Position zur Hydroxygruppe eingebaut. Grund für die Umkehrung der Selektivität sind stabilisierende elektronische Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen einem CO-Liganden und dem metallierten Rest des Alkins.

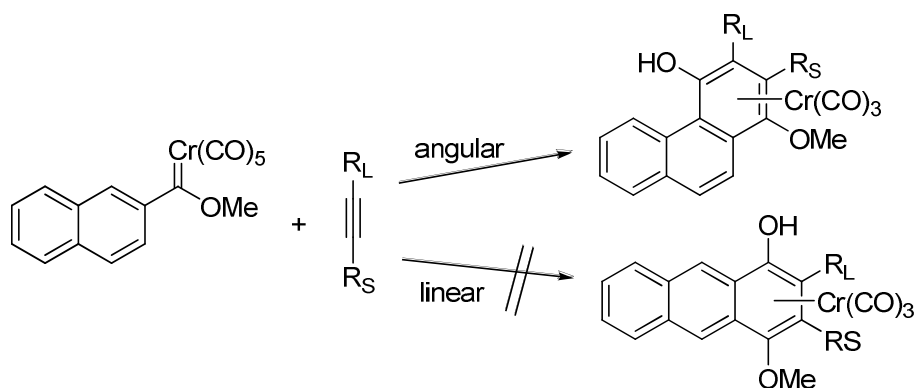


Abbildung 14: Lineare vs. Angulare Benzannelierung von 2-Naphthylcarbenchromkomplexen.

Trägt das Carbenzentrum einen polycyclischen Arenrest, sind zwei Anellierungsmöglichkeiten denkbar. Eine Benzanellierung von 2-Naphthylcarbenkomplexen kann angular - unter Ausbildung der hydrochinoiden Phenanthrene - oder linear, unter Ausbildung der hydrochinoiden Anthracene erfolgen. Üblicherweise verläuft die Benzanellierung in diesem Fall streng regioselektiv in Richtung der angularen Anellierungsprodukte (Abbildung 14).⁷⁸ Lineare Anellierungen konnten dagegen an Carbenchromkomplexen von Dibenzofuranyl-⁷⁹ und Dibenzothiophenyl-resten beobachtet werden.

Aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters der gebildeten Arene weisen die primären Reaktionsprodukte der [3+2+1]-Benzanellierung planare Chiralität auf. Verläuft die Reaktion in Abwesenheit von jeglicher chiralen Information, bilden sich die racemischen Gemische der entsprechenden Tricarbonylchrom-Arenkomplexe (Abbildung 15).

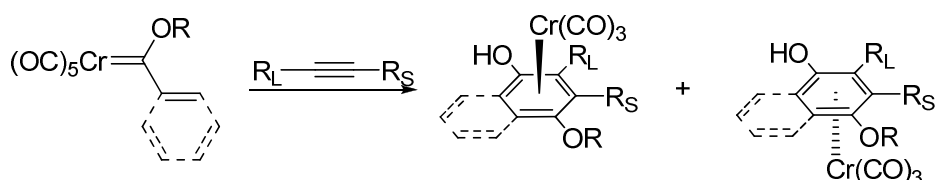


Abbildung 15: Racemische [3+2+1]-Benzanellierung.

Eine diastereoselektive [3+2+1]-Benzanellierung gelingt durch Einsatz von chiralen Alkinen⁸⁰ oder von Carbenkomplexen, welche chirale Alkoxygruppen aufweisen.^{33b,81} So gelang die [3+2+1]-Benzanellierung eines Menthyl-oxo-Carbenkomplexes mit *tert.*-Butyl-ethylen mit einem Diastereomerenüberschuss von 81% (Abbildung 16).

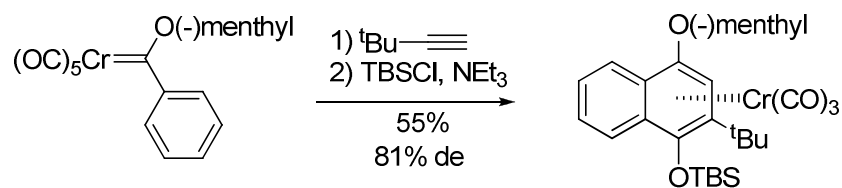


Abbildung 16: Diastereoselektive [3+2+1]-Benzanellierung.^{33b,81}

Die chirale Information zur diastereoselektiven [3+2+1]-Benzanellierung lässt sich ebenfalls in den ungesättigten Teil des Carbenkomplexes einbringen.⁸²

2.2. Synthesepotential der [3+2+1]-Benzanellierung

Die einfache Verfügbarkeit von *Fischer*-Carbenkomplexen und deren Modifikationsmöglichkeiten sowie das breite Spektrum an einsetzbaren Alkinen, verbunden mit der hohen

Chemo- und Regioselektivität, macht die [3+2+1]-Benzanellierung zu einem effizienten Synthesewerkzeug zur Darstellung von hochsubstituierten Arenen. Ebenfalls von Vorteil sind die milden Bedingungen: die [3+2+1]-Benzanellierung wird üblicherweise thermisch im Temperaturbereich von 50° C - 60° C induziert, kann jedoch auch photochemisch⁸³, mit Hilfe von Ultraschall⁸⁴ oder durch Mikrowellen⁸⁵ initiiert werden.

Die Benzanellierung ist dabei nicht auf Alkenyl- oder Arylcarbenkomplexe beschränkt. Auch Heteroarylcarbenkomplexe mit Furan-,⁸⁶ Thiophen-,^{86b,87} Pyrrol-,⁸⁸ oder Pyrazolresten⁸⁹ reagieren mit Alkinen unter Ausbildung der benzokondensierten Heteroarene. Deutlich wird das Synthesepotential ebenfalls bei der Betrachtung der zahlreichen Naturstoffsynthesen, in denen die [3+2+1]-Benzanellierung als Schlüsselschritt fungiert. So konnten die Vitamine E und K⁹⁰ (I), die Antibiotika Daunomycin⁹¹ (II), Desoxyfrenolycin⁹² (III), Fredericamycin A⁹³(IV), Kendomycin,⁹⁴ Nanaomycin A,⁹² Juglomycin A⁹⁵ sowie das Sesquiterpen-Antibiotikum (-)-Curcochinon⁹⁶ (V) mit Hilfe der [3+2+1]-Benzanellierung dargestellt werden (Abbildung 17).

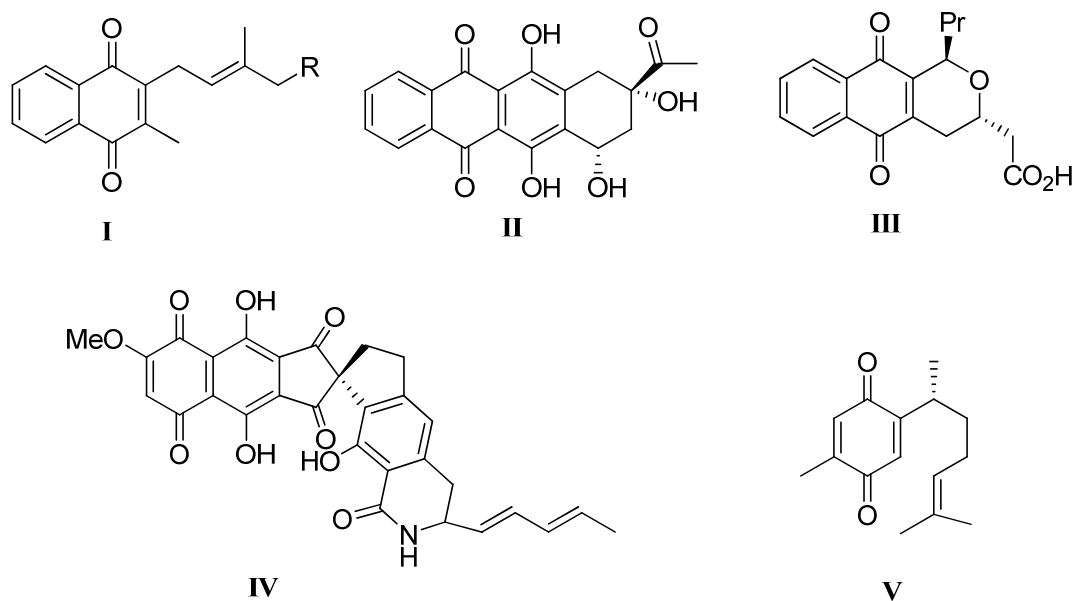


Abbildung 17: Mit Hilfe der [3+2+1]-Benzanellierung synthetisierte Naturstoffe.

Es gibt zahlreiche weitere Anwendungsbeispiele der [3+2+1]-Benzanellierung, wie die Synthese von Heterohelicenen,⁹⁷ Calixarenen,⁹⁸ Biphenylen⁹⁹ und Cyclophanen,¹⁰⁰ was den synthetischen Nutzen der [3+2+1]-Benzanellierung zum Aufbau von komplexen, polycyclischen hochsubstituierten Systemen verdeutlicht.

3. Tricarbonylchrom-Arenkomplexe

Mit der erstmaligen Synthese des Benzoltricarbonylchroms durch *Fischer* und *Öfele*¹⁰¹ gelang der Einstieg in die Klasse der sogenannten Halbsandwich-Komplexe. Deren Synthese erfolgt üblicherweise über eine thermische¹⁰² oder photochemische¹⁰³ Decarbonylierung von Hexacarbonylchrom in Anwesenheit eines aromatischen Liganden. Die thermische Komplexierung von Arenen wird meist in einem hoch siedenden Lösungsmittel (*Di-n*-butylether, Heptan, Dimethoxyethan, Decalin) bei Temperaturen zwischen 120° - 150° C und in Anwesenheit eines Donor-Lösungsmittels (Tetrahydrofuran) durchgeführt. Ein intermediär gebildeter, labiler $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3$ -Komplex transferiert das Tricarbonylchrom-Fragment auf den aromatischen Liganden (*Pauson-Mahaffy*-Methode).¹⁰⁴ Die Komplexierung von aromatischen Systemen mit thermolabilen funktionellen Gruppen gelingt durch Verwendung geeigneter $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Transferreagentien, welche die Einführung des Tricarbonylchrom-Fragmentes bei niedrigeren Temperaturen erlauben. Bewährt haben sich hier $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$,¹⁰⁵ $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ¹⁰⁶ sowie $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Pyridin})_3$,¹⁰⁷ welche die thermische Komplexierung bereits bei Temperaturen zwischen 80° C und 100° C erlauben. Komplexierungen bei Raumtemperatur gelingen mit Hilfe von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.¹⁰⁸ Ebenfalls geeignet zur Synthese von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen sind Aren-Austausch-Reaktionen unter Verwendung von Naphthalen-tricarbonylchrom („*Kündigs*-Reagenz“).¹⁰⁹ Handelt es sich bei dem zu komplexierenden Substrat um ein polycyclisches Arensystem mit unterschiedlichen Substituenten an den einzelnen Ringen, liefert eine Metallierung nach den obigen genannten Verfahren bevorzugt die thermodynamisch stabileren Regioisomere. Dabei werden in der Regel die Ringe metalliert welche die höchste Elektronendichte aufweisen.¹¹⁰ In den meisten Fällen ist dies der am wenigsten substituierte und aromatischste. Die in Kapitel 2 vorgestellte [3+2+1]-Benzanellierung, welche ebenso einen guten Zugang zu Tricarbonylchrom-Arenkomplexen darstellt, liefert hingegen regioselektiv die kinetisch stabilen Isomere.

3.1. Synthesepotential von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen

Die Komplexierung eines Arenringes durch ein Tricarbonylchrom-Fragment führt zu einem stark veränderten Reaktionsverhalten des aromatischen Ringsystems. Aufgrund des hohen elektrophilen Charakters des Tricarbonylchrom-Fragmentes wird die CH-Acidität der Ringprotonen des aromatischen Ringes erhöht; der pK_s -Wert wird um ca. 6 pK_s -Einheiten herabgesetzt.¹¹¹ Durch diese Umpolung sind Umsetzungen an den komplexierten

Arenliganden möglich, welche an den unkomplexierten Substraten in der Regel nicht durchführbar sind. Zudem besitzen Tricarbonylchrom-Arenkomplexe mit einem unsymmetrischen Substitutionsmuster planare Chiralität, was ihren Einsatz in der stereoselektiven Synthese ermöglicht. Dies macht Tricarbonylchrom-Arenkomplexe zu wertvollen Zwischenstufen in der organischen Synthese.¹¹²

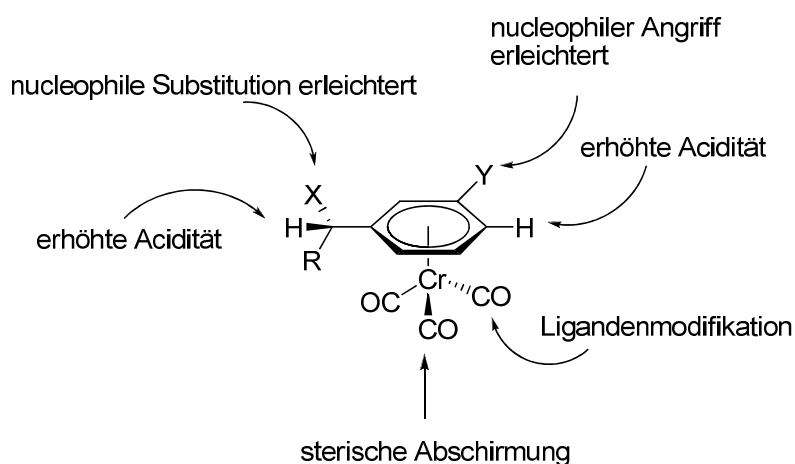


Abbildung 18: Reaktionsverhalten von Tricarbonyl-Arenkomplexen.

Aufgrund des stark elektrophilen Tricarbonylchrom-Fragmentes und der daraus resultierenden erhöhten Acidität der Ringprotonen lassen sich diese mit Lithiumamiden (LDA, LiMTP) leicht deprotonieren; die so gebildeten lithiierten Tricarbonylchrom-Arenkomplexe werden üblicherweise *in situ* mit Elektrophilen umgesetzt.¹¹³ Weiterhin erleichtert der stark elektronenziehende Charakter des Metallfragmentes, welcher vergleichbar mit dem einer *para*-ständigen Nitrogruppe ist, Umsetzungen im Sinne von nucleophilen aromatischen Substitutionen.¹¹⁴

Das Tricarbonylchromfragment stabilisiert benzyliche Kationen¹¹⁵ als auch benzyliche Anionen (Abbildung 19).¹¹⁶ Die Substitution von benzylichen Halogeniden in einer Hydrolyse-Reaktion verläuft daher in Tricarbonylchrom-Arenkomplexen $10^3 - 10^5$ mal schneller, als in den unkomplexierten Arenen.¹¹⁷ Ebenso verringern sich die pK_s -Werte von Phenolen, Anilinen und Benzoë Säuren nach Komplexbildung mit $Cr(CO)_3$ -Fragmenten um einige Einheiten.¹¹⁸



Abbildung 19: Tricarbonylchrom-stabilisierte benzyliche Anionen und Kationen.

Neben der Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des komplexierten Arens ist der stereodirigierende Effekt des Tricarbonylchrom-Tripods von besonderem Interesse.¹¹⁹ So konnte bei Diels-Alder Reaktionen an Chrom-komplexierten Naphthochinonen mit Dienen eine exklusive *endo*-Selektivität beobachtet werden. Der Angriff des Diens erfolgt in diesem Fall ausschließlich von der *anti*-Seite (Abbildung 20).¹²⁰

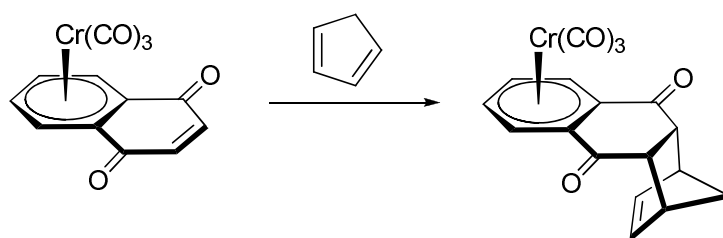


Abbildung 20: Diels-Alder-Reaktion an komplexierten Naphthochinonen.

Zusätzlich bedingt der elektronenziehende Einfluß des Metall-Fragmentes eine starke Erhöhung der Dienophilie des Naphthochinons, wodurch die Umsetzung mit Dienen bereits unter milden Bedingungen stattfindet.

Planar-chirale Tricarbonylchrom-Arenkomplexe sind erfolgreich in stereoselektiven Synthesen verwendet worden. Dazu zählen besonders die Synthesen von Naturstoffen und bioaktiver Verbindungen, in denen chirale Tricarbonylchrom-Arenkomplexe als „building blocks“ Anwendung gefunden haben (Abbildung 21),¹²¹ sowie deren Applikationen in stereo-

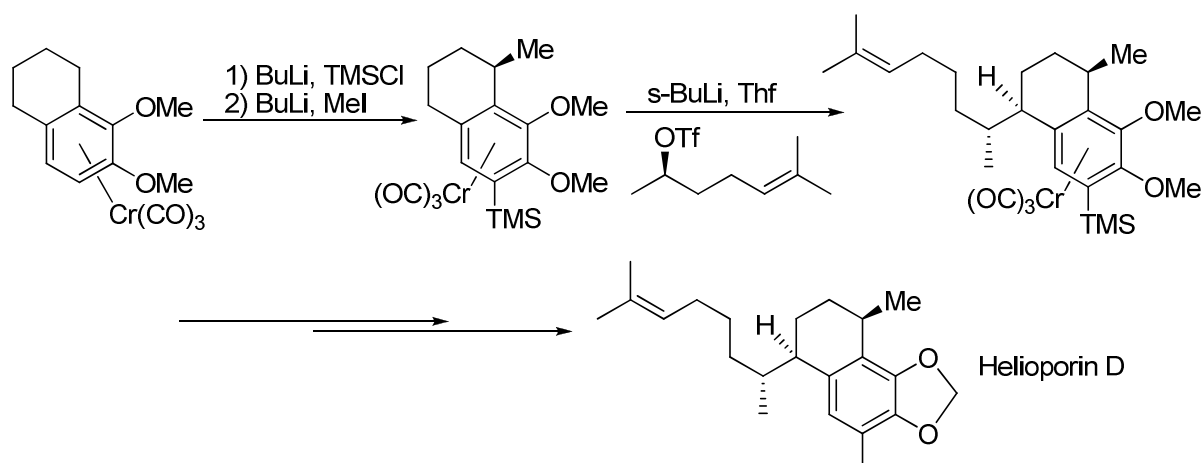


Abbildung 21: Naturstoffsynthese mit Hilfe von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Arenkomplexen.

selektiven C-C-Kupplungen zur Darstellung von axial-chiralen Biarylen.¹²² Neben Reaktionen an den an das Metallfragment gebundenen π -Arenliganden lassen sich auch metallzentrierte Substitutionen durchführen. Durch Photodecarbonylierung¹²³ lässt sich ein CO-Ligand gegen einen anderen Donorliganden austauschen.¹²⁴ Chrom-Arenkomplexe, in

denen ein Carbonylligand beispielsweise durch einen Phosphorliganden ersetzt worden ist, zeigen oft ein anderes Reaktionsverhalten als die korrespondierenden Tricarbonylkomplexe.¹²⁵

4. Haptotrope Metallumlagerung

Organometallkomplexe, in denen der an das Metallzentrum gebundene Ligand über mehrere alternative Koordinationsmöglichkeiten verfügt, können über eine Umlagerung des Metallfragmentes tautomerisieren. Erfolgt während des Metallshifts eine Änderung der Haptizität,¹²⁶ spricht man üblicherweise von haptotropen Metallumlagerungen.¹²⁷ Der Begriff haptotrop wurde von *Hoffmann* eingeführt,¹²⁸ um Metallumlagerungen, an denen π -Systeme beteiligt sind, von sigmatropen Umlagerungen, an denen ausschließlich σ -Orbitale beteiligt sind, zu differenzieren. Seit der ersten Beschreibung der Umlagerung von 2,3-Dimethylnaphthalen-tricarbonylchrom durch *Deubzer* 1966¹²⁹ wurden zahlreiche weitere Organometallsysteme beschrieben, welche haptotrope Metallumlagerungen eingehen. Dabei sind, aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, Chromtricarbonyl- π -Komplexe die am besten untersuchten Systeme. Das Phänomen der metallotropen Isomerisierung tritt jedoch auch in Eisen-,¹³⁰ Ruthenium-,¹³¹ Cobalt-,¹³² Nickel-,¹³³ Mangan-,¹³⁴ Palladium-,¹³⁵ Rhodium-¹³⁶ und Iridium¹³⁷- π -Systemen auf (Abbildung 22).

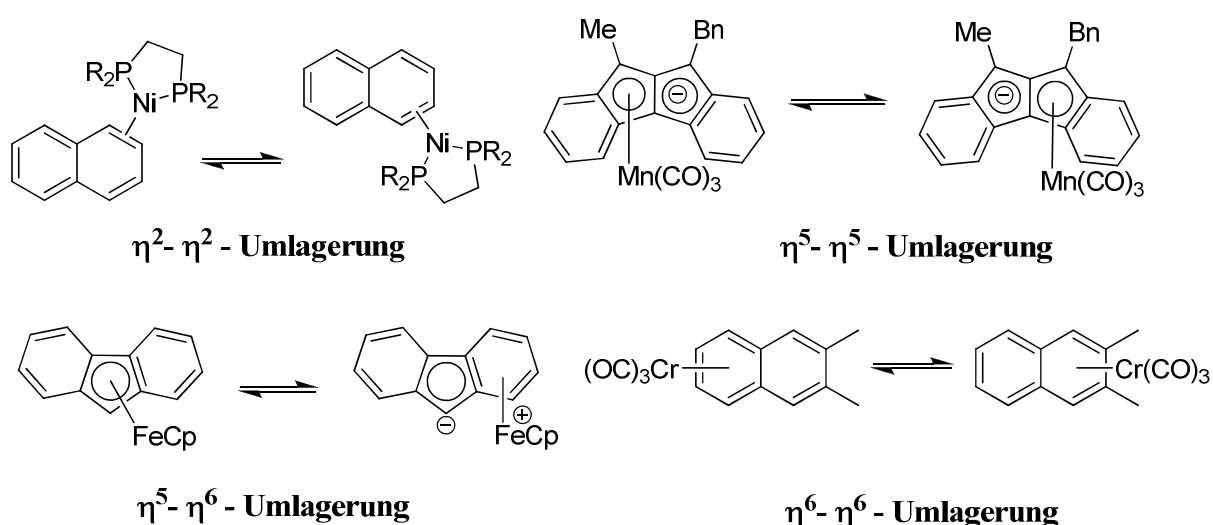


Abbildung 22: Haptotrope Metallumlagerungen von verschiedenen Metall- π -Komplexen.

Bekannt sind haptotrope Umlagerungen an linearen π -Systemen, wie zum Beispiel in Eisencarbonylkomplexen von Polyenen,¹³⁸ sowie Umlagerungen in polycyclischen π -Komplexen, wie im schon erwähnten 2,3-Dimethylnaphthalenchromtricarbonyl. Besonders Metallumlagerungen in Tricarbonylchromkomplexen mit polycyclischen π -Liganden wurden umfangreich untersucht. In den letzten Jahrzehnten konnten haptotrope Metallumlagerungen in einer Vielzahl von Chromtricarbonylkomplexen mit einem breiten Spektrum an

unterschiedlichen polycyclischen π -Liganden nachgewiesen werden. Der Schwerpunkt der Forschungen lag dabei hauptsächlich auf Untersuchungen an Tricarbonylchrom-Komplexen des Naphthalens und von Naphthalenderivaten,¹³⁹ aber auch Tricarbonylchrom-Komplexe mit anderen π -Liganden, wie zum Beispiel Biphenylen,¹⁴⁰ Biphenyl,¹⁴¹ Heptalen,¹⁴² Fluoren,¹⁴³ Phenanthren,¹⁴⁴ ebenso Heteroarene wie Benzonaphthofurane¹⁴⁵ und Benzonaphthothio-
phene¹⁴⁶ zeigen haptotrope Metallumlagerungen.

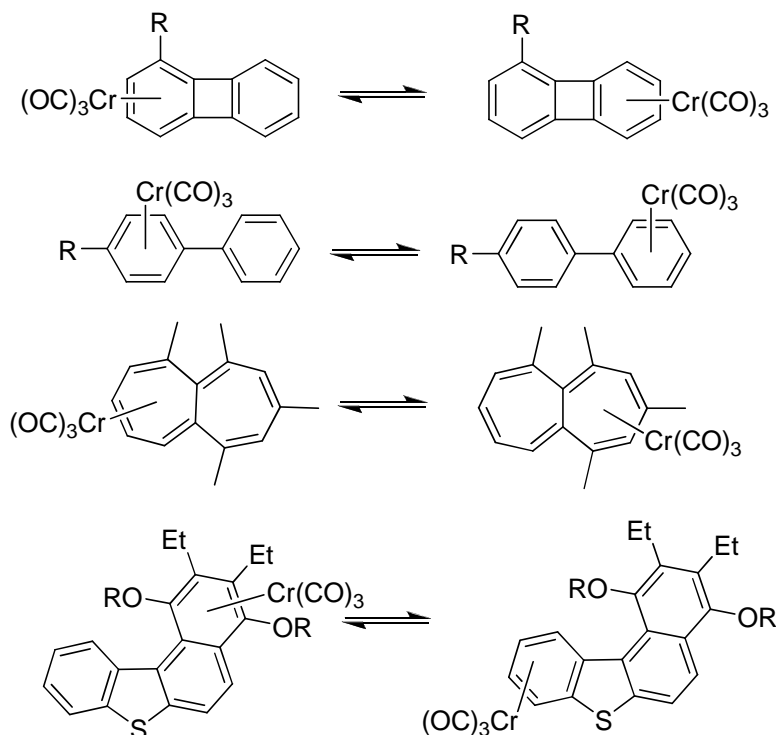


Abbildung 23: Umlagerung in Biphenylen-, Biphenyl-, Heptalen- und Benzonaphthothiophen-Komplexen.

Die Metallisomerisierung wird üblicherweise thermisch induziert und vermag in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen, nach drei unterschiedlichen Mechanismen abzulaufen. In Anwesenheit von Donorlösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid wird ein dissoziativer Mechanismus bevorzugt. Das Tricarbonylchrom-fragment wird in Lösung als $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ stabilisiert und anschließend wieder auf den π -Liganden übertragen (Abbildung 24).

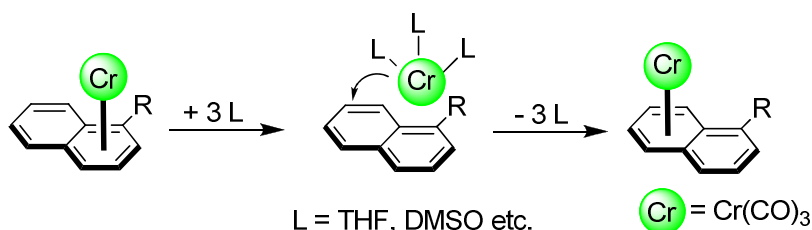


Abbildung 24: Solvens-unterstützter dissoziativer Mechanismus.

Daneben kann die Isomerisierung nach einem intermolekularen Mechanismus (bimolekular) verlaufen, indem das Tricarbonylchromfragment direkt von einem π -Liganden auf einen zweiten π -Liganden transferiert wird (Abbildung 25). Die nach einem dieser beiden Mechanismen verlaufenden Transferreaktionen finden üblicherweise bei erhöhten Temperaturen ($T > 120^\circ\text{C}$) statt und lassen sich zur Synthese von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen nutzen.^{109,112,147}

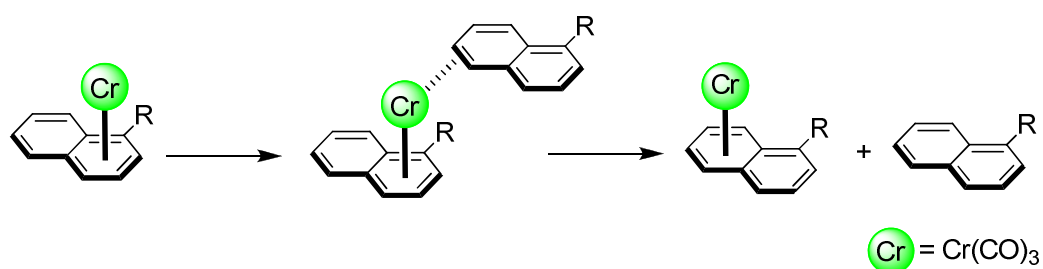


Abbildung 25: Transfer des Metallfragmentes nach einem intermolekularen Mechanismus.

Eine haptotrope Umlagerung erfolgt üblicherweise entlang der Ober- bzw. Unterseite des π -Liganden und somit ohne Bindungsverlust des Metallfragmentes zur π -Plattform, es liegt folglich ein intramolekularer Mechanismus vor. Intramolekulare Umlagerungen sind von besonderem Interesse, da sie stereospezifisch ohne Racemisierung verlaufen, wie anhand von Isomerisierungen enantiomerenreiner Tricarbonylchrom-Arenkomplexen gezeigt werden konnte.^{33b,81} Die intramolekulare haptotrope Umlagerung erfolgt bei niedrigeren Temperaturen als die dissoziative und die intermolekulare Isomerisierung, was in gewissem Umfang eine Steuerung des Reaktionsverlaufes erlaubt.

Der Verlauf der haptotropen Umlagerung von Cr(CO)₃-Fragmenten entlang verschiedener π -Plattformen wurde theoretisch untersucht.^{127c,148} Dabei zeigte sich, dass die Umlagerung üblicherweise über η^4 -Trimethylenmethan-Cr(CO)₃-Zwischenstufen entlang der Peripherie des π -Liganden verläuft. Der direkte Weg über die Brückenbindungen der kondensierten Arene hingegen ist energetisch ungünstig (Abbildung 26).

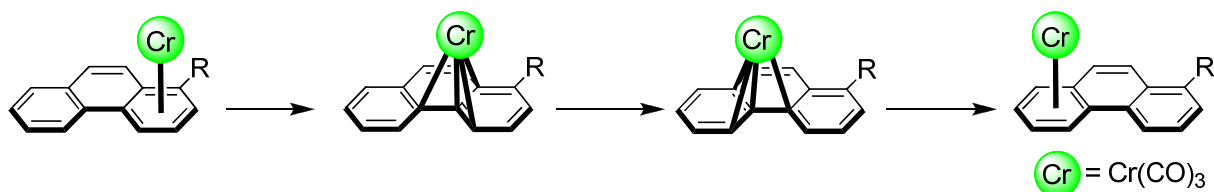


Abbildung 26: Intramolekulare Umlagerung über eine Trimethylenmethan-Zwischenstufe.

Betrachtet man die Situation im Phenanthren, so ergeben sich zwei mögliche Reaktionspfade. Die Umlagerung entlang des längeren Weges der Außenseite des π -Liganden hat nach Berechnungen eine höhere Aktivierungsenergie (30.5 kcal/mol) als die Wanderung über die Innenseite des Phenanthrensystems (29.2 kcal/mol).¹⁴⁸

Durch die thermisch induzierte haptotrope Metallwanderung werden die thermodynamisch stabileren Haptotropomere gebildet. Einfluß auf die thermodynamische Stabilität haben maßgeblich die an den Arenliganden gebundenen Substituenten, deren Variation ein „tuning“ der haptotropen Metallwanderung erlaubt.^{139d,144}

Haptotrope Umlagerungen lassen sich ebenfalls durch Variation der Coligandensphäre des Zentralmetalls beeinflussen. Der Austausch eines Carbonylliganden gegen einen phosphorhaltigen Liganden wirkt sich signifikant auf die Reaktionskinetik der Metallumlagerung aus. Der Grad der Beeinflussung ist abhängig von den stereoelektronischen Eigenschaften der jeweiligen verwendeten Phosphorliganden.¹⁴⁹

4.1. Metallwanderung als Basis für molekulare Schalter

Die Suche nach schaltbaren Molekülsystemen ist ein wichtiger Bestandteil in der Forschung auf dem Gebiet der molekularen Maschinen¹⁵⁰ und der molekularen Elektronik.¹⁵¹ Ein molekularer Schalter ist ein Molekül oder Molekülverband welcher durch äußere Stimuli zwischen zwei eindeutig differenzierbaren Zuständen reversibel geschaltet werden kann. Als äußerer Stimulus kann jeder Prozeß angewendet werden, welcher den gewünschten Schaltprozeß initiiert. Dazu zählen Bestrahlungen mit Photonen unterschiedlicher Wellenlängen, Redoxprozesse, Säure-Base-Reaktionen oder auch Isomerisierungen. Ein Weg solche molekularen Schaltprozesse zu realisieren, ist die Verwendung von Metallfragmenten, welche durch äußere Stimuli gezielte und richtungsorientierte Translokationen eingehen.¹⁵²

Auf dieser Basis wurde von *Fabbrizzi* ein pH-kontrollierter Schalter auf Kupferionenbasis vorgestellt. Das Metallfragment lässt sich in diesem Beispiel gezielt und reversibel durch pH-Wert-Änderungen zwischen zwei tetradentaten Kavitäten eines vordefinierten Ligandensystems schalten (Abbildung 27).¹⁵³

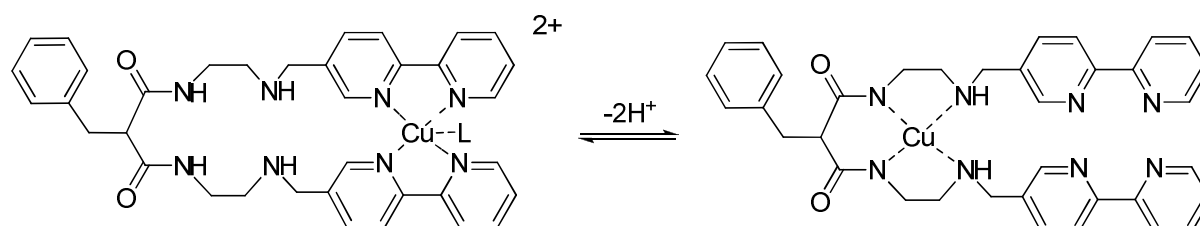


Abbildung 27: pH-Kontrollierte Translokation eines Cu^{2+} -Kations.

Bei der haptotropen Metallumlagerung handelt es sich ebenso um eine Verschiebung eines Metallfragmentes entlang eines definierten ausgedehnten π -Gerüsts. Gelingt es, das Metallfragment gezielt und reversibel entlang der π -Gerüsts zu Verschieben, lässt sich auf diese Weise ebenfalls ein molekularer Schaltprozess etablieren.

Es existieren mittlerweile einige Beispiele, in denen das Phänomen der haptotropen Metallwanderung durch geschicktes Ligandendesign, als Grundlage für molekulare Schalter dient. So lassen sich Eisen-¹⁵⁴ und Ruthenium-Komplexe¹⁵⁵ mit geeigneten Liganden durch Variation von Temperatur oder UV-Bestrahlung reversibel isomerisieren (Abbildung 28). Durch Photoisomerisierung bildet sich ein thermodynamisch weniger stabiles Haptotropomer, welches durch thermisch induzierte metallotrope Isomerisierung in das stabilere Haptotropomer zurückgeführt wird. Somit ist ein Schaltprozess auf Basis einer haptotropen Umlagerung realisiert worden.

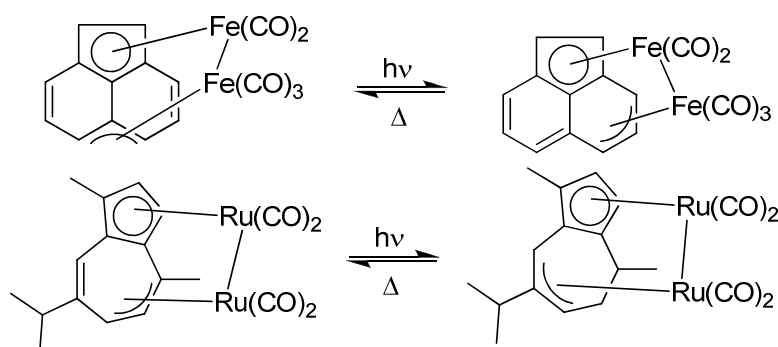


Abbildung 28: Molekulare thermo-optische Schalter auf Eisen- und Ruthenium-Basis.

Auf ähnliche Weise konnte kürzlich ein Cobalt-Phenylen-Komplex, welcher η^4 - η^4 -Umlagerungen eingeht, als thermo-optischer Schalter beschrieben werden (Abbildung 29).¹⁵⁶

Aufgrund theoretischer Berechnungen wurde auch im Cobalt-Phenylen-System eine Umlagerung entlang der Peripherie des π -Gerüsts als wahrscheinlich angenommen. Der direkte Weg über die Brückenbindung des π -Liganden ist erneut energetisch der weniger begünstigte.

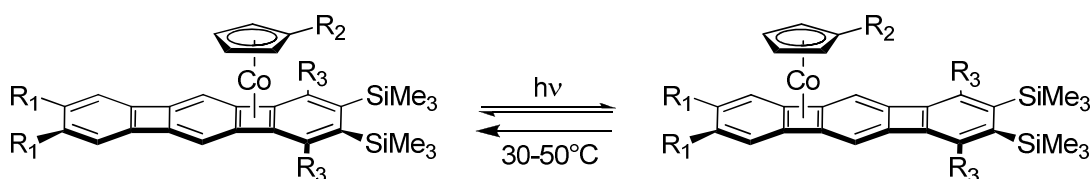


Abbildung 29: Thermo-optischer molekularer Schalter auf Cobalt-Phenylen-Basis.

Gezieltes *tuning* der Coligandensphäre des Metallzentrums über eine Photodecarbonylierung/Recarbonylierungs-Sequenz in Naphthalentricarbonylchrom-Komplexen erlaubt eine reversible Schaltung zwischen beiden möglichen Haptotropomeren (Abbildung 30).¹⁵⁷

Die Rückbildung des thermodynamisch weniger favorisierten Haptotropomers erfordert in diesem Fall die Verwendung von Additiven (*c*Octen, CO). Der Schaltprozeß verläuft intramolekular, wie an enantiomerenreinen Tricarbonylchrom-Naphthalen-Komplexen gezeigt werden konnte.

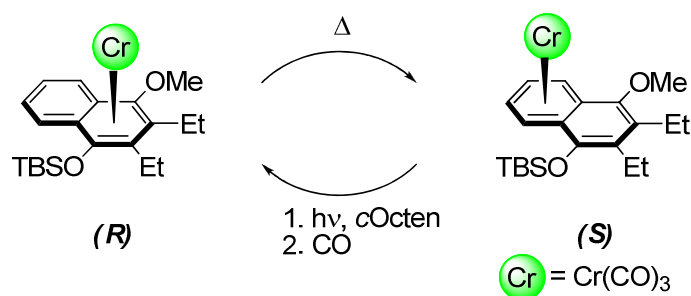


Abbildung 30: Schaltbarer Naphthalentricarbonylchrom-Komplex.

Eine additiv-assistierte reversible metallotrope Isomerisierung an acyclischen π -Liganden wurde von *Ashe* beschrieben. Durch eine Deprotonierung/Reprotonierungs-Sequenz konnte hier eine Reversibilität der Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes entlang eines Azaborin- π -Liganden erreicht werden (Abbildung 31).¹⁵⁸

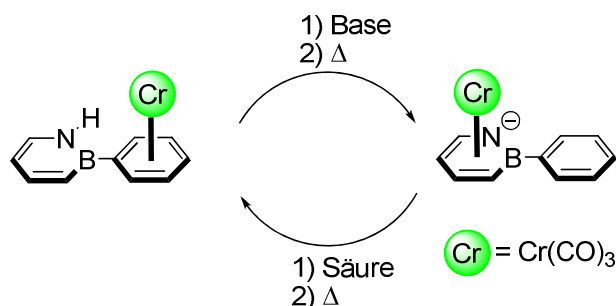


Abbildung 31: Molekularer Schalter auf Basis von Azaborin-Systemen.

Obwohl die haptotrope Metallwanderung umfangreich untersucht wurde, sind reversible Isomerisierungen weniger bekannt und beschränken sich auf die hier beschriebenen Beispiele. Die Umkehrung der thermodynamischen Vorzugsrichtung der Isomerisierung lässt sich jedoch durch elektronisches Abstimmen der Ligandensphäre sowie UV-Bestrahlung in gewissem Maße erreichen.

C. Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Dissertation sollen aufbauend auf früheren Arbeiten, haptotrope Metallumlagerungen von Chrom-Aren-Komplexen mit ausgedehnten π -Liganden untersucht werden. Dabei liegt der Fokus auf der gezielten Steuerung der Metallumlagerung mit dem Ziel, diese reversibel zu gestalten. Um dies zu erreichen, sollen drei generelle Strategien verfolgt werden:

- Variation der Coligandensphäre des Chromzentrums
- Modifikation des an das Chromzentrum gebundenen π -Liganden
- Anbringen von zusätzlichen Metallfragmenten an den π -Liganden.

D. Spezieller Teil

1. Steuerung der haptotropen Metallumlagerung durch Variation der Coligandensphäre

1.1. Einleitung

Im ersten Teil der hier vorgestellten Forschungsarbeiten soll, aufbauend auf früheren Arbeiten,¹⁴⁹ untersucht werden, inwieweit eine Variation der Ligandensphäre eines Chromfragmentes den haptotropen Metallshift entlang einer π -Plattform, im vorliegenden Fall einer Phenanthren-Plattform, beeinflusst. Die Synthese der dazu benötigten $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe erfolgt dabei mittels photoinduzierter Decarbonylierung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen in Gegenwart von Cycloocten oder Tetrahydrofuran. Die so gebildeten intermediären $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Phenanthren-Komplexe lassen sich durch Substitution des Donorliganden L mit phosphorhaltigen Liganden in die gewünschten $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe überführen. Die sich anschließenden Untersuchungen des Umlagerungsverhaltens der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe durch Verfolgung der Umlagerung mittels IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie sollen einen genaueren Einblick in Reaktionskinetik sowie Thermodynamik des Metallshifts geben.

1.2. Synthese der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 11

1.2.1. Präparative Ergebnisse

Die Synthese der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthrenkomplexe erfolgt durch CO-Ligandenaustausch in den korrespondierenden Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplexen. Diese lassen sich zuvor über eine [3+2+1]-Benzanellierung aus Naphthylchromcarben-Komplexen herstellen, welche wiederum nach der *Fischer*-Route aus den entsprechenden Bromnaphthalenen gebildet werden.¹⁵⁹ Durch eine nachfolgende thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung lassen sich die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe in die thermodynamisch stabileren Haptotropomere umwandeln.

Die Synthese des 1-Naphthylcarbenkomplexes **1** aus 1-Bromnaphthalen gelingt dabei in guter Ausbeute von 88 %, die nachfolgende [3+2+1]-Benzanellierung unter Bildung von Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplex **2** in einer Ausbeute von 86 %. Infolge einer thermisch induzierten haptotropen Umlagerung isomerisiert dieser zum thermodynamisch

stabileren Regioisomer **3**. Die Isomerisierung des Phenanthren-Komplexes **2** wird in Di-*n*-butylether bei einer Temperatur von 90° C durchgeführt und gelingt in einer Ausbeute von 78 % (Abbildung 32).

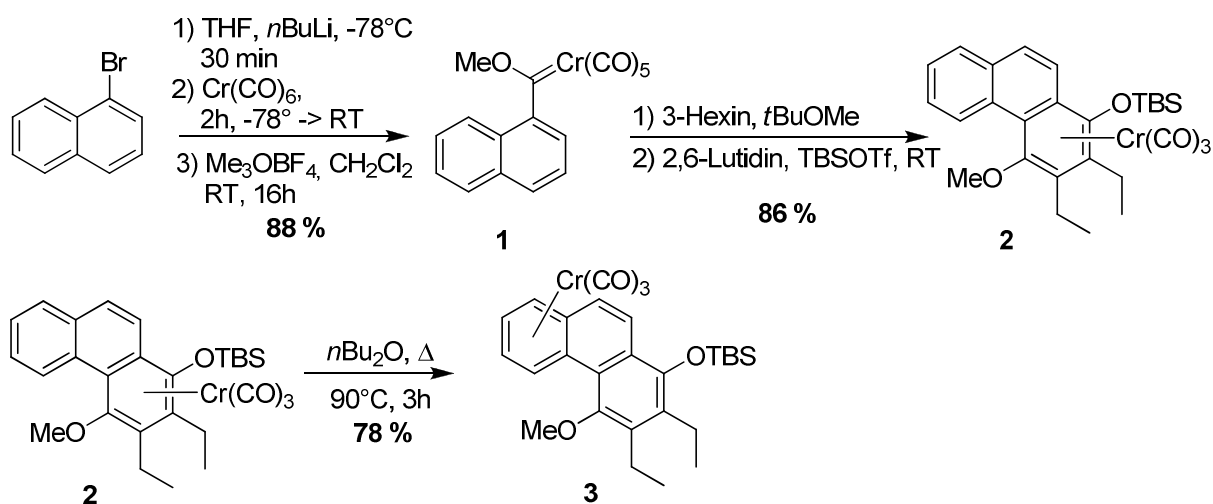


Abbildung 32: Synthese der Tricarbonylchrom-Phenanthrenkomplexe **2** und **3**.

Der Austausch eines CO-Liganden gegen einen anderen Donorliganden erfolgt nach *Strohmeier*¹⁶⁰ durch photochemische Decarbonylierung der Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplexe **2** und **3** mittels UV-Strahlung. Die koordinativ ungesättigte Dicarboxylspezies wird dabei durch einen in der Reaktionslösung vorhandenen Abfangliganden L unter Ausbildung eines $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Phenanthren-Komplexes stabilisiert.¹⁶¹ Als Abfangliganden haben sich insbesondere Cycloocten¹⁶² sowie Tetrahydrofuran¹⁶³ etabliert. Die so gebildeten $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ - bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{cOcten})$ -Aren-Komplexe werden nicht isoliert und *in situ* mit Nucleophilen umgesetzt, welche die nur schwach gebundenen Tetrahydrofuran-, bzw. Cyclooctenliganden substituieren.¹⁶⁴ Das während der Reaktion frei werdende Kohlenmonoxid lässt sich mit Hilfe eines kontinuierlichen Argonstromes, welcher durch die Reaktionslösung geleitet wird, aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Somit werden die Rückreaktion sowie die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten weitgehend unterdrückt. Ausgehend von den Tricarbonyl-Chrom-Komplexen **2** und **3** wird die photoinduzierte Decarbonylierung in zwei Versuchsreihen, einmal in Gegenwart von Cycloocten und einmal in Gegenwart von Tetrahydrofuran als stabilisierenden Donorliganden durchgeführt.

Um die CO-Substitution unter Verwendung von Tetrahydrofuran durchzuführen, wird Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplex **2** bzw. **3** jeweils in Tetrahydrofuran gelöst und die

Lösung anschließend nach Kühlung auf -40°C mit einer UV-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ -Phenanthren-Komplexes lässt sich anhand einer Farbänderung von orange nach braun, sowie an der Ausbildung der zugehörigen Banden (1874 cm^{-1} (A_1), 1824 cm^{-1} (B_1)) im IR-Spektrum, verfolgen. Nach einer Belichtungszeit von drei Stunden wird der gewünschte P-Abfangligand hinzugegeben und die Kühlung entfernt.

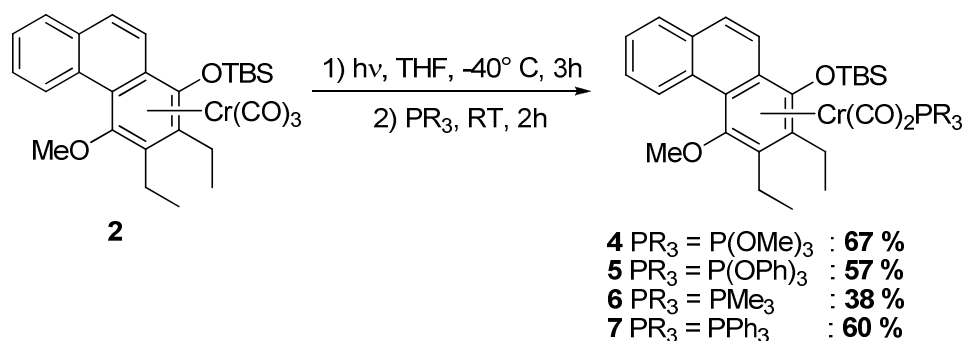


Abbildung 33: Photochemischer Ligandenaustausch von Komplex 2 mit Hilfe von Tetrahydrofuran.

Die Substitution des THF-Liganden durch den zugegebenen P-Liganden erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden. Bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2** mit den Phosphorliganden $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, PMe_3 und PPh_3 erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **4 - 7** in Ausbeuten von 38% - 67% (Abbildung 33). Analog erfolgt die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **3** mit Ausbeuten von 28% - 75% für die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **8 - 11** (Abbildung 34).

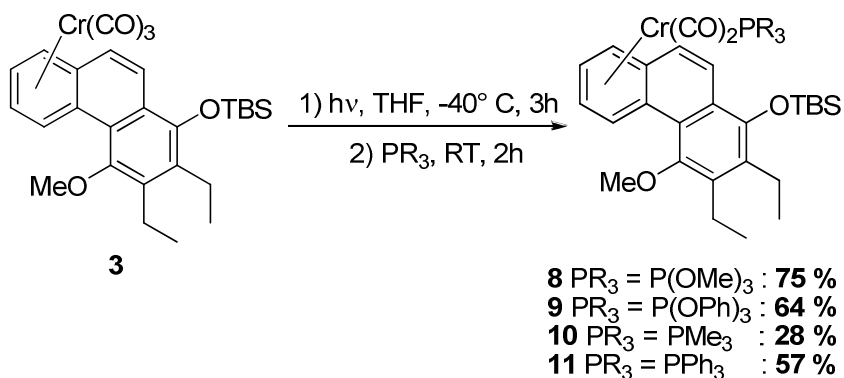


Abbildung 34: Photochemischer Ligandenaustausch von Komplex 3 mit Hilfe von Tetrahydrofuran.

Zur Decarbonylierung in Gegenwart von Cycloocten werden Tricarbonyl-Chrom-Komplex **2** und Cycloocten in Petrolether gelöst und anschließend bei -40°C mit einer UV-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Bildung des Cyclooctenkomplexes lässt sich anhand der

Ausbildung der zugehörigen Banden (1907 (A₁), 1863 (B₁)) IR-spektroskopisch verfolgen. Die resultierende dunkelbraune Lösung des Cr(CO)₂(cOcten)-Phenanthren-Komplexes wird daraufhin zu einer Lösung des Phosphorliganden (P(OMe)₃, P(OPh)₃, PMe₃, PPh₃) in Petrolether gegeben. Die Substitution des Cycloocten-Liganden durch den Phosphorliganden verläuft bei Raumtemperatur über sechzehn Stunden und lässt sich anhand einer Farbänderung von dunkelbraun nach orange-rot verfolgen.

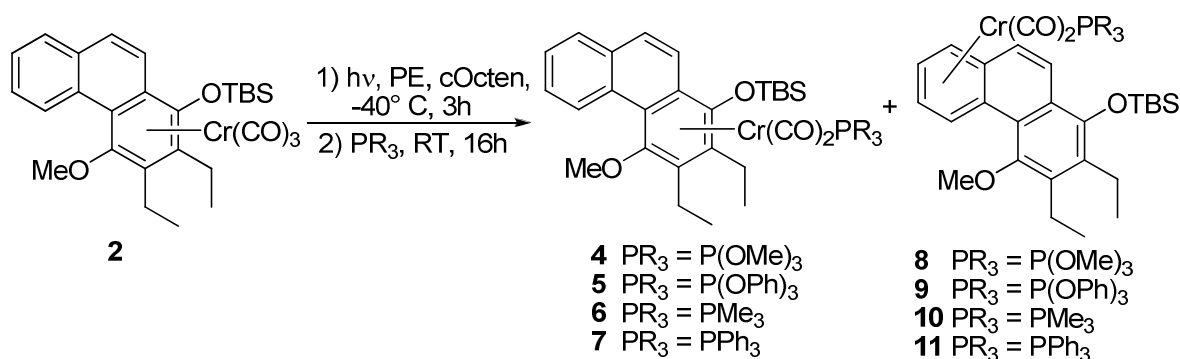


Abbildung 35: Photochemischer Ligandenaustausch von Komplex 2 mit Hilfe von Cycloocten.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Der photochemische CO-Ligandenaustausch von Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplex **2** in Gegenwart von Cycloocten liefert nach Substitution des Cyclooctenliganden mit P(OMe)₃, P(OPh)₃, PMe₃ bzw. PPh₃ Produktgemische der Cr(CO)₂PR₂-Phenanthren-Komplexe **4-7** mit ihren jeweiligen Haptotropomeren **8-11** (Abbildung 35). Ein ähnliches Ergebnis liefert die Umsetzung von Tricarbonylchrom-Phenanthren-Komplex **3** unter analogen Ligandenaustausch-Bedingungen. Hier werden nach säulenchromatographischer Reinigung ebenfalls Gemische der jeweiligen Regioisomeren isoliert (Abbildung 36). Die Gesamtausbeuten liegen bei Umsetzen von Komplex **2** zwischen 31 % und 78 % und bei Umsatz von Komplex **3** zwischen 23 % und 66 % (siehe Tabelle 1).

Dieses Resultat steht im Einklang mit früheren Untersuchungen von photochemischen Ligandenaustauschreaktionen an analogen Naphthalenkomplexen, in denen ebenfalls eine durch Cycloocten-assistierte Modifikation der Coligandensphäre induzierte Metallumlagerung beobachtet werden konnte.¹⁴⁹ Trotz der niedrigen Temperaturen findet eine Isomerisierung des Cr(CO)₂L-Phenanthren-Komplexes statt.

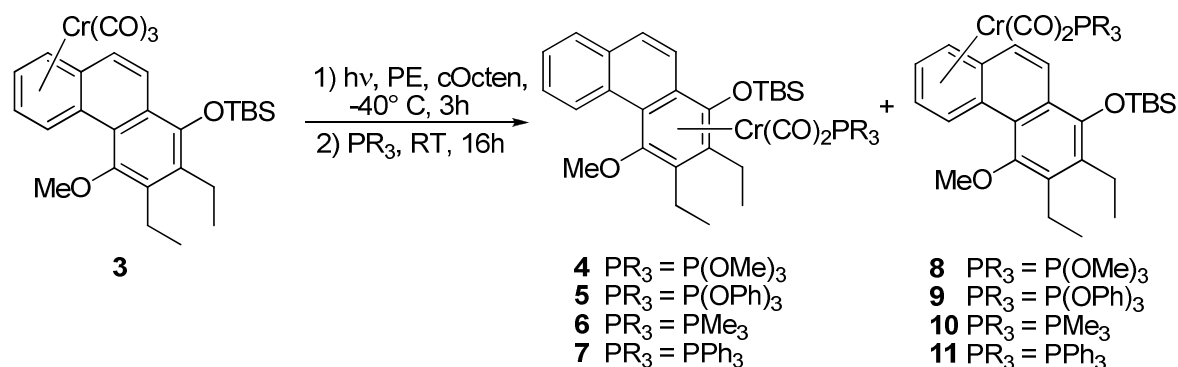


Abbildung 36: Photochemischer Ligandenaustausch von Komplex 3 mit Hilfe von Cycloocten.

Die Verhältnisse der Regioisomeren werden aus den Signalintensitäten *via* Integration der NMR-Spektren der entsprechenden Isomerengemische bestimmt. Die jeweiligen chemischen Verschiebungen für die reinen Haptotropomere sind aus den Ligandenaustauschreaktionen mittels Tetrahydrofuran bereits bekannt. Das jeweils gebildete Isomerenverhältnis ist einerseits abhängig vom eingesetzten P-Abfangliganden und andererseits vom verwendetem Startkomplex. Unter Tieftemperatur- und Coligandaustauschbedingungen verläuft die Wanderung des Chromfragmentes vom substituierten zum unsubstituierten Ring in mäßiger Abhängigkeit vom eingesetzten P-Liganden. Wird unter gleichen Bedingungen Startkomplex 3 eingesetzt, beobachtet man eine deutlich schnellere Umlagerung; das resultierende Isomerenverhältnis zeigt unabhängig vom eingesetzten P-Liganden eine zu ca. 45% erfolgte Isomerisierung (Abbildung 37).

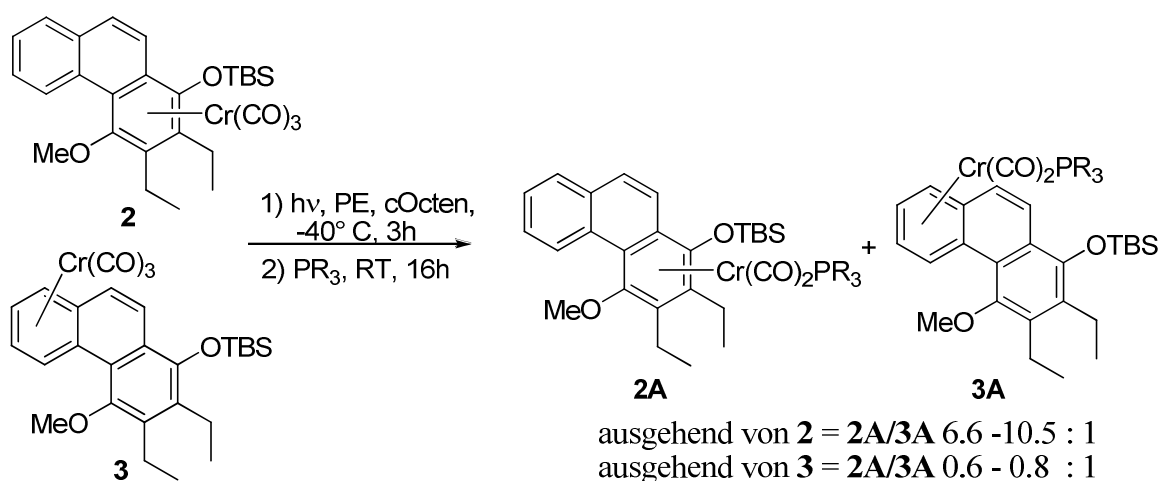


Abbildung 37: Haptotrope Umlagerung unter Coligandaustauschbedingungen

Die ermittelten Isomerenverhältnisse sowie Ausbeuten der CO-Substitution durch die P-Liganden mit Hilfe von Cycloocten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Startkomplex	L = PR ₃	Gesamtausbeute	Isomerenverhältnis	
2	L = P(OMe) ₃	4/8 : 67 %	10.5 (4)	1 (8)
2	L = P(OPh) ₃	5/9 : 78 %	9.7 (5)	1 (9)
2	L = PMe ₃	6/10 : 31 %	7.9 (6)	1 (10)
2	L = PPh ₃	7/11 : 54 %	6.6 (7)	1 (11)
3	L = P(OMe) ₃	4/8 : 59 %	0.8 (4)	1 (8)
3	L = P(OPh) ₃	5/9 : 66 %	0.8 (5)	1 (9)
3	L = PMe ₃	6/10 : 23 %	0.6 (6)	1 (10)
3	L = PPh ₃	7/11 : 48 %	0.8 (7)	1 (11)

Tabelle 1: Cycloocten-assistierte CO-Substitution durch P-Liganden, Ausbeuten und Isomerenverhältnisse.

Vergleicht man die beiden angewendeten Methoden, so zeigt sich, dass bei Durchführung des Ligandenaustausches in Gegenwart von Tetrahydrofuran die Umlagerung des Metallfragmentes unterdrückt wird, in Anwesenheit von Cycloocten hingegen eine Isomerisierung in beide Richtungen unter Ausbildung von Gemischen beider Haptotropomeren stattfindet.

Das Chrom-Aren-Komplexe erst bei Temperaturen oberhalb von 70° C eine Metallumlagerung eingehen, lässt vermuten, dass die Isomerisierung über eine koordinativ ungesättigte Dicarbonspezies oder aber über eine Zwischenstufe mit schwach koordiniertem Chromfragment verläuft.

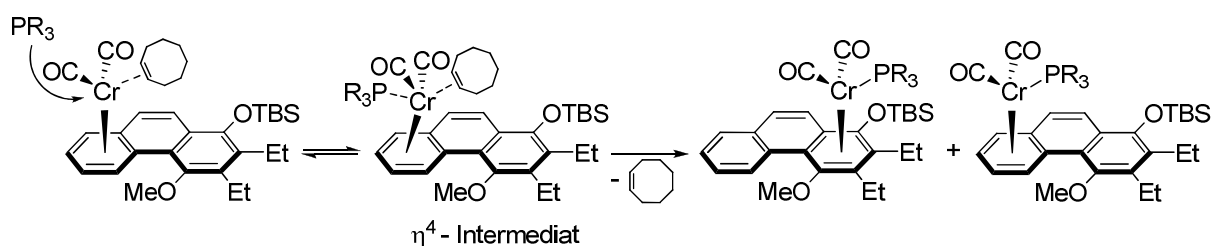


Abbildung 38: Ligandensubstitution nach bimolekularem assoziativem Mechanismus über eine η^4 - Zwischenstufe.

Eine solche Zwischenstufe könnte ein η^4 - Intermediat sein, welches bei einem assoziativen Ligandenaustausch¹⁶⁵ auftreten kann. Solche Zwischenstufen sind für Ligandenaustauschreaktionen an Chrom-Arenkomplexen bekannt und führen zu einer Schwächung der Chrom-Aren-Bindung (Abbildung 38).¹⁶⁶ Warum Tetrahydrofuran den Tieftemperatur-Isomerisierungsprozess unterdrückt, lässt sich an dieser Stelle nicht genau begründen. Vergleicht man jedoch die Reaktionszeiten des Austausches des Cycloocten- bzw. Tetrahydrofuranliganden mit den eingesetzten P-Liganden (cOcten: 16 Stunden; THF: 2Stunden), scheint der Sub-

stitutionsprozeß im Falle des Tetrahydrofurans weitaus schneller abzulaufen als eine mögliche Isomerisierung.

1.2.2. Spektroskopische Untersuchungen der Koordinationsisomere 4 - 7

1.2.2.1. IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren (aufgenommen in Petrolether) der Verbindungen **4** bis **7** beobachtet man zwischen 1903 cm^{-1} und 1830 cm^{-1} die typischen Absorptionsbanden, welche durch Valenzschwingungen der Carbonylliganden verursacht werden. Dabei zeigt sich, dass für die Verbindungen **4** und **7** die A_1 -Banden, sowie die B_1 -Banden aufspalten. Die A_1 -Schwingung der Verbindung **4** beobachtet man bei 1897 und 1888 cm^{-1} , die B_1 -Schwingung bei 1849 und 1839 cm^{-1} . Ein vergleichbares Bandenmuster zeigt Verbindung **7** mit Absorptionsbanden bei 1891 und 1886 cm^{-1} (A_1 -Bande) und 1843 und 1835 cm^{-1} (B_1 -Bande). Die Aufspaltung ist eine Folge der gehinderten Rotation des Chromtricarbonyl-fragmentes um die Chrom-Aren-Bindung. Die Wellenzahlen sinken in der Reihenfolge $P(\text{OPh})_3 > P(\text{OMe})_3 > P\text{Ph}_3 > P\text{Me}_3$ und spiegeln somit die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Phosphorliganden wider. Trimethylphosphan, als stärkster σ -Donor-Ligand ohne ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaften, führt durch die Koordination an das Chromfragment zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum, welche wiederum durch eine stärkere π -Rückbindung in die beiden Carbonylliganden kompensiert wird. Die π -Rückbindung erfolgt in die antibindenden π -Orbitale der Carbonylliganden, was zur Schwächung der CO-Bindung führt und somit die benötigte Energie zur Schwingungsanregung herabsetzt. Die höchsten Wellenzahlen von 1903 und 1853 cm^{-1} werden demnach für Triphenylphosphitkomplex **5** beobachtet, die niedrigsten von 1878 und 1830 cm^{-1} für Trimethylphosphankomplex **6** (Tabelle 2).

Komplex	PR_3	$A_1 [\text{cm}^{-1}]^a$	$B_1 [\text{cm}^{-1}]^a$
4	$P(\text{OMe})_3$	1897, 1888	1849, 1839
5	$P(\text{OPh})_3$	1903	1853
6	$P\text{Me}_3$	1878	1830
7	$P\text{Ph}_3$	1891, 1886	1843, 1835

Tabelle 2: $\text{IR}_{(\text{CO})}$ -Absorptionsbanden der Verbindungen **4-7**, ^a aufgenommen in Petrolether.

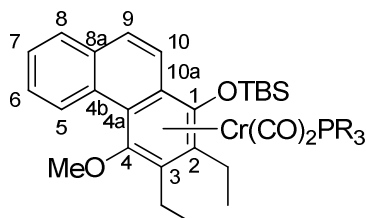
1.2.2.2. NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4** bis **7** zeigen das Signal des Protons H5 bei Verschiebungen um 9 ppm. Diese für aromatische Protonen untypische Tieffeldverschiebung wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen H5 und der räumlich benachbarten, an C4 gebundenen Methoxygruppe hervorgerufen. Die Protonen H9 und H10 können für die Verbindungen **4**, **6** und **7** den entsprechenden Signalen zugeordnet werden, welche vicinale Kopplungen von 9 Hz aufweisen. Die Resonanzsignale erscheinen bei Verschiebungen von 7.71 und 7.42 ppm (**4**) bei 7.63 und 7.24 ppm (**6**) sowie bei 7.59 und 7.37 ppm (**7**). Die übrigen Resonanzsignale der Protonen des Phenanthrengerüsts treten bei den Verbindungen **4** bis **7** im Verschiebungsbereich von 7.75 ppm bis 7.2 ppm auf. Im Falle der Verbindungen **5** und **7** überlagern die Signale der Protonen der Phenylsubstituenten der phosphorhaltigen Liganden mit denen der aromatischen Protonen des Phenanthrenliganden, was eine genaue Zuordnung erschwert. Die Verschiebungen der an C4 gebundenen Methoxygruppen unterscheiden sich für die Verbindungen **4** bis **7** nur unwesentlich und liegen bei 3.8 ppm. Die Signale der Phosphorliganden der Komplexe **4** und **6** treten aufgrund einer $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung der Methylprotonen als Dubletts bei Verschiebungen von 3.08 ppm für $\text{P}(\text{OMe})_3$, bzw. bei 0.95 ppm für PMe_3 auf. Die diastereotopen Methylenprotonen der Verbindungen **4** bis **7** ergeben Resonanzsignale zwischen 3.0 ppm und 2.4 ppm. Ebenfalls eindeutig zuzuweisen sind die SiCH_3 -Gruppen bei charakteristischen Verschiebungen von 0.42 ppm bis 0.28 ppm.

In den gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Komplexe **4** bis **7** lassen sich die Carbonylliganden anhand ihrer charakteristischen Signale eindeutig im Bereich von 242 ppm bis 237 ppm zuweisen. Die Signale weisen eine typische Dublettfeinstruktur aufgrund einer $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplung zu dem an das Metallzentrum gebundenen Phosphoratom auf. Die gemessenen Kopplungskonstanten sind für die Verbindungen mit den Liganden $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ am höchsten und liegen für **4** bei $^2\text{J}_{\text{CP}} = 33.9$ Hz, 33.1 Hz und für **5** bei $^2\text{J}_{\text{CP}} = 30.7$ Hz, 31.2 Hz. Kleinere Kopplungskonstanten werden für die Verbindungen **6** ($^2\text{J}_{\text{CP}} = 21.1$ Hz), sowie **7** ($^2\text{J}_{\text{CP}} = 19.7$ Hz, 19.2 Hz) beobachtet. Die typische Hochfeldverschiebung für die an das Metallfragment gebundenen aromatischen Kohlenstoffatome wird bei der Betrachtung der Resonanzen der Kohlenstoffatome C2, C3, C4a und C10a deutlich, welche für die Komplexe **4** bis **7** im Bereich von 105 ppm bis 90 ppm liegen. Die Methylgruppen der Phosphorliganden der Komplexe **4** und **6** erscheinen bei 50.1 ppm (**4**) und 18.6 ppm (**6**) mit einer Dublettfeinstruktur aufgrund einer C-P-Kopplung.

In den ^{31}P -NMR Spektren weisen die Signale der Phosphoratome der Phosphitliganden der Verbindungen **4** und **5** die höchsten Verschiebungen von 215.1 ppm (**4**) bzw. 189.9 ppm (**5**) auf. Für die Phosphanliganden der Verbindungen **6** und **7** werden Verschiebungen von 35.0 ppm (**6**) und 88.9 ppm (**7**) beobachtet.

Einige ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **4** - **7** sind in Tabelle 3 wiedergegeben.



R	H5	H6/H7	H8	H9/H10	Cr(CO) ₂ PR ₃	J _{CP}	³¹ P
4 - OMe ^a	9.16	7.59/7.53	7.68	7.71/7.42	239.0/238.3	33.9/33.1	215.1
5 - OPh ^a	9.16	-	-	-	238.2/237.7	30.7/31.2	189.9
6 - Me ^b	9.16	7.66/7.57	7.68	7.63/7.24	239.6/238.9	21.1/21.1	35.0
7 - Ph ^a	9.08	7.66	7.66	7.59/7.37	242.2/242.5	19.7/19.2	88.9

Tabelle 3. Ausgewählte NMR-Daten für Verbindung **4** - **7**. ^a aufgenommen in CDCl₃; ^b aufgenommen in CD₂Cl₂; δ in [ppm], J in [Hz].

1.2.2.3. Massenspektrometrie

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Cr(CO)₂L-Phenanthren-Komplexe **4** - **7** zeigen die Massenspektren der Verbindungen vergleichbare Fragmentierungsmuster. In allen Verbindungen kann der Molekülionenpeak identifiziert werden. Die sukzessive Abspaltung zweier Carbonylliganden sowie des PR₃-Liganden findet analog in Verbindungen **4** - **7** statt, was nach weiterem Verlust eines Chromfragmentes in der Ausbildung des Basispeaks mit der Masse $m/z = 394$ resultiert. Eine darauffolgende Abspaltung einer Methylgruppe unter Bildung eines Fragmentions $m/z = 379$ kann für den P(OMe)₃-, PMe₃- sowie den PPh₃-Komplex beobachtet werden. Für die Komplexe **4** und **5** können Fragmentionen der Struktur [Cr(CO)₂PR₃]⁺ identifiziert werden ([Cr(CO)₂P(OMe)₃]⁺ mit $m/z = 176$; [Cr(CO)₂P(OPh)₃]⁺ mit $m/z = 362$).

Die jeweilige Summenformel der synthetisierten Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexe **4** - **7** kann durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

1.2.3. Spektroskopische Untersuchungen der Koordinationsisomere **8 - 11**

1.2.3.1. IR-Spektroskopie

Die in Petrolether aufgenommenen IR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **8 - 11** zeigen, verglichen mit den IR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Komplexe **4 - 7**, eine hypsochrome Verschiebung der CO-Absorptionsbanden um 15 bis 20 Wellenzahlen. Eine Aufspaltung der CO-Absorptionsbanden lässt sich für keinen der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **8 - 9** beobachten. Die Koordination an den terminalen unsubstituierten Ring des Phenanthrenliganden erlaubt aufgrund der geringeren sterischen Beanspruchung eine ungehinderte Rotation des Metalltripods um die Chrom-Aren-Bindung. Wie bereits im Falle der Komplexe **4 - 7** wird auch bei den $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexen **8 - 11** eine Verringerung der Wellenzahlen in der Abfolge $\text{P}(\text{OPh})_3 > \text{P}(\text{OMe})_3 > \text{PPh}_3 > \text{PMe}_3$ beobachtet. Die höchsten Wellenzahlen von 1922 und 1870 cm^{-1} werden für Triphenylphosphitkomplex **9** beobachtet, die kleinsten von 1897 und 1847 cm^{-1} für Trimethylphosphankomplex **10** (Tabelle 4).

Komplex	PR_3	$A_1 [\text{cm}^{-1}]^a$	$B_1 [\text{cm}^{-1}]^a$
8	$\text{P}(\text{OMe})_3$	1907	1859
9	$\text{P}(\text{OPh})_3$	1922	1870
10	PMe_3	1897	1847
11	PPh_3	1901	1857

Tabelle 4. $\text{IR}_{(\text{CO})}$ -Absorptionsbanden der Verbindungen **8-11**.^a Aufgenommen in Petrolether.

1.2.3.2. NMR-Spektroskopie

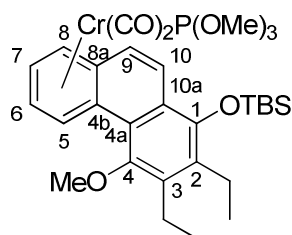
Die ^1H -NMR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **8 - 11** zeigen deutlich die Koordination des terminalen Ringes der Phenanthrenplattform an das Metallzentrum. Durch die Bindung an das Chromfragment erfahren die Ringprotonen H5 - H8 eine deutliche Hochfeldverschiebung um ungefähr 2 ppm. Eindeutig identifiziert werden können die Protonen H9 und H10, deren Resonanzsignale Verschiebungen zwischen 7.7 und 6.6 ppm aufweisen. Die an die Arenplattform gebundenen Methoxygruppen der Komplexe **8 - 11** lassen sich jeweils als Singulett im Bereich von 3.8 bis 3.6 ppm identifizieren. Die Methylgruppen des Phosphorliganden im Trimethylphosphit-Komplex **8** führen zu einem Dublett mit einer $^3J_{\text{HP}}$ - Kopplung von 11.3 Hz bei einer Verschiebung von 3.28 ppm. Ebenso

treten die Methylgruppen des Trimethylphosphanliganden in Komplexe **10** im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum als Signal mit einer Dublett-Feinstruktur und einer $^2J_{\text{HP}}$ - Kopplung von 7.8 Hz auf. Im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums lassen sich die Ethylgruppen eindeutig identifizieren. Die SiCH_3 -Gruppen der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **8** - **11** weisen eine charakteristische Hochfeldverschiebung von 0 bis 0.2 ppm auf.

Die Bindung des Metallfragmentes an den unsubstituierten Ring der Phenanthrenplattform wird ebenfalls bei der Betrachtung des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums der Verbindungen **8** - **11** deutlich. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome C5-C8 sowie C8a und C4b erscheinen durch die Koordination des Metallfragmentes bei Verschiebungen von 88 ppm bis 100 ppm. Die Carbonylliganden der Komplexe **8** - **11** treten, aufgrund von $^2J_{\text{CP}}$ - Kopplungen, als jeweils zwei Dubletts mit einer Verschiebung von 235 - 241 ppm in Erscheinung. Die Signale der Carbonylliganden der Komplexe **8** - **11** sind dabei, verglichen mit den Resonanzsignalen der Haptotropomere **4** - **7**, leicht um 2 ppm hochfeldverschoben, ebenso weisen die Dublettsignale eine leicht erhöhte $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante auf. Die Sauerstoff-gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C4 zeigen die höchsten Verschiebungen innerhalb des aromatischen Systems und ergeben Resonanzsignale für die Komplexe **8** - **11** bei 146 ppm bis 152 ppm. Die übrigen Kohlenstoffatome der Arenplattform weisen Verschiebungen zwischen 130 ppm und 120 ppm auf, wobei eine genaue Zuordnung durch Überlagerung der aromatischen Kohlenstoffatome der Phosphorliganden in den Komplexen **9** und **11** erschwert wird. Charakteristische C-P-Kopplungen zwischen den Phosphoratomen und den im Liganden vorhandenen Kohlenstoffatomen lassen sich für alle Komplexe **8** - **11** beobachten. Deutlich zuzuweisen sind die Signale der Kohlenstoffatome in den Trimethylphosphit- und Trimethylphosphanliganden, welche als Signale mit einer Dublettfeinstruktur bei 50.7 ppm für **8** bzw. bei 20.1 ppm für **10** auftreten. Die Signale der Alkylgruppen treten zwischen 0 ppm und 26 ppm auf, wobei die Resonanzen der Methylgruppen der Silylschutzgruppen der Komplexe **8** - **11** verglichen mit den Verbindungen **4** - **7** leicht tieffeldverschoben sind.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Komplexe **8** - **11** zeigen jeweils ein Singulett. Vergleicht man die Verschiebungen mit denen der Komplexe **4** - **7**, sind diese leicht um ca. 5 ppm tieffeldverschoben. Die Phosphit-Komplexe **8** und **9** liefern $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale von 219.8 ppm und 204.2 ppm; die Phosphan-Komplexe **10** und **11** ergeben ^{31}P -Signale mit weitaus niedrigeren Verschiebungen von 39 ppm sowie 93 ppm.

Einige ausgewählte NMR-Daten für die Komplexe **8** - **11** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



R	H5	H6/H7	H8	H9/H10	Cr(CO) ₂ PR ₃	J _{CP}	P
8 - OMe	7.50	5.28/5.19	5.62	7.70/7.13	237.9/237.2	32.9/31.7	219.8
9 - OPh	7.00	4.63/4.41	4.95	7.51/6.60	236.1/235.9	32.3/32.9	204.2
10 - Me	7.23	5.23/5.06	5.49	7.67/7.26	240.4/238.3	21.6/21.1	39.0
11 - Ph	7.17	4.96/4.65	5.06	7.63/6.78	240.7/240.3	20.1/20.1	93.0

Tabelle 5. Ausgewählte NMR-Daten für Verbindung **4 - 7**. ^a aufgenommen in CDCl₃; ^b aufgenommen in CD₂Cl₂; ^c δ in [ppm], J in [Hz].

1.2.3.3. Massenspektrometrie

Die EI-Massenspektren der Cr(CO)₂PR₃-Komplexe **8 - 11** weisen alle den Molekülionenpeak auf, ebenso die sukzessive Abspaltung der beiden CO-Liganden gefolgt von einer Abspaltung der PR₃-Liganden. Die Abspaltung des kompletten Metalltripods ergibt jeweils den Peak des freien π - Liganden mit $m/z = 394$, welcher für die Verbindungen **9 - 11** gleichzeitig der Basispeak ist. Bei Trimethylphosphankomplex **8** ergibt sich der Basispeak mit $m/z = 570$ aus der Abspaltung von zwei CO-Liganden. Für die Cr(CO)₂PR₃-Komplexe **9** und **11** können die Fragmentionen [P(OPh)₃⁺], sowie [PPh₃⁺] identifiziert werden.

Die Summenformel für die Cr(CO)₂ - PR₃-Komplexe **8 - 11** kann mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden.

1.2.4. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **4 - 11**

1.2.4.1. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₂P(OMe)₃-Phenanthren-Komplex **4**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von Cr(CO)₂P(OMe)₃-Phenanthren-Komplex **4** in Diethylether werden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Einkristalle (Raumgruppe P2₁/c) erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper von Cr(CO)₂-P(OMe)₃-Phenanthren-Komplex **4** zeigt eine leichte helicale Verdrillung der Phenanthrenplattform mit einem Torsionswinkel von 9.6°. Der Metalltripod ist nicht zentral an die Arenebene gebunden und weist die größten Cr-C-Abstände zu den Brückenatomen C4a und C10a auf. Der mittlere Abstand des Metallfragmentes zum gebundenen Arenring beträgt

1.7 Å. Die Cr-P-Bindung nimmt eine ekliptische Position zu C4 ein und steht entgegengesetzt zur sterisch anspruchsvollen Silylfunktion. Die C4-O-Bindung der Methoxyfunktion ist dabei leicht aus der Arenebene herausgedrückt. Die beiden Carbonylliganden stehen zum einen ekliptisch zu C2, zum anderen gestaffelt zur Bindung C1-C10a. Der Phosphitligand und die Silylgruppe nehmen bezogen auf die Arenebene eine *syn*-Position ein. Die C-C-Bindungslängen des durch das Metallfragment komplexierten Ringes sind um ungefähr 0.1 Å länger als die des unsubstituierten terminalen Ringes.

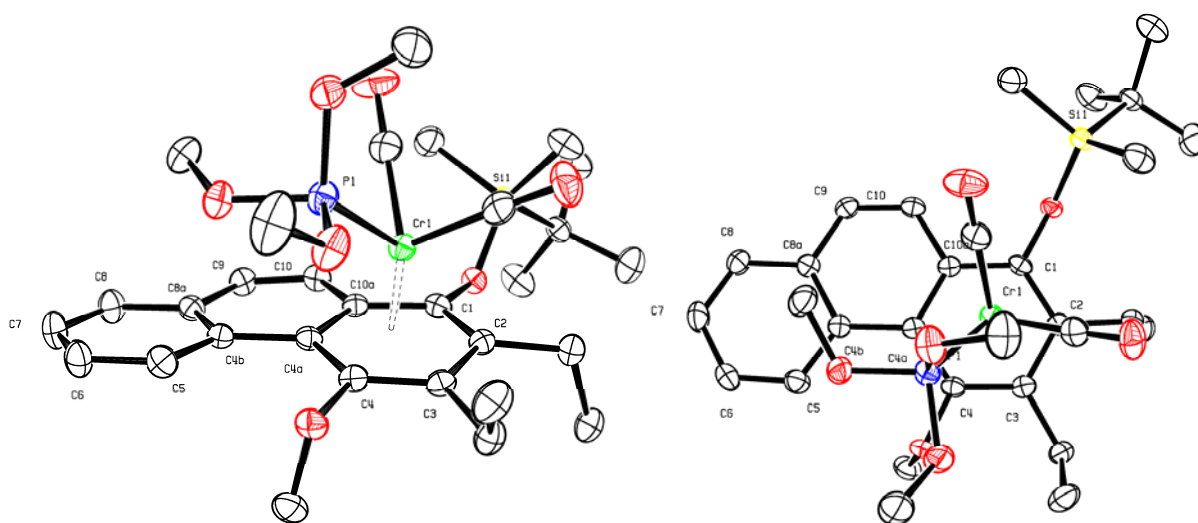


Abbildung 39: Molekülstruktur im Festkörper von **4**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-P1 2.2275(7), Cr1-C1 2.236(2), Cr1-C2 2.225(2), Cr1-C3 2.263(2), Cr1-C4 2.238(2), Cr-C4a 2.293(2), Cr1-C10a 2.293(2), Cr1-Z_{Ar} 1.753(2), Cr1-C1a 1.821(3), Cr1-C1b 1.818(3), C1-C2 1.405(3), C2-C3 1.434(3), C3-C4 1.408(3), C4-C4a 1.437(3), C4a-C10a 1.435(3). Ausgewählte Torsionswinkel in [°]: C4-C4a-C4b-C5 9.6(4), O4-C4-C4a-C4b 2.6 (4).

1.2.4.2. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₂P(OPh)₃-Phenanthren-Komplex **5**

Aus einer Lösung von Cr(CO)₂P(OPh)₃-Phenanthren-Komplex **5** in Dichlormethan können durch langsames Entweichen des Lösungsmittels orangefarbene Kristalle mit der Raumgruppe P1 (Nr. 2) erhalten werden. Die Molekülstruktur von Cr(CO)₂P(OPh)₃-Phenanthren-Komplex **5** weist ebenfalls eine helicale Verdrillung der Phenanthrenplattform auf, welche mit einem Torsionswinkel zwischen C4-C4a-C4b-C5 von 12.0 ° etwas intensiver ausfällt als in Komplex **4**. Die Cr-P Bindung nimmt eine gestaffelte Konformation in Bezug auf die C4-C4a-Bindung ein, was zu einer Orientierung des Phosphorliganden in Richtung der Silylgruppe führt. Aufgrund des sterischen Anspruches des P-Liganden nimmt die Silylfunktion bezogen auf die Arenebene eine *anti*-Stellung zum Chromfragment ein. Durch

bezogen auf die Arenplattform, die Silylgruppe in *anti*-Stellung zum Chromfragment. Das Metallfragment liegt nicht zentral über der Arenmitte, sondern ist in Richtung des Methoxysubstituenten verschoben. Die Cr-C4-Bindung ist mit 2.33 Å am längsten. Die Arenplattform ist ebenso leicht verdrillt und weist einen Torsionswinkel zwischen C10-C10a-C10a-C1 von 10.4° auf. Der mittlere Abstand des Metalltripods zur Mitte des koordinierten Arenringes beträgt 1.75 Å.

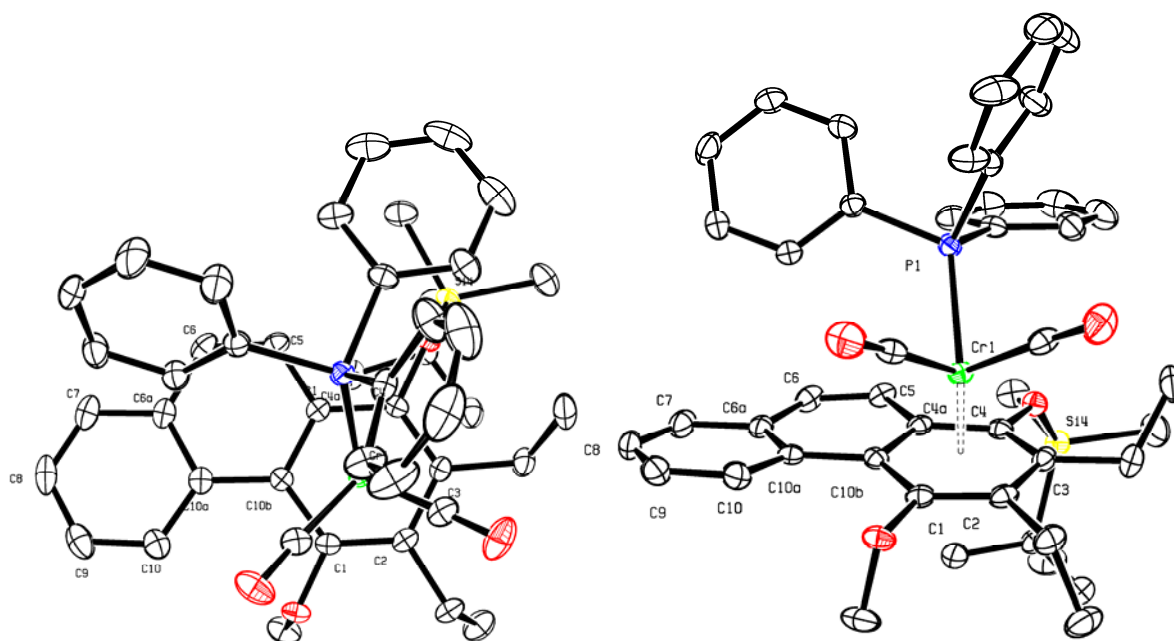


Abbildung 41: Molekülstruktur im Festkörper von **7**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-P1 2.3180(5), Cr1-C4 2.3367(15), Cr1-C3 2.2690(16), Cr1-C2 2.1969(16), Cr1-C1 2.1848(16), Cr1-C10b 2.2592(15), Cr1-C4a 2.2966(15), Cr1-Z_{Ar} 1.751(1), Cr1-C1a 1.8224(18), Cr1-C1b 1.8115(17), C1-C2 1.405(2), C2-C3 1.438(2), C3-C4 1.402(2), C4-C4a 1.429(2), C4a-C10b 1.431(2), C10b-C1 1.447(2). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C10-C10a-C10b-C1 -10.4(2).

1.2.4.4. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₂P(OMe)₃-Phenanthren-Komplex **8**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Dichlormethan aus einer Lösung von Cr(CO)₂P(OMe)₃-Phenanthren-Komplex **8** erhält man rote Kristalle der Raumgruppe P2₁/c (Nr.14). Der an den unsubstituierten terminalen Ring koordinierte Metalltripod hat einen Abstand zur Arenebene von 1.70 Å und ist leicht aus der Arenmitte verschoben. Der kürzeste Abstand des Chromfragmentes zum Ring liegt bei 2.18 Å (zu C10), der längste bei 2.26 Å (zu C10a). Der Trimethylphosphitligand liegt über der Innenseite der Phenanthrenplattform, somit nimmt die Cr-P-Bindung eine gestaffelte Konformation bezogen auf die C10-C10a-Bindung ein. Die beiden Carbonylliganden stehen dabei jeweils ekliptisch zu C8 und C6a.

Die Substituenten des hydrochinoiden Ringes nehmen, genau wie im Haptotropomer **4**, alle eine *anti*-Koordination zueinander ein. Der Silylsubstituent nimmt auch hier, bezogen auf die Arenebene, eine *syn*-Stellung zum Chromtripod ein. Die helicale Verdrillung des Arensystems liegt gemessen am Torsionswinkel zwischen C10-C10a-C10b-C1 bei 9.6°

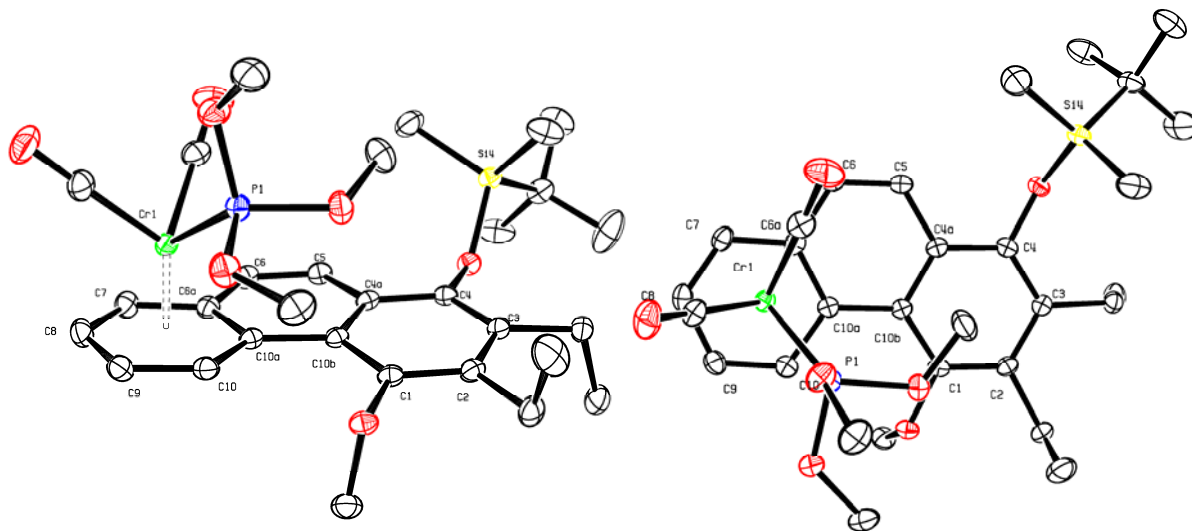


Abbildung 42: Molekülstruktur im Festkörper von **8**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-P1 2.2272(4), Cr1-C10A 2.2608(12), Cr1-C10 2.1811(13), Cr-C9 2.2027(14), Cr1-C8 2.2004(13), Cr1-C7 2.2170(13), Cr1-C6a 2.2453(13), Cr1-Z_{Ar} 1.704(1), Cr1-C1a 1.8280(14), Cr1-C1b 1.8349(15). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C10-C10a-C10b-C1 9.6(2).

1.2.4.5. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₂P(OPh)₃-Phenanthren-Komplex **9**

Rote Kristalle der Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) des Cr(CO)₂P(OPh)₃-Phenanthren-Komplexes **9** können durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung in Diethylether erhalten werden. Die helicale Verdrillung des Phenanthrensystems ist, gemessen am Torsionswinkel zwischen C4-C4a-C4b-C5, mit 8.15° ca. 4° geringer als im Haptotropomer **5**. Das Metallfragment ist nicht zentral an den terminalen Ring des π -Systems gebunden, sondern leicht von der Arenmitte verschoben. Der kürzeste Cr-C-Abstand liegt bei 2.17 \AA zu C8, der größte bei 2.29 \AA zu C4a. Die Konformation der Liganden des Chromfragmentes weicht von denen der thermodynamisch stabileren Haptotropomere **8**, **10** und **11** ab. Der Triphenylphosphitligand zeigt nicht zur Innenseite des Phenanthrensystems, sondern nach außen, was zur gestaffelten Position der Cr-P-Bindung bezogen auf die C6-C7-Bindung, führt. Die beiden Carbonylliganden stehen ekliptisch zu C4b und C8. Die Methoxyfunktion am C4 steht bezogen auf die Arenebene *syn* zur Silylfunktion an C1, beide Substituenten

nehmen bezogen auf das Metallfragment eine *anti*-Position ein. Ausschließlich die Ethylgruppe an C2 orientiert sich *syn* zum Chromfragment.

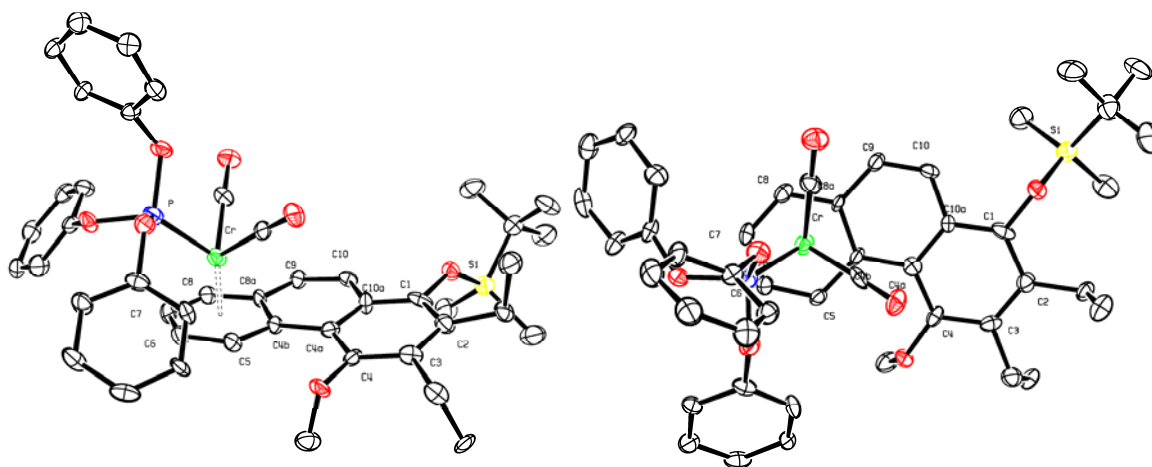


Abbildung 43: Molekülstruktur im Festkörper von **9**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-P1 2.204(4), Cr1-C4b 2.289(3), Cr1-C5 2.232(6), Cr1-C6 2.2179(5), Cr1-C7 2.2040(5), Cr1-C8 2.1793(3), Cr1-C8a 2.1940(4), Cr1-C22 1.8303(3), Cr1-C23 1.7858(5). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 8.158(3).

1.2.4.6. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₂PMe₃-Phenanthren-Komplex **10**

Aus einer Lösung von Cr(CO)₂PMe₃-Phenanthren-Komplex **10** in Dichlormethan erhält man rote Kristalle der Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14). Das Arensystem weist, erkennbar am Torsionswinkel zwischen C5-C12-C11-C4, eine leichte helicale Verdrillung von 9.3° auf. Die Liganden des an den unsubstituierten terminalen Ring gebundenen Metallfragmentes zeigen die gleiche Konformation wie in den Cr(CO)₂PR₃-Komplexen **8** und **11**. Der Phosphorligand liegt über der Innenseite des Phenanthrensystemes und die Cr-P Bindung nimmt bezogen auf die C11-C4 Bindung eine gestaffelte Konformation ein. Die Carbonylliganden stehen jeweils ekliptisch zu C2 und C14. Die Substituenten des Arensystemes sind jeweils *anti* zueinander ausgerichtet. Der Silylsubstituent zeigt bezogen auf die Arenebene auf die Seite des Metallfragmentes. Der Metalltripod ist auch in diesem Falle nicht zentral an den terminalen Ring gebunden, und die Cr-C-Bindungslängen sind unterschiedlich. Mit 2.17 Å ist die Bindung Cr-C2 die kürzeste Chrom-Aren-Bindung, die längste wird für die Bindung Cr-C11 auf 2.27 Å bestimmt.

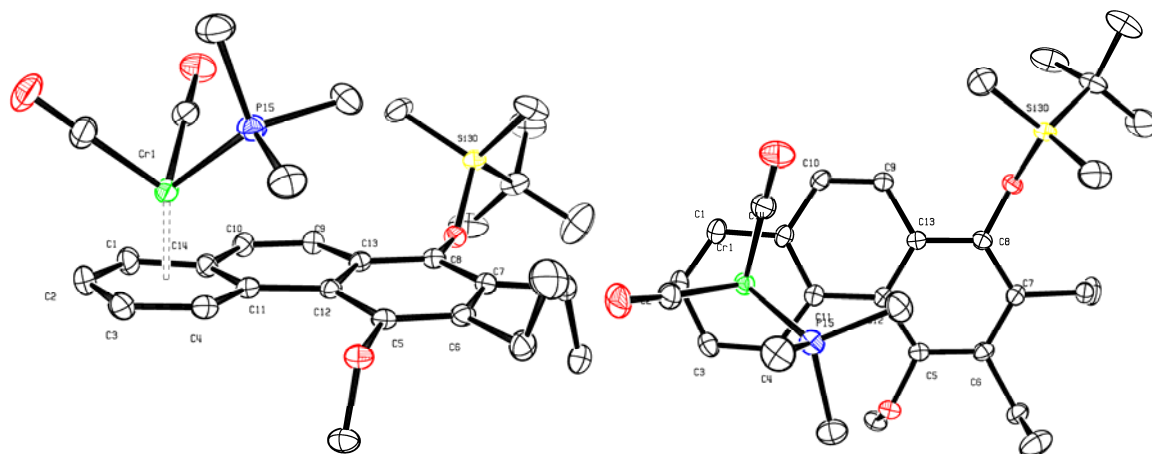


Abbildung 44: Molekülstruktur im Festkörper von **10**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-P1 2.3135(9), Cr1-C1 2.181(3), Cr1-C2 2.176(3), Cr1-C3 2.204(3), Cr1-C4 2.201(3), Cr1-C11 2.269(3), Cr1-C14 2.241(3), Cr1-C19 1.820(3), Cr1-C21 1.822(3). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C5-C12-C11-C4 9.3(4).

1.2.4.7. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₂PPh₃-Phenanthren-Komplex **11**

Durch langsames Entweichen von Diethylether aus einer Lösung von Cr(CO)₂PPh₃-Phenanthren-Komplex **11** lassen sich rote Kristalle der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) erhalten. An der Molekülstruktur im Festkörper von Cr(CO)₂PPh₃-Phenanthren-Komplex **11** erkennt man die helicale Verdrillung des Arengerüsts. Sie fällt mit 7.5° geringer aus als in den übrigen Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexen. Die Konformation des P-Liganden ist vergleichbar mit der in den Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexen **8** und **10**, der Phosphorligand zeigt zur Innenseite des Phenanthrengerüsts, was zu einer gestaffelten Konformation der Cr-P-Bindung bezüglich der C10-C10a-Bindung führt. Die Carbonylliganden nehmen jeweils eine ekliptische Stellung zu C6a und C8 ein. Der sterisch anspruchsvolle P-Ligand zwingt die Substituenten am Sauerstoff O1 und O4 bezogen auf die Arenebene in *anti*-Stellung zum Chromfragment. Der Metalltripod ist nicht zentral an die Arenebene gebunden, der Cr-C_{Aren}-Abstand zu C7 ist mit 2.18 Å weitaus geringer als zu C10a mit 2.3 Å. Der mittlere Abstand des Metallzentrums zum gebundenen Arenring beträgt 1.74 Å.

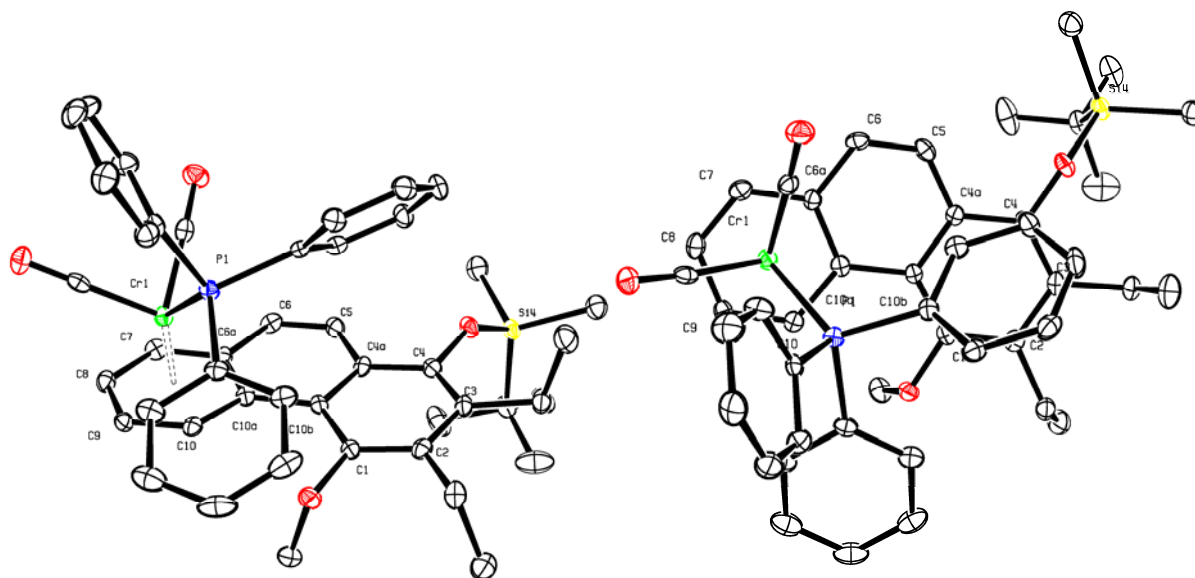


Abbildung 45: Molekülstruktur im Festkörper von 11. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-P1 2.3195(8), Cr1-C7 2.183(2), Cr1-C8 2.182(2), Cr1-C9 2.216(2), Cr1-C10 2.229(2), Cr1-C10a 2.346(2), Cr1-C6a 2.277(2), Cr1-Z_{Ar} 1.736(1), Cr1-C1a 1.812(2), Cr1-C1b 1.826(2). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C10-C10a-C10b-C1 -7.5(3).

1.2.4.8. Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **3**

Da die Molekülstruktur im Festkörper von Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **3** noch nicht beschrieben worden ist, wird sie an dieser Stelle diskutiert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **3** erhält man durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Diethyletherlösung. Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **3** kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter mit der Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14). Die Carbonylliganden des Metalltripods nehmen alle eine ekliptische Konformation zu den C-Atomen des koordinierten Arenringes ein. Ein Carbonylligand zeigt zur Innenseite des Phenanthrensystems, welches eine leichte helicale Verdrillung von 5.3° aufweist. Das Metallfragment ist auch in diesem Fall nicht zentral an den Arenring gebunden, sondern leicht von der C8a-C4b Bindung weggedrückt. Die Methoxyfunktion sowie die Silylschutzgruppe stehen *syn* zueinander und nehmen eine *anti*-Konformation zum Chromzentrum ein. Beide Ethylgruppen stehen auf derselben Seite des π-Liganden wie der Metalltripod.

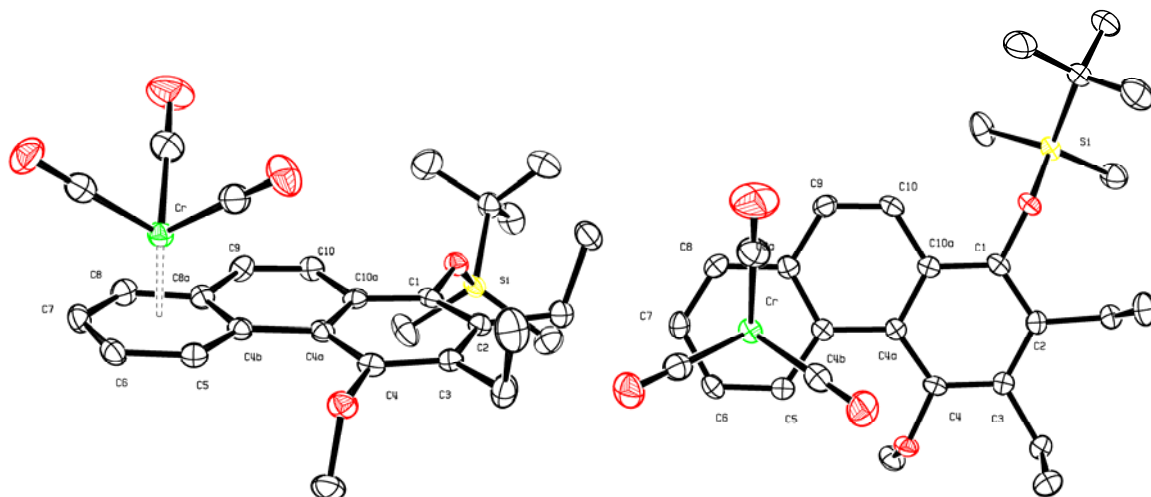


Abbildung 46: Molekülstruktur im Festkörper von 3. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C7 2.205(2), Cr1-C8 2.207(2), Cr1-C5 2.200(2), Cr1-C6 2.207(2), Cr1-C8a 2.259(2), Cr1-C4b 2.281(2), Cr1-C23 1.833(2), Cr1-C24 1.838(3), Cr1-C25 1.848(3). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 - 5.3(3).

1.3. Haptotrope Metallumlagerung der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7

1.3.1. Einleitung

Die in Abschnitt 1.2. synthetisierten Phosphan - bzw. Phosphit-Komplexe repräsentieren jeweils Paare von Haptotropomeren. Die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7 entsprechen dabei den kinetisch stabilen Regioisomeren, die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 8 - 11 den jeweiligen thermodynamisch stabilen Haptotropomeren. Um die Rolle des eingesetzten Phosphorliganden auf die Metallisomerisierung der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7 zu untersuchen, wird der Verlauf der Umlagerung mittels IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie verfolgt. Aus den erhaltenen Daten werden die Geschwindigkeitskonstante sowie die Aktivierungsenergie der metallotropen Isomerisierung bestimmt. Eine anschließende Untersuchung der Ligandeneffekte (QALE) gibt Aufschluss über die sterischen sowie elektronischen Einflüsse der eingesetzten P-Liganden auf die haptotrope Umlagerung.

1.3.2. Reaktionskontrolle durch IR-Spektroskopie

Die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7 werden durch thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung in die thermodynamisch stabileren Regioisomere 5 - 11 umgewandelt. Die Startkomplexe werden dazu in Di-*n*-butylether gelöst und anschließend auf 90 bzw. 120°C erhitzt (Abbildung 47).

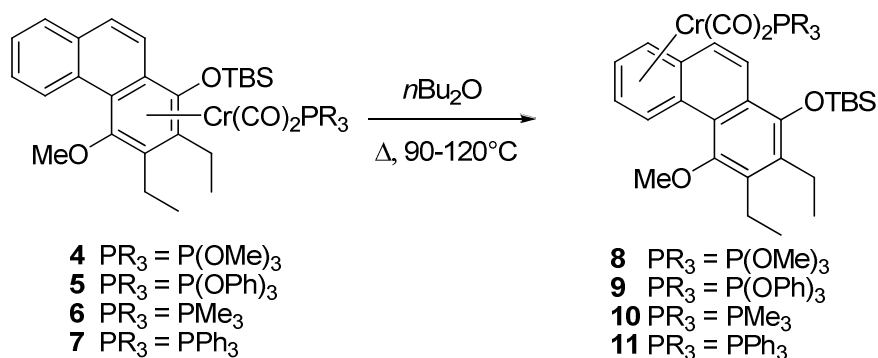


Abbildung 47: Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung der Komplexe 4-7.

Die Umsetzungen können mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Der Metallshift lässt sich sehr gut an der hypsochromen Verschiebung der CO-Absorptionsbanden beobachten. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald keine CO-Absorptionsbanden des Startmaterials mehr im

IR-Spektrum zu erkennen sind, oder aber starke Zersetzung stattfindet, welche sich anhand der Bildung von Hexacarbonylchrom (starke Absorptionsbande um 1987 cm^{-1}) bemerkbar macht.

Startkomplex	L = PR ₃	T ^a [°C]	t [min]	Ausbeute [%]
4	L = P(OMe) ₃	120	90	58
4	L = P(OMe) ₃	90	160	73
5	L = P(OPh) ₃	120	40	53
5	L = P(OPh) ₃	90	75	79
6	L = PMe ₃	120	30	12
6	L = PMe ₃	90	30	23
7	L = PPh ₃	120	30	39
7	L = PPh ₃	90	60	54

Tabelle 6: Haptotrope Metallumlagerung der Komplexe 4-7. ^a in Di-*n*-butylether.

Nach Abtrennen des Di-*n*-butylethers wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt; man erhält die thermodynamisch stabileren Haptotropomere **8** - **11** in einer Ausbeute von 23 - 73%. Die Ausbeuten sind abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur. Die Umlagerung für jeden der untersuchten Komplexe wird jeweils bei 90°C sowie 120°C durchgeführt. Bei höherer Temperatur verläuft die Umlagerung zwar schneller, aber die Ausbeuten sind aufgrund der thermischen Zersetzung der Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexe weitaus geringer als bei der Reaktionsführung unter milderer Bedingungen (Tabelle 6).

Abbildung 48 illustriert die metallotrope Umlagerung des Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexes **5** in Komplex **9** anhand der aufgenommenen IR-Spektren. Die Reaktion wird bei 90°C durchgeführt und der Verlauf dabei mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgt. Die CO-Absorptionsbanden des P(OPh)₃ - Komplexes **5** erscheinen zum Reaktionsstart bei 1903 cm^{-1} und 1853 cm^{-1} (blau). Nach einer Reaktionszeit von 75 Minuten sind die CO-Banden des Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexes **5** nicht mehr zu erkennen, und man registriert die CO-Schwingungen der Carbonylliganden des Haptotropomeres **9** bei 1922 cm^{-1} und 1870 cm^{-1} (rot).

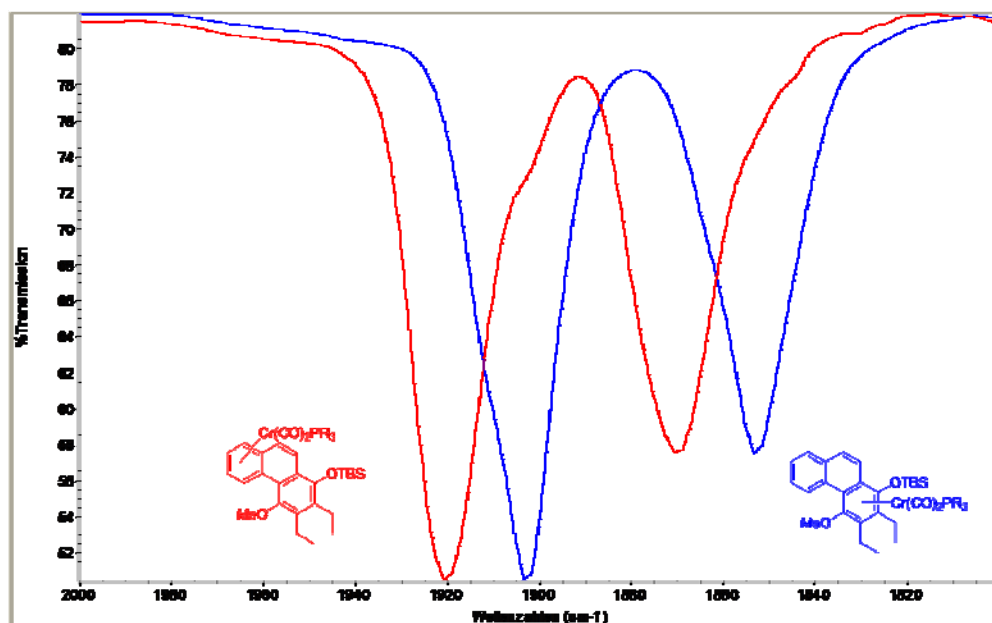


Abbildung 48: Reaktionskontrolle der Umlagerung des Triphenylphosphit-Komplexes 5 in Komplex 9 (R = OPh). Blau: Reaktionsstart, rot: 75 min Reaktionszeit.

1.3.3. Kinetische Untersuchung der Coligand-kontrollierten Metallumlagerung

Die haptotropen Metallumlagerungen der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7 werden ^1H -NMR-spektroskopisch in Hexafluorbenzen verfolgt. Durch die Verwendung eines nicht-kordinierenden, fluorierten aromatischen Lösungsmittels kann ein intermolekularer Metalltransfer, welcher üblicherweise in Anwesenheit von Donorlösungsmitteln stattfinden kann, weitgehend verhindert werden (Abbildung 49).

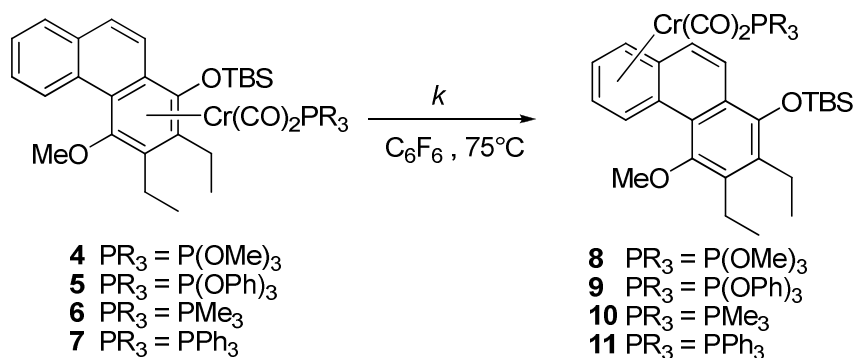


Abbildung 49: Metallumlagerung der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4 - 7 in C_6F_6 .

Die Umlagerung wird bei 75°C durchgeführt, die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgt in festgelegten Zeitintervallen. Das Haptotropomeren-Verhältnis zueinander kann durch Integration der Signale der Methylgruppen der Silylschutzgruppe bestimmt werden.

Prinzipiell ist auch eine Integration der Signale im Aromatenbereich möglich, doch treten hier teilweise Überlappungen mit den Signalen der P-Liganden auf, was eine Auswertung erschweren würde. Aus den Spektrensätzen werden so die Geschwindigkeitskonstanten sowie aus den kinetischen Daten die freien Aktivierungsenergien der Isomerisierungen der Phosphan- und Phosphitkomplexe **4** - **7** bestimmt.

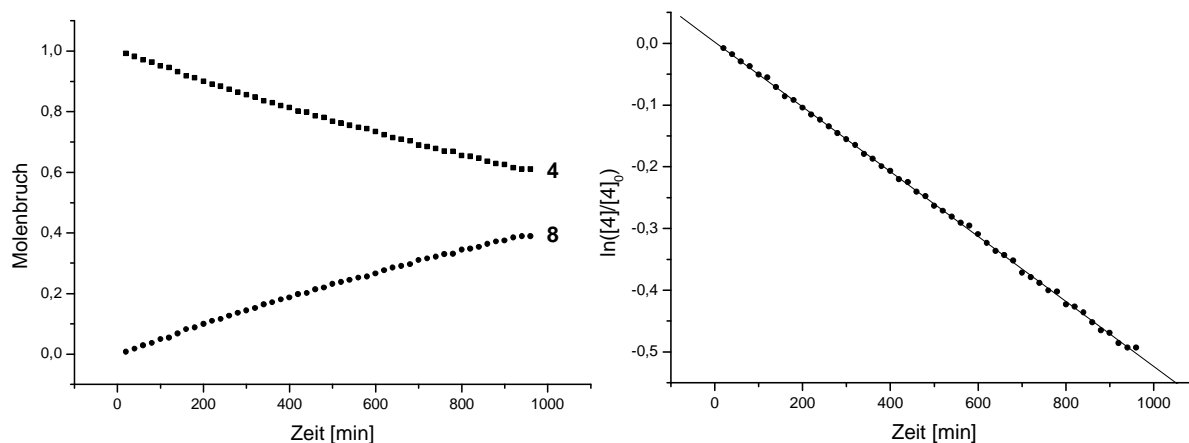


Abbildung 50: Konzentrationsprofile der Umlagerung von Trimethylphosphitkomplex **4.**

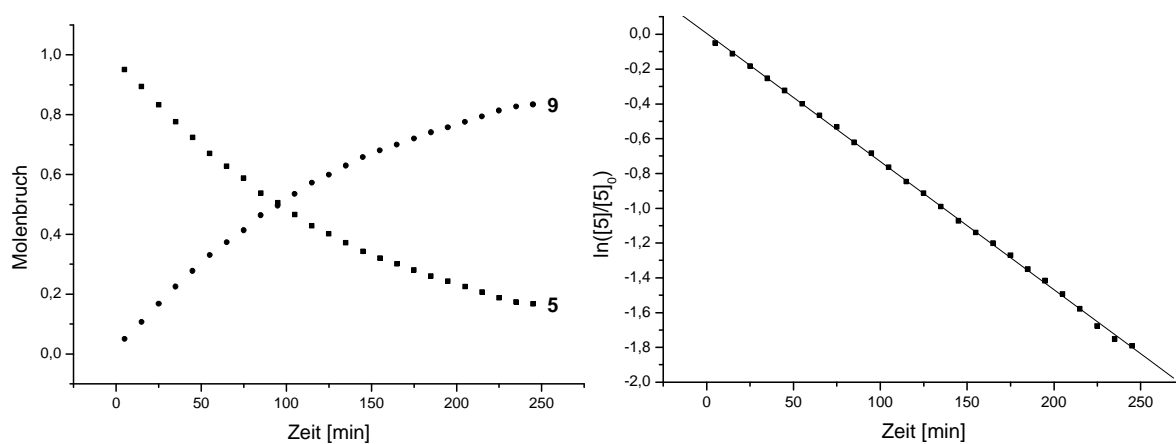


Abbildung 51: Konzentrationsprofile der Umlagerung von Triphenylphosphitkomplex **5.**

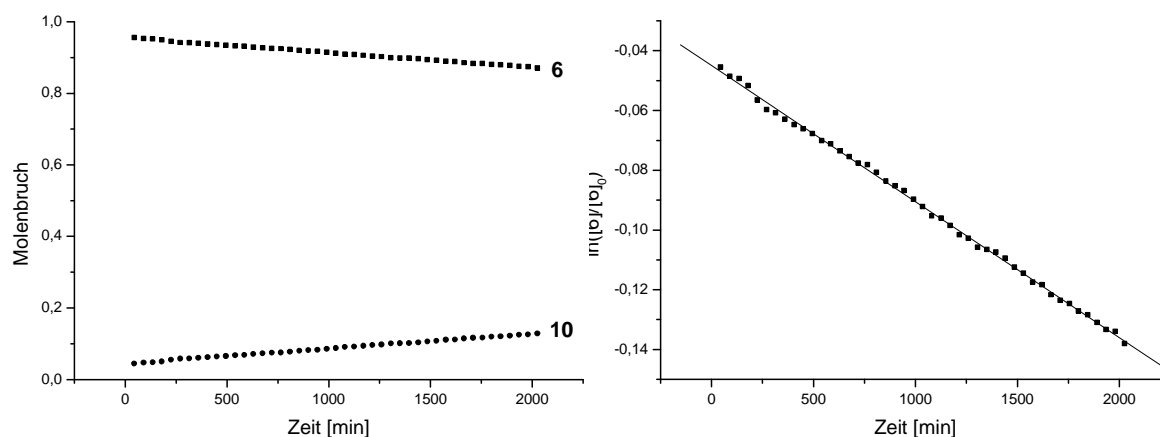


Abbildung 52: Konzentrationsprofile der Umlagerung von Trimethylphosphankomplex 6.

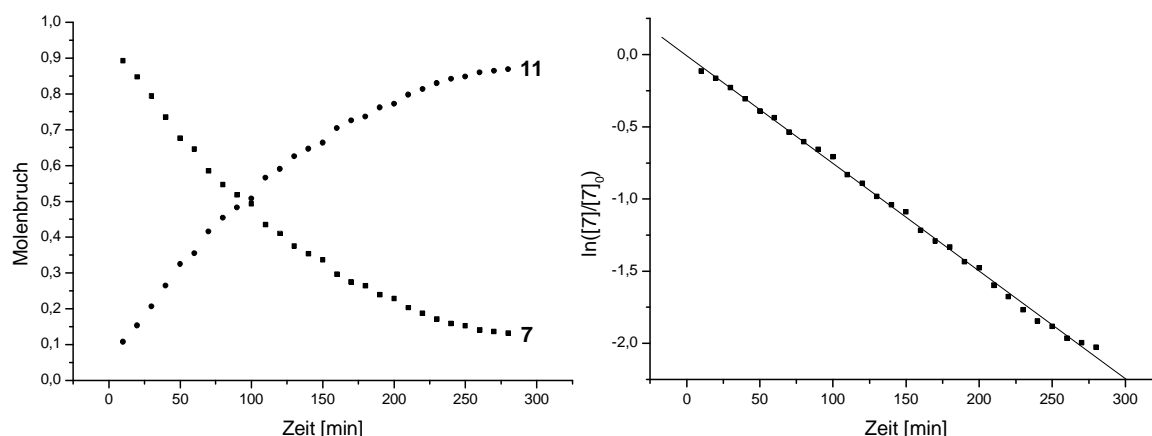


Abbildung 53: Konzentrationsprofile der Umlagerung von Triphenylphosphankomplex 7.

Ein Vergleich mit der haptotropen Umlagerung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2** zeigt dass die Substitution eines Carbonylliganden durch Triphenylphosphit bzw. Triphenylphosphan die Isomerisierung beschleunigt, eine Substitution mit Trimethylphosphan bzw. Trimethylphosphit diese hingegen verlangsamt. Abbildung 50 bis Abbildung 53 zeigen die erhaltenen Konzentrationsprofile der Metallumlagerungen der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **4** – **7**, Abbildung 54 zeigt die NMR-Spektren am Beispiel der Umlagerung von **4**.

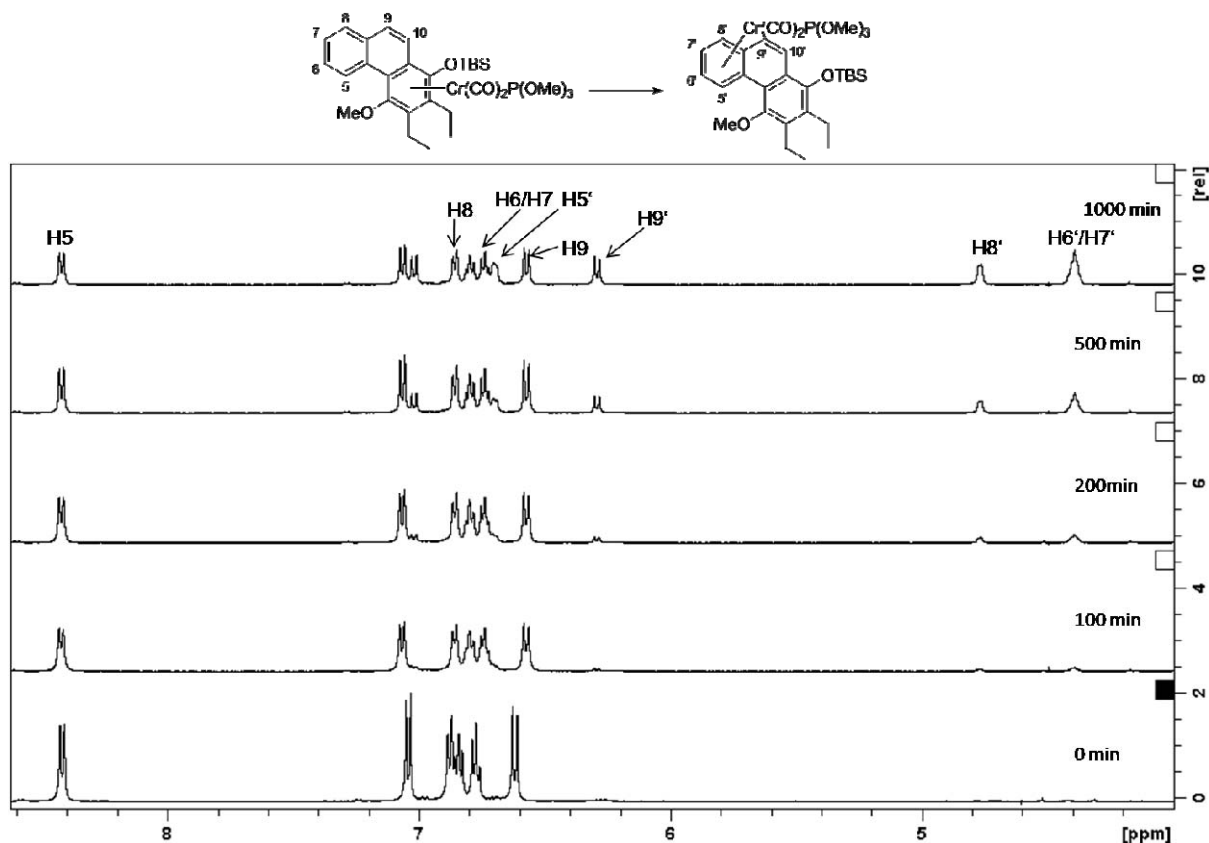


Abbildung 54: Veränderung der Signale im aromatischen Bereich bei der Umlagerung von 4.

Die erhaltenen Konzentration-Zeit-Diagramme weisen auf eine Reaktion erster Ordnung hin. Die Isomerisierungen der Phosphan- und Phosphitkomplexe 4 - 7 erfolgen somit intramolekular entlang einer Seite des π -Systems ohne zwischenzeitlichen Verlust des Metallfragmentes. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und freien Aktivierungsenthalpien sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$	T [K] ^a	k [s ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
L = P(OMe) ₃	348	$(5.26 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	107.5 ± 0.3
L = P(OPh) ₃	348	$(7.36 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	99.89 ± 0.3
L = PPh ₃	348	$(7.46 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	99.85 ± 0.3
L = PMe ₃	348	$(4.55 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	114.3 ± 0.3
L = CO ^b	348	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	104.3 ± 0.3

Tabelle 7: Kinetische und thermodynamische Daten der Umlagerung.^a gemessen in C₆F₆,^b aus Lit. [144].

Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstanten der haptotropen Umlagerung der Phosphan- und Phosphit-substituierten Komplexe 4 - 7, führt eine Substitution eines CO-Liganden in Tricarbonyl-Chrom-Komplex 2 durch Triphenylphosphan bzw. Triphenylphosphit zu einer

Beschleunigung der Metallisomerisierung um den Faktor fünf. Die Substitution durch Trimethylphenylphosphit oder Trimethylphosphan senkt die Umlagerungsgeschwindigkeit um eine bzw. zwei Größenordnungen. Die freien Aktivierungsenergien liegen für die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **5** und **7** um ca. 5 kJ/mol niedriger als für Tricarbonyl-Chrom-Komplex **2**, dagegen führt eine CO-Substitution mit Trimethylphosphan (**6**) oder Trimethylphosphit (**4**) zu einer Erhöhung um 10 bzw. 3 kJ/mol.

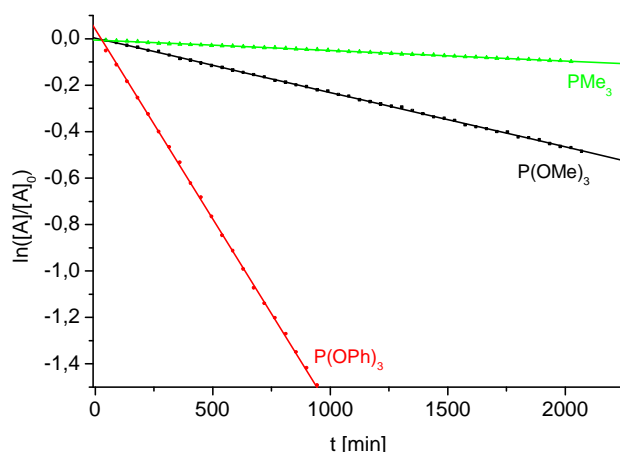


Abbildung 55: Tuning der haptotropen Metallumlagerung von $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Phenanthren-Komplexen.

1.3.4. Quantitative Analyse der Ligandeneffekte (QALE)

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sowie freien Aktivierungsenergien zeigen, dass die stereoelektronischen Eigenschaften der eingesetzten P-Liganden die haptotrope Umlagerung signifikant beeinflussen. Die Einzelbeiträge der sterischen und elektronischen Effekte der einzelnen Phosphit- bzw. Phosphanliganden zur Aktivierungsenergie der haptotropen Metallumlagerung liefert eine quantitative Analyse der Ligandeneffekte (Quantitative Analysis of Ligand Effects = QALE¹⁶⁷). Eine Quantifizierung von sterischen sowie elektronischen Effekten von Phosphorliganden wurde von *Tolman* eingeführt. Der sterische Anspruch eines P-Liganden wird durch den Kegelwinkel θ ¹⁶⁸ beschrieben, die elektronischen Eigenschaften durch den Parameter χ ¹⁶⁹ (TEP – Tolmans electronic parameter). Der elektronische Parameter χ ist von der $A_{1(\text{CO})}$ Schwingungsfrequenz in $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ abgeleitet, wobei die $A_{1(\text{CO})}$ -Schwingung von $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu})_3$ als Referenz für $\chi = 0$ dient. Die Parameter θ und χ sind für viele potentiellen Liganden bestimmt worden. Der Schwerpunkt lag dabei bei Phosphorliganden, jedoch werden in neueren Untersuchungen auch NHC-Liganden¹⁷⁰ einbezogen.

Nach der QALE-Methode nach *Giering*¹⁶⁷ ergibt die Korrelation der freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger mit den Parametern θ sowie χ folgende Beziehung:

$$\Delta G^\ddagger = a(\theta) + b(\chi) + c.$$

Die Kegelwinkel θ und elektronischen Parameter χ werden für die verwendeten P-Liganden aus der Literatur entnommen und sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

PR_3	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	θ [°] ^a	χ [cm ⁻¹] ^b
P(OMe) ₃	107.5 ± 0.3	107	24.10
P(OPh) ₃	99.89 ± 0.3	128	30.20
PPh ₃	99.85 ± 0.3	145	13.25
PMe ₃	114.3 ± 0.3	118	8.55

Tabelle 8: Kegelwinkel θ und TEP χ für die eingesetzten P-Liganden.^a aus Lit. [149], ^b aus Lit.[150].

Eine multiple Regression nach obiger Gleichung für den Satz der vier verwendeten Phosphorliganden demonstriert, dass die haptotrope Metallumlagerung der Cr(CO)₂PR₃-Phenanthren-Komplexe durch die sterischen sowie die elektronischen Eigenschaften der P-Liganden beeinflusst wird. Die Quantifizierung liefert für $a = -0.3559 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $b = -0.5028 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $c = 159.2577 \text{ kJ mol}^{-1}$ und zeigt, dass sterisch anspruchsvolle Liganden die Umlagerung beschleunigen und kleine, elektronenreiche Liganden diese abbremsen.

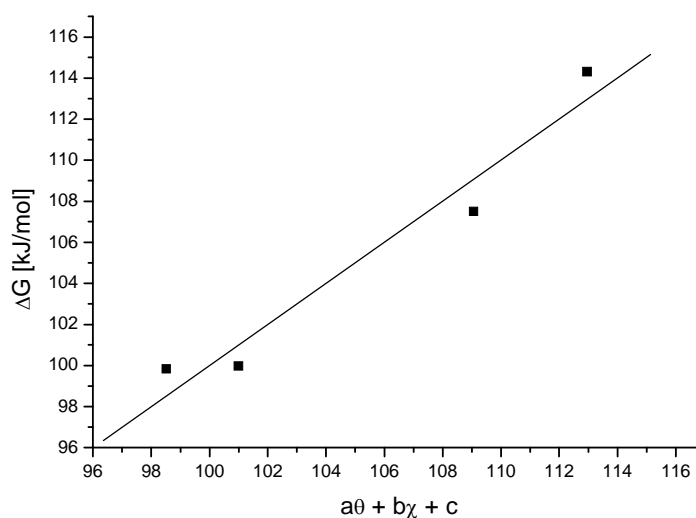


Abbildung 56: Experimentelle ΔG^\ddagger Werte und berechnete $a(\theta) + b(\chi) + c$ Werte.

1.3.5. Schaltbare haptotrope Umlagerung durch Variation der Coligandensphäre

Nachdem das Tuning der haptotropen Metallumlagerung entlang einer Phenanthrenplattform über Variation der Coligandensphäre erfolgreich gezeigt werden konnte, wird im Folgenden das Umlagerungsverhalten des Haptotropomerenpaares **2** und **3** unter Tieftemperatur-Decarbonylierung/Recarbonylierungs-Bedingungen untersucht. Frühere Arbeiten an analogen hydrochinoiden Naphthalensystemen ergaben, dass sich durch eine Decarbonylierung/Recarbonylierungssequenz in Gegenwart von Cycloocten das thermodynamisch weniger stabile Haptotropomer zurückbilden lässt. Unter diesen Bedingungen kann die haptotrope Umlagerung reversibel gestaltet werden, was zur Realisierung eines metallorganischen molekularen Schalters führt.¹⁷¹

Die Reaktionsführung ist dabei vergleichbar mit der Synthese der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe. Der durch thermisch induzierte Metallisomerisierung gebildete $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **3** wird photochemisch in Gegenwart von Cycloocten decarbonyliert und anschließend, mit Hilfe eines kontinuierlichen CO-Stromes durch die Reaktionslösung, recarbonyliert. Durch die so durchgeführte Isomerisierung können 32 % des thermodynamisch weniger stabilen Haptotropomers **2** zurückgebildet werden (Abbildung 57).

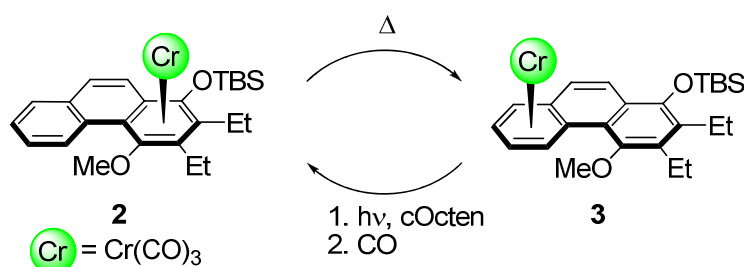


Abbildung 57: Metallorganischer molekularer Schalter auf Phenanthren-Basis.

Die Bildung des Cyclooctenkomplexes lässt sich IR-spektroskopisch am Auftreten der Banden bei 1909 cm^{-1} (vs, A_1) und 1861 cm^{-1} (s, B_1) sowie an der dunkelbraunen Färbung der Reaktionslösung verfolgen. Die UV-Bestrahlung wird abgebrochen, sobald die Banden von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **3** nicht mehr erkennbar sind. Während des Einleitens von CO bilden sich die IR-Absorptionsbanden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes **2** aus und es folgt ein Farbwechsel des Reaktionsgemisches nach orange. Sobald der $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{cOcten})$ -Phenanthren-Komplex nicht mehr detektierbar ist, wird die Recarbonylierung abgebrochen. Ein zu langes Bestrahlen der Reaktionslösung, sowie zu langes Einleiten von CO führt zur Ausbildung von Nebenprodukten und Hexacarbonylchrom. Die UV-Bestrahlung wird nach ca. 30 Minuten beendet, die Einleitung von Kohlenmonoxid nach ungefähr vier Stunden.

Untersucht man den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2** unter den gleichen Decarbonylierungs/Recarbonylierungs-Bedingungen, erhält man 12 % des thermodynamisch stabileren Regioisomers **3** (Abbildung 58). Daneben werden 58% des Startkomplexes **2** zurückgewonnen.

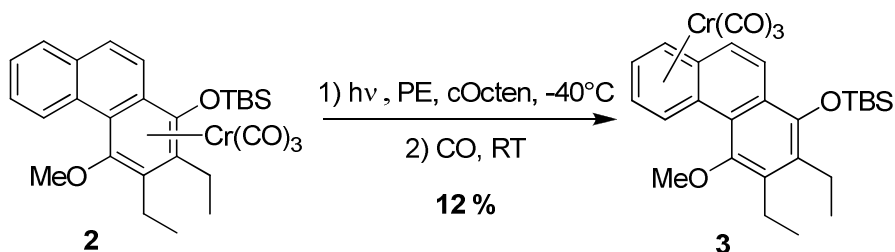


Abbildung 58: De- und Recarbonylierungssequenz von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2**.

Die Metallumlagerung verläuft unter Ligandenaustauschbedingungen in beide möglichen Richtungen, jedoch ist die Isomerisierung hin zum substituierten Ring bevorzugt. Die IR-Spektren der Cycloocten-Komplexe unterscheiden sich je nach eingesetztem Regioisomer: ist das Metallfragment an den substituierten Ring gebunden, findet man eine Aufspaltung der E-Banden, welche ausgehend von Regioisomer **3** nicht beobachtet werden (Abbildung 59).

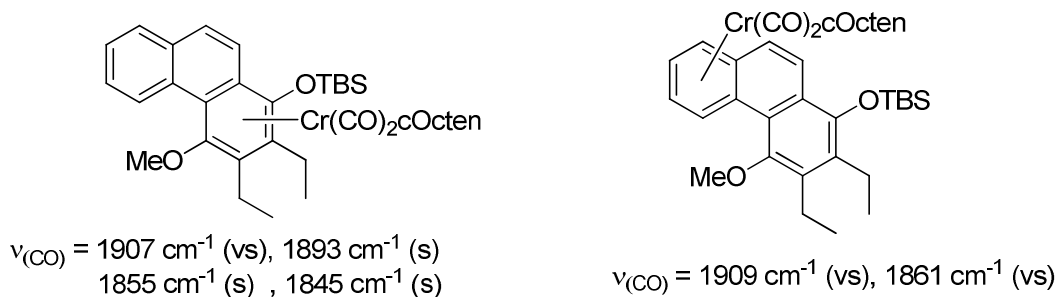


Abbildung 59: Cyclooctenkomplexe der Haptotropomeren **2** und **3**.

Aus dieser Tatsache lässt sich folgern, dass die Bildung der Cyclooctenkomplexe ohne Isomerisierung stattfindet und die Umlagerung möglicherweise während der Substitution des Cyclooctenliganden über eine Zwischenstufe mit schwach koordiniertem Chromfragment abläuft. Eine Isolierung der jeweiligen Cyclooctenkomplex-Intermediate gelingt auch nach mehreren Versuchen aufgrund der hohen Thermolabilität nicht.

2. Bimetallische Chrom-Aren-Komplexe

2.1. Einleitung

Zahlreiche Untersuchungen an Organometallkomplexen mit mehreren Metallfragmenten haben gezeigt, dass sich die jeweiligen Metallzentren im Sinne einer elektronischen Kommunikation gegenseitig beeinflussen.¹⁷² Dies ist meist dann der Fall, wenn die Metallzentren über einen überbrückenden π -Liganden miteinander verbunden sind. Liganden, welche dabei Verwendung finden, sind üblicherweise ungesättigte Kohlenstoffketten sowie über acyclische π -Brücken verbundene Arene oder kondensierte Arensysteme. Die Untersuchungen von Bimetallkomplexen beschäftigen sich jedoch weitgehend mit den elektronischen Eigenschaften und der Redoxchemie der beteiligten Metallfragmente, Metallisomerisierungen blieben dabei weitgehend unbeachtet. Die Möglichkeit, Reaktivitäten von Metallzentren durch eine Bimetallierung elektronisch zu beeinflussen, gab den Anstoß zur Synthese von Bimetallkomplexen und deren Untersuchung auf haptotrope Umlagerungen.

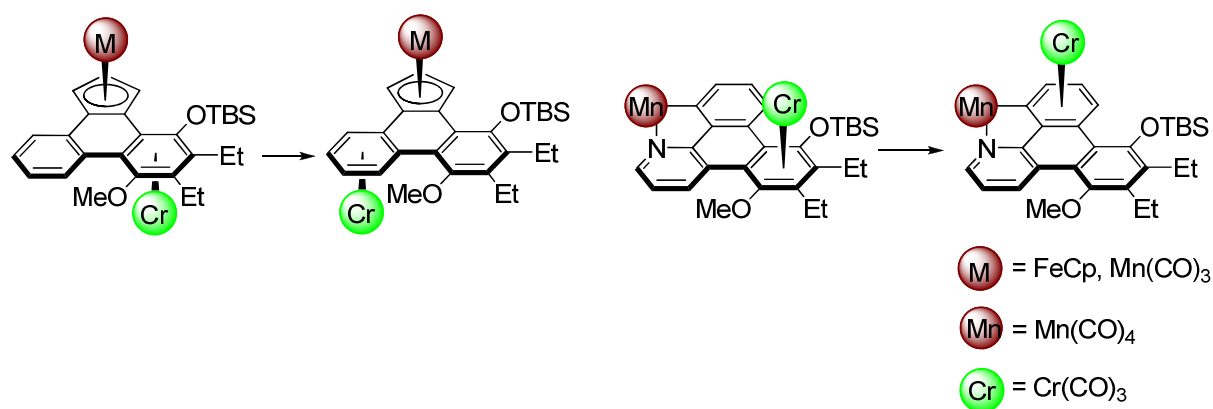


Abbildung 60: Bimetallkomplexe mit Dibenzo[c,e]inden- bzw. Dibenzo[f,h]chinolin-Liganden.

Die durch [3+2+1]-Benzanellierung zugänglichen heterobimetallischen Fe/Cr- und Mn/Cr-Komplexe mit Dibenzo[c,e]inden-Liganden sowie Cr(CO)₃-Komplexe mit cyclomanganierten Dibenzo[f,h]chinolin-Liganden konnten erfolgreich in haptotropen Umlagerungsreaktionen eingesetzt werden.¹⁷³ Eine gezielte elektronische Steuerung der haptotropen Umlagerung im Sinne einer reversiblen Isomerisierung konnte durch die zusätzlich angebrachten Metallzentren und deren Redoxchemie jedoch nicht erreicht werden (Abbildung 60),

Neben der Benzanellierung metallfunktionalisierter Carbenliganden von Chromcarbenkomplexen bietet die Direktmetallierung einen weiteren Zugang zu Bimetallkomplexen. So lassen sich unkoordinierte Arenringe in den monometallischen Benzanellierungsprodukten durch eine Direktkomplexierung unter Ausbildung der Bimetallkomplexe zusätzlich funktionalisieren. Dies konnte an der Synthese von bimetallic $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexen mittels Direktmetallierung gezeigt werden. So wurde in früheren Arbeiten der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2** mit Chrom-, Molybdän- und Wolframtransferreagentien umgesetzt. Es gelang die Synthese eines homobimetallischen Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes, in dem der unsubstituierte Ring des Phenanthrenliganden ebenfalls metall-markiert ist, die Bimetallierungen mit Molybdän- und Wolfram-Fragmenten schlugen jedoch fehl (Abbildung 61).¹⁷⁴

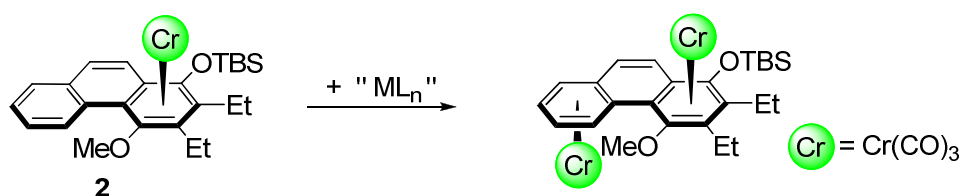


Abbildung 61: Bimetallkomplexe mit Phenanthren-Plattform.

Neben der elektronischen Steuerung der haptropen Metallumlagerung durch das Anbringen zusätzlicher Metallfragmente an die π -Plattform spielen bei der Betrachtung der Isomerisierung von Bimetall-Arenkomplexen zwei weitere Aspekte eine Rolle. Durch die Zweitmetallierung können einzelne Positionen des π -Liganden blockiert werden, was eventuell das mobile Metallfragment in einen ungewöhnlichen Koordinationsmodus zwingt. Besonders eine Koordination von nicht terminalen Ringen der polycyclischen Ligandensysteme scheint interessant, da diese äußerst selten ist.¹⁷⁵ Die Metallierung mit mehreren zu einer Umlagerungs-Reaktion befähigten mobilen Metallzentren könnte zu gekoppelten Verschiebungen zweier oder mehrerer Metallzentren führen (Abbildung 62).

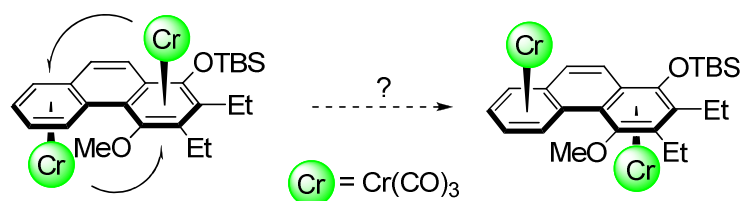


Abbildung 62: Mögliche gekoppelte haptotrope Metallwanderung entlang einer Phenanthren-Plattform.

Im vorliegenden Kapitel sollen die früheren Arbeiten an bimetallic Phenanthren-komplexen weitergeführt werden.¹⁷⁴ Der Fokus soll dabei auf der Synthese von homobimetallic Bis-Cr(CO)₃-Aren-Komplexen und deren Verhalten unter thermischen Umlagerungsbedingungen liegen. Neben Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexen sind Bis-Cr(CO)₃-Aren-Komplexe mit verschiedenen anderen π -Liganden wie Biphenylen,¹⁷⁶ Corannulen¹⁷⁷ oder Heptalen¹⁷⁸ beschrieben worden. Die Bindungssituationen in verschiedenen Bis-Cr(CO)₃-Aren-Komplexen wurden, zusätzlich zu den experimentellen Befunden, theoretisch untersucht.¹⁷⁹

Die π -Plattform soll im Folgenden vom dreikernigen Phenanthren auf vierkernige Arenliganden erweitert werden. Dies erscheint sinnvoll, da somit den mobilen Metallzentren zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten verglichen mit denen im dreikernigen Phenanthrensystem zur Verfügung stehen (Abbildung 63). Ebenso soll durch eine Silylierung bzw. Stannylierung des zweiten terminalen Ringes des Phenanthrenliganden der Einfluss von Metallsubstituenten an der π -Plattform auf die Umlagerung untersucht werden.

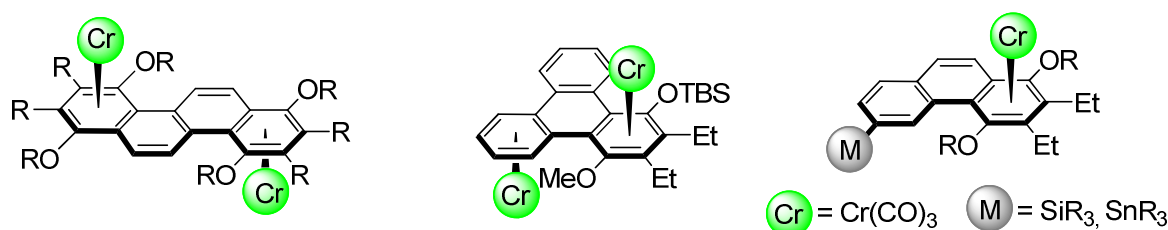


Abbildung 63: Potentielle Bimetallexemplare mit unterschiedlichen Ligandensystemen.

Durch das Anbringen von zusätzlichen Metallen bzw. Metallfragmenten an den Arenliganden und die Vergrößerung der Arenplattform auf vierkernige Arene sollen somit folgende Fragen erörtert werden:

- Inwieweit beeinflusst eine zusätzliche Metallierung eines Arenringes des π -Gerüsts die haptotrope Umlagerung des Tricarbonylchrom-Fragments?
- Lassen sich durch das Blockieren von Positionen auf der π -Plattform mittels eines weiteren Metallfragmentes ungewöhnliche Koordinationsmodi nach der Isomerisierung beobachten?
- Sind gekoppelte Metallwanderungen in Bimetallexemplaren möglich, sofern der Arenligand über ausreichend Koordinationsmöglichkeiten verfügt?

2.2. Bis-Chrom-Phenanthren-Komplexe

2.2.1. Synthese

Die Metallierung des unsubstituierten Arenrings von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2** mit einem weiteren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment wurde in früheren Arbeiten mit einer Ausbeute von 20 % erreicht. Eine Untersuchung des resultierenden Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes unter thermischen Umlagerungsbedingungen lieferte unter Verlust eines Metallfragmentes den thermodynamisch stabileren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **3**.¹⁷⁴ Eine Aussage, welches der mobilen Metallfragmente unter Dekomplexierung abdissoziiert, konnte in diesem Fall nicht getroffen werden. Durch die im Folgenden durchgeführten Synthesen von bimetallichen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexen soll diese Frage geklärt werden. Obwohl sich eine Vielzahl verschiedener Methoden zur Komplexierung von π -Systemen mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten etabliert hat,¹⁰⁴⁻¹⁰⁹ kommen für die Zweitkomplexierung nur Verfahren in Frage, welche die Metallierung unter möglichst milden Bedingungen erlauben. So wird eine unbeabsichtigte, thermisch induzierte Isomerisierung des schon im Substrat vorhandenen Chrom-tricarbonylfragmentes verhindert. Ein von *Öfele* entwickeltes Verfahren verwendet $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ in Kombination mit der starken Lewisäure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Transferreagenz. Die eingesetzte Lewisäure bildet ein Lewisäure-Base-Addukt mit den Aminliganden des $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$. Durch diese Aktivierung des Transferreagenzes wird eine Metallierung bei milden Temperaturen, meist schon bei Raumtemperatur, möglich.¹⁰⁸

Zur Synthese der bimetallichen Bis-Chrom-Phenanthren-Komplexe werden die $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **4** bis **7** jeweils in Diethylether gelöst und nach Zugabe von 1.2 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ tropfenweise mit 4 Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt. Die gelb-orange Suspension wird daraufhin über sechzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 64).

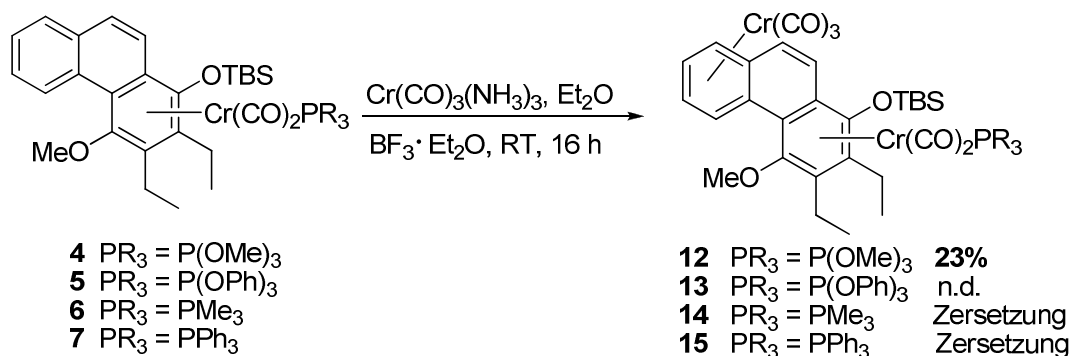


Abbildung 64: Synthese der Bimetallkomplexe **12** - **15** über Komplexierung des terminalen unsubstituierten Arenrings.

In einer IR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionsmischungen zeigt sich für die Umsetzung der Phosphit-Komplexe **4** und **5** nach einer Reaktionszeit von sechzehn Stunden die Bildung eines zusätzlichen, an ein Aren koordiniertes Tricarbonylchromfragmentes durch das Auftreten einer charakteristischen A_1 -Bande um 1970 cm^{-1} . Bei den Umsetzungen der Phosphankomplexe **6** und **7** bildet sich hingegen ausschließlich Hexacarbonylchrom, wie an der charakteristischen Schwingungsabsorption bei 1986 cm^{-1} im IR-Spektrum zu erkennen ist. Die Reaktionsmischungen werden ebenso mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie untersucht. Die Phosphankomplexe **6** und **7** zersetzen sich demnach unter Bildung des freien Phenanthrenliganden, welcher als stark UV-aktiver Spot erkennbar ist, sowie von Hexacarbonylchrom, wie sich aus der IR-spektroskopischen Untersuchung folgern lässt. Die Umsetzung von Trimethylphosphit-Komplex **4** verläuft unter Bildung eines neuen farbigen Produktes, wohingegen die Zweitmetallierung des Triphenylphosphit-Komplexes **5** vier nicht trennbare farbige Produkte liefert.

Durch säulenchromatographische Reinigung gelingt lediglich die Isolierung von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **12** in einer Ausbeute von 23 % sowie die Rückgewinnung von 37 % des Startkomplexes. Die Zweitmetallierung verläuft vollständig diastereoselektiv unter Ausbildung des *anti*-Isomeres, wie eine Röntgenstrukturanalyse des Produktes zeigt. Ein *syn*-Diastereomer wird nicht gebildet, was auf die effektive Abschirmung einer Seite des Phenanthrenliganden durch das $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ -Fragment zurückzuführen ist.

Eine Isolierung von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **13** gelingt aufgrund der zahlreichen gebildeten Produkte nicht, jedoch kann die Bildung von **13** durch FAB-MS anhand des auftretenden Molekülionenpeaks mit $m/z = 948$ nachgewiesen werden. Das Auftreten eines zusätzlichen Molekülionenpeaks mit $m/z = 1084$, was genau einer Differenz eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes mit $m/z = 136$ entspricht, zeigt, dass neben der Metallierung des terminalen unsubstituierten Ringes des Phenanthrenliganden ebenfalls Metallierungen der Phenylringe des Phosphorliganden auftreten können (Abbildung 65).

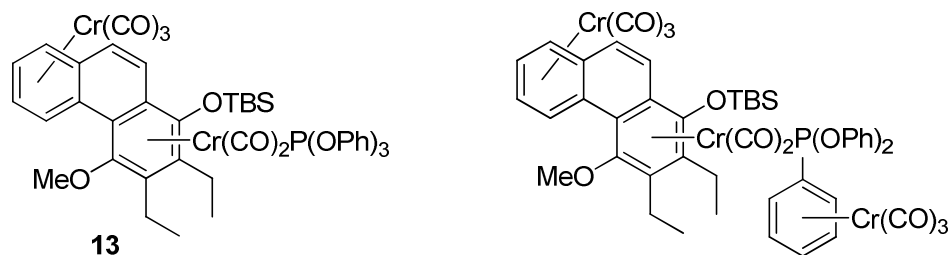


Abbildung 65: Triphenylphosphit-Komplex **13** und trimetalliertes Nebenprodukt.

Es ist zu vermuten, dass die Zersetzung der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe **6** und **7** auf das zur Direktkomplexierung benötigte Bortrifluorid zurückzuführen ist. In Konkurrenz zu der Aktivierung der Amminliganden in $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ könnte eine ungewollte Aktivierung der Phosphanliganden der Komplexe **6** und **7** zur Schwächung der Chrom-Aren-Bindung mit anschließender Dekomplexierung des Metallfragmentes führen. Im Falle der Phosphit-Komplexe **4** und **5** bleibt diese Reaktion möglicherweise aufgrund der geringeren σ -Donorfähigkeiten der P-Liganden und daraus folgenden geringeren Tendenz zur Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes aus.

2.2.2. Spektroskopische Untersuchungen von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **12**

2.2.2.1. IR-Spektroskopie

Ein in PE aufgenommenes IR-Spektrum von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **12** zeigt eine starke Bande bei 1969 cm^{-1} , welche der A_1 -Schwingung des an den unsubstituierten terminalen Ring des Phenanthrengerüsts gebundenen Tricarbonyl-Chrom-Fragmentes zugeordnet werden kann. Eine weitere breite Bande erscheint um 1907 cm^{-1} und bildet sich aus der Überlagerung der E-Schwingung des Tricarbonylchromfragmentes bei 1907 cm^{-1} und den A_1 -Banden des Dicarbonylchromfragmentes bei 1897 cm^{-1} und 1888 cm^{-1} . Weiterhin erzeugen die Carbonylschwingungen des Dicarbonylchromfragmentes die jeweiligen B_1 -Banden bei 1859 cm^{-1} sowie 1843 cm^{-1} .

2.2.2.2. NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum des Bis-Chrom-Phenanthren-Komplexes **12**, aufgenommen in CDCl_3 , zeigt deutlich die Koordination des unsubstituierten Ringes des Phenanthrensystems anhand der Hochfeldverschiebung der Signale der aromatischen Wasserstoffatome. Diese treten für H5 bei 6.69 ppm, für H8 bei 5.77 ppm und für H6 und H7 bei 5.51 - 5.55 ppm in Resonanz. Eine Zuweisung gelingt für die Signale der Wasserstoffatome H9 sowie H10, welche bei einer Verschiebung von 7.46 ppm und 6.69 ppm auftreten und eine Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 9.51\text{ Hz}$ aufweisen. Die Wasserstoffatome der Methoxyfunktion an C4 erzeugen ein Signal bei 3.98 ppm, die Wasserstoffatome des Trimethylphosphitliganden ergeben ein Resonanzsignal bei 3.25 ppm mit einer Dublettfeinstruktur aufgrund einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung mit 11 Hz. Im Bereich von 3.0 bis 2.56 erscheinen die Signale der diastereotopen Methylen-Wasserstoffatome der Ethylgruppen. Die Resonanzen der übrigen aliphatischen Protonen erscheinen zwischen 1.41 ppm und 0 ppm.

Die Carbonylliganden beider Metallfragmente sind im ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** eindeutig unterscheidbar. Die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden des Tricarbonylchromfragmentes erscheinen als Resonanzsignal bei 233.2 ppm. Das $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ -Fragment lässt sich an den beiden Signalen bei 238.5 ppm und 238.1 ppm identifizieren, welche aufgrund einer $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung mit 21.8 Hz und 24.4 Hz zum Phosphoratom des P-Liganden jeweils als Dublett auftreten. Die Koordination des Phenanthrenliganden verdeutlicht sich an der starken Hochfeldverschiebung der Signale der aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 107.8 ppm und 86.9 ppm. Die Kohlenstoffatome des $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden ergeben ein Dublett mit $^2J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz bei einer Verschiebung von 50.7 ppm. Die *tert.*-Butylgruppe erzeugt zwei Signale bei 26.1 ppm und 18.9 ppm, die übrigen Alkylkohlenstoffatome erscheinen als Signale zwischen 21.6 ppm und 15.5 ppm. Die kleinsten Verschiebungen weisen die Methylgruppen der Silylschutzgruppe mit 0.9 ppm und -2.4 ppm auf.

Der Phosphitligand des Bis-Chrom-Phenanthren-Komplexes **12** erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 211.94 ppm.

2.2.2.3. Massenspektrometrie

Im aufgenommenen Massenspektrum kann der Molekülionenpeak von Komplex **12** mit $m/z = 762$ gefunden werden. Der Verlust von zwei CO-Liganden führt zur Bildung des Fragmentions $m/z = 706$, der weitere Verlust des $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zu $m/z = 582$. Die sukzessive Fragmentierung durch Verlust von drei weiteren CO-Liganden bildet Fragmentionen mit $m/z = 554$, $m/z = 526$ und $m/z = 498$. Der Basispeak wird durch das Fragmention mit $m/z = 446$ hervorgerufen, welches sich durch den kompletten Verlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes, sowie den Verlust der Ligandensphäre des zusätzlich gebundenen Metallfragmentes bildet. Der freie Phenanthrenligand tritt als Fragmention mit $m/z = 394$ in Erscheinung. Die Summenformel $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{PSi}$ kann durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

2.2.2.4. Röntgenstrukturanalyse

Durch Entweichen des Lösungsmittels aus einer Diethyletherlösung von Komplex **12** werden rote Kristalle der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr.14) erhalten. Die Molekülstruktur zeigt die *anti*-Konfiguration der beiden Chromfragmente. Diese sind nicht zentral an den jeweiligen Arenring des Arengerüstes gebunden, sondern leicht verschoben. Der Abstand des $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ -Fragmentes zum Kohlenstoffatom C2 beträgt 2.29 Å und zum Kohlenstoffatom C4a 2.27 Å. Das Metallfragment Cr1 ist somit leicht in Richtung der C3-C4-Bindung verschoben. Betrachtet man das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment, ist dieses leicht von der

Brückenbindung C4b-C8a weg verschoben, was anhand der grössten Bindungsabstände zu C4b und C8a deutlich wird. Vergleicht man die Konformation des $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ -Fragmentes, zeigt dieses eine andere Ausrichtung als im korrespondierenden Monometallsystem **4**. Der Phosphitligand steht ekliptisch zu C1 und ist somit zur Silylgruppe hin orientiert. Die beiden Carbonylliganden nehmen ebenfalls eine ekliptische Konformation zu C3 und C4a ein. Der sterisch anspruchsvolle Phosphitligand zwingt die Silylschutzgruppe in eine zur Arenebene bezogene *anti* Position zum Metallfragment.

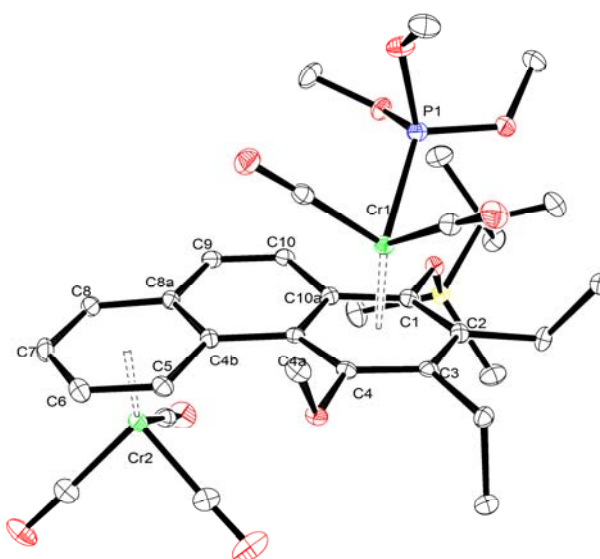


Abbildung 66: Molekülstruktur im Festkörper von **12**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C1 2.257(3), Cr1-C2 2.288(4), Cr1-C3 2.229(3), Cr1-C4 2.220(3), Cr1-C4a 2.273(3), Cr1-C10a 2.225(3), Cr1-Z_{Ar} 1.742(2) Cr1-P1 2.2457(10), Cr2-C4B 2.263(3), Cr2-C5 2.196(3), Cr2-C6 2.214(4), Cr2-C7 2.220(4), Cr2-C8 2.223(4), Cr2-8a 2.245(3) Cr2-Z_{Ar} 1.720(23). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 7.3(5).

Die CO-Liganden des an den unsubstituierten Ring gebundenen Tricarbonylchromfragmentes sind so orientiert, dass einer zur Innenseite des Phenanthrengerüsts zeigt und somit eine gestaffelte Orientierung zu C4b und C5 einnimmt. Die beiden übrigen CO-Liganden nehmen eine ekliptische Stellung zu C7 und C8a ein. Die helicale Verdrillung des Phenanthrensystems lässt sich anhand des Torsionswinkels C4-C4a-C4b-C5 von 7.3° beobachten.

2.2.3. Verhalten von Komplex 12 unter Umlagerungsbedingungen

Um das Umlagerungsverhalten des Bis-Chrom-Phenanthren-Komplexes **12** zu untersuchen, wird dieser in Di-*n*-butylether gelöst, die Lösung auf 75°C erhitzt und der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 67). Mit fortschreitender Reaktionszeit nehmen die Carbonylschwingungsbanden des Phosphit-substituierten Chromfragmentes bei 1859 cm⁻¹ und 1843 cm⁻¹ an Intensität ab. Dies wird begleitet von einer starken Zunahme der charakteristischen Absorptionsbande von Hexacarbonylchrom bei 1986 cm⁻¹. Die Reaktion wird nach drei Stunden abgebrochen, nachdem im aufgenommenen Infrarotspektrum ausschließlich die Schwingungsbanden des Tricarbonylchromfragmentes sowie von Hexacarbonylchrom zu beobachten sind und somit der Startkomplex **12** vollständig abreagiert ist. Eine säulenchromatographische Reinigung liefert als Produkt Tricarbonyl-chrom-Phenanthren-Komplex **3** in 78 % Ausbeute.

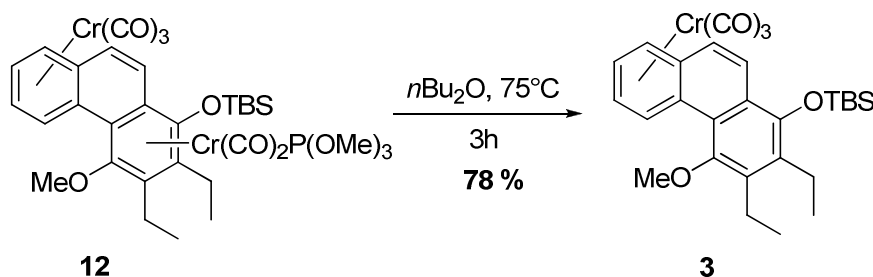


Abbildung 67: Reaktionsverhalten des Bis-Chrom-Komplex 12 unter Umlagerungsbedingungen.

Der Verlust des Cr(CO)₂P(OMe)₃-Fragments ist bei einer Temperatur von 75°C nicht unbedingt zu erwarten. Dekomplexierungen von Chromcarbonyl-Fragmenten verlaufen üblicherweise erst bei weitaus höheren Temperaturen (≈ 120°C) ab und werden begünstigt durch besonders gute Donorlösungsmittel wie THF, DMSO oder CH₃CN. Betrachtet man die Isomerisierung des monometallischen Cr(CO)₂P(OMe)₃-Phenanthren-Komplex **4**, welche erst ab 90° C in moderaten Ausbeuten verläuft, scheint die zusätzliche Metallierung zumindest eine Lockerung der Cr-Aren-Bindung des an den substituierten Ring gebundenen Chrom-Fragmentes zu bewirken. Der stark elektronenziehende Effekt des an den unsubstituierten Ring gebundenen Cr(CO)₃-Fragmentes könnte sich über den überbrückenden π-Liganden hinweg auf das an den substituierten Ring gebundene Metallzentrum auswirken.

Dieser Befund lässt vermuten, dass die Umlagerung des Cr(CO)₂P(OMe)₃-Fragments zwar induziert wird, jedoch resultiert daraus aufgrund von fehlenden Koordinationsmöglichkeiten eine Dekomplexierung des sich umlagernden Metall-Fragmentes. Eine gekoppelte Metallumlagerung beider Chromfragmente unter gleichzeitiger Verschiebung der

Chromfragmente, in welcher beide Metallzentren die jeweiligen bindenden Ringe austauschen, kann am vorliegenden bimetalischen Phenanthren-Komplex nicht beobachtet werden.

Eine durch die Blockierung des unsubstituierten terminalen Ringes hervorgerufene ungewöhnliche Koordination an den mittleren Ring des Phenanthrenliganden kann ebenfalls nicht beobachtet werden.

2.3. Bis-Chrom-Triphenylen-Komplexe

2.3.1. Synthese

Durch Erweiterung des Phenanthrensystems um einen zusätzlichen Arenring an Position 9 und 10 erhält man das vierkernige aromatische Triphenylensystem. $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplexe sind gut zugänglich durch [3+2+1]-Benzanellierung von 9-Phenanthrenylchromcarben-Komplexen mit Alkinen. Die Synthese von 9-Phenanthrenylchromcarben-Komplex **16** erfolgt über die *Fischer*-Route ausgehend von kommerziell erhältlichem 9-Bromphenanthren (Abbildung 68).¹⁵⁹

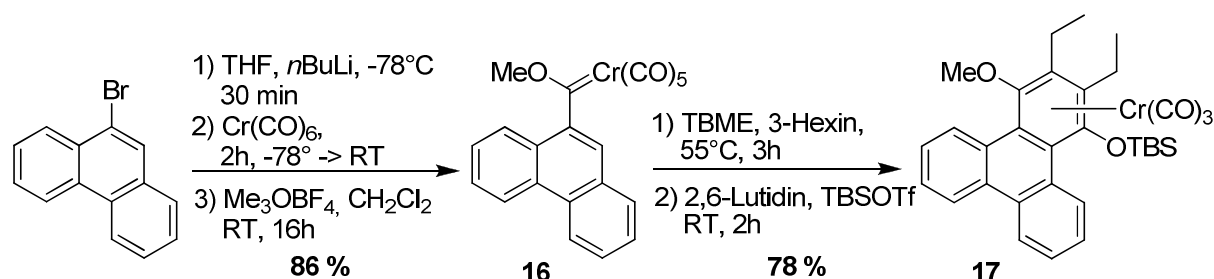


Abbildung 68: Synthese von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **17** via [3+2+1]-Benzanellierung.

Der erste Schritt der Synthese von Chromcarben-Komplex **16** ist die Umsetzung von 9-Bromphenanthren mit Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78°C . Der Brom-Lithium Austausch macht sich schon nach wenigen Minuten an der Farbänderung der Reaktionslösung von farblos nach gelb bemerkbar. Nach 30 Minuten erfolgt die Zugabe von Chromhexacarbonyl mit anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Stunden. Die Reaktionslösung verfärbt sich währenddessen nach rot-braun. Es erfolgt ein Lösungsmittelwechsel auf Dichlormethan und die Zugabe des Alkylierungsmittels Me_3OBF_4 , welches über Nacht reagiert und das entstandene Acylmetallat methyliert. Nach Aufarbeitung fällt 9-Phenanthrenylchrom-Carbenkomplex **16** als roter Feststoff in einer guten Ausbeute von 86 % an.

Eine anschließende [3+2+1]-Benzanellierung dieses Komplexes **16** mit 3-Hexin und nachfolgende Schützung des entstehenden Hydrochinons mit 2,6-Lutidin und TBS-Triflat liefern nach Entfernen der Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **17** als orangenen Feststoff in guter Ausbeute von 78 %. Die erhaltenen analytischen Daten von Phenanthrenylchrom-Carbenkomplex **16** und $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **17** stimmen mit den Literaturangaben überein.¹⁵⁹

Die Bimetallierung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **17** wird unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wie die Synthese des Bimetallkomplexes **12**. Komplex **17** wird dazu in Diethylether gelöst und nach Zugabe von 1.2 Äquivalenten des Metallierungsreagenzes $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ mit 4 Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt. Die orange-farbene Suspension wird daraufhin über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 69).

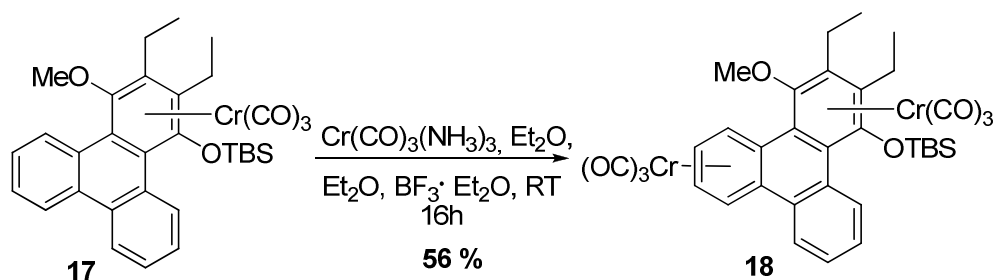


Abbildung 69: Synthese des Bis-Chrom-Triphenylen-Komplex **18**.

Die Isolierung des Bis-Chrom-Triphenylen-Komplexes **18** gelingt nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 56 % als roter Feststoff. Daneben können 18 % des eingesetzten Edukt-Komplexes **17** zurückgewonnen werden.

Obwohl prinzipiell zwei unterscheidbare terminale Arenringe zur Koordination des zweiten Metallfragmentes zur Verfügung stehen, wird nur ein Produktkomplex isoliert. Durch Röntgenstrukturanalyse kann festgestellt werden, dass einerseits bei der Bimetallierung diastereoselektiv der *anti*-Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylenkomplex gebildet wird und weiterhin regioselektiv der Ring metallmarkiert wird, welcher sich in Nachbarschaft zur Methoxyfunktion befindet. Es wird folglich eine Seite des π -Liganden durch den sterischen Anspruch des an den substituierten Ring gebundenen Tricarbonylchromfragments effektiv abgeschirmt. Die Regioselektivität der Metallierung wird maßgeblich durch den sterischen Anspruch der an C4 gebundenen Silyloxygruppe hervorgerufen. Diese verhindert die Metallierung des ihr zugewandten, terminalen Arenringes des Triphenylenliganden und wirkt dirigierend, was zur Bildung des isolierten Regioisomeres **18** führt.

2.3.2. Umlagerung von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex 18

Eine thermische, in Di-*n*-butylether induzierte haptotrope Umlagerung von Komplex **18** wird bei 90°C und 120°C durchgeführt. Die Umlagerung wird IR-spektroskopisch verfolgt und im Falle der Umsetzung von 90°C nach fünf Stunden abgebrochen. Die zu Komplex **18** gehörende A₁ Absorptionsbande bei 1959 cm⁻¹ hat nach dieser Zeit an Intensität stark abgenommen, dies wird begleitet von einer Zunahme einer A₁-Absorptionsbande bei 1969 cm⁻¹, welche sich dem entstehenden Produkt zuordnen lässt wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man den Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **19** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 62 % (Abbildung 70).

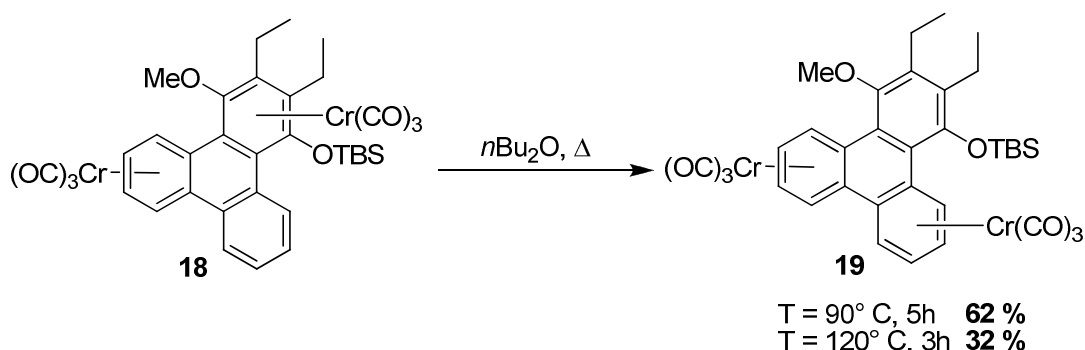


Abbildung 70: Haptotrope Umlagerung des Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex 18.

Die thermisch induzierte Umlagerung verläuft bei einer Temperatur von 120°C weitaus schneller, jedoch in niedrigerer Ausbeute. Bei dieser erhöhten Temperatur wird im Verlauf der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle auch die Bildung von Hexacarbonylchrom anhand einer mit der Zeit intensiver werdenden Absorptionsbande bei 1986 cm⁻¹ beobachtet. Die Ausbeute der Umlagerung beträgt in diesem Fall nach säulenchromatographischer Reinigung 32 %.

Betrachtet man die Isomerisierung von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **18**, so stellt sich die Frage nach der relativen Beweglichkeit beider Metallfragmente. Für den Mechanismus der Umlagerung unter Bildung von Komplex **19** sind theoretisch zwei Szenarien denkbar. Im ersten Fall verschiebt sich das an den dioxygenierten Ring gebundene Chromfragment auf den zweiten nicht besetzten terminalen unsubstituierten Ring. Die Umlagerung würde in diesem Fall racemisierungsfrei ablaufen, da sich das Metallzentrum entlang einer Seite der Triphenylenplattform verschiebt, während das zweite Metallzentrum unverändert an den unsubstituierten Ring gebunden bleibt (Abbildung 71).

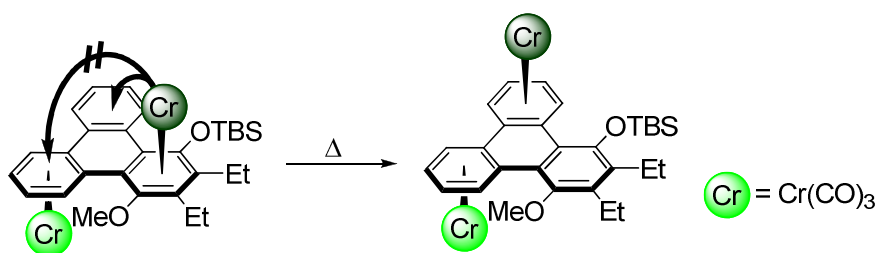


Abbildung 71: Racemisierungsfreie Umlagerung von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **18**.

Ebenfalls denkbar ist eine gekoppelte Metallumlagerung, bei der die Verschiebung beider Metallzentren parallel erfolgt. Obwohl das an den unsubstituierten Ring koordinierte Chromfragment bereits an eine der beiden thermodynamisch bevorzugten Positionen gebunden ist, sich diese aber energetisch kaum von einer Koordination an den zweiten unsubstituierten Ring unterscheidet, könnte dieses unter Ausbildung eines Gleichgewichtes auf den zweiten unsubstituierten Ring verschoben werden. Für die Verschiebung des zweiten Metallzentrums kämen in diesem Fall beide terminalen Ringe zur Bindung in Frage. Dieser Vorgang würde zwangsläufig unter Racemisierung ablaufen (Abbildung 72).

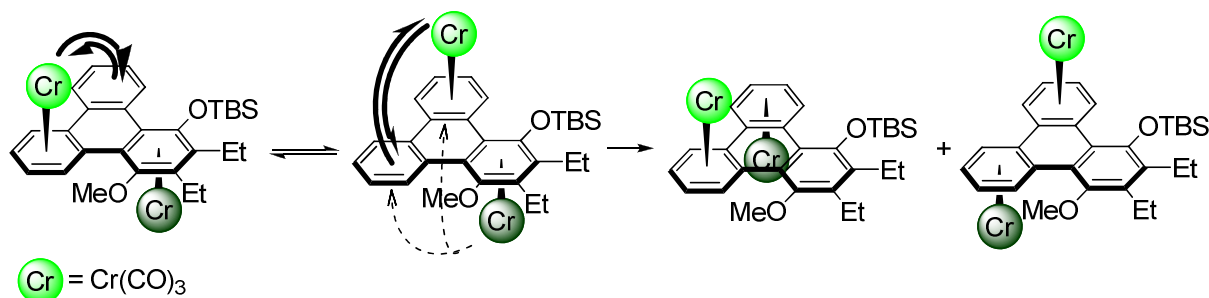


Abbildung 72: Gekoppelte Umlagerung beider Metallfragmente von Komplex **18**.

Die Metallumlagerung von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **18** zu Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **19** wird daher daraufhin anhand der reinen Enantiomeren untersucht. Dazu wird das nach Synthese erhaltene Racemat von Komplex **18** durch semipräparative HPLC an chiralem Säulenmaterial (*Daicel*, Chiralpak IB) in die beiden Enantiomere **18**-(-) und **18**-(+) aufgetrennt. Abbildung 73 zeigt die analytischen Chromatogramme der racemischen Mischungen der Komplexe **18** und **19**.

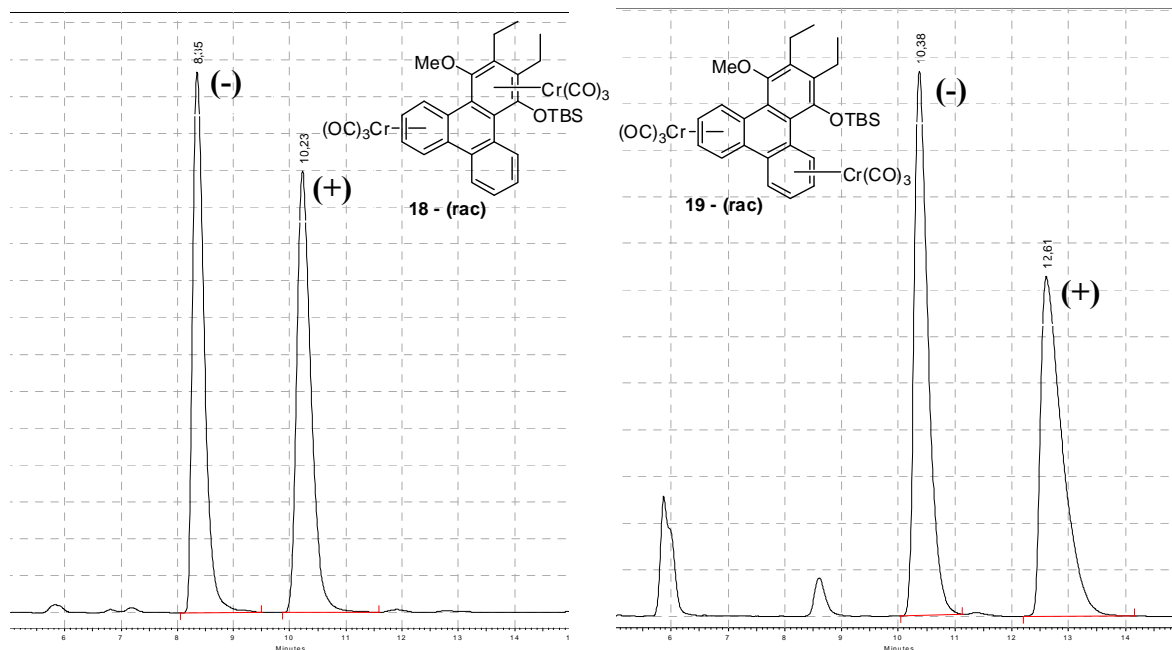


Abbildung 73: HPLC-Chromatogramme der racemischen Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplexe **18** und **19**.

Beide Enantiomere von **18** werden jeweils in Di-*n*-butylether gelöst und auf 90° C erhitzt. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mittels analytischer HPLC untersucht sowie mit den racemischen Mischungen verglichen. Da die Retentionszeiten der einzelnen Enantiomere aus den analytischen Chromatogrammen beider Haptotropomere **18** und **19** bekannt sind, können die Fraktionen eindeutig den jeweiligen Enantiomeren zugeordnet werden. Dabei wird ersichtlich, dass bei der Umlagerung des (-)-Enantiomeres von Komplex **18** ausschließlich das (-)-Enantiomer des thermodynamisch stabileren Komplexes **19** gebildet wird. Die Umsetzung des (+)-Enantiomers von **18** liefert ausschließlich das (+)-Enantiomer von **19** (Abbildung 74; die vollständigen Chromatogramme sowie zugehörigen UV-Spektren sind im Anhang C eingefügt).

Dieser Befund zeigt, dass die Verschiebung des Chromfragmentes stereospezifisch entlang einer Seite des π-Liganden erfolgt und die Bildung von Komplex **19** somit nach einem intramolekularen Mechanismus stattfindet. Ein intermolekularer Mechanismus mit zwischenzeitlicher Dissoziation eines oder beider Metallfragmente liegt nicht vor, da dieser zur Ausbildung eines Racemates führen würde. Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für einen stereospezifischen Mechanismus der Bildung von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **19** nach Abbildung 71. Die Umlagerung findet ohne gleichzeitige Verschiebung des an den unsubstituierten Ring gebundenen Metallzentrums statt.

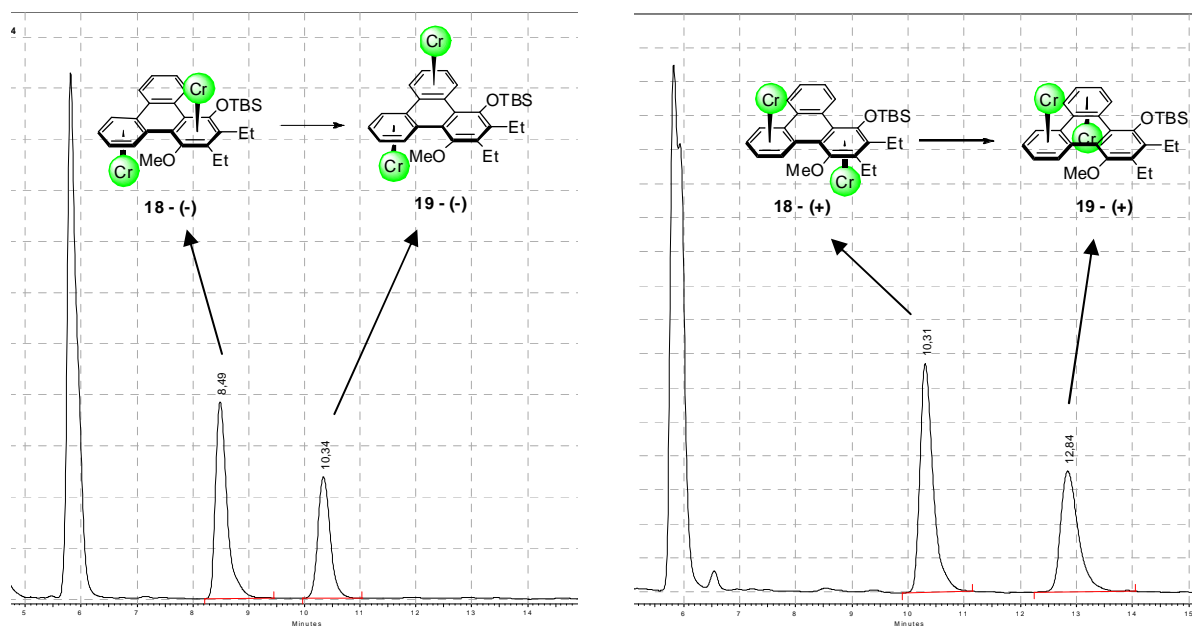


Abbildung 74: Racemisierungsfreie Umlagerung von 18 - (-) zu 19 - (-) und von 18 - (+) zu 19 - (+). Anm.: Die dargestellten Strukturen entsprechen nicht den wahren absoluten Konfigurationen der jeweiligen Enantiomeren sonder dienen nur der Illustration.

2.3.3. Spektroskopische Untersuchungen von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex 18

2.3.3.1. IR-Spektroskopie

Im IR-Absorptionsspektrum von Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **18** treten die A_1 -Schwingungen der Carbonylliganden des an den nicht substituierten Arenring gebundenen Metallfragmentes bei 1970 cm^{-1} , und des den substituierten Arenring gebundenen Tri-carbonylchromfragmentes bei 1959 cm^{-1} in Erscheinung. Die E-Schwingungen der Carbonylliganden führen zu Absorptionen bei 1913 cm^{-1} und 1899 cm^{-1} .

2.3.3.2. NMR-Spektroskopie

Das in CDCl_3 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **18** demonstriert deutlich die Komplexierung einen der beiden unsubstituierten terminalen Arenringe des Triphenylenliganden mit einem Metallfragment. Die Signale der Wasserstoffatome dieses Ringes sind stark hochfeldverschoben und zeigen ppm-Werte von 6.48 ppm bis 5.6 ppm. Dagegen erscheinen die Signale des entsprechenden unkomplexierten Arenringes im für aromatische H-Atome charakteristischen Bereich von 8.03 ppm bis 7.4 ppm. Die diastereotopen Methylenprotonen der Ethylsubstituenten ergeben Resonanzsignale zwischen 3.0 ppm und 2.3 ppm. Die *tert.*-Butylgruppe liefert ein intensives Singulett mit einer

Verschiebung von 1.09 ppm. Die niedrigsten Verschiebungen werden durch die Resonanzen der Methylgruppen der Silylschutzgruppe bei 0.0 ppm und -0.3 ppm verursacht.

Beide Tricarbonylchromfragmente lassen sich im aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum anhand der Signale der Carbonylliganden bei 232.9 ppm und 231.8 ppm nachweisen. Ebenfalls wird die Komplexierung des Arensystems anhand der hochfeldverschobenen Signale für die Arenkohlenstoffatome im Bereich zwischen 115.1 ppm und 86.8 ppm deutlich. Die Methoxygruppe ergibt ein Signal bei 67.4 ppm. Die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen erscheinen als Signale zwischen 25.7 ppm und 14.6 ppm. Die Methylgruppen der Silylschutzgruppe ergeben schließlich Resonanzsignale bei -3.2 ppm und -4.9 ppm.

2.3.3.3. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum von Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **18** zeigt den Molekülionenpeak mit $m/z = 716$. Die folgenden Abspaltungen von drei bzw. vier Carbonylliganden liefern Fragmentationen mit $m/z = 633$ und $m/z = 604$. Der Verlust aller Carbonylliganden beider Chromfragmente ergibt die Fragmentation, welche den Basispeak mit $m/z = 548$ hervorruft. Der Verlust eines sowie beider Tri-carbonylchromfragmente wird durch die Bildung von Fragmentationen mit $m/z = 498$ und $m/z = 444$ deutlich. Die Summenformel $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$ für Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **18** kann mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden.

2.3.3.4. Röntgenstrukturanalyse

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **18** in Diethylether können rote trikline, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Raumgruppe P-1 erhalten werden. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt die *anti*-Koordination beider Metallfragmente an das Triphenylengerüst. Durch die Koordination von zwei Tricarbonylchromfragmenten sowie dem Raumanspruch der sterisch anspruchsvollen Silylschutzgruppe erfährt die Triphenylenplattform eine starke helicale Verdrillung. So betragen die Torsionswinkel für C4-C4a-C4b-C5 19.6° , für C8-C8a-C8b-C9 14.9° und für C12-C12a-C12b-C1 15.1° . Betrachtet man den an den substituierten Arenring gebundenen Metalltripod, so nehmen dessen Carbonylliganden alle eine ekliptische Konformation zu C2, C4 und C12b ein. Der über der Silylschutzgruppe an C4 positionierte Carbonylligand zwingt diese in eine *anti*-Position zum Metallfragment. Der an C1 gebundene Methoxysubstituent orientiert sich dabei hingegen *syn* zum Chromfragment.

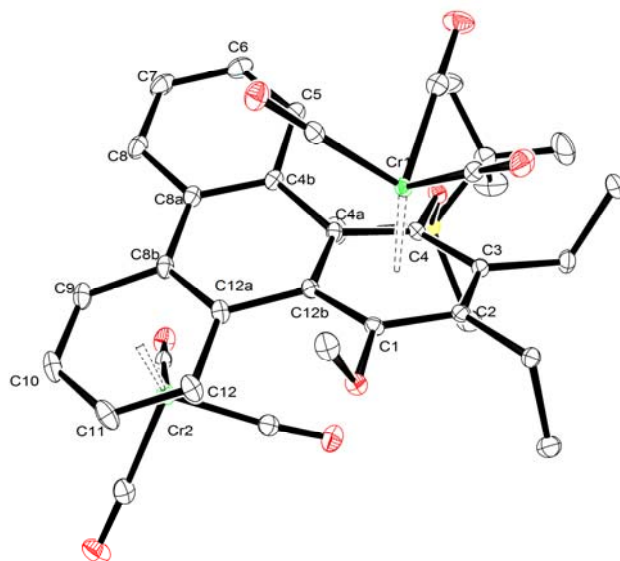


Abbildung 75: Molekülstruktur im Festkörper von **18**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C1 2.2329(16), Cr1-C2 2.1949(17), Cr1-C3 2.2728(17), Cr1-C4 2.2773(17), Cr1-C4a 2.2007(15), Cr1-C12a 2.2982(15), Cr2-C8b 2.2308(18), Cr2-C9 2.2031 (19), Cr2-C10 2.2199(19), Cr2-C11 2.2009(18), Cr2-C12 2.1936(17), Cr2-C12a 2.2374(17). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 -19.6(3), C8-C8a-C8b-C9 14.9(3), C12-C12a-C12a-C1 -15.1(3).

Die Liganden des an den unsubstituierten terminalen Arenring gebundenen Tricarbonylchromfragmentes nehmen eine gestaffelte Ausrichtung zu den C-Atomen des koordinierten Arenringes ein. Dabei wird keine Konformation eingenommen, in welcher einer der CO-Liganden über der Arenbrückenbindung C4b-C8a orientiert ist. Beide Metallfragmente sind nicht zentral an die Arenplattform gebunden und weisen unterschiedliche Abstände zu den Aren-Ringatomen auf. Dabei ist das an den hydrochinoiden Ring gebundene Metallfragment leicht von C12b weg verschoben. Das an den terminalen nicht-substituierten Ring koordinierte Metallfragment ist von der Brückenbindung C8b-C12a weg verschoben.

2.3.4. Spektroskopische Untersuchungen von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **19**

2.3.4.1. IR-Spektroskopie

Das in Petrolether aufgenommene IR-Spektrum von Bis-Cr(CO)₃-Triphenylen-Komplex **19** zeigt die jeweiligen A₁-Schwingungsbanden bei 1969 cm⁻¹ sowie 1961 cm⁻¹. Die E-Schwingungsbanden erscheinen bei 1913 cm⁻¹ und 1905 cm⁻¹.

2.3.4.2. NMR-Spektroskopie

Die Koordination beider nicht substituierten terminalen Ringe des Triphenylensystems mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten wird an der Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der entsprechenden Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum deutlich. Die Verschiebungen für die Wasserstoffatome H12 und H5 liegen aufgrund einer intramolekularen Wasserstoffbrücke mit der Methoxyfunktion an C1 bzw. der Silyloxyfunktion an C4 mit 7.39 ppm bzw. 7.27 ppm um 1-1.5 ppm höher als die der übrigen Wasserstoffatome. Die diastereotopen Methylenprotonen treten als Signale zwischen 2.85 ppm und 2.64 ppm auf. Die Methylgruppen ergeben Resonanzsignale mit einer Triplettefeinstruktur bei 1.41 ppm und 1.39 ppm. Die Silylschutzgruppe erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett für die *tert.*-Butylgruppe bei 1.1 ppm sowie als zwei Singulett bei -0.14 ppm und -0.24 ppm für die an das Silizium gebundenen Methylgruppen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **19** erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome der metallierten unsubstituierten Arenringe des Triphenylensystems stark hochfeldverschoben zwischen 103.4 ppm und 83.8 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome des substituierten Arenringes zeigen Resonanzsignale zwischen 150.9 ppm und 119.6 ppm, mit den höchsten Verschiebungswerten für die Kohlenstoffatome C1 und C4. Die Methoxygruppe ergibt ein Resonanzsignal mit einer Verschiebung von 61.2 ppm, die *tert.*-Butylgruppe ein Signal bei 24.8 ppm und 17.2 ppm. Die an C2 und C3 gebundenen Ethylgruppen weisen Resonanzen zwischen 19.7 ppm und 13.7 ppm auf. Die an das Silizium gebundenen Methylgruppen der Silylschutzgruppe haben mit -4.3 ppm und -6.8 ppm die niedrigsten Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum.

2.3.4.3. Massenspektrometrie

Das gemessene EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak mit $m/z = 716$ sowie die Fragmentierung durch Verlust von Carbonylliganden unter Ausbildung von Fragmentionen mit $m/z = 632$, 604 und 548. Der Basispeak wird durch ein Fragmention mit $m/z = 444$ gebildet, welches dem freien π -Liganden zugeordnet werden kann. Die Summenformel $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$ wird durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt.

2.4. Bis-Chrom-Chrysen-Komplexe

2.4.1. Synthese

Durch eine Erweiterung des Phenanthrensystems um einen zusätzlichen Arenring in Position 7 und 8 erhält man das nächst-höhere Phenacen, Chrysen. Alternativ zu einer Sequenz von Benzanellierung und Zweitmetallierung mittels Direktkomplexierung wird für die Synthese des homobimetallischen Chrysen-Systems eine bidirektionale Benzanellierung als Strategie ausgewählt. Die schrittweise Anellierung von zwei Arenringen führt somit, ausgehend von 2,6-Dibromnaphthalen, zum vierkernigen Chrysen-System. Aufgrund der Regioselektivität der [3+2+1]-Benzanellierung ist eine lineare Anellierung zum Tetraphen oder Tetracen nicht zu erwarten.

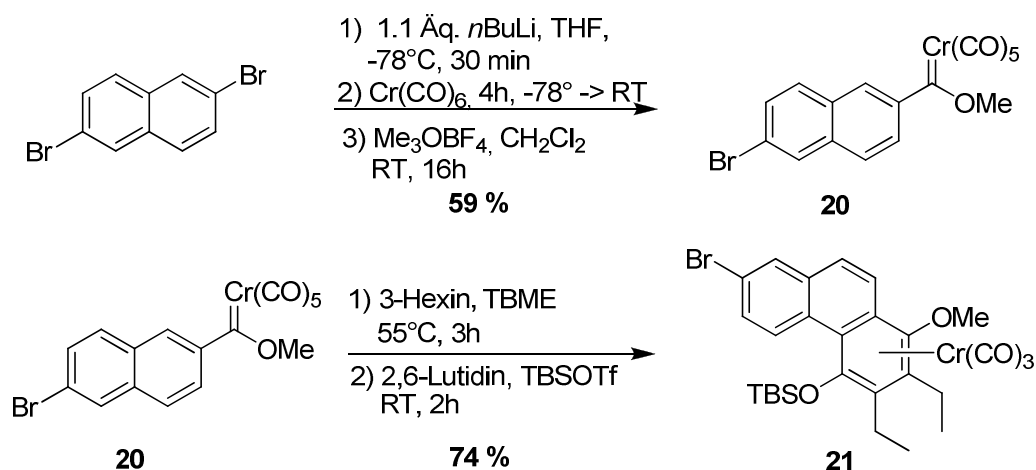


Abbildung 76: Synthese des Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexes 21.

Dazu wird nach Literaturvorschrift über die *Fischer*-Route zunächst der Chromcarbenkomplex **20** in 59 % Ausbeute hergestellt und dieser daraufhin mit 3-Hexin in einer [3+2+1]-Benzanellierung umgesetzt. Der an C7 bromsubstituierte Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **21** kann nach Schützung des primär entstehenden Hydrochinons mit 2,6-Lutidin und TBS-Triflat in einer Ausbeute von 74 % isoliert werden (Abbildung 76).¹⁵⁹ Die erzielten Ausbeuten der Einzelschritte liegen im Bereich der Literaturausbeuten. Ebenso stimmen die analytischen Daten mit den Literaturangaben überein.

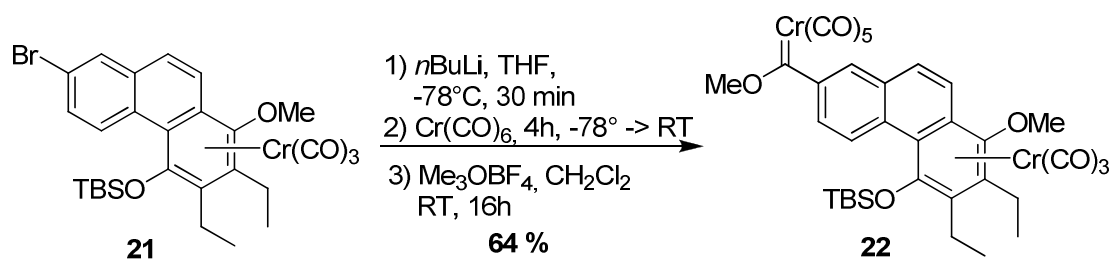


Abbildung 77: Synthese des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenyl-Komplexes **22**.

Der im Phenanthrenliganden von **21** vorhandene Bromsubstituent bietet die Möglichkeit, über die Sequenz aus *Fischer*-Synthese und [3+2+1]-Benzanellierung des resultierenden Carbenliganden regioselektiv das gewünschte Chrysengerüst aufzubauen. Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **21** wird zuerst mit *n*-Butyllithium bei -78°C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Eine Addition des Lithiumreagenzes an einen der Carbonylliganden des Tricarbonylchromfragmentes ist bei diesen Bedingungen nicht zu erwarten. Der Brom-Lithium-Austausch sollte weitgehend bevorzugt ablaufen. Die Umsetzung mit Chromhexacarbonyl und die anschließende Methylierung des entstehenden Acylmetallates mit Me_3OBF_4 liefert den Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **22** in 64 % isolierter Ausbeute als roten Feststoff (Abbildung 77). Denkbar wäre ebenso eine doppelte Benzanellierung des entsprechenden literaturbekannten Biscarbenkomplexes.¹⁷⁴ In ersten Testreaktionen erweist sich dies jedoch aufgrund der geringen Ausbeuten und teilweise ablaufenden Monoanellierungen als unpraktikabel.

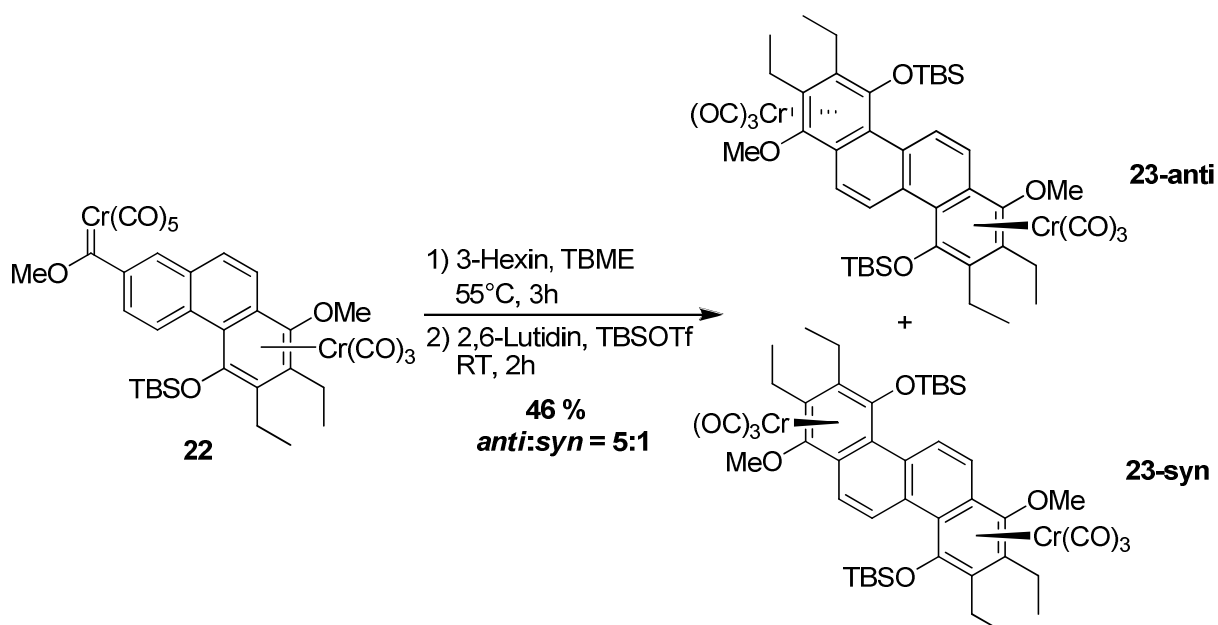


Abbildung 78: Benzanellierung von **22** unter Bildung der Bis $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Chrysen-Komplexe **23-anti** und **23-syn**.

Die Umsetzung des Komplexes **22** mit 3-Hexin wird in *tert.*-Butylmethylether bei 55°C durchgeführt. Die Reaktion kann dabei IR-spektroskopisch verfolgt werden und wird nach dem Verschwinden der charakteristischen A₁-Bande des Pentacarbonylchromfragmentes bei 2061 cm⁻¹ abgebrochen. Nach *in situ*-Schützung mit 2,6-Lutidin und TBSOTf, gefolgt von Reinigung durch Säulenchromatographie, erhält man die beiden diastereomeren Bis-Cr(CO)₃-Chrysen-Komplexe **23-anti** und **23-syn**. Eine Röntgenstrukturanalyse der eluierten Isomere ergibt, dass es sich bei der ersten isolierten roten Produktfraktion um das *anti*-Diastereomer handelt und bei der zweiten isolierten rotbraunen Fraktion um das *syn*-Diastereomer. Die isolierte Gesamtausbeute beträgt 46 % bei einem *syn:anti*-Verhältnis von 1:5 (Abbildung 78).

2.4.2. Spektroskopische Untersuchungen von Cr(CO)₅-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **22**

2.4.2.1. IR-Spektroskopie

Ein in Petrolether aufgenommenes Infrarotspektrum von Komplex **22** zeigt die A₁-Schwingungsbande der CO-Liganden des Pentacarbonylchromfragments bei 2061 cm⁻¹. Die B₁-Schwingung überlagert mit der A₁-Schwingung der CO-Liganden des Tricarbonylchromfragmentes, welche als Absorptionsbande bei 1957 cm⁻¹ in Erscheinung tritt. Die E-Bande der Schwingungen der CO-Liganden des Tricarbonylfragmentes beobachtet man bei 1889 cm⁻¹.

2.4.2.2. NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **22** zeigt bei einer Verschiebung von 9.01 ppm das Signal des Wasserstoffatoms H5, welches infolge einer intramolekularen H-Brücke zur Silyloxyfunktion eine Tieffeldverschiebung erfährt. Die Wasserstoffatome H9 und H10 des mittleren Ringes liefern jeweils ein Dublett bei 7.67 ppm bzw. 7.45 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9.3 Hz. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Wasserstoffatom H8 als Singulett bei 7.65 ppm, welches sich teilweise mit dem Resonanzsignal von H9/10 überlagert. Ein Resonanzsignal mit einer Doppeldublettfineinstruktur ergibt sich für Wasserstoffatom H6 bei 7.59 ppm. Der Methoxysubstituent des Phenanthrenliganden liefert ein Singulett mit einer Verschiebung von 3.91 ppm, der Methoxysubstituent am Carbenzentrum erscheint bei 4.80 ppm. Die diastereotopen Methylenprotonen ergeben Multipletts zwischen 3.00 ppm und 2.25 ppm. Die niedrigsten Verschiebungen erhält man für die Resonanzen der Methylgruppen der Silylschutzgruppe bei 0.06 ppm sowie -0.30 ppm.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **22** erscheint das Carben-Kohlenstoffatom stark tiefelfeldverschoben bei 347.6 ppm. Die Carbonylliganden der Metallfragmente lassen sich an den

Resonanzsignalen bei 233.3 ppm für das Tricarbonylchromfragment sowie 223.9 ppm und 216.23 ppm für das Pentacarbonylchromfragment ausmachen. Die Koordination des substituierten Arenringes wird durch die hochfeldverschobenen Resonanzsignale der entsprechenden Kohlenstoffatome zwischen 112.6 ppm bis 83.8 ppm deutlich. Die niedrigsten Verschiebungen weisen die Methylgruppen der Silylschutzgruppe mit -2.5 ppm und -3.6 ppm auf.

2.4.2.3. Massenspektrometrie

Im Massenspektrum von **22** wird das Molekülion mit $m/z = 764$ gefunden. Die Abspaltung von vier Carbonylliganden liefert ein Ion mit $m/z = 652$. Die Abspaltung eines weiteren Carbonylliganden ergibt ein Fragment mit $m/z = 624$ bzw. $m/z = 596$ bei Abspaltung von insgesamt sechs CO-Molekülen. Der Verlust aller Carbonylliganden führt zu einem Peak von $m/z = 540$. Die Summenformel von $C_{35}H_{36}Cr_2O_{11}Si$ kann durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

2.4.2.4. Röntgenstrukturanalyse

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels einer Dichlormethanolösung von **22** können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, welche im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe P1 kristallisieren.

In der Molekülstruktur im Festkörper erkennt man, bezogen auf die Arenebene die *syn*-Orientierung beider Metallfragmente. Die Chrom-Carbenkohlenstoffbindung hat eine Länge von 2.05 Å und weist anhand des Torsionswinkels zwischen C6-C7-C22-Cr1 einen Winkel von 35.5° zur Arenebene auf. Durch die sterisch anspruchsvolle Silylschutzgruppe an C4-Position und der Koordination des Metallfragmentes ergibt sich eine helicale Verdrillung des Phenanthren-gerüsts von 14.6°, erkennbar anhand des Torsionswinkels zwischen C4-C4a-C4b-C5. Die sperrige Silylschutzgruppe ist *anti* zum Tricarbonylchromfragment orientiert, die Methoxygruppe steht dagegen *syn* zum Metalltripod. Das Tricarbonylchromfragment ist von der Arenmitte verschoben und weist daher unterschiedliche Bindungsabstände zu den koordinierten Arenkohlenstoffatomen auf.

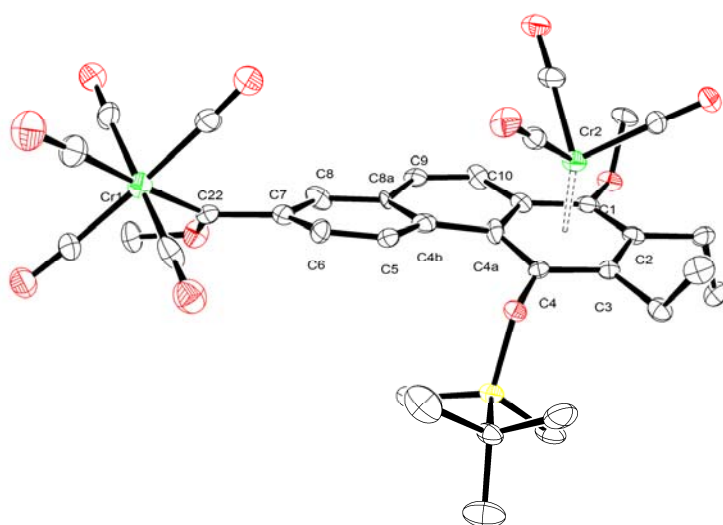


Abbildung 79: Molekülstruktur im Festkörper von **22**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C22 2.053(11), C7-C22 1.517(16), Cr2-C1 2.245(11), Cr2-C2 2.256(10), Cr2-C3 2.290(9), Cr2-C4 2.296(10), Cr2-C4a 2.220(11), Cr2-C10a 2.263(11). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4A-C4B-C5 14.6(16), C6-C7-C22-Cr1 35.5(14).

2.4.3. Spektroskopische Untersuchungen von Chrysen-Komplex **23**

2.4.3.1. IR-Spektroskopie

Ein in PE aufgenommenes IR-Spektrum von Komplex **23-anti** zeigt die A_1 -Schwingungsbande der Carbonylliganden bei einer Wellenzahl von 1951 cm^{-1} und die E-Bande bei 1886 cm^{-1} . Die Schwingungsbanden von Komplex **23-syn** haben Wellenzahlen von 1967 cm^{-1} für die A_1 -Absorptionsbande sowie 1895 cm^{-1} und 1870 cm^{-1} für die E-Bande. Die Aufspaltung der E-Absorptionsbande der CO-Schwingungen des *syn*-Diastereomeres, welche beim *anti*-Diastereomer nicht zu beobachten ist, könnte ein Hinweis auf eine gehinderte Rotation der räumlich nahe stehenden CO-Liganden sein. Dies lässt sich jedoch nur auf der IR-Zeitskala beobachten, differenzierbare CO-Liganden lassen sich auf der langsameren NMR-Zeitskala nicht ausmachen.

2.4.3.2. NMR-Spektroskopie

Die in CD_2Cl_2 bzw. CD_3Cl aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der beiden Diastereomere **23-anti** und **23-syn** unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Beide Diastereomere sind symmetrisch; **23-anti** punktsymmetrisch und **23-syn** C_2 -symmetrisch. Somit zeigen die jeweiligen NMR-Spektren nur einen halben Signalsatz. Für beide Diastereomere erscheinen

die Signale der Wasserstoffatome H5 und H6 jeweils als Dublett bei 9.04 ppm und 7.79 ppm (**23-anti**) bzw. 8.99 ppm und 7.58 ppm (**23-syn**) mit einer Kopplungskonstante von 9.5 Hz bzw. 9.7 Hz. Das Resonanzsignal der Methoxyfunktion erscheint bei 3.97 ppm. Die Signale der diastereotopen Methylenprotonen erscheinen im Falle des *syn*-Diastereomeres als vier Signale mit einer Dublett von Quartett-Feinstruktur zwischen 2.95 ppm und 2.27 ppm. Im Falle des *anti*-Diastereomeres überlagern diese im Bereich zwischen 2.97 ppm und 2.61 ppm

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Carbonylliganden bei 233.8 (**23-anti**) bzw. 232.9 ppm (**23-syn**). Die Koordination des Metallfragments an die terminalen Ringe wird durch die Hochfeldverschiebung der Signale der Kohlenstoffatome deutlich. Diese ergeben Resonanzen zwischen 112.0 ppm und 84.9 ppm. Die Resonanzsignale der Ethylgruppen und der Silylschutzgruppe erscheinen im Bereich von 26.4 ppm bis -2.4 ppm.

2.4.3.3. Massenspektrometrie

Ein FAB-MS-Spektrum von Diastereomer **23-syn** zeigt den Molekülionenpeak von $m/z = 933.3$ ebenfalls wie ein aufgenommenes ESI(+)-Massenspektrum von Diastereomer **23-anti**.

2.4.3.4. Röntgenstrukturanalyse **23-syn**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Diethylether aus einer Lösung von Diastereomer **23-syn** erhält man rote Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Komplex **23-syn** kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter mit der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Anhand der Molekülstruktur im Festkörper kann die *syn*-Stellung der beiden Metallfragmente bestimmt werden.

Das Molekül liegt auf einer kristallographischen C_2 -Achse zwischen C3 und C3', so dass die asymmetrische Einheit nur eine Hälfte des Moleküls umfasst. Die Koordination zweier Metallfragmente an eine Seite des Chrysenliganden sowie die sterisch anspruchsvollen Silylschutzgruppen an C5 bzw. C5' führen zu einer starken Verzerrung des π -Liganden. Dieser ist nicht planar, sondern weist eine helicale Verdrillung auf, was an dem Torsionswinkel von C2-C3-C4-C5 von 21.5° erkennbar ist. Beide Silylschutzgruppen stehen in *anti*-Position zu den jeweiligen Metallzentren, wodurch die Methoxygruppen in eine *syn*-Orientierung zu den Metallfragmenten gezwungen werden. Die Carbonylliganden beider Metallfragmente nehmen eine gestaffelte Konformation zu C5, C7 und C9 ein. Die Bindungslängen des Chroms zu den Arenkohlenstoffatomen der koordinierten Ringe liegen

zwischen 2.24 Å und 2.28 Å. Das Metallfragment ist somit leicht von der Ringmitte verschoben und weist den grössten Abstand zu C9 auf.

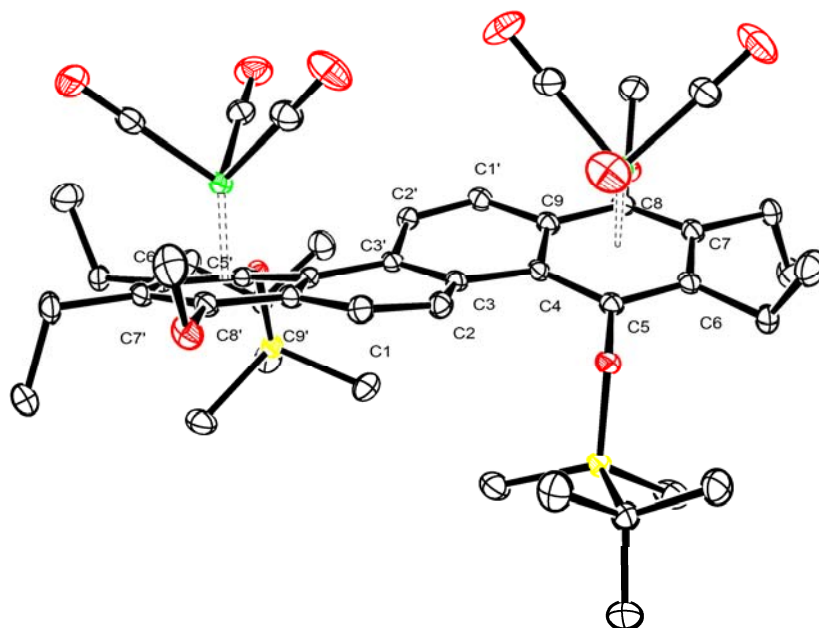


Abbildung 80: Molekülstruktur im Festkörper von **23-syn**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C4 2.2365(17), Cr-C5 2.2666(16), Cr-C6 2.2623(17), Cr-C7 2.2434(16), Cr-C8 2.2679(16), Cr-C9 2.2844(18). Cr-Z_{Ar} 1.757(7). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C2-C3-C4-C5 21.5(2).

2.4.3.5. Röntgenstrukturanalyse **23-anti**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Dichlormethan aus einer Lösung von Diastereomer **23-anti** erhält man geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Cis-Cr(CO)₃-Chrysen-Komplex **23-anti** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt eine *anti*-Koordination beider Tricarbonylchromfragmente.

Die asymmetrische Einheit umfasst aufgrund des Kristallographischen Inversionszentrums in der Mitte der C7-C7'-Bindung nur eine Molekülhälfte. Der Chrysenligand des *anti*-Diastereomeres ist, verglichen mit dem des *syn*-Diastereomers weitaus weniger Verdrillt. Der Torsionswinkel zwischen C1'-C8-C7-C6 beträgt 10.7° und ist somit nur halb so groß wie der von des *syn*-Diastereomeres. Die Metallfragmente sind leicht von C1 und C4a weg verschoben und somit nicht zentral über dem koordinierten Arenring orientiert. Der mittlere Abstand zum gebundenen Arenring beträgt 1.76 Å. Die Silylschutzgruppen nehmen eine *anti*-Position zum jeweiligen Metallzentrum ein, die Methoxyfunktionen dagegen eine *syn*-

Orientierung. Einer der Carbonylliganden nimmt eine ekliptische Konformation zur TBSO-Gruppe ein. Die beiden übrigen CO-Liganden orientieren sich dabei gestaffelt zu C2 und C3 sowie C4 und C4a.

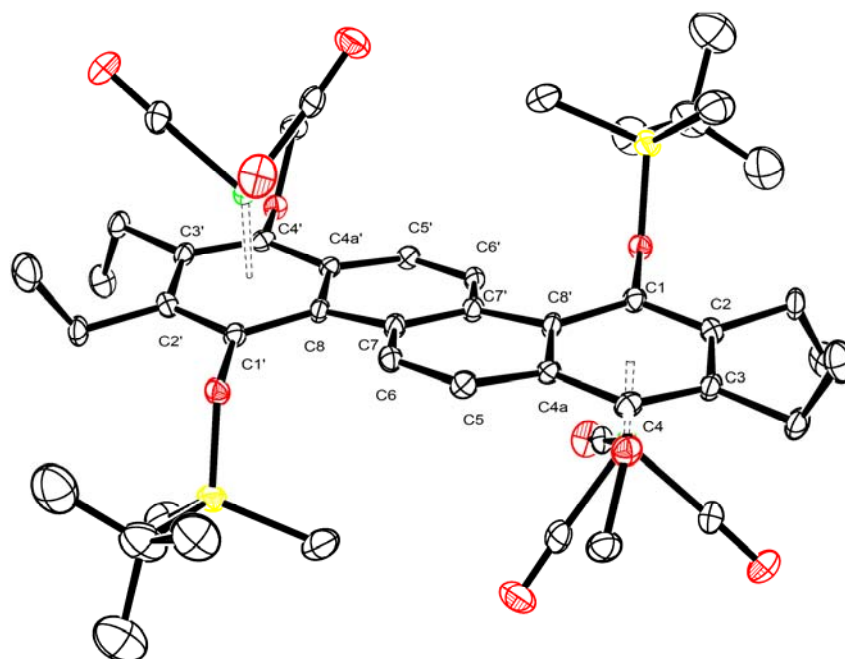


Abbildung 81: Molekülstruktur im Festkörper von **23-anti**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr-C1 2.298(3), Cr-C2 2.275(3), Cr-C3 2.223(3), Cr-C4 2.263(3), Cr-C4a 2.297(3), Cr-C8 2.244(3), Cr-Z_{Ar} 1.762(2). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C1'-C8-C7-C6 10.656(9).

2.4.4. Verhalten von Komplex **23** unter thermischen Umlagerungsbedingungen

Um das thermische Verhalten der Komplexe **23-syn** und **23-anti** zu untersuchen, werden diese jeweils in Di-*n*-butylether gelöst und erhitzt. Die Temperatur wird dabei, beginnend von 50°C, in 10°C-Intervallen erhöht, in regelmäßigen Abständen von 15 min erfolgt die Aufnahme eines IR-Spektrums der Reaktionslösung (Abbildung 82).

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen einen schnellen Anstieg der Intensität der charakteristischen Absorptionsbande von Hexacarbonylchrom bei 1985 cm⁻¹, beginnend zwischen 70°C und 80°C. Zusätzliche Absorptionsbanden, welche auf Zwischenprodukte hinweisen, werden nicht registriert. Die Reaktion wird abgebrochen, nachdem die Intensität der IR-Absorptionsbanden der Startkomplexe um ungefähr die Hälfte abgenommen hat. Eine nachfolgende Reinigung der Reaktionsmischung mit Hilfe der Säulenchromatographie lieferte neben den beiden Startkomplexen **23-syn** und **23-anti** den freien Chrysenliganden **23-L**.

Vergleicht man diesen Befund mit dem Ergebnis des Umlagerungsverhaltens von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **12**, so findet auch im Fall der Bis-Cr(CO)₃-Chrysen-Komplexe **23-syn**

und **23-anti** ein Verlust der Metallzentren unter Umlagerungsbedingungen statt. Die Dissoziation beider Metallfragmente ab Temperaturen von 75° C ist auch hier ein Indiz, dafür dass die Isomerisierung wohl induziert wird, aber die Verschiebung der Metallzentren nicht wie erhofft auf einem der mittleren Ringe gestoppt wird, sondern die Intermediate ebenfalls unter Dekomplexierung der Metallfragmente abreagieren.

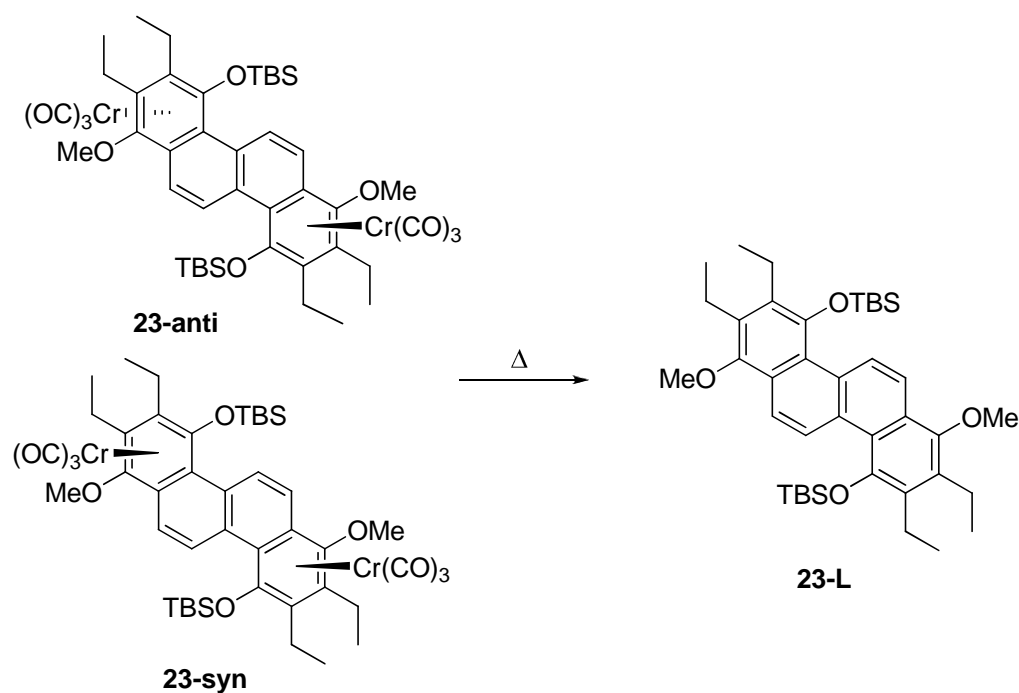


Abbildung 82: Thermisches Verhalten der Diastereomeren **23-syn** und **23-anti**.

Eine gekoppelte Verschiebung, welche eventuell schon bei geringeren Temperaturen ablaufen könnte, in der beide Metallzentren ihre Position austauschen, ließe sich nur an den reinen Enantiomeren beobachten. Ein solcher Autausch würde dann unter Retention der Stereozentren ablaufen. Eine Trennung des racemischen Gemisches mittels HPLC an chiralem Säulenmaterial gelingt jedoch aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit der Verbindungen nicht.

2.4.5. Spektroskopische Untersuchungen von **23-L**

2.4.5.1. NMR-Spektroskopie

Das in CDCl_3 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **23-L** zeigt für die vier aromatischen Wasserstoffatome aufgrund der Symmetrie des Moleküls zwei Signale mit einer Dublettfeinstruktur bei einer Verschiebungen von 9.17 ppm und 7.87 ppm. Die Kopplungskonstante der *ortho*-Kopplungen zwischen H6 und H5 bzw. H11 und H12 beträgt

9.3 Hz. Die Methoxyfunktion ergibt ein Singulett bei einer Verschiebung von 3.93 ppm. Die Ethylgruppen ergeben jeweils ein Signal für die Methylenprotonen bei 2.87 ppm, sowie ein Signal bei 1.29 ppm für die Methylgruppen. Die Silylschutzgruppe beobachtet man anhand zweier Singulett bei 1.12 ppm und 0.10 ppm.

2.4.5.2. Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von **23-L** erkennt man den Molekülionenpeak mit $m/z = 660$. Dieser ist zugleich der Basispeak des aufgenommenen Massenspektrums. Der Verlust einer *tert.*-Butylgruppe liefert ein Fragmentation mit $m/z = 603$. Weitere Fragmentierung unter Verlust von zwei Methylgruppen liefert ein Fragmentation mit $m/z = 574$.

2.5. Silylierung und Stannylierung des π -Liganden

2.5.1. Präparative Ergebnisse

Ausgehend von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **21** wird eine zweite Metallierung am unsubstituierten terminalen Arenring des π -Liganden durchgeführt. Dieser wird zunächst bei -78°C in Tetrahydrofuran mit Butyllithium umgesetzt. Die so entstehende braune Reaktionslösung wird anschließend in einem Fall mit dem Elektrophil SiMe_3Cl und in einem zweiten Ansatz mit dem Elektrophil SnBu_3Cl umgesetzt. Die Transmetallierung lässt sich in beiden Fällen gut anhand der Farbänderung von braun nach orange verfolgen (Abbildung 83).

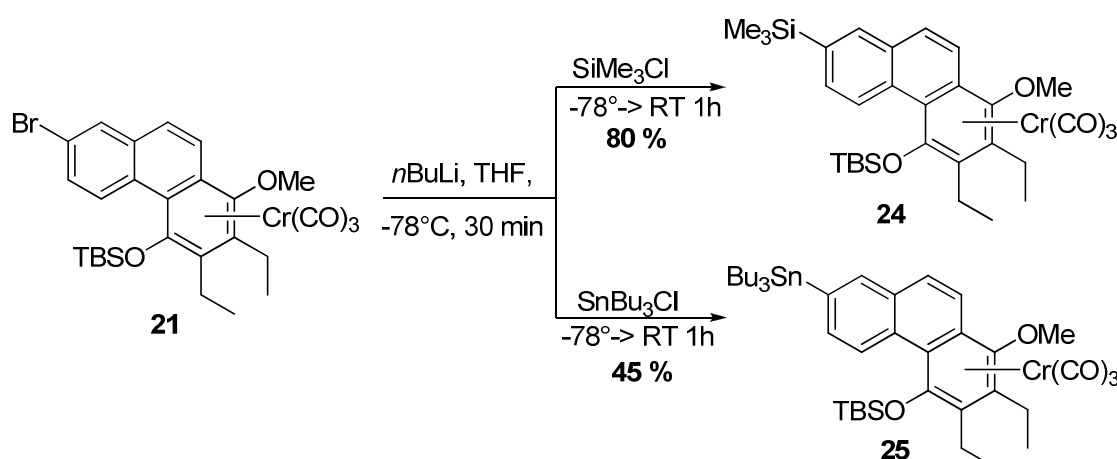


Abbildung 83: Stannylierung und Silylierung des Phenanthrenliganden von Komplex **21**.

Die Reaktion wird jeweils nach einer Stunde abgebrochen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und chromatographischer Aufarbeitung wird der silylierte $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -

Phenanthren-Komplex **24** als orangefarbener Feststoff in guter Ausbeute von 80% erhalten, der stannylierte Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexes **25** fällt als orangefarbenes Öl in einer Ausbeute von 45 % an.

2.5.2. Haptotrope Umlagerung der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **25**

Beide an C7 metallierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **25** werden unter thermischen Umlagerungsbedingungen untersucht. Die Komplexe werden dazu jeweils in Di-*n*-butylether gelöst und über vier Stunden auf 100° C erhitzt. Die Isomerisierung kann dabei infrarotspektroskopisch anhand der charakteristischen hypsochromen Verschiebung der Schwingungsbanden der Carbonylliganden verfolgt werden. In beiden Fällen erfolgt die Umlagerung des Metallfragmentes auf den metallierten Ring des Phenanthrengerüsts. Nach Entfernung des Lösungsmittels und chromatographischer Aufarbeitung erhält man die thermodynamisch stabileren Haptotropomere **26** und **27**. Die Ausbeuten liegen dabei für den silylierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **26**, welcher als gelber Feststoff anfällt, bei 56 %, und für den analogen stannylierten Komplex **27**, welcher als gelb-orange-farbenes Öl isoliert wird, bei 44 % (Abbildung 84).

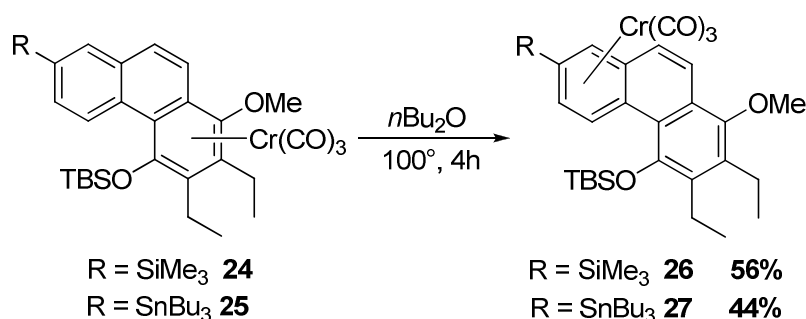


Abbildung 84: Haptotrope Umlagerung der metallierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **25**.

Zur Bestimmung der kinetischen Daten der Isomerisierung der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **25** wird die Umlagerung NMR-spektroskopisch jeweils in einem weiteren Experiment verfolgt. Als Lösungsmittel wird das nichtkoordinierende Hexafluorbenzen verwendet, um intermolekulare Metalltransfersprozesse zu unterdrücken. Die Isomerisierung beider Komplexe wird bei 75°C durchgeführt, wobei in Abständen von zehn Minuten jeweils die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums erfolgt. Die Integration der Signale der Methylgruppen der TBS-Schutzgruppen und anschließende Auftragung der Konzentrationen gegen die Zeit liefert die Konzentrations-Zeit-Diagramme, aus welchen man die

Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie der haptotropen Umlagerung von Komplex **24** (Abbildung 85) sowie Komplex **25** (Abbildung 86) erhält.

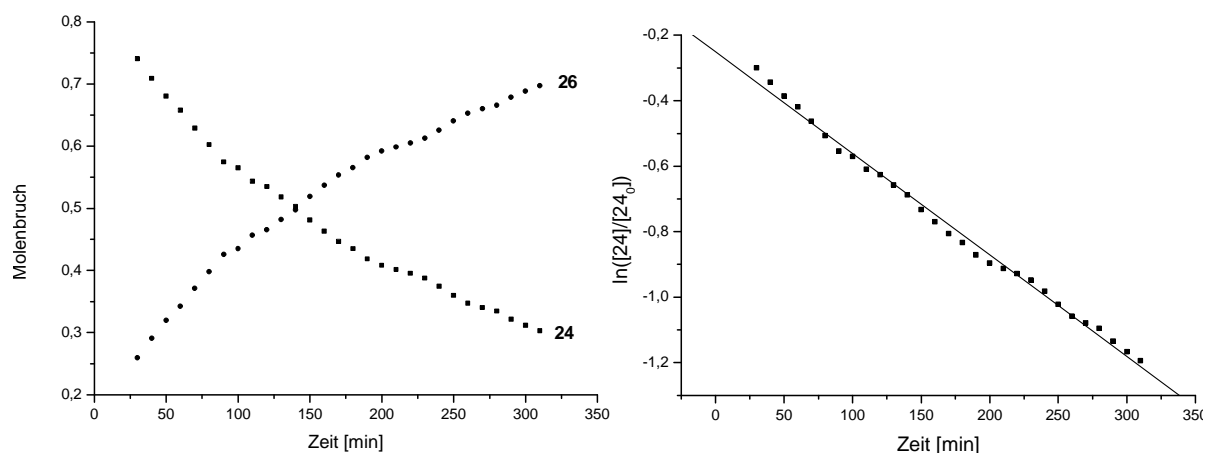


Abbildung 85: Konzentrations-Zeit-Profile der Umlagerung von Komplex 24 zu Komplex 26.

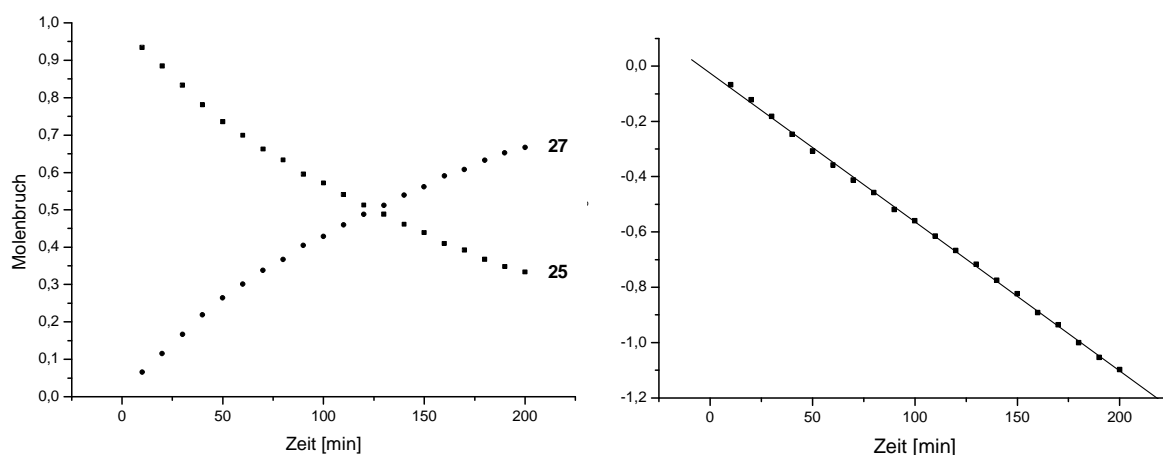
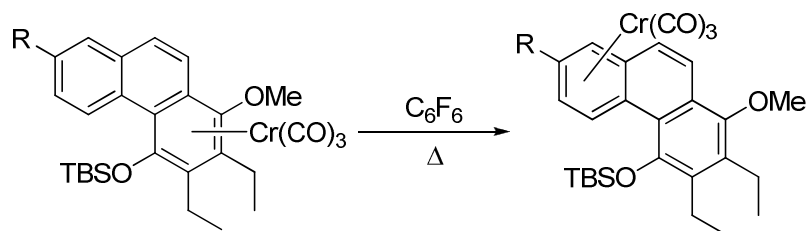


Abbildung 86: Konzentrations-Zeit-Profile der Umlagerung von Komplex 25 zu Komplex 27.

Die ermittelten Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **24** beträgt $3.15 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, die der Isomerisierung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **26** $5.39 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Umlagerung des silylierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes **24** verläuft ungefähr 1.5-mal langsamer als die des stannylierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes **25**. Ebenso liegt die Aktivierungsenergie im Falle des silylierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes **24** 1.5 kJ/mol höher als für Komplex **25**.



R	T [K] ^a	<i>k</i> [s ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
SiMe ₃	348	$(3.15 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	102.3 ± 0.3
SnBu ₃	348	$(5.39 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	100.8 ± 0.3
H ^b	348	$(5.60 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	100.7 ± 0.3
OMe ^b	363	$(1.70 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	109.5 ± 0.3
Br ^b	363	$(5.50 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	105.2 ± 0.3

Tabelle 9: Kinetische Daten der Umlagerung von **24** und **25** und Vergleichswerte. ^a 348K in C₆F₆, 363K in C₆F₅CF₃. ^b aus Lit. [142].

Vergleicht man die ermittelten kinetischen Daten mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten,¹⁵⁹ so zeigt sich, dass die Isomerisierung des stannylierten Komplexes **25** genauso schnell verläuft wie die des unsubstituierten Systems und die Isomerisierung des silylierten Systems nur geringfügig langsamer verläuft. Ebenso ist die Aktivierungsenergie für die Umlagerung der metallierten Systeme **24** und **25** weitaus niedriger als für die der Brom- bzw. Methoxy substituierten Komplexe (Tabelle 9). Die Aktivierungsenergie nimmt im vorliegenden Fall somit in der Folge $H \approx \text{SnBu}_3 < \text{SiMe}_3 < \text{Br} < \text{OMe}$ zu. Dieser Befund war nicht unbedingt zu erwarten, da aufgrund des sterischen Anspruches der SiMe₃- und SnBu₃-Gruppen eher eine Verlangsamung der Umlagerung resultieren sollte. Hier scheint jedoch der elektronische Einfluß den sterischen Einfluß weitgehend zu kompensieren. Der positive induktive Effekt der Silyl- bzw. Stannylgruppe hat im vorliegenden Fall offensichtlich einen signifikanten beschleunigenden Einfluß auf die Umlagerung, welche wiederum durch angebrachte -I-Substituenten wie Br und OMe entsprechend verlangsamt wird.

2.5.3. Spektroskopische Untersuchungen der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **26**

2.5.3.1. Infrarotspektroskopie

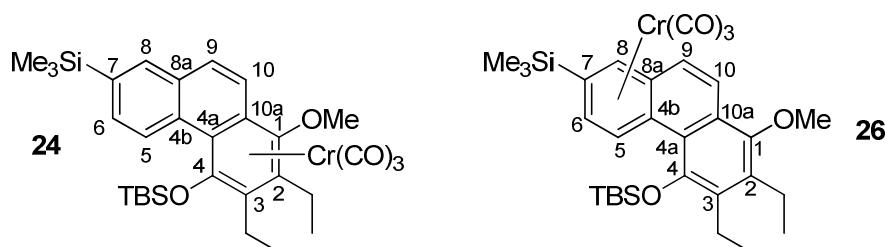
Die Infrarotspektren der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **26** zeigen jeweils die charakteristischen Carbonylabsorptionsbanden im Bereich um 1900 cm⁻¹. Die Wellenzahlen für die Absorptionsschwingungen der Carbonylliganden des Haptotropomers **26** sind dabei mit 1967 cm⁻¹ für die A₁- sowie 1909 cm⁻¹ und 1894 cm⁻¹ für die E-Bande hypsochrom gegenüber den entsprechenden Banden von Komplex **24** verschoben, welche ungefähr 8 Wellenzahlen niedriger bei 1959 cm⁻¹ (A₁), sowie 1895 cm⁻¹ und 1884 cm⁻¹ (E) erscheinen.

2.5.3.2. NMR-Spektroskopie

Die in CDCl₃ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Haptotropomere **24** und **26** weisen eine, durch die Umlagerung des Cr(CO)₃-Fragmentes hervorgerufene Hochfeldverschiebung der aromatischen Wasserstoffatome H5, H6 und H8 auf. Für das thermodynamisch stabilere Isomer **26** erscheinen die Resonanzen dieser Wasserstoffatome um bis zu 2 ppm hochfeldverschoben, verglichen mit denen des Haptotropomers **24** (Tabelle 10). Die Wasserstoffatome H9 und H10 lassen sich eindeutig den Signalen zwischen 7.70 ppm und 7.22 ppm anhand ihrer charakteristischen Kopplungskonstante von 9 Hz zuweisen. Die Verschiebungen der Signale der Methoxygruppen unterscheiden sich für beide Isomere nur unwesentlich und liegen jeweils bei 3.9 ppm. Das Resonanzsignal der Trimethylsilylgruppe liegt für Komplex **26** ungefähr 0.1 ppm höher als für Komplex **24**. Eine ähnliche Differenz weisen die Resonanzsignale der Methylfunktionen der Silylschutzgruppe auf, resultierend aus der unterschiedlichen Koordination des Metallfragmentes der beiden Haptotropomere **24** und **26**. Die Resonanzsignale der Methylenprotonen liegen für beide Cr(CO)₃-Phenanthrenkomplexe zwischen 3.10 ppm und 2.2 ppm und liegen für das thermodynamisch stabilere Isomer **26** jeweils 0.1 ppm höher.

Die Koordination des Chromfragmentes an den silylierten terminalen Ring in Verbindung **26** wird ebenfalls deutlich bei der Betrachtung der Resonanzsignale der aromatischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum. So resultiert aus der Isomerisierung eine Hochfeldverschiebung der Signale der aromatischen Kohlenstoffatome des koordinierten Ringes um jeweils ungefähr 30 ppm. Die Signale der Carbonylliganden erscheinen für Komplex **24** bei 233.9 ppm und für das Haptotropomer **26** leicht tieffeldverschoben bei 234.3 ppm. Die höchsten Verschiebungen aller aromatischen Kohlenstoffatome zeigen die

Sauerstoffsubstituierten C-Atome C1 und C4 in Verbindung **26** mit Signalverschiebungen von 150.6 ppm und 148.2 ppm. Diese erscheinen in Komplex **24** aufgrund der Koordination des Metallfragmentes hochfeldverschoben bei 129.5 ppm und 128.3 ppm. Die chemischen Verschiebungen einiger ausgewählter NMR-Signale sind in Tabelle 10 zusammengefasst.



Komplex ^a	H5	H6	H8	H9	H10	Si(CH ₃) ₃	SiCH ₃	Cr(CO) ₃ ^b
24	8.96	7.64	7.81	7.67	7.47	0.3	-0.02, -0.37	233.9
26	7.53	5.47	6.05	7.22	7.70	0.39	-0.08, -0.27	234.3
$\Delta\delta^c$	1.43	2.17	1.76	0.45	-0.23	-	-	-

Tabelle 10: Ausgewählte NMR-Daten der Haptotropomere **24** und **26**. ^a Aufgenommen in CDCl₃, in ppm, ^b ¹³C-NMR, ^c $\Delta\delta(\text{Hi})_{\text{Komplex 24}} - \Delta\delta(\text{Hi})_{\text{Komplex 26}}$.

2.5.3.3. Massenspektrometrie

Die EI-Massenspektren zeigen für beide Haptotropomere **24** und **26** ein ähnliches Fragmentierungsmuster. In beiden Fällen kann der Molekülionenpeak mit $m/z = 602$ gefunden werden. Ausgehend davon bildet sich durch Abspaltung der drei Carbonylliganden der Basispeak mit $m/z = 518$. Der Verlust des Metalls liefert den freien π -Liganden mit $m/z = 466$. Ein weiteres Fragment mit $m/z = 394$ bildet sich durch den zusätzlichen Verlust einer Si(CH₃)₃-Gruppe. Für beide Verbindungen kann die Summenformel C₃₂H₄₅CrO₅Si₂ mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden.

2.5.3.4. Röntgenstrukturanalysen

Die Kristallstrukturen im Festkörper der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **24** und **26** werden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die dazu benötigten Einkristalle können durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung des jeweiligen Komplexes in Dichlormethan erhalten werden. Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **24** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c, das thermodynamisch stabilere Isomer **26** in einem orthorhombischen Kristallgitter mit der Raumgruppe Pbca.

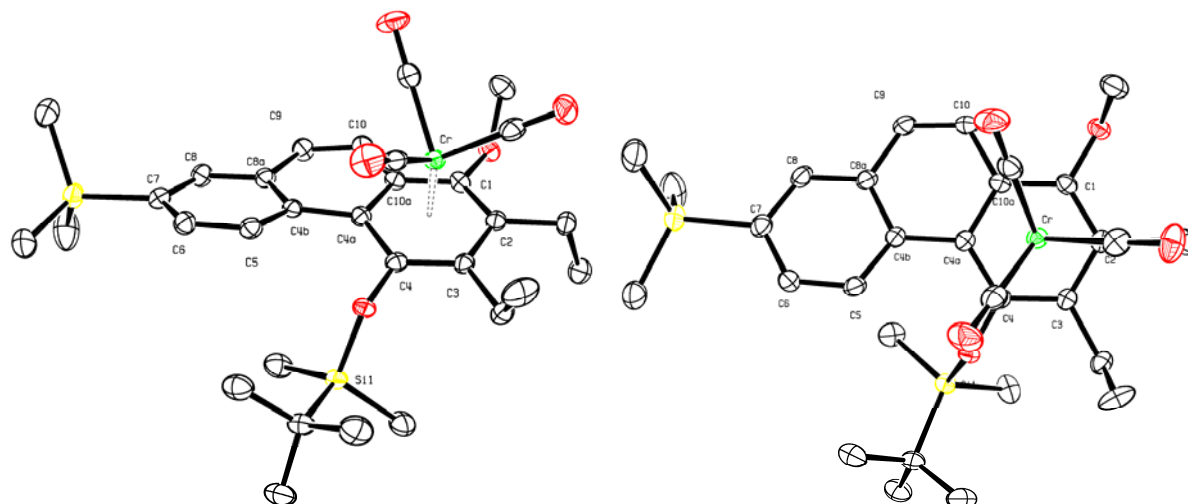


Abbildung 87: Molekülstruktur im Festkörper von **24**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C1 2.241(2), Cr1-C2 2.220(2), Cr1-C3 2.2527(19), Cr1-C4 2.2796(18), Cr1-C4a 2.2447(18), Cr1-C10a 2.2855(18), C1-O1 1.383(2), C4-O2 1.367(2), C7-Si2 1.889(2). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 20.0(3).

Die Carbonylliganden in Komplex **24** nehmen eine ekliptische Konformation zu C2, C4 und C10a ein. Ein CO-Ligand ist über der sperrigen Silylschutzgruppe orientiert und drängt diese in *anti*-Stellung zum Metallfragment. Ebenso sind die Substituenten des persubstituierten Ringes des Phenanthrenliganden jeweils *anti* zu den jeweiligen Nachbarsubstituenten orientiert, der an C1 gebundene Methoxysubstituent nimmt dabei eine *syn*-Stellung zum Metallfragment ein. Die an C4 gebundene voluminöse TBSO-Gruppe sorgt durch die Orientierung zur Innenseite des Phenanthrensystems für eine starke helicale Verdrillung des π -Liganden, welche durch die Koordination des Metallfragmentes noch verstärkt wird und zu einem Torsionswinkel von 20.0° zwischen C4-C4a-C4b-C5 führt. Das Metallfragment ist nicht zentral an den hydrochinoiden Ring gebunden und weist unterschiedliche Abstände von 2.22 \AA bis 2.29 \AA zu den Ringatomen auf. Die Cr-C-Bindungen sind zu C4 und C10a am längsten; das Metallfragment ist somit leicht von der Arenmitte verschoben.

Die Koordination des Metallfragmentes an den silylierten terminalen Ring im Hapto-tropomer **26** verglichen mit Isomer **24** führt zu einer Verringerung des Torsionswinkels C4-C4a-C4b-C5 um 4° . Die Carbonylliganden des Metalltripods nehmen im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenkomplex **26** eine gestaffelte Konformation bezogen auf die Ringatome ein. Einer der Carbonylliganden zeigt zur Innenseite des Phenanthrensystems, die beiden anderen orientieren sich jeweils gestaffelt zur Bindung C6/C7 und C8/C8a.

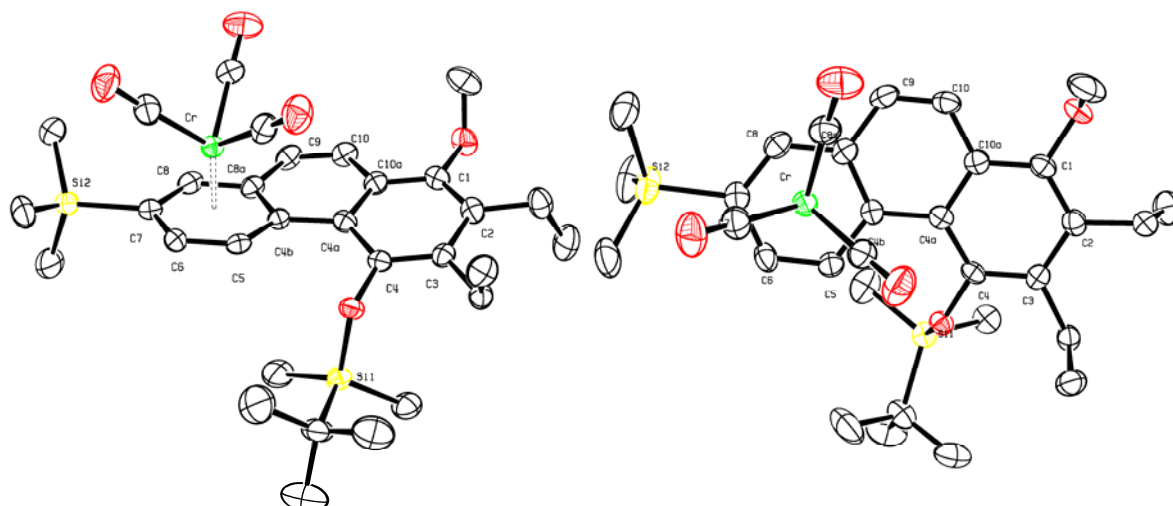


Abbildung 88: Molekülstruktur im Festkörper von **26**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C4b 2.302(3), Cr1-C5 2.205(3), Cr1-C6 2.199(3), Cr1-C7 2.244(3), Cr1-C8 2.209(3), Cr1-C8a 2.258(3), C1-O1 1.394(3), C4-O2 1.381(3), C7-Si2 1.889(3). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 -16.1(4).

Die Substituenten des persubstituierten Ringes nehmen die gleiche Orientierung ein wie in Komplex **24**. Die Silylschutzgruppe liegt in *anti*-Orientierung zum Metalltripod, bezogen auf die Arenebene, die Methoxyfunktion ist zu diesem *syn* ausgerichtet. Das Chromfragment ist nicht zentral an den Arenliganden gebunden. Die Cr-C-Abstände liegen zwischen 2.2 Å und 2.3 Å mit den längsten Abständen zu C4b und C8a. Das Metallfragment ist somit auch im Haptotropomer **26** leicht von der Brückenbindung C4b-C8a des Arenliganden weg verschoben.

2.5.4. Spektroskopische Untersuchungen der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **25** und **27**

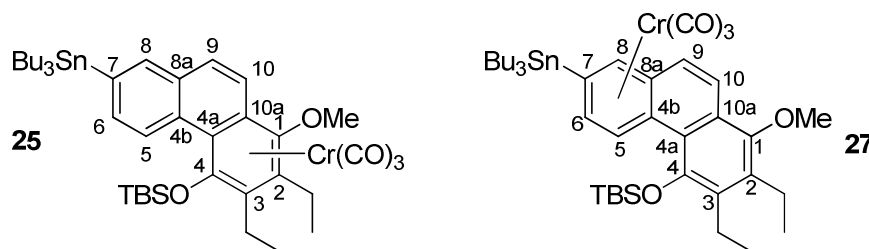
2.5.4.1. Infrarotspektroskopie

Die in Petrolether aufgenommenen IR-Spektren der Haptotropomere **25** und **27** zeigen die A₁-Carbonylschwingungsbanden bei 1957 cm⁻¹ für **25** und bei 1965 cm⁻¹ für den thermodynamisch stabileren Komplex **27**. Die E-Absorptionsbanden beobachtet man bei Wellenzahlen von 1895 cm⁻¹ und 1882 cm⁻¹ für **25**, sowie bei 1905 cm⁻¹ und 1889 cm⁻¹ für Komplex **27**.

2.5.4.2. NMR-Spektroskopie

Die in CDCl₃ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren des Haptotropomerenpaares **25** und **27** unterscheiden sich maßgeblich in den Verschiebungen der Signale der Wasserstoffatome H5

bis H8. Diese sind verglichen mit Regioisomer **25**, für den Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **27**, hervorgerufen durch die Koordination des entsprechenden aromatischen Ringes durch das Chromfragment um bis zu 2 ppm hochfeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Wasserstoffatomresonanzen sowie die jeweiligen Differenzen der Verschiebungswerte für die Signale analoger H-Atome in beiden Haptotropomeren sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Das Wasserstoffatom H5 zeigt aufgrund einer *ortho*-Kopplung zu H6 ein Resonanzsignal mit Dublettfineinstruktur, und einer Kopplungskonstante von 8.2 Hz für Komplex **25**, während sie für Haptotropomer **27** mit 6.8 Hz etwas geringer ausfällt. Wasserstoffatom H8 lässt sich in beiden Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexen **25** und **27** jeweils einem Singulett zuweisen. Die Verschiebungen der Signale von H9 und H10 liegen für beide Isomere im Bereich zwischen 7.21 ppm und 7.89 ppm und erscheinen jeweils als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz. Die diastereotopen Methylengruppen der Ethylfunktionen ergeben Resonanzsignale zwischen 3.10 ppm und 2.23 ppm. Im Bereich von 1.7 ppm bis 1.2 ppm treten die Methylenprotonen der SnBu₃-Gruppe in Resonanz und überlagern teilweise mit den Signalen der Methylgruppen der Ethylsubstituenten. Die Wasserstoffatome der Silylschutzgruppe ergeben jeweils ein intensives Singulett für die *tert.*-Butylgruppe bei 1.06 ppm (**25**) und 1.14 ppm (**27**), sowie zwei Singulets für die diastereotopen Methylgruppen zwischen -0.01 ppm und -0.39 ppm.



Komplex ^a	H5	H6	H8	H9	H10	SiCH ₃	Cr(CO) ₃ ^b
25	8.93	7.62	7.78	7.67	7.49	-0.01, -0.39	233.9
27	7.52	5.39	5.97	7.21	7.89	-0.09, -0.28	233.5
$\Delta\delta^c$	1.41	2.23	1.81	0.46	-0.4	-	-

Tabelle 11: Ausgewählte NMR-Daten der Haptotropomere **25** und **27**. ^a Aufgenommen in CDCl₃, in ppm, ^b ¹³C-NMR, ^c $\Delta\delta(\text{H})_{\text{Komplex 25}} - \Delta\delta(\text{H})_{\text{Komplex 27}}$.

In den gemessenen ¹³C-NMR-Spektren beobachtet man die Resonanzsignale der Carbonylliganden für **25** bei 233.9 ppm und für den thermodynamisch stabileren Komplex **27** bei 233.5 ppm. Die Metallierung des stannylierten Ringes in Verbindung **27** wird an der

Hochfeldverschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome des koordinierten Ringes erkennbar. Die H-substituierten C-Atome C5, C6 und C8 rufen für Komplex **27** Signale bei 100.3 ppm, 97.9 ppm und 91.4 ppm hervor. Die quartären C-Atome C4b, C7 und C8a bei 107.6 ppm, 102.1 ppm und 101.1 ppm. Im Regioisomer **25** liegen die Verschiebungen dagegen im Bereich von 141.6 ppm bis 118.5 ppm. Die Metallierung des substituierten Rings in Komplex **25** wird an den ppm-Werten der Kohlenstoffatomsignale C1-C4, C4a und C10a, welche verglichen mit Haptotropomer **27** deutlich bis zu 30 ppm hochfeldverschoben sind. Die Kohlenstoffatomresonanzen der Alkylreste beider Komplexe beobachtet man im Bereich von 30 ppm bis -4.9 ppm. Die niedrigsten Verschiebungen weisen dabei die Signale der SiCH₃-Funktionen auf.

2.5.4.3. Massenspektrometrie

Die EI-Massenspektren der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **25** und **27** zeigen jeweils beide den Molekülionenpeak mit $m/z = 820$. Die Fragmentierungsmuster stimmen bei beiden Haptotropomeren überein. Durch Verlust dreier Carbonylliganden bildet sich ein Fragment mit $m/z = 736$, welches wiederum nach weiterer Fragmentierung unter Abspaltung des Chromfragmentes den Basispeak mit $m/z = 680$ liefert.

3. Phenanthrenolat-Cr(CO)₃-Komplexe

3.1. Einleitung: Theoretische Untersuchungen und Motivation

Die in Kapitel 1 vorgestellte Coligand-gesteuerte Rückwanderung eines Chromfragmentes beruht auf gezielter Modifikation dessen Ligandensphäre. Die elektronischen Eigenschaften des π -Gerüsts werden dabei nicht direkt beeinflusst. Ein elektronisches Tuning der π -Plattform lässt sich durch die an den Aromaten gebundenen Substituenten erreichen. Um die thermodynamische Stabilität monosubstituierter Phenanthrenkomplexe zu bestimmen, wurden DFT-Berechnungen im Rahmen des SFB 624 (*Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung*) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dolg angefertigt. Es wurden die relativen Stabilitäten von Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexen mit monosubstituierten Phenanthrenliganden mit den Substituenten R = F, Cl, Br, I, CH₃, NO₂, OH, O⁻, NH₂, NH₃⁺ für die möglichen Haptotropomere berechnet, wobei für R = O⁻ eine Stabilisierung von ca. 5 kcal mol⁻¹ für die Koordination des Chromfragmentes an den substituierten Ring gegenüber der Koordination des unsubstituierten Arenringes des Phenanthrenliganden gefunden wurde. Eine Deprotonierung eines Phenanthrenol-Liganden könnte somit eine Umkehrung der thermodynamischen Stabilitäten der Haptotropomeren herbeiführen und eine gewisse Steuerung der haptotropen Umlagerung erlauben. Auf dieser Basis lässt sich somit ein neuartiger pH-kontrollierter metallorganischer Schalter realisieren (Abbildung 89).

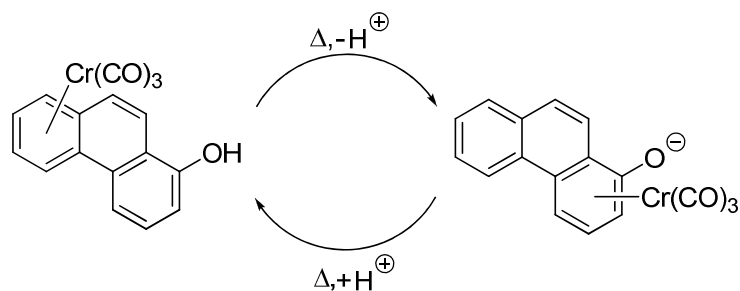


Abbildung 89: pH-kontrollierte haptotrope Metallwanderung in Phenanthrenol-Cr(CO)₃-Komplexen.

Da es sich bei den primären Benzanellierungsprodukten ebenfalls um phenolische Arensysteme handelt, wurden die theoretischen Untersuchungen auf Umlagerungen in den persubstituierten hydrochinoiden Phenanthrensystemen ausgedehnt. Zusätzlich zu den relativen Energien der Haptotropomeren wurden ebenfalls mögliche Zwischenstufen und Umlagerungspfade in die Berechnungen mit einbezogen. Es konnte ebenfalls eine Stabilisierung der Koordination des Chromfragmentes an den substituierten Ring in Phenanthrenolat-Komplexen gegenüber der Koordination an einen unsubstituierten Arenring gefunden werden (Abbildung 90).

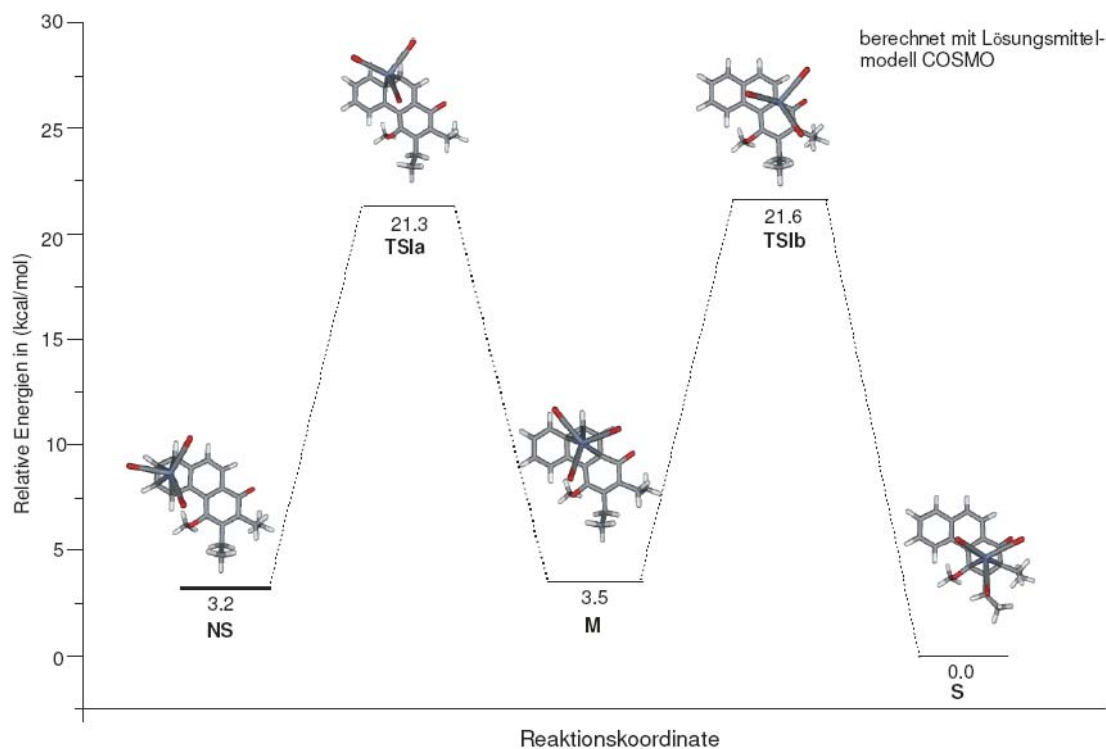


Abbildung 90: Potentialflächen für die Wanderung im substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex.

Das Haptotropomer, in dem der Chromtripod an den dioxygenierten Arenring gebunden ist (**S**), ist um $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ thermodynamisch stabiler als das Regioisomer mit einer Koordination des Chromfragmentes an den unsubstituierten Ring (**NS**).

Außerdem ist auffallend, dass die Koordination des Metallfragmentes an den mittleren Ring (**M**) nur unwesentlich ungünstiger ist als die an den terminalen Ring. Die Übergangszustände der Umlagerung liegen im Falle des substituierten Systems energetisch deutlich niedriger als im unsubstituierten Phenanthrensystem (ca. 10 kcal mol^{-1}). Der Umlagerungspfad entlang des inneren Randes des Phenanthrensystems ist gegenüber der Isomerisierung entlang des äußeren Randes um ca. 5 kcal mol^{-1} bevorzugt. Der Sauerstoffs substituent in 4-Position des Phenanthrenliganden scheint in diesem Falle eine stabilisierende Wirkung auf den Übergangszustand zu haben.

Die nachfolgenden Untersuchungen sollen die theoretischen Erkenntnisse experimentell untermauern. Dies macht zunächst die Synthese von monosubstituierten Phenanthrenoxy-Systemen erforderlich, deren Komplexbildung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten und das Verhalten der resultierenden Phenanthrenolat-Komplexe unter thermischen Isomerisierungsbedingungen. Ebenfalls sollen Umlagerungsexperimente mit den aus der Benzannelierung erhaltenen persubstituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexen durchgeführt werden. Zusätzlich zu den schon bekannten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen **2** und **3** aus Abschnitt 1, welche eine

mögliche O⁻-Funktionalisierung in 1-Position aufweisen, sollen die Untersuchungen auf Systeme mit O⁻-Funktion in 4-, 7- und 9-Position ausgeweitet werden.

Um eine möglichst quantitative Bildung der Phenanthrenolat-Systeme zu gewährleisten, wird anstelle der Deprotonierung/Reprotonierungs-Sequenz eine Silylierung/Desilylierungs-Sequenz verwendet (Abbildung 91).

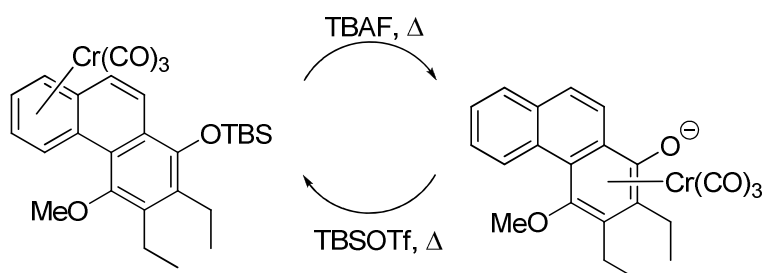


Abbildung 91: Schaltbare Umlagerung an persubstituierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexen.

Durch eine Schützungs/Entschützungs-Sequenz werden ebenfalls hydrochinoide oxidationsempfindliche Zwischenprodukte vermieden. In Abbildung 92 sind die regioisomeren Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe als Haptotropomerenpaare abgebildet. Durch Desilylierung mit TBAF lassen sich diese in die gewünschten Phenanthrenolat-Systeme überführen.

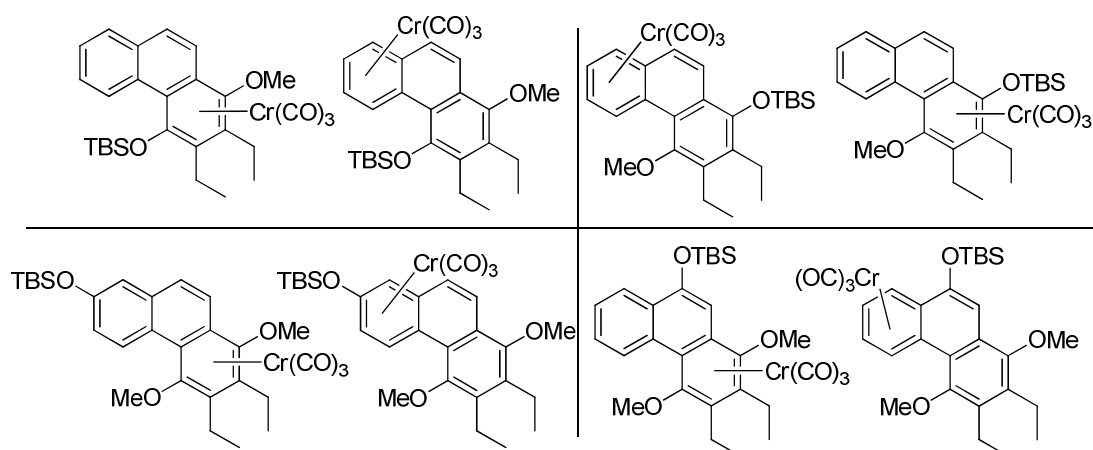


Abbildung 92: Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe mit unterschiedlicher Silyloxy-Funktionalisierung.

An den so erhaltenen Cr(CO)₃-Komplexen soll untersucht werden, ob eine Umlagerung entlang von Phenanthrenolatgerüsten generell möglich ist, ob auf diese Weise ein neuartiger metallorganischer molekularer Schalter realisiert werden kann und ob ungewöhnliche Koordinationsmodi im Verlauf der Isomerisierung auftreten.

3.2. Synthese von monosubstituierten Silyl-geschützten Cr(CO)₃-Phenanthrenol-Komplexen

3.2.1. Präparative Ergebnisse

Die Synthese der monosubstituierten Phenanthrene 1-Phenanthrenol und 4-Phenanthrenol erfolgt nach *Pena*.¹⁸⁰ Der Schlüsselschritt dieser Syntheseroute beinhaltet eine *Diels-Alder*-Reaktion eines *in situ* gebildeten Arins mit Furan, gefolgt von protischer Aufarbeitung des gebildeten Oxabicyclus (Abbildung 93).

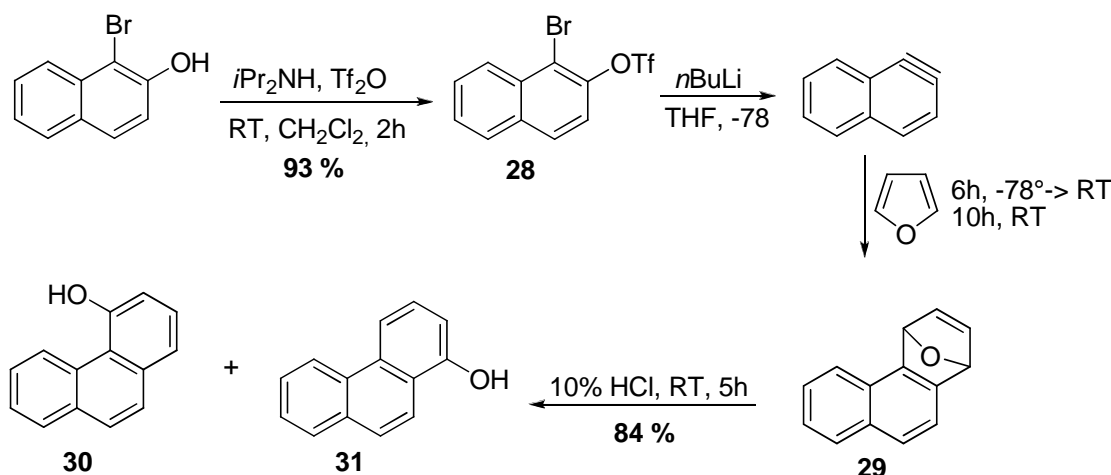


Abbildung 93: Synthese von 1- und 4-Phenanthrenol *via Diels-Alder*-Reaktion von 1,2-Naphthin mit Furan.

Die Synthese beginnt mit der Umsetzung von 1-Brom-2-naphthol zum Arinvorläufer 1-Bromnaphthyl-2-trifluormethansulfonat **28**. Die Deprotonierung von 1-Brom-2-naphthol in Dichlormethan bei Raumtemperatur und anschließende Reaktion des Naphtholats mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid liefert nach zwei Stunden Reaktionszeit das Intermediat **28** in 93 % Ausbeute als farblosen Feststoff. Trifluormethansulfonat **28** reagiert in Gegenwart von *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78° C durch Brom-Lithium-Austausch zum 1-Lithio-2-trifluormethansulfonat welches über eine 1,2-Eliminierung zum 1,2-Naphthin weiterreagiert. Die Bildung dieses Dienophils erfolgt dabei direkt in Gegenwart des Reaktionspartners Furan, welches aufgrund der hohen Reaktivität das Dienophil schon bei milden Reaktionsbedingungen in einer *Diels-Alder*-Reaktion unter Bildung des Oxabicyclus **29** abfängt. Durch Zugabe von 10% HCl bilden sich aus Oxabicyclus **29** bei Raumtemperatur innerhalb von fünf Stunden die beiden Phenanthrenole **30** und **31**. Die säulenchromatographische Trennung der beiden Regioisomere **30** und **31** ergab ein Regioisomeren-Verhältnis

von 2:1 zugunsten des 1-Phenanthrenols **31**. Die isolierte Gesamtausbeute des Isomerenmischens beträgt 84 %. Beide Phenanthrenole fallen als gelbe bis bräunliche Feststoffe an. Eine nachfolgende Schützung der Hydroxyfunktionen der Phenanthrenole **30** und **31** als Silylether erfolgt in Dichlormethan unter Verwendung von 2,6-Lutidin als Base und TBS-Triflat als Silylierungsreagenz. Die Reaktion wird in Gegenwart katalytischer Mengen DMAP durchgeführt und nach einer Stunde durch Zugabe von Wasser abgebrochen (Abbildung 94). Die isolierten Ausbeuten für die Silylether, welche jeweils als farblose Öle anfallen, betragen 95 % für Verbindung **32** und 83 % für **33**.

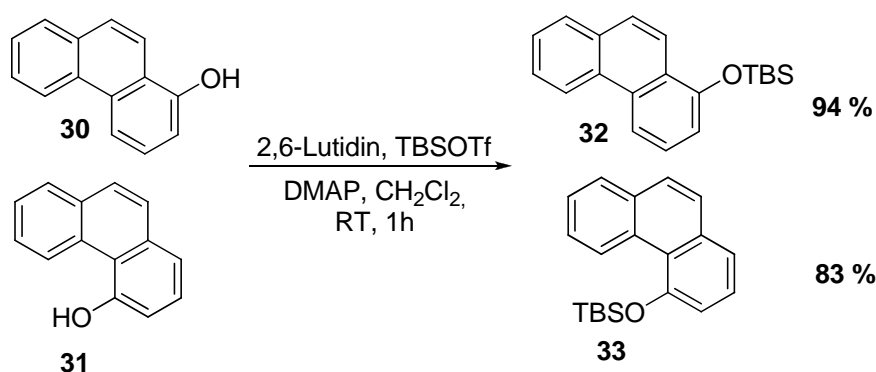
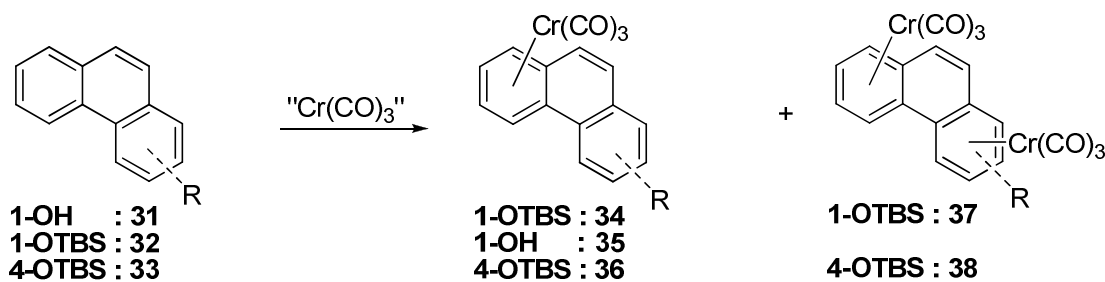


Abbildung 94: Schützung der Hydroxy-Funktionen der Phenanthrenole **30** und **31** als Silylether.

Die Metallierung der Phenanthrensysteme wird mit unterschiedlichen Cr(CO)₃-Transferreagenzien durchgeführt. Alternativ zur Direktkomplexierung mit Cr(CO)₆ für eine werden die Cr(CO)₃-Transferreagentien Cr(CO)₃(CH₃CN)₃,¹⁹⁴ Cr(CO)₃(NH₃)₃,¹⁹⁵ und Naphthalenchromtricarbonyl¹⁹⁶ eingesetzt. Die Herstellung der benötigten Komplexierungsreagentien erfolgt zuvor nach den jeweiligen Literaturvorschriften. Um die Kompatibilität der freien Hydroxyfunktion des Phenanthrenols mit den jeweiligen Komplexierungsmethoden zu prüfen, wird neben den silylgeschützten Phenanthrenolen **32** und **33** zusätzlich Phenanthrenol **31** mit in die Untersuchungen einbezogen. Die Reaktionsbedingungen werden dabei in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften gewählt.¹⁸¹ Die Ausbeuten der verschiedenen Metallierungsansätze sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Die Cr(CO)₃-Direktkomplexierung von Phenanthrenol **31** liefert unter Bildung von Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **35** mit allen Komplexierungsmethoden nur mäßige Ausbeuten von 11 % - 19 %. Die Cr(CO)₃-Direktkomplexierung der Silyl-geschützten Phenanthrenole **32** und **33** verläuft dagegen in weitaus besseren Ausbeuten unter Bildung der monometallierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **34** und **36** sowie zusätzlich in einigen Fällen der bimetallicierten Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **37** und **38**. Die höchsten Ausbeuten erhält

man mit einer Kombination aus $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ als Metallierungsreagenz und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 105°C und einer Reaktionszeit von sechs Stunden.



Komplexierungs-Methode	34	37	36	38	35
$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $n\text{Bu}_2\text{O}:\text{THF}$ (10:1), 130°C , 24h	25	0	23	0	12
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$, THF, 75°C , 16h	38	0	28	7	11
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$, Dioxan, 105°C , 6h	81	4	46	9	19
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naph})$, THF, 75°C , 6h	45	0	29	5	14

Tabelle 12: Ausbeuten der Direktkomplexierung von **31**, **32** und **33** über verschiedene ausgewählte Komplexierungsmethoden ($\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ -Reagenz mit 1.5 Äq).

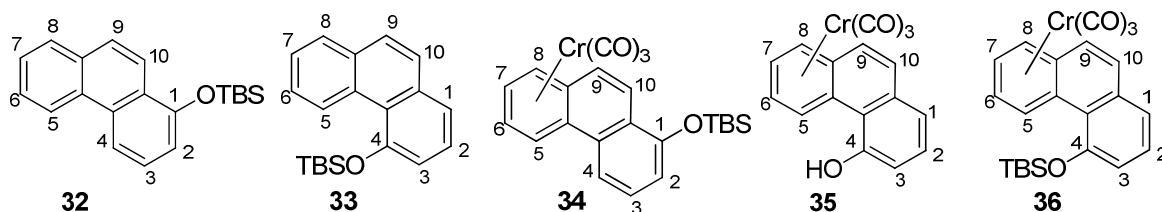
Nur mäßige Ausbeuten von 23 % - 38 % werden dagegen bei der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Direktkomplexierung von **32** und **33** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ erzielt. Die Metallierung des 4-substituierten Phenanthrens **33** liefert generell geringere Ausbeuten als die des entsprechenden 1-substituierten Isomers **32**. Die angewendeten Komplexierungsmethoden liefern jeweils die thermodynamisch stabileren Regioisomere, eine Monometallierung des substituierten Ringes wird bei keiner der Komplexierungsreaktionen beobachtet. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe **34** bis **38** werden nach säulenchromatographischer Reinigung als gelb- bis orange-farbene Feststoffe isoliert.

3.2.2. Spektroskopische Untersuchungen von **32** - **36**

Die Verschiebungen der Signale der aromatischen Wasserstoffatome in den aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **32** bis **36** sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Resonanzsignale der Wasserstoffatome der unmetallierten π -Systeme **32** und **33** erscheinen im Bereich von 7.14 ppm bis 9.73 ppm. Die höchste Verschiebung von 9.73 ppm beobachtet man für das Signal von H5 in Phenanthren **33** aufgrund einer intramolekularen Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoff-Substituenten an C4. Die Signale der Silylschutzgruppen der Verbindungen **32** und **33** erscheinen jeweils als Singulett bei 1.10 ppm für die *tert.*-Butylgruppe sowie als Singulett bei 0.30 ppm (**32**) und 0.35 ppm (**33**) für die an das Silizium gebundenen Methylgruppen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **32** und **33** zeigen jeweils das Signal der Sauerstoff-substituierten aromatischen Kohlenstoffatome mit den höchsten Verschiebungen bei 153.1 ppm für **32** und 154.4 ppm für **33**. Die übrigen Signale der aromatischen Kohlenstoffatome des Phenanthren-gerüsts erscheinen zwischen 134.9 ppm und 115.7 ppm. Die Silylschutzgruppen der beobachtet man jeweils als drei Singulets zwischen 26 ppm und -4 ppm.

Die Metallierung des unsubstituierten terminalen Ringes von **32** und **33** beobachtet man in den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen **34** und **36** anhand einer Hochfeldverschiebung der entsprechenden Protonenresonanzen. Die Differenz der ppm-Werte beträgt dabei bis zu 2.5 ppm. Die Verschiebung der Signale der Wasserstoffatome des komplexierten Ringes liegen bei Komplex **34** zwischen 5.58 ppm und 6.09 ppm und bei Komplex **36** zwischen 7.79 ppm und 7.79 ppm. Die Hochfeldverschiebung der Wasserstoffatome H5 bis H8 zeigt sich auch im ungeschützten Komplex **35**, in dessen Spektrum Resonanzsignale zwischen 8.07 ppm und 6.21 ppm für H5 bis H8 auftreten. Bei den Komplexen **34** bis **36** handelt es sich um planar chirale Verbindungen, was sich entsprechend in deren ^1H -NMR-Spektren in dem Auftreten von jeweils zwei Signalen für die diastereotopen an das Silizium gebundenen Methylgruppen widerspiegelt. Diese erscheinen in den achiralen unmetallierten Phenanthrenen **32** und **33** je als ein Singulett.



Komplex	H2	H3	H1/H4 ^a	H5	H6	H7	H8	H9	H10
32^c	7.95	7.56	8.76	8.41	7.60	7.60	7.14	8.2/7.8 ^b	8.2/7.8 ^b
33^d	7.44	7.5/7.1 ^b	7.5/7.1 ^b	9.73	7.58	7.58	7.86	7.70	7.70
34^e	7.09	7.57	7.96	6.69	5.6/5.61 ^b	5.6/5.61 ^b	6.09	8.03	7.33
35^c	7.36	7.13	7.27	8.07	5.8/5.7 ^b	5.8/5.7 ^b	6.21	7.5/7.3 ^b	7.5/7.3 ^b
36^d	6.95	7.19	7.29	7.79	5.3/5.2 ^b	5.3/5.2	5.79	7.09	7.33

Tabelle 13: ^1H -NMR-Verschiebungen für **32**, **33**, **34**, **35** und **36** in [ppm].^aH4 für **32** und **34**; H1 für **33**, **35** und **36**,^b nicht genau zugeordnet, ^c Aceton- d^6 , ^d CDCl_3 , ^e CD_2Cl_2 .

Die ^{13}C -NMR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe **34** bis **36** zeigen die Resonanzsignale der CO-Liganden des Metalltripods im Bereich zwischen 234 ppm und 232 ppm. Durch die Sauerstoff-Substituenten weisen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome C1 bzw. C4 die höchsten Verschiebungen von 154.7 ppm für **34**, 157.8 ppm für **35** und 154.7

ppm für **36** auf. Ebenfalls deutlich erkennbar ist die Metallierung des entsprechenden terminalen Ringes des Phenanthrengerüsts anhand der Hochfeldverschiebung der Signale der Kohlenstoffatome C4b, C8a und C5-C8. Die Resonanzsignale der quartären Brückenatome C4b und C8a liegen dabei bei Werten zwischen 105.9 ppm und 103.3 ppm. Die Verschiebungen der Signale der tertiären Kohlenstoffatome C5-C8 des metallierten Ringes liegen zwischen 94.7 ppm und 91.2 ppm. Die Signale der übrigen aromatischen Kohlenstoffatome findet man im Bereich zwischen 135.0 ppm bis 121.3 ppm. Die durch die Metallierung hervorgerufene planare Chiralität macht sich auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der TBS-geschützten Systeme **34** und **36** durch das Auftreten von jeweils zwei Signalen für die diastereotopen SiCH_3 -Gruppen bemerkbar.

Die aufgenommenen EI-Massenspektren der freien, unmetallierten π -Liganden **32** und **33** zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster. In beiden Fällen findet man den Molekülionenpeak mit $m/z = 308$. Das Fragmention mit $m/z = 251$ bildet sich in beiden Fällen durch Abspaltung eines $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Fragmentes und führt zum Basispeak. Die Summenformel der Verbindungen **32** und **33** kann durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die EI-Massenspektren der Komplexe **34** bis **36** zeigen ebenfalls die jeweiligen Molekülionenpeaks mit $m/z = 444$ für **34** und **36** bzw. $m/z = 330$ für **35**. Der Verlust der drei Carbonylliganden führt jeweils zur Bildung eines Fragmentions mit $m/z = 246$ für Verbindung **35** und $m/z = 360$ für **36**, welche in beiden Fällen den Basispeak des Spektrums hervorrufen. Im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **34** wird der Basispeak durch das Fragmention mit $m/z = 251$ welches sich über kompletten Verlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes und einer $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe bildet, hervorgerufen. Die Summenformeln der Verbindungen **34** bis **36** können durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die gemessenen IR-Spektren der Komplexe **34** bis **36** zeigen jeweils die A_1 -Schwingungen der CO-Liganden bei 1969 cm^{-1} (**34**), 1957 cm^{-1} (**35**) bzw. 1967 cm^{-1} (**36**), sowie die typischen E-Banden mit Wellenzahlen von 1896 cm^{-1} (**34**), 1878 cm^{-1} (**35**) bzw. 1897 cm^{-1} (**36**).

3.2.3. Röntgenstrukturanalysen der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **34** bis **36**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus Lösungen der Komplexe **34**, **35** und **36** in Dichlormethan erhält man geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Die Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **34** und **35** kristallisieren in einem monoklinen Kristallgitter, Komplex **36** in einem triklinen Kristallsystem, die Raumgruppen sind P2₁/c für **34**, P2₁/n für **35** und P1 für Verbindung **36**.

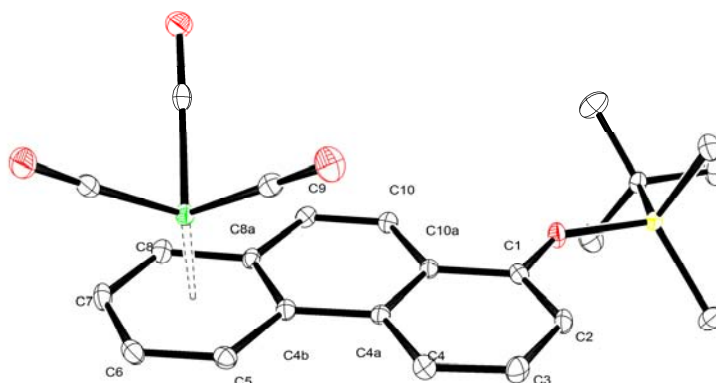


Abbildung 95: Molekülstruktur im Festkörper von **34**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C4b 2.2876(16), Cr1-C5 2.2232(17), Cr1-C6 2.2191(19), Cr1-C7 2.2241(19), Cr1-C8 2.2195(18), Cr1-C8a 2.2962(17), C1-O1 1.363(2). Ausgewählter Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 -0.4.

Die CO-Liganden des Metalltripods nehmen im Festkörper in allen drei Verbindungen eine gestaffelte Position bezüglich der Ringkohlenstoffatome ein. Einer der CO-Liganden zeigt jeweils zur Innenseite des Phenanthrensystems. Das Metallfragment ist nicht zentral an den Arenring gebunden, sondern leicht von der Brückenbindung C4b-C8a weg verschoben, was sich am etwas höheren Cr-C-Abstand zu C4b und C8a zeigt. Die Cr-C_{Aren}-Bindungslängen der Verbindungen **34** bis **36** sowie C-O1-Bindungslängen sind in Tabelle 14 wiedergegeben.

Komplex	C-O1	Cr-C4b	Cr-C5	Cr-C6	Cr-C7	Cr-C8	Cr-C8a
34	1.363	2.287	2.223	2.219	2.224	2.219	2.296
35	1.364	2.285	2.217	2.217	2.228	2.224	2.270
36	1.365	2.301	2.219	2.220	2.231	2.213	2.284

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] für die Komplexe **34** bis **36**.

Die Bindungslängen zwischen dem O-Atom des Substituenten und den aromatischen Kohlenstoffatomen unterscheiden sich bei allen drei Verbindungen kaum und liegen zwischen 1.363 Å und 1.365 Å. Die Verdrillung der Phenanthrenplattform wird bei der Betrachtung der

Torsionswinkel zwischen C4-C4a-C4b-C5 deutlich. Dieser ist für den 1-substituierten Komplex **34** sehr klein und beträgt lediglich 0.4° , wird hingegen durch die Substitution an der Innenseite des Phenanthrensystems etwas erhöht und beträgt für **35** 3.6° und für **36** 2.4° .

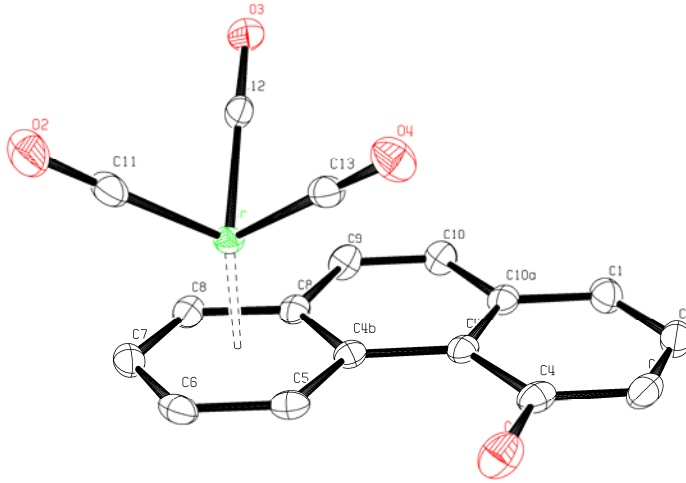


Abbildung 96: Molekülstruktur im Festkörper von **35**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C4b 2.2851(12), Cr1-C5 2.2168(13), Cr1-C6 2.2172(13), Cr1-C7 2.2277(14), Cr1-C8 2.2242(14), Cr1-C8a 2.2700(13), C4-O1 1.3635(17). Ausgewählter Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 -3.6.

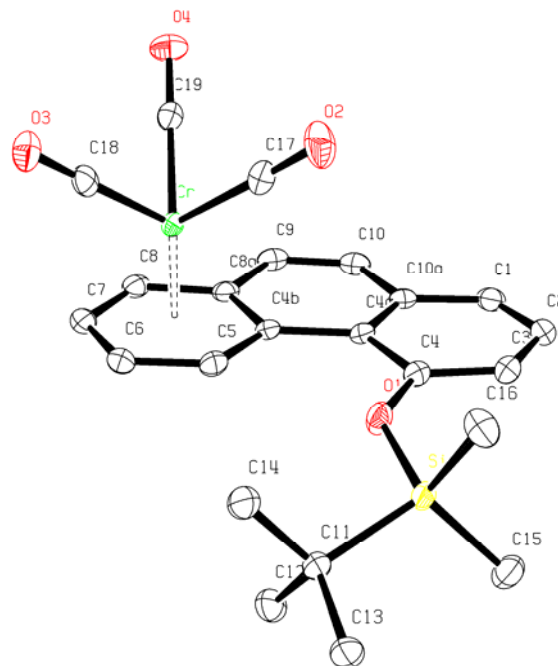


Abbildung 97: Molekülstruktur im Festkörper von **36**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C4b 2.3018(14), Cr1-C5 2.2195(15), Cr1-C6 2.2202(16), Cr1-C7 2.2312(16), Cr1-C8 2.2135(15), Cr1-C8a 2.2837(15), C4-O1 1.3649(19). Ausgewählter Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 -2.4.

3.2.4. Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **37** und **38**

Die in Aceton-d⁶ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **37** und **38** zeigen die durch die Bimetallierung hervorgerufene Hochfeldverschiebung der Signale beider terminalen Arenringe. Diese liegen im Verschiebungsbereich von 7.82 ppm bis 5.58 ppm und sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Komplex	H2	H3	H1/H4 ^a	H5	H6	H7	H8	H9	H10
37	5.67	6.07	6.43	6.84	5.95-6.0	5.95-6.0	6.35	7.82	7.45
38	6.11	5.84	6.38	7.64	5.93	5.81	5.58	7.5/7.43	7.5/7.43

Tabelle 15: ¹H-NMR-Verschiebungen in Aceton-d⁶ für **37** und **38** in [ppm].^aH4 für **37**; H1 für **38**.

Die in Aceton-d⁶ aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum der Komplexe **37** und **38** zeigen jeweils zwei durch die beiden Cr(CO)₃-Fragmente hervorgerufenen Signale, welche für Komplex **37** bei 233.9 ppm und 233.4 ppm und für Komplex **38** bei 234.6 ppm und 234.2 ppm beobachtet werden. Die Sauerstoff-substituierten Kohlenstoffatome ergeben Signale bei 136.7 ppm (**37**) bzw. 138.1 ppm (**38**). Die Signale der übrigen Kohlenstoffatome der komplexierten Arenringe beobachtet man hochfeldverschoben im Bereich von 106.7 ppm bis 82.0 ppm. Die Alkylgruppen der Silylschutzgruppe erscheinen jeweils als vier Signale zwischen 26.7 ppm und -4.7 ppm.

Die EI-Massenspektren der Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **37** und **38** weisen jeweils den Molekülionenpeak mit $m/z = 580$ auf. Beide Komplexe fragmentieren unter Abspaltung der Carbonylliganden sowie der gesamten Tricarbonylchromfragmente. Das Fragmentation mit $m/z = 251$ im EI-Massenspektrum von Komplex **37** bildet sich durch Abspaltung beider Metallfragmente sowie der *tert.*-Butyl-Einheit der Silylschutzgruppe und ruft den Basispeak hervor. Der Basispeak im EI-Massenspektrum von Komplex **38** bildet das Fragmentation $m/z = 360$, welches durch den Verlust eines kompletten Cr(CO)₃-Fragments und drei zusätzlichen Carbonylliganden erhalten wird. Die Summenformeln der Verbindungen **37** und **38** können durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die in Petrolether aufgenommenen IR-Spektren zeigen die Absorptionbanden der Carbonylschwingungen von Komplex **37** bei 1964 cm⁻¹ (A₁) und 1903 cm⁻¹ (E), von Komplex **38** bei 1963 cm⁻¹ (A₁) und 1905 cm⁻¹ (E).

3.2.5. Röntgenstrukturuntersuchungen der Komplexe **37** und **38**

Durch Entweichen des Lösungsmittels, aus einer Lösung der Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **37** bzw. **38** in Diethylether erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange gefärbte Einkristalle. Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **37** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P1 und Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **38** in einem orthorhombischen Kristallgitter mit der Raumgruppe Pb21a. Die Molekülstrukturen zeigen jeweils die *anti*-Koordination beider Metallfragmente bezogen auf die Arenebene.

Nr.	C10a	C1	C2	C3	C4	C4a	C4b	C5	C6	C7	C8	C8a
37	2.27	2.28	2.25	2.22	2.24	2.23	2.26	2.20	2.21	2.22	2.22	2.24
38	2.23	2.21	2.19	2.25	2.29	2.27	2.25	2.23	2.21	2.21	2.22	2.27

Tabelle 16: Cr-C-Bindungslängen der Bis-Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **37** und **38**. Bindungslängen in [Å].

Die Bindungsabstände der Metallzentren zu den Arenkohlenstoffatomen des jeweils komplexierten Ringes liegen in den Komplexen **37** und **38** zwischen 2.2 Å und 2.3 Å; die Werte sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die Verschiebung der Metallfragmente weg von der Mitte der koordinierten Arenringe fällt in beiden Komplexen relativ gering aus.

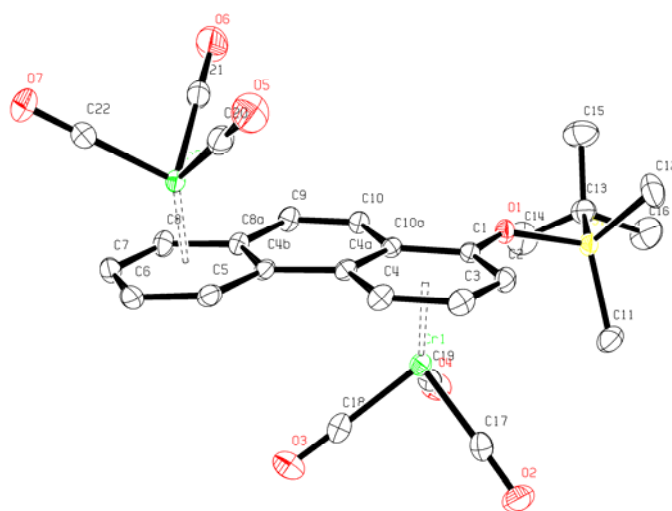


Abbildung 98: Molekülstruktur im Festkörper von **37**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C1 2.2770(17), Cr1-C2 2.2448(17), Cr1-C3 2.2208(17), Cr1-C4 2.2157(17), Cr1-C4a 2.2312(15), Cr1-C10a 2.2673(16), Cr2-C4b 2.2558(15), Cr2-C5 2.1950(16), Cr2-C6 2.2102(18), Cr2-C7 2.2201(18), Cr2-C8 2.2202(18), Cr2-C8a 2.2589(17), C1-O1 1.345(2). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 0.6(3), C2-C1-O1-Si 15.3°.

Das Phenanthrengerüst von Komplex **37** ist nahezu unverdrillt wie anhand Torsionswinkel zwischen C4-C4a-C4b-C5 von 0.6° ersichtlich wird. Komplex **38** weist dagegen einen entsprechenden Torsionswinkel zwischen von 8.3° auf. Die stärkere Verdrillung des π -Liganden wird durch den Raumspruch der an C4 gebundene Silyloxygruppe hervorgerufen. Diese orientiert sich in Komplex **38** *anti* in Bezug auf das an denselben Ring koordinierte Metallfragment. Die an C1 gebundene Silyloxygruppe von Komplex weist eine Orientierung hin zur Peripherie des Phenanthrensystems auf und ist um 15.6° bezogen zur Phenanthrenplattform abgewinkelt wie anhand des Torsionswinkel zwischen C2-C1-O1-Si ersichtlich ist. Eine doppelt so hohe Abwinkelung beobachtet man für die Silyloxygruppe von Komplex **38** anhand des Torsionswinkels zwischen C3-C4-O1-Si von 29.6°

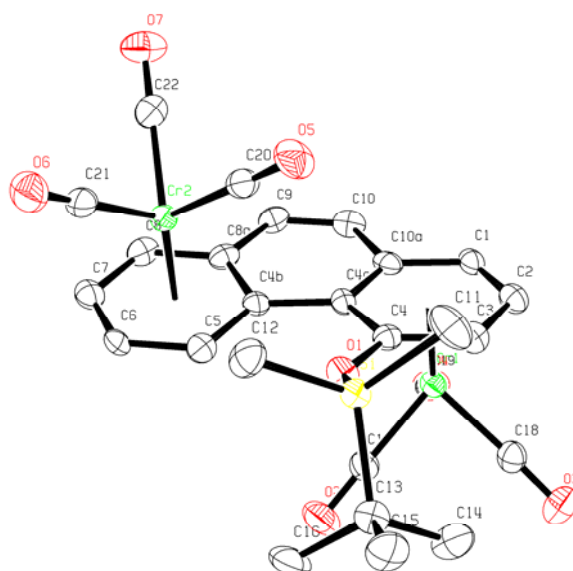


Abbildung 99: Molekülstruktur im Festkörper von **38**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cr1-C1 2.214(4), Cr1-C2 2.191(3), Cr1-C3 2.246(3), Cr1-C4 2.290(3), Cr1-C4a 2.265(3), Cr1-C10a 2.233(4), Cr2-C4b 2.251(3), Cr2-C5 2.227(4), Cr2-C6 2.209(3), Cr2-C7 2.214(3), Cr2-C8 2.221(3), Cr2-C8a 2.272(4), C4-O1 1.350(4). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C4-C4a-C4b-C5 $8.3(5)$, C3-C4-O1-Si 29.6° .

Die Metalltripoden beider Komplexe **37** und **38** weisen eine vergleichbare Konformation der Carbonylliganden auf. Jeweils einer der Carbonylliganden beider Metallfragmente ist zur Innenseite des Phenanthrenliganden hin orientiert und nimmt somit eine gestaffelte Stellung zu C4b-C5 und C4-C4a ein.

3.3. Synthese der 4-TBSO-substituierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe

3.3.1. Präparative Ergebnisse

Der 1-silyloxy-substituierte Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **2** und dessen Haptotropomer **3** wurden bereits in Abschnitt D1.2. vorgestellt. Die Synthese des 4-TBSO-substituierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexes ist in der Fachliteratur beschrieben und erfolgt analog zur Synthese von Komplex **2**, ausgehend von 2-Bromnaphthalen (Abbildung 100).¹⁵⁹ Die [3+2+1]-Benzanellierung von 2-Naphthylchromcarben-Komplexen liefert aufgrund der bevorzugten angularen Anellierungsrichtung ebenfalls die entsprechenden hydrochinoiden Phenanthren-systeme.

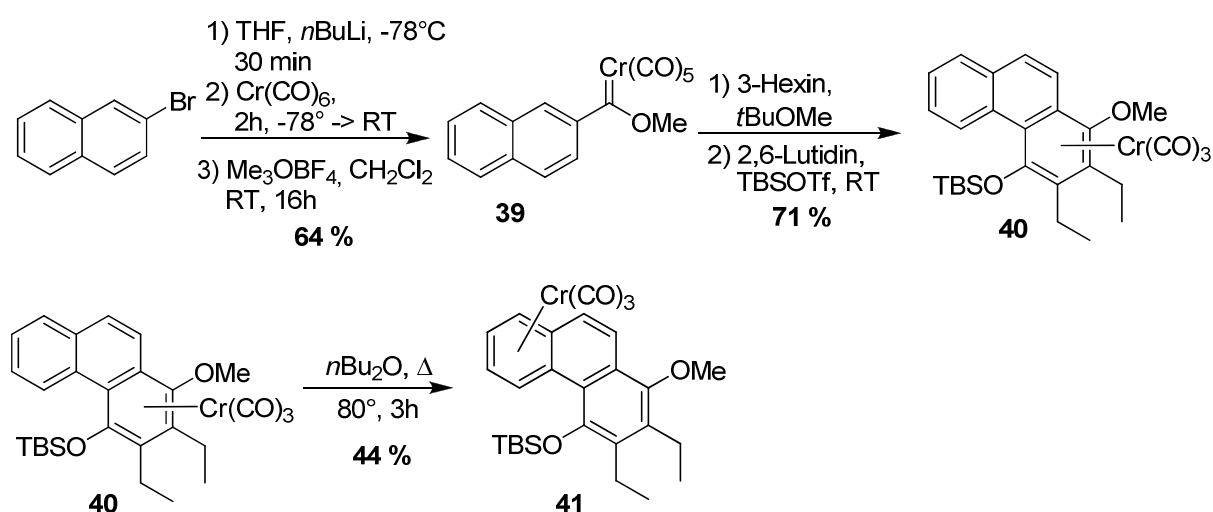


Abbildung 100: Synthese des 4-TBSO-substituierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexes **40** und dessen Haptotropomers **41**.

Die Syntheseroute beginnt mit der Darstellung von 2-Naphthylchromcarbenkomplex **39**, welcher nach der *Fischer*-Route aus 2-Bromnaphthalen als dunkelroter Feststoff in 62 % Ausbeute erhalten werden kann. Die sich anschließende [3+2+1]-Benzanellierung von **39** mit 3-Hexin und nachfolgende *in situ*-Schützung des primär entstehenden Hydrochinons mittels TBSOTf und 2,6-Lutidin liefert den Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **40** in 71 % Ausbeute als orangefarbenen Feststoff. Das Haptotropomer **41** lässt sich schließlich durch thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung aus Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **40** bei 80°C in Di-*n*-butylether in einer Ausbeute von 44 % erhalten. Die jeweiligen Ausbeuten der einzelnen Zwischenstufen liegen im Bereich der Literaturausbeuten.¹⁵⁹ Die spektroskopischen Befunde für die Verbindungen **39** - **41** stimmen mit den Literaturangaben überein.

3.4. Synthese der 7- und 9-TBSO-substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe

3.4.1. Synthesestrategie

Die Synthese der 7- und 9-TBSO-substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe soll jeweils mittels Benzanellierung von silyloxy-substituierten Naphthalenchromcarbenkomplexen realisiert werden. Über den gewählten Syntheseweg lassen sich die jeweiligen Carben-vorläufer mit den kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen 1-Naphthol und 2-Brom-6-naphthol erhalten. Beide Naphthole werden zuvor in die Silylether überführt. Im Falle des 2,6-disubstituierten Naphthalens schließt sich direkt eine *Fischer*-Synthese zur Darstellung des gewünschten Carbenvorläufer an, welcher schließlich durch [3+2+1]-Benzanellierung zum Zielmolekül umgesetzt wird.

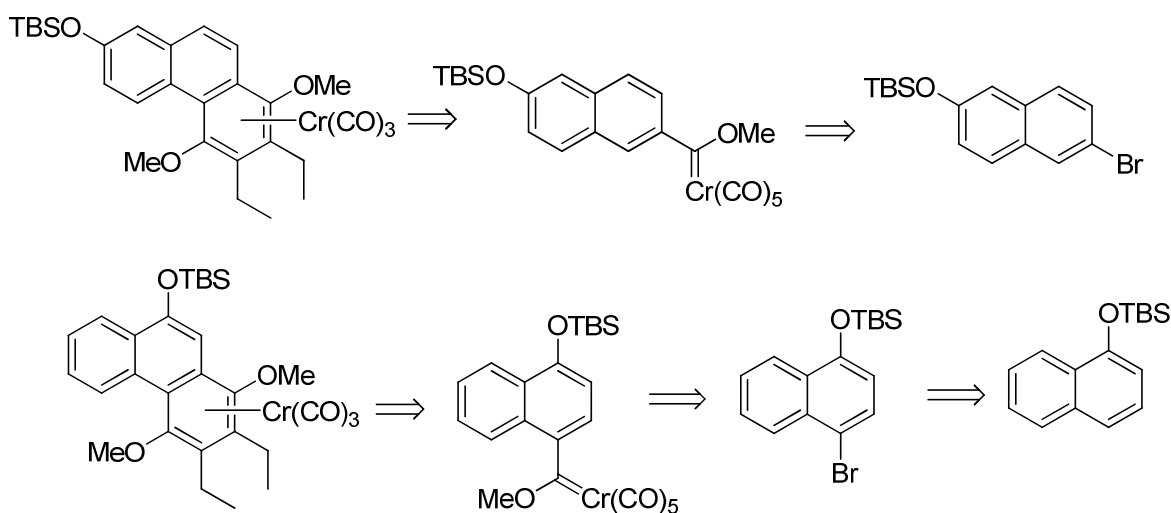


Abbildung 101: Synthesestrategie zur Herstellung der 7- und 9-TBSO-substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe.

Das TBS-geschützte 1-Naphthol muss zunächst durch eine Bromierung in *para*-Position zum 1,4-disubstituierten Naphthalen umgesetzt werden. Die anschließende *Fischer*-Synthese zum Carbenvorläufer, gefolgt von einer [3+2+1]-Benzanellierung führt zum gewünschten 9-TBSO-substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenkomplex (Abbildung 101).

3.4.2. Synthese der Bromnaphthalene als Edukte für die *Fischer*-Synthese

3.4.2.1. Präparative Ergebnisse

Ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Brom-6-naphthol, sowie 1-Naphthol werden die jeweiligen Bromnaphthalene für die *Fischer*-Synthese hergestellt (Abbildung 102).

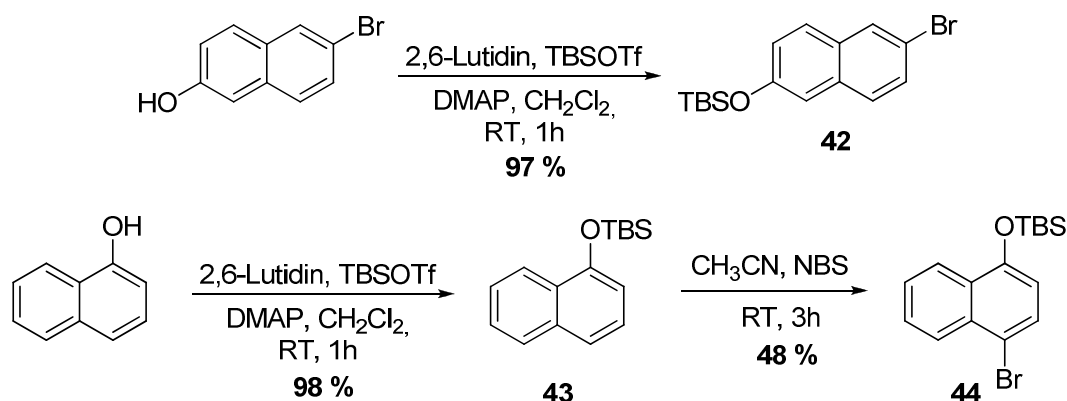


Abbildung 102: Synthese der Bromnaphthalene 42 und 44.

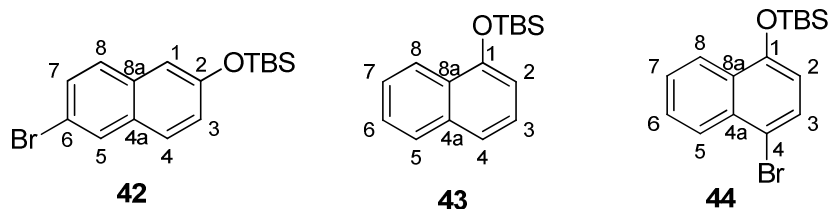
Die Synthese des 2-Brom-6-silyloxynaphthalens **42** gelingt dabei mit TBSOTf als Silylierungsreagenz in Gegenwart katalytischer Mengen von Dimethylaminopyridin (DMAP) in 97 % Ausbeute. Dazu wird zunächst 2-Brom-6-naphthol in Dichlormethan gelöst und mit 2,6-Lutidin bei Raumtemperatur deprotoniert. Danach erfolgt, ebenfalls bei Raumtemperatur, die Zugabe von 1.5 Äquivalenten TBSOTf. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt und nach vollständigem Umsatz des Startmaterials nach einer Stunde abgebrochen. Die nachfolgende Aufreinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie liefert 2-Brom-6-silyloxynaphthalen **42** als gelblichen Feststoff.

Die Synthese des Silylethers **43** erfolgt unter analogen Bedingungen mit einer nahezu quantitativen Ausbeute von 98 %. Das Produkt fällt nach Säulenchromatographie als farbloses Öl an. Die folgende Bromierung in *para*-Position gelingt mit äquimolaren Mengen N-Bromsuccinimid als Bromierungsreagenz in Acetonitril bei Raumtemperatur. 1-Brom-4-silyloxynaphthalen **44** wird nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie als farbloser Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 48 % isoliert.

3.4.2.2. Spektroskopische Untersuchungen

In den ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) der Verbindungen **42** bis **44** beobachtet man die Resonanzsignale der aromatischen Wasserstoffatome im Bereich zwischen 8.2 ppm und 6.75 ppm. Die Verschiebungswerte der ¹H-NMR-Signale der Silylschutzgruppe unterscheiden sich

für alle drei Verbindungen nur unwesentlich. Die Silylschutzgruppe ergibt jeweils ein Singulett für die *tert.*-Butylgruppe sowie ein Singulett für die an das Silizium gebundenen Methylfunktionen. Die jeweiligen Verschiebungswerte der Protonenresonanzen im Aromatenbereich für die Naphthalene **42**, **43** und **44** sind in Tabelle 17 zusammengefasst.



Verbindung ^a	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
42	6.91	-	6.84	7.31	7.66	-	7.22	7.38
43	-	6.94	7.39	7.55	7.86	7.55	7.55	8.29
44	-	6.75	7.61	-	8.2	7.5	7.5	8.2

Tabelle 17: Aromatische ¹H-NMR-Verschiebungen der Naphthalene **42**, **43** und **44** in [ppm].^a aufgenommen in CDCl₃.

Die ¹³C-NMR-Spektren (in CDCl₃) der Naphthalene **42** bis **44** zeigen jeweils das Signal des Sauerstoff-substituierten aromatischen Kohlenstoffatoms mit der höchsten Verschiebung bei 151.6 ppm bis 153.8 ppm. Die übrigen Signale der Arenkohlenstoffatome beobachtet man im Verschiebungsbereich von 135 ppm bis 115 ppm, sie unterscheiden sich für die Verbindungen **42** bis **44** nur geringfügig. Ebenso weisen die Signale der Silylschutzgruppe ähnliche Verschiebungswerte auf. Die *tert.*-Butylgruppe erscheint dabei als intensives Signal bei 25 ppm, das quartäre C-Atom bei 18 ppm und die SiCH₃-Gruppen bei -4 ppm.

Die EI-Massenspektren der Naphthalene **42** bis **44** zeigen jeweils den Molekülionenpeak sowie als ersten Fragmentierungsschritt die Abspaltung eines *tert.*-Butylfragments. Im Falle von **42** bildet sich auf diese Weise ein Fragmention mit $m/z = 280$ welches den Basispeak hervorruft. Eine Fragmentierung von **44** durch Halogenverlust führt zur Bildung des Fragmentions mit $m/z = 200$, welches in diesem Fall den Basispeak hervorruft. Die Summenformeln der Bromnaphthalene **42** und **44** können durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden.

3.4.3. Synthese der *Fischer*-Carbenkomplexe **45** und **46**

3.4.3.1. Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der Bromnaphthalene **42** und **44** zu den jeweiligen Chromcarben-Komplexen erfolgt nach der *Fischer*-Route. Dazu werden die aromatischen Edukte jeweils in Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von Butyllithium färbt sich die Reaktionslösung, hervorgerufen durch einen Brom-Lithium-Austausch, gelb bis braun. Nach Zugabe von festem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel Tetrahydrofuran im Anschluß gegen Dichlormethan ausgetauscht. Das intermediär gebildete Acylmetallat wird über Nacht mit Meerweinsalz methyliert, was zur Bildung der Naphthalenchromcarbenkomplexe **45** und **46** in 60 % bzw. 70 % Ausbeute führt (Abbildung 103).

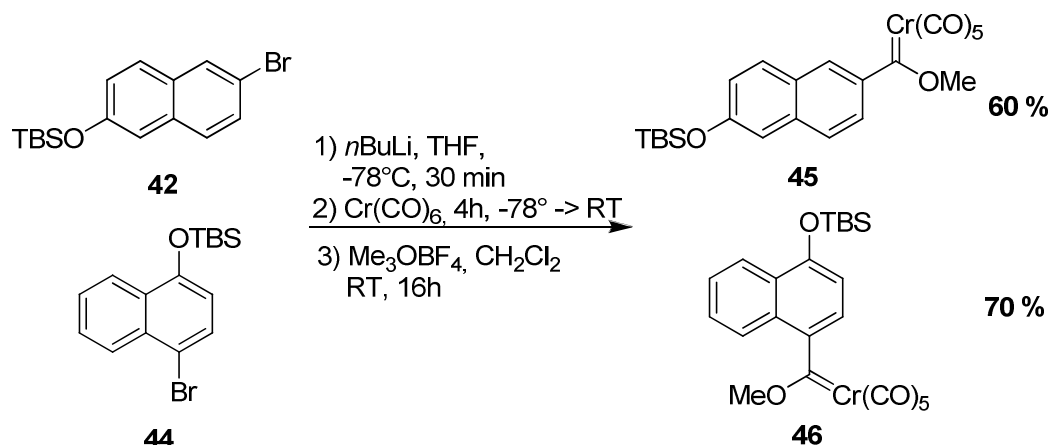


Abbildung 103: Synthese der Naphthalenchromcarbenkomplexe **45** und **46** nach der *Fischer*-Route.

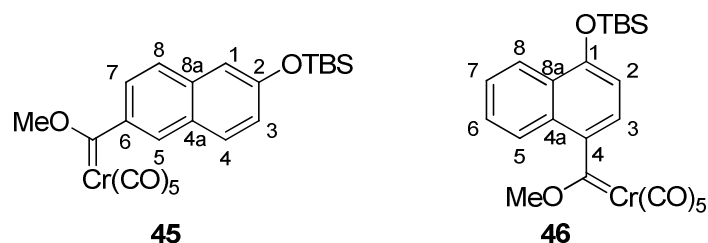
Beide Komplexe **45** und **46** erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung als dunkelrote Feststoffe.

3.4.3.2. Spektroskopische Ergebnisse

Die in CDCl_3 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der Chromcarbenkomplexe **45** und **46** unterscheiden sich von den ^1H -NMR-Spektren der jeweiligen Bromnaphthalenvorläufer besonders durch das zusätzliche Signal der an den Carbenligand gebundenen Methoxygruppe, welche bei Verbindung **45** ein Singulett mit einer Verschiebung von 4.84 ppm und bei Verbindung **46** ein Singulett bei 4.18 ppm liefert. Die Resonanzen der aromatischen Wasserstoffatome liegen für beide Chromcarbenkomplexe **45** und **46** im Verschiebungsbereich von 6.92 ppm bis 8.23 ppm. Die Signale der Silylschutzgruppe beobachtet man

anhand zweier Singulets mit Verschiebungen von 1 ppm für die *tert.*-Butylgruppe und um 0 ppm für die SiCH₃-Gruppen.

Die Bildung der Carbenfunktionalität wird in den ¹³C-NMR-Spektren deutlich. Das Carbenkohlenstoffatom erzeugt ein stark tieffeldverschobenes Signal mit einer Verschiebung von 346.2 ppm für Komplex **45** und 359.2 ppm für Komplex **46**. Die an das Metallzentrum gebundenen Carbonylliganden ergeben zwei Signale für den *cis*-ständigen und die *trans*-ständigen CO-Liganden, deren Verschiebungswerte sich bei beiden Komplexen **45** und **46** kaum unterscheiden und bei 216 ppm für CO_{cis} bzw. bei 224 ppm für CO_{trans} liegen. Die jeweiligen Sauerstoff-substituierten aromatischen Kohlenstoffatome weisen die höchsten Verschiebungen im Aromatenbereich von 150 ppm auf. In Tabelle 18 sind einige ausgewählte Verschiebungs-Werte zusammengefasst.



Nr. ^a	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	C _{Carben}	CO _{trans}	CO _{cis}
45	7.18	-	7.14	7.85	7.98	-	7.57	7.68	346.3	224.0	216.6
46	-	7.02	6.92	-	7.4	7.5	7.5	8.23	359.2	224.9	216.1

Tabelle 18: Ausgewählte NMR-Verschiebungen von **45** und **46** in [ppm].^a aufgenommen in CDCl₃.

Die EI-Massenspektren der Komplexe **45** und **46** zeigen ein nahezu identisches Fragmentierungsmuster. In beiden Fällen kann der Molekülionenpeak gefunden werden, welcher durch Abspaltung der fünf Carbonylliganden den Basispeak mit $m/z = 352$ bildet. Für beide Komplexe **45** und **46** kann die Summenformel mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die in Petrolether aufgenommenen Infrarot-Spektren zeigen jeweils die A₁-Absorptionsbanden der CO-Valenzschwingungen bei 2063 cm⁻¹ für **45** und 2059 cm⁻¹ für **46**. Die E-Absorptionsbanden beobachtet man bei 1951 cm⁻¹ für **45** und 1949 cm⁻¹ für **46**.

3.4.4. Benzanellierung von **45** und **46** und haptotrope Umlagerung der gebildeten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe

3.4.4.1. Präparative Ergebnisse

Die beiden Naphthalenchromcarbenkomplexe **45** und **46** werden in *tert.*-Butylmethylether als Lösungsmittel bei 55°C über einen Zeitraum von drei Stunden mit 3-Hexin benzanelliert. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt und nach dem Abreagieren des entsprechenden Carbenkomplexes abgebrochen. Die Reaktionslösung wird daraufhin in einem Eisbad auf 0°C gekühlt und das primär entstandene Hydrochinon mit *n*-Butyllithium deprotoniert. Nach 20 Minuten erfolgt die Zugabe von 1.5 Äquivalenten Methyltriflat, was zur Methylierung der chinoiden Sauerstofffunktion führt.

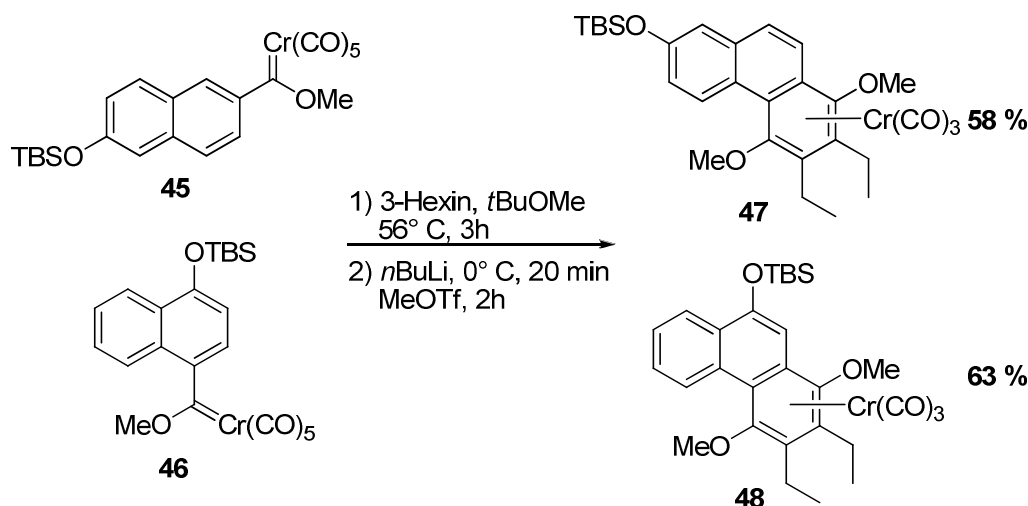


Abbildung 104: Benzanellierung der Carbenkomplexe **45** und **46** mit 3-Hexin.

Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **47** als orangefarbenen Feststoff in einer Ausbeute von 58 %. Die Isolierung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes **48** gelingt als gelben Feststoff in einer Ausbeute 63 % (Abbildung 104).

Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe **47** und **48** werden durch thermisch induzierte Metallumlagerung in Di-*n*-butylether in die thermodynamisch stabileren Regioisomere **49** und **50** überführt (Abbildung 105).

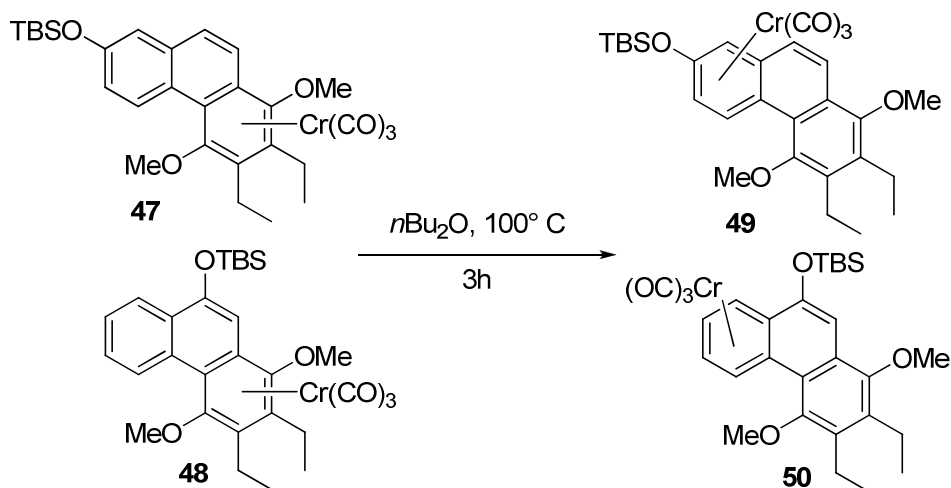


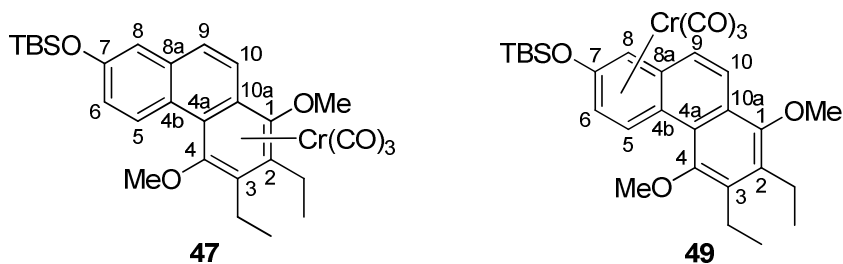
Abbildung 105: Haptotrope Umlagerung der Komplexe **47** und **48** zu **49** und **50**.

Die Isomerisierung in Di-*n*-butylether bei 100°C über einen Zeitraum von drei Stunden liefert Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **49** als orangenen Feststoff in 53 % Ausbeute. Die Metallisomerisierung von Komplex **48** unter gleichen Reaktionsbedingungen liefert Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **50** in 67 % Ausbeute als gelben Feststoff.

3.4.4.2. Spektroskopische Untersuchungen der Haptotropomere **47** und **49**

Mit den in CDCl₃ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren lassen sich die beiden Haptotropomere **47** und **49** eindeutig voneinander unterscheiden. Die Wasserstoffatome H5, H6 und H8 erfahren, verglichen mit **47**, durch die Komplexierung Ringes an das Chromfragmentes in Komplex **49** eine deutliche Hochfeldverschiebung von 1.05 ppm - 1.83 ppm. Das Resonanzsignal von Wasserstoffatom H5 beobachtet man für Komplex **47** bei einer Verschiebung von 8.97 ppm mit einer Dublettfeinstruktur aufgrund einer ³J_{HH}-Kopplung von 8.8 Hz zu H6. Für das thermodynamisch stabilere Isomer **49** erscheint das Signal von H5 als Dublett mit ³J_{HH} = 7.7 Hz bei einer Verschiebung von 7.92 ppm. Wasserstoffatom H8 beobachtet man als Resonanzsignal mit einer Verschiebung von 7.09 ppm (**47**) bzw. 5.62 ppm (**49**) in beiden Haptotropomeren als Dublett aufgrund der *meta*-Kopplung zu H6 mit einer Kopplungskonstante von 2.4 Hz.

Die Verschiebungen der Signale der Methoxygruppen unterscheiden sich für beide Komplexe **47** und **49** kaum und werden zwischen 3.87 ppm und 3.74 ppm beobachtet. Die SiCH₃-Gruppen beobachtet man in Verbindung **47** als Singulettsignal mit einer Verschiebung von 0.22 ppm, im Spektrum von Komplex **48** treten beide SiCH₃-Gruppen als getrennte Signale auf (0.38 ppm, 0.35 ppm). Ausgewählte NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.



Komplex ^a	H5	H6	H8	H9	H10	Cr(CO) ₃
47	8.97	7.11	7.09	7.41	7.51	233.4
49	7.92	5.28	5.62	7.21	7.85	233.6
$\Delta\delta^b$	1.05	1.83	1.47	0.2	-0.34	-

Tabelle 19: Ausgewählte NMR-Daten der Haptotropomeren **47 und **49**.** ^a aufgenommen in CDCl₃, in ppm, ^b $\Delta\delta(\text{H})_{\text{Komplex 47}} - \Delta\delta(\text{H})_{\text{Komplex 49}}$.

Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen die Signale der Carbonylliganden der Metallfragmente bei 233.4 ppm für **47** bzw. bei 233.6 ppm für **49**. Die Metallierung des monosubstituierten Ringes in Komplex **49** wird an der bis zu 25 ppm hohen Hochfeldverschiebung der Signale der an das Metall gebundenen Kohlenstoffatome deutlich. Diese erscheinen bei Verschiebungen zwischen 104.6 ppm und 81.6 ppm. Die Komplexierung des persubstituierten Rings in Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **47** erkennt man an der Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Kohlenstoffatome C2 und C3 sowie der Brückenatome C4a und C10a, welche zwischen 108.3 ppm und 95.6 ppm beobachtet werden. Die Signale für die diastereotopen SiCH₃-Gruppen beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum von Komplex **49** als zwei separate Signale mit ppm-Werten von -4.3 ppm und -4.4 ppm. Im korrespondierenden Regioisomer **47** tritt an dieser Stelle nur ein Signal für beide SiCH₃-Funktionen bei -4.3 ppm auf.

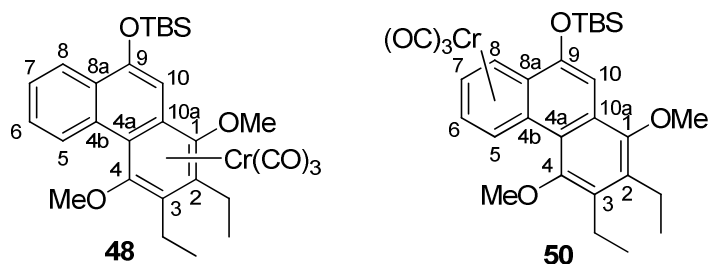
Die EI-Massenspektren der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **47** und **49** zeigen ein nahezu identisches Fragmentierungsmuster. Die Abspaltung der CO-Liganden liefert ein Fragment mit $m/z = 476$, welches unter Verlust eines Chromatoms das den Basispeak hervorrufende Fragmentation mit $m/z = 424$ bildet. Für beide Verbindungen kann die Summenformel mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie bestätigt werden.

Beide Haptotropomere lassen sich anhand ihrer IR-Spektren durch die Lage der Carbonylschwingungsbanden unterscheiden. Die Schwingungen der Carbonylliganden von Komplex **47** ergeben eine A₁-Bande mit 1963 cm⁻¹ sowie zwei E-Banden mit 1901 cm⁻¹ und 1886 cm⁻¹. Die Schwingungsbanden der Carbonylliganden des thermodynamisch stabileren Isomers **49**

sind zu höheren hin Wellenzahlen verschoben und werden bei 1970 cm^{-1} (A_1) und 1902 cm^{-1} (E) beobachtet.

3.4.4.3. Spektroskopische Untersuchungen der Haptotropomeren **48** und **50**

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe **48** und **50** unterscheiden sich maßgeblich in den Verschiebungen der Signale der Wasserstoffatome des unsubstituierten terminalen Ringes. Die Metallierung des unsubstituierten Rings in Komplex **50** führt verglichen mit Komplex **48** zu einer Hochfeldverschiebung der Signale H5-H8 um bis zu 2.06 ppm. Die gemessenen ppm-Werte und Differenzen sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Durch die Isomerisierung von **48** zu **50** verschiebt sich das Resonanzsignal von H5 von 9.19 ppm zu 7.75 ppm. In beiden Komplexen beobachtet man es aufgrund der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum benachbarten H6 als Dublett. Die Kopplungskonstante ist mit 6.6 Hz im Falle von Komplex **50** um 2 Hz niedriger als für Komplex **48**. Die Resonanzsignale der Wasserstoffatome H6 und H7 überlagern teilweise miteinander, was eine eindeutige Zuordnung erschwert. Wasserstoffatom H8 beobachtet man als Signal mit Dublettfineinstruktur, hervorgerufen durch eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu Wasserstoffatom H7. Auch hier ist die Verschiebung sowie die Kopplungskonstante in Komplex **50** niedriger als für Komplex **48**. Die Methoxygruppen ergeben Signale im Bereich zwischen 3.97 ppm und 3.84 ppm. Die Signale der diastereotopen Methylenprotonen beobachtet man zwischen 2.91 ppm und 2.5 ppm, die der diastereotopen SiCH_3 -Gruppen der Silylschutzgruppe zwischen 0.46 ppm und 0.38 ppm.



Komplex ^a	H5	H6	H7	H8	H10	$\text{Cr}(\text{CO})_3$
48	9.19	7.60	7.60	8.24	6.78	233.7
50	7.75	5.54	5.54	6.74	7.05	232.7
$\Delta\delta^b$	1.44	2.06	2.06	1.5	-0.27	-

Tabelle 20: Ausgewählte NMR-Daten der Haptotropomeren **48 und **50**.** ^a Aufgenommen in CDCl_3 , in ppm, ^b $^{13}\text{C-NMR}$, ^b $\Delta\delta(\text{H})_{\text{Komplex 48}} - \Delta\delta(\text{H})_{\text{Komplex 50}}$.

Die Metallierung jeweils eines der terminalen Ringe in den Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexen **48** und **50** wird ebenfalls im ¹³C-NMR-Spektrum sichtbar. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome C2, C3, C4a, C10a des komplexierten Ringes von **48** liegen hochfeldverschoben zwischen 106.8 ppm und 86.4 ppm. Ebenfalls hochfeldverschoben beobachtet man die Kohlenstoffatome C5-C8 sowie C4b und C8a des metallierten Rings von Komplex **50**, welche Resonanzsignale zwischen 103.6 ppm und 87.0 ppm aufweisen. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome der nichtkomplexierten Ringe erscheinen bei Verschiebungen zwischen 140 ppm und 120 ppm. Die CO-Liganden der jeweiligen Cr(CO)₃-Einheit erscheinen als Resonanzsignal bei 233.7 ppm für **48** bzw. 232.7 ppm für **50**.

Die für die Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **48** und **50** gemessenen ESI(+) Massenspektren zeigen den Molekülionenpeak mit $m/z = 561$, sowie einen $[M^+ + Na]$ -Peak mit $m/z = 583$. Die Summenformel für beide Verbindungen kann mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die in Petrolether aufgenommenen IR-Spektren beider Haptotropomere **48** und **50** zeigen die A₁-Absorptionsbanden der Carbonylschwingungen bei 1959 cm⁻¹ für **48** und 1969 cm⁻¹ für **50**. Für Komplex **48** beobachtet man zwei E-Banden bei 1895 cm⁻¹ und 1882 cm⁻¹, für Komplex **50** erscheint eine E-Bande bei 1899 cm⁻¹.

3.5. Synthese der Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe

3.5.1. Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung der Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe werden die zuvor beschriebenen TBS-geschützten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe **2**, **3**, **34**, **36**, **40**, **41** und **47** bis **50** desilyliert. Die Entschützung wird mit dem Desilylierungsreagenz Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, 1M Lösung in THF) durchgeführt. Um möglichst reine Phenanthrenolat-Salze zu erhalten, wird die Desilylierung in *tert.*-Butylmethylether oder Petrolether durchgeführt. In diesen Lösungsmitteln sind die Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe relativ gut die gebildeten Phenanthrenolat-Salze jedoch nur sehr schlecht löslich. Zu den Lösungen der Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexe werden bei Raumtemperatur 1.1 Äquivalente TBAF zugegeben, was schon nach wenigen Minuten zur Bildung eines schwer löslichen rot bis orange gefärbten Öles führt. Man rührt eine Stunde und entfernt das überstehende Lösungsmittel mit einer Spritze. Der ölige Rückstand wird daraufhin im Ölpumpenvakuum von möglichen Lösungsmittelresten befreit.

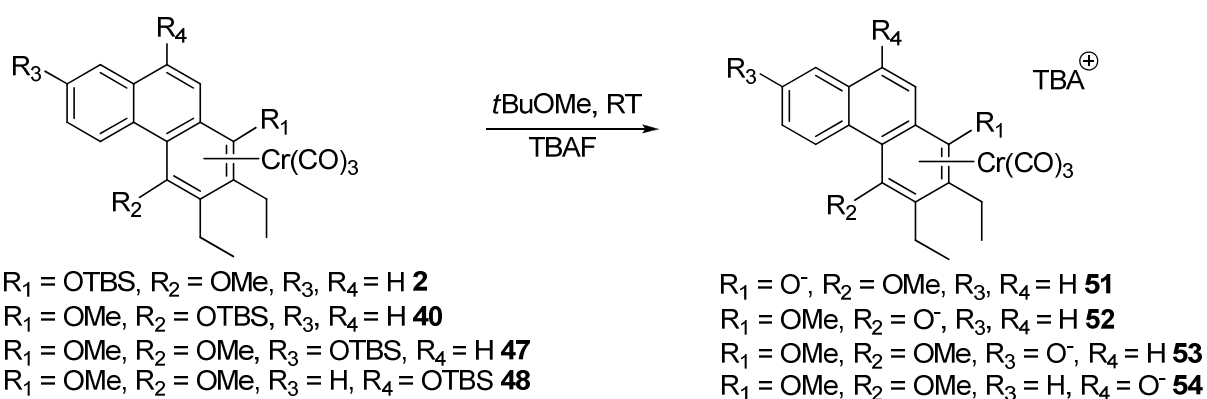


Abbildung 106: Synthese der Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **54**.

Eine säulenchromatographische Reinigung gelingt mit den erhaltenen Salzen nicht. Nach dieser Methode erhält man die Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **54** aus den jeweiligen geschützten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplexen **2**, **40**, **47** und **58** (Abbildung 106). Analog zugänglich sind die jeweiligen Regioisomere **55** bis **58** aus den silylgeschützten Komplexen **3**, **41**, **49** und **50** (Abbildung 107).

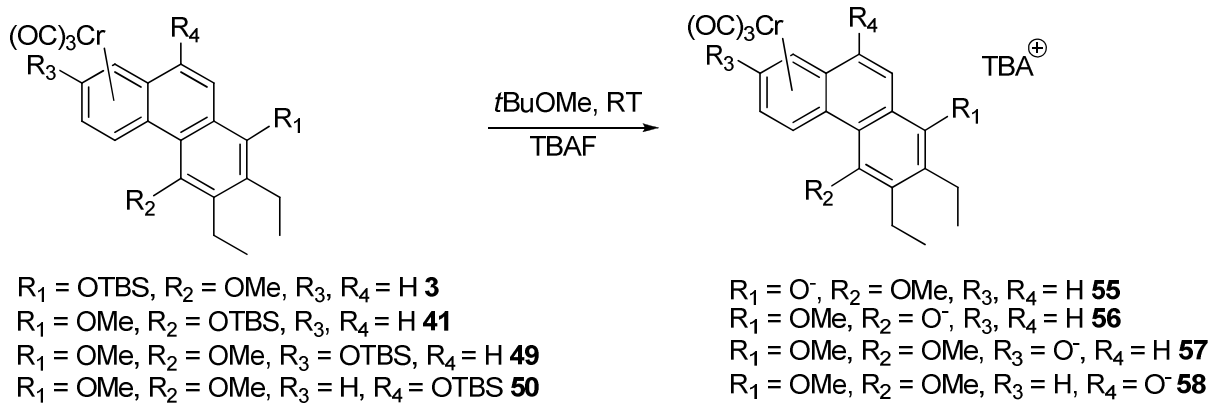


Abbildung 107: Synthese der thermodynamisch stabileren $Cr(CO)_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe 55 bis 58.

Ebenso bilden die monosubstituierten $Cr(CO)_3$ -Phenanthren-Komplexe **34** und **36** durch Umsetzen mit TBAF die monosubstituierten $Cr(CO)_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **59** und **60** (Abbildung 108).

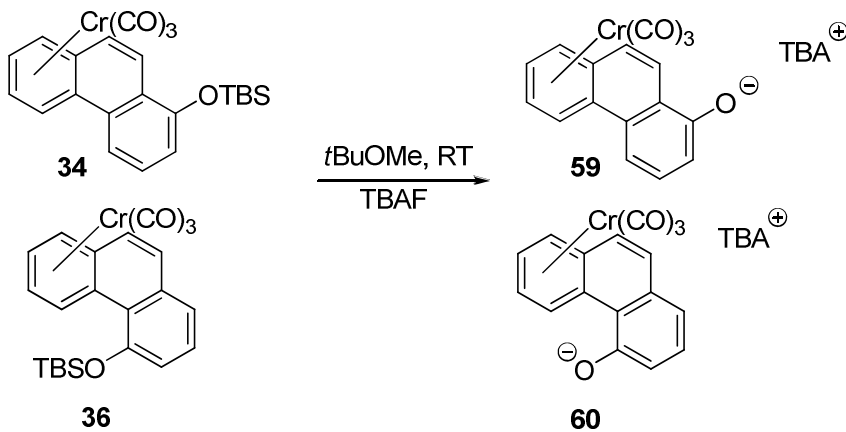


Abbildung 108: Synthese der monosubstituierten $Cr(CO)_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe 59 und 60.

Die so erhaltenen Tetrabutylammonium-Phenanthrenolate werden in den nachfolgenden Untersuchungen direkt weiterverwendet.

3.5.2. IR-Spektroskopische Untersuchungen

Die Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **60** werden IR-spektroskopisch untersucht. Die bestimmten Wellenzahlen der Carbonylschwingungsabsorptionen sowie, zum Vergleich, die jeweiligen Wellenzahlen der Silyl-geschützten Startkomplexe sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Komplex	A ₁ [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	Komplex	A ₁ [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]
51	1916	1826	2^a	1961	1899,1884
52	1916	1826	40^a	1959	1897,1884
53	1945	1864	47	1963	1901,1886
54	1930	1843	48	1959	1895,1882
55	1949	1868	3^a	1972	1913
56	1942	1862	41^a	1972	1913
57	1926	1835	49	1970	1902
58	1947	1868	50	1969	1899
59	1959	1882	34	1969	1896
60	1953	1872	36	1967	1897

Tabelle 21: CO-Schwingungsabsorptionen der Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **60**. ^a [Lit.]146.

Vergleicht man die Wellenzahlen der Carbonylabsorptionen der Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **60** mit denen der jeweiligen geschützten Startkomplexe, beobachtet man eine um bis zu 45 Wellenzahlen bzw. 70 Wellenzahlen hohe bathochrome Verschiebung der A₁- bzw. E-Banden. Der zur Anregung der Carbonylschwingung benötigte Energiebetrag ist für die Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **60** aufgrund einer schwächeren CO-Bindung geringer. Dieser Befund spiegelt den starken π-Donor-Effekt des O⁻-Substituenten wider. Die durch diese π-Donor-Fähigkeit resultierende erhöhte Elektronendichte des Phenanthrenliganden überträgt sich auf das Chromatom, was wiederum durch eine stärkere π-Rückbindung in die antibindenden π-Orbitale seiner Carbonylliganden kompensiert wird. Besonders verstärkt ist die π-Rückbindung in den Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexen **51**, **52** und **57**, in denen das Metallfragment an den O⁻-substituierten Arenring gebunden ist. Die bathochrome Verschiebung der A₁-Banden beträgt gegenüber den Startkomplexen in diesen Fällen 35 bis 45 Wellenzahlen. Im Verhältnis höhere Wellenzahlen der CO-Schwingungsabsorptionen werden für die Komplexe beobachtet, in denen das Metallfragment nicht an den O⁻-substituierten Arenring gebunden ist. Die Werte liegen bei den terminal-persubstituierten

Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexen zwischen 1930 cm⁻¹ und 1949 cm⁻¹ für die A₁-Bande und zwischen 1843 cm⁻¹ und 1868 cm⁻¹ für die E-Bande.

Für die monosubstituierten Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **59** und **60** liegen die Wellenzahlen für die A₁-Banden bei 1959 cm⁻¹ (**59**) und 1953 cm⁻¹ (**60**) und für die E-Banden bei 1882 cm⁻¹ (**59**) und 1872 cm⁻¹ (**60**). Verglichen mit den Silyl-geschützten Komplexen **34** und **36** fällt in diesen Fällen die bathochrome Verschiebung geringer aus und beträgt 10 bzw. 14 Wellenzahlen.

3.5.3. Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **60** werden mit Hilfe der Elektronen-Stoß-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI) untersucht. Die Aufnahmen werden dabei im Negativmodus durchgeführt, so dass ausschließlich die Molekülionenpeaks der Phenanthrenolat-Anionen bestimmt werden. Die Molekülionenpeaks aller Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplex-Anionen können in den Messungen gefunden werden. Die zugewiesenen Fragmentationen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Komplex	Fragmente (<i>m/z</i>)
51	331 [M-3CO] ⁻ , 415 [M] ⁻ , 831 [2M] ²⁻
52	331 [M-3CO] ⁻ , 415 [M] ⁻
53	390 [M-2CO] ⁻ , 445 [M] ⁻ , 758 [M+L] ²⁻
54	279 [M-Cr(CO) ₃ -OMe] ⁻ , 309 [M-Cr(CO) ₃] ⁻
55	415 [M] ⁻ , 831 [2M] ²⁻
56	415 [M] ⁻ , 831 [2M] ²⁻
57	445 [M] ⁻
58	445 [M] ⁻
59	329 [M] ⁻
60	329 [M] ⁻

Tabelle 22: Detektierte Fragmentationen der massenspektrometrischen Untersuchungen der Komplexe **51** bis **60**.

Zusätzlich zu den Molekülionen beobachtet man in den Massenspektren der Komplexe **51**, **55** und **56** die jeweiligen Dimere mit *m/z* = 831. In einigen Fällen entstehen Fragmentationen durch Abspaltungen der Carbonylliganden sowie des Tricarbonylchromfragmentes. Für alle Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Anionen können die Summenformeln mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie bestätigt werden.

3.5.4. NMR-Spektroskopische Untersuchungen

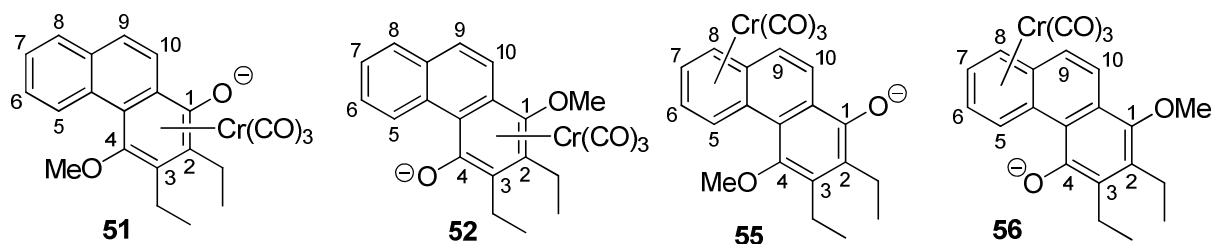
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **60** erweisen sich in einigen Fällen als problematisch. Die Resonanzsignale in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren erscheinen teilweise stark verbreitert, wodurch eine genaue Zuordnung erschwert wird. Besonders die Signale der Butylgruppen des Tetrabutylammonium-Kations erscheinen in den ^1H -NMR-Spektren als breite Signale und überlagern im aliphatischen Bereich mit den Resonanzsignalen des Phenanthrenolatliganden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Desilylierung nicht immer quantitativ verläuft und teilweise eine Dekomplexierung des Chromfragmentes verursacht, was sich am Auftreten zusätzlicher Resonanzsignale bemerkbar macht. Aus diesem Grund wird für die 9- O^- -substituierten Komplexe **54** und **58** sowie Komplex **57** auf eine Auswertung verzichtet, da es in diesen Fällen aufgrund der begleitenden Zersetzungen nahezu unmöglich ist, eine genaue Zuordnung der resultierenden Signale der NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchzuführen.

3.5.4.1. NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe **51/55** und **52/56**

Betrachtet man die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe mit denen der geschützten Vorläufer-Komplexe, unterscheiden diese sich maßgeblich durch die Abwesenheit der jeweiligen Resonanzsignale der TBS-Schutzgruppe. Im Gegenzug beobachtet man das zusätzliche Auftreten der Resonanzen der Tetrabutylammoniumkationen. Diese ergeben im aliphatischen Bereich in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren vier breite Signale (um 3.0, 1.4, 1.2 und 0.8 ppm) für die Wasserstoffatome der Butylgruppen, welche sich teilweise mit den Wasserstoffresonanzen der Ethylgruppen der jeweiligen Phenanthrenolatliganden überlagern. Für das Tetrabutylammoniumkation beobachtet man im aliphatischen Bereich (um 60, 25, 20 und 14 ppm) der ^{13}C -NMR-Spektren die vier Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der Butylgruppen. Die jeweiligen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte für das TBA-Kation unterscheiden sich für alle vier $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe nur unwesentlich.

Der elektronische Einfluss des O^- -Substituenten macht sich besonders stark an den Kohlenstoffresonanzen der Carbonylliganden des Tricarbonylchromfragmentes bemerkbar. Diese liegen für Komplex **51** bei 239.2 ppm und für **52** bei 238.7 ppm und unterscheiden sich in den Verschiebungswerten stark von denen der beiden Komplexe mit einer Koordination des unsubstituierten terminalen Ringes, in denen die entsprechenden C-Resonanzen bei 234.1 ppm für **55** und 235.2 ppm für **56** liegen. Die Verschiebungswerte der Signale der CO-

Liganden sind verglichen mit denen der Silyl-geschützten Komplexe bis zu 5.5 ppm Tieffeldverschoben.



Komplex	H5	H6/H7	H8	H9/H10	$C_{ipso}O^-$	$Cr(CO)_3$	$Cr(CO)_3^c$
51^a	9.07	7.42	7.54	8.04/7.02	158.8	239.2	233.7
55^b	7.87	5.48/5.35	5.87	7.20	154.1	234.1	232.9
52^b	10.31	7.33/7.25	7.45	7.47/7.37	161.1	238.7	233.8
56^b	9.30	5.23	5.85	7.64/6.9	162.0	235.2	232.7

Tabelle 23: NMR-Verschiebungswerte der Komplexe **51**, **52**, **55** und **56**. ^a in CD₂Cl₂, ^b in CDCl₃, ^c ¹³C-NMR-Verschiebungen der CO-Liganden der Komplexe **2**, **3**, **40** und **41** aus Lit. [147].

Die Koordination des Metallfragmentes an einen Arenring macht sich an der bekannten resultierenden Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der koordinierten C-Atome bemerkbar, welche im Bereich von 117 ppm bis 87 ppm liegen.

Die Signale der O⁻-substituierten Ringatome C1 bzw. C4 erscheinen hochfeldverschoben und liegen in den 1-O⁻-substituierten Komplexen **51** und **55** bei 158.8 ppm und 154.1 ppm, in den 4-O⁻-substituierten bei 161.1 ppm bzw. 162.0 ppm. Die Verschiebungswerte der Resonanzsignale von C1 unterscheiden sich im Haptotropomerenpaar **51/55** nur um 3.3 ppm und von C4 in Haptotropomerenpaar **52/56** um nur 1.1 ppm. Erfahrungsgemäß verursacht die Koordination eines Arenrings mit einem Cr(CO)₃-Fragment jedoch eine Hochfeldverschiebung der Ringatomresonanzen von 25 bis 30 ppm. Dieser abschirmende Effekt scheint im vorliegenden Fall durch die elektronischen Eigenschaften des O⁻-Substituenten weitgehend kompensiert zu werden. Es ist bekannt, dass Cr(CO)₃-Funktionen negative Ladungen in benzylicher Position besonders gut stabilisieren.¹¹⁶ Hier stellt sich die Frage, ob im vorliegenden Fall eine Stabilisierung der negativen Ladung des Sauerstoffatoms in ähnlicher Weise unter Ausbildung einer η⁵-Cr(CO)₃-Cyclohexadienonyl-Grenzstruktur vorliegt (Abbildung 109). In einer solchen Grenzstruktur wäre die negative Ladung direkt am Metallzentrum lokalisiert. Dies wiederum würde die hohen Verschiebungswerte der Resonanzen der CO-Liganden erklären. Ähnlich hohe Werte (bis zu 242 ppm) wurden für

anionische ($\eta^5:\eta^5$ -Biphenyl)-bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe gefunden, in denen die negative Ladung am $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment lokalisiert ist.¹⁸²

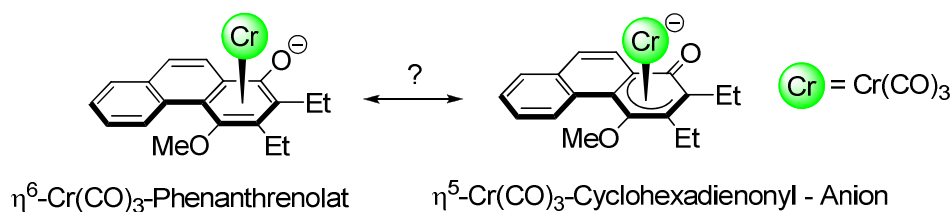


Abbildung 109: Mögliche $\eta^5\text{-Cr}(\text{CO})_3\text{-Cyclohexadienonyl-Grenzstruktur}$.

Betrachtet man die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe wird der Einfluss der negativen Ladung am Sauerstoffatom besonders im Fall der 4-O-substituierten Komplexe **52** und **56** deutlich. Der an der Innenseite lokalisierte Sauerstoffsubstituent bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu Wasserstoffatom H5 am zweiten terminalen Ring aus, was üblicherweise zu einer Tieffeldverschiebung des zugehörigen Resonanzsignales führt. Dies konnte zuvor bereits in vorherigen NMR-Untersuchungen an ähnlichen Komplexen gezeigt werden. Durch die negative Ladung am Sauerstoff wird diese H-Brücke noch verstärkt, woraus somit eine starke Tieffeldverschiebung des Signales von H5 resultiert. Dieses tritt für Komplex **52** bei 10.31 ppm in Resonanz, für dessen Haptotropomer **56** bei 9.30 ppm. In den entsprechenden silylgeschützten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen **40** und **41** erscheinen die Signale für H5 um 1.26 ppm bzw. 1.61 ppm im höheren Feld (Abbildung 110).

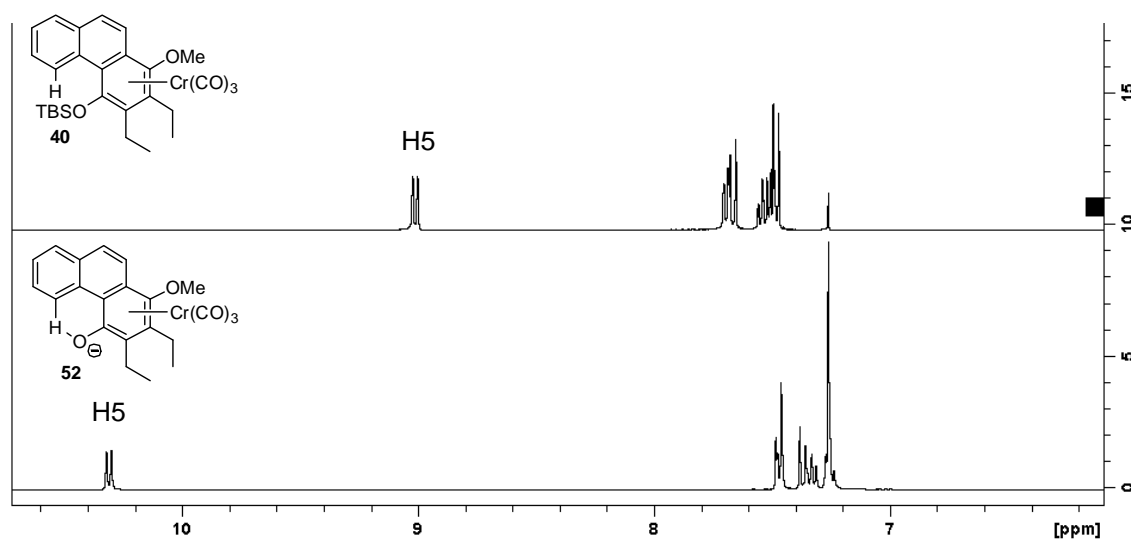


Abbildung 110: Vergleich des aromatischen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsbereiches von **40** und **52**.

3.5.4.2. NMR-spektroskopische Untersuchung von Komplex **53**

Die Resonanzsignale der Wasserstoffatome von **53** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum teilweise stark verbreitert. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome erscheinen im Bereich zwischen 8.66 ppm und 6.98 ppm, wobei der höchste Verschiebungswert durch H5 hervorgerufen wird. Die zwei Methoxygruppen verursachen Resonanzsignale bei 3.70 ppm und 3.60 ppm. Im aliphatischen Bereich erkennt man die Wasserstoffatomresonanzen des Tetrabutylammonium-Kations anhand der breiten Signale, welche mit den Resonanzen der Ethylgruppen des Phenanthrenolatliganden überlagern.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der CO-Liganden des Chromfragmentes bei 234.0 ppm. Die höchste Verschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome ergibt sich für das Signal von C7 bei 162.9 ppm. Die Koordination des dioxygenierten Ringes durch das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment wird an der relativen Hochfeldverschiebung der jeweiligen Signale der Arenkohlenstoffe zwischen 109.2 ppm und 95.6 ppm deutlich. Die Methoxyfunktionen ergeben Resonanzsignale bei 63.5 ppm sowie 64.0 ppm. Die Kohlenstoffresonanzen des Tetrabutylammoniumkations beobachtet man als verbreiterte Signale bei 58.0, 23.3, 19.1 und 13.1 ppm. Die Ethylgruppen des Phenanthrenolatliganden liefern vier Signale bei 20.3, 19.9, 15.9 und 15.6 ppm.

3.5.4.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen von Komplex **59** und **60**

Die ^1H -NMR-Spektren der monosubstituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **59** und **60** zeigen das Signal von Wasserstoffatom H5 mit der jeweils höchsten Verschiebung von 8.42 ppm und 9.08 ppm. Die Koordination der Chromfragmente an die jeweiligen unsubstituierten Arenringe wird an den Hochfeldverschiebungen der entsprechenden Wasserstoffresonanzen deutlich, welche im Bereich von 6.9 ppm bis 5.4 ppm liegen. Die Butylgruppen des TBA-Kations ergeben stark verbreiterte Signale zwischen 3.4 ppm bis 0.8 ppm und sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Die aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **59** und **60** zeigen die Signale der CO-Liganden des jeweiligen Tricarbonylchromfragmentes bei Verschiebungs-Werten von 253.5 ppm (**59**) und 234.4 ppm (**60**). Die Metallierung des unsubstituierten Arenringens wird auch hier durch die Hochfeldverschiebung der Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome erkennbar. Die tertiären C-Atome C5-C8 ergeben Resonanzsignale zwischen 94 ppm und 90 ppm. Die Signale der quartären Brückenatome C4b und C8a erscheinen dagegen zwischen 108 ppm und 103 ppm. Ebenfalls beobachtet man das TBA-Kation anhand der vier breiten Resonanzsignale um 60 ppm, 25 ppm, 20 ppm sowie 14 ppm.

3.5.5. Struktur von Cr(CO)₃-Phenantrenolat-Komplex **51**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplex **51** in Dichlormethan erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c.

Das Zentralatom weist einen Abstand von 1.77 Å zur Ringebene des koordinierten Arenringes auf und ist von der Mitte des koordinierten Arenringes weg verschoben. Der Cr-C1-Abstand fällt mit 2.42 Å am größten aus, wohingegen die Cr-Bindungslängen zu den übrigen Ringkohlenstoffatomen zwischen 2.28 Å und 2.21 Å liegen. Die CO-Liganden des Metalltripods nehmen eine ekliptische Konformation zu C1, C3 und C5 ein, einer der CO-Liganden orientiert sich über dem O⁻-Substituenten. Die Ethylgruppen an C2 und C3 nehmen, bezogen auf die Arenebene, eine *anti*-Stellung zum gebundenen Metallfragment ein, der an C4 gebundene Methoxysubstituent dagegen eine *syn*-Ausrichtung. Der an das Metallfragment gebundene Arenring erfährt eine starke Verzerrung was zu hohen Unterschieden der C-C-Bindungsabstände führt. Die längsten C-C-Bindungen liegen bei 1.45 Å für C1-C2 sowie 1.46 Å für C1-C14.

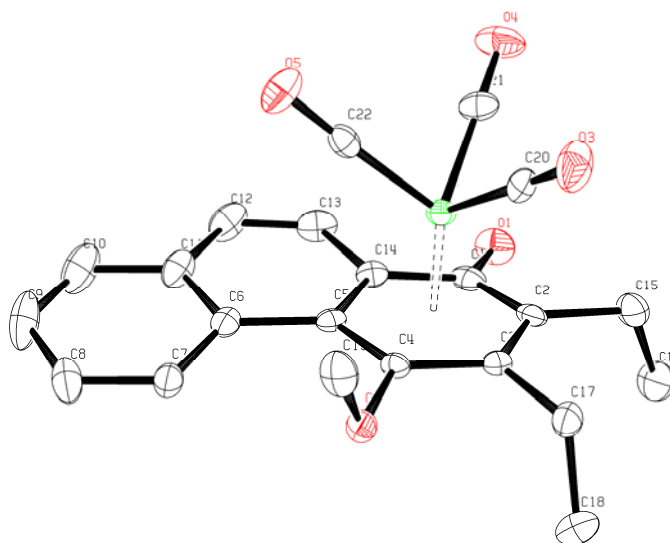


Abbildung 111: Molekülstruktur im Festkörper von **51**. Die Wasserstoffatome sowie das Tetrabutylammoniumkation sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1-C2 1.450(3), C2-C3 1.409(2), C3-C4 1.419(2), C4-C5 1.431(3), C5-C14 1.421(3), C14-C1 1.462(2), Cr-C1 2.419(3), Cr-C2 2.282(2), Cr-C3 2.225(2), Cr-C4 2.210(2), Cr-C5 2.283(3), Cr-C14 2.269(3), C1-O1 1.258(3), C1-O2 1.394(3), Cr-C20 1.812(2), Cr-C21 1.825(9), Cr-C22 1.812(2), Cr-Z_{Ar} 1.77. Ausgewählter Torsionswinkel [°]: C4-C5-C6-C7 -9.794(4).

Zusätzlich ist die C1-O1-Bindung um 6.9° aus der Ringebene abgewinkelt und zeigt weg vom an den Arenring koordinierten Metallzentrum. Der Torsionswinkel von 9.8° zwischen C4-C5-C6-C7 an der inneren Seite des Phenanthrenliganden verdeutlicht dessen helicale Verdrillung, hervorgerufen durch die C4-ständige Methoxyfunktion. Abbildung 112 zeigt die konformative Ausrichtung der CO-Liganden des Metalltripods sowie die Verzerrung des substituierten Arenrings durch die abgewinkelte C1-O1-Bindung.

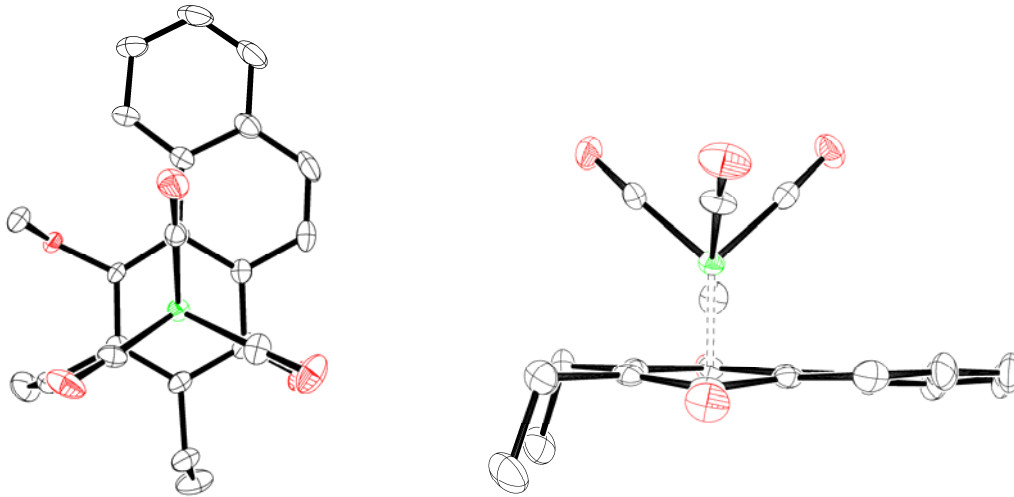


Abbildung 112: Zusätzliche Projektionen der Molekülstruktur im Festkörper von 51.

Der Einfluss von π -Donor- sowie π -Akzeptorsubstituenten auf die Verschiebungen des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes bezogen auf die Ringmitte des koordinierten Arenringes wurde systematisch untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass π -Donor-Substituenten am metallierten Arenring eine Verschiebung des Metallzentrums weg, π -Akzeptor-Substituenten hingegen eine Verschiebung hin zum substituierten *ipso*-C-Atom verursachen.¹⁸³ Zusätzlich verursachen π -Donor-Substituenten eine Abwinkelung des *ipso*-C-Atoms weg vom Metallzentrum, wohingegen π -Akzeptor-Substituenten eine Abwinkelung des *ipso*-C-Atomes in Richtung des Metallfragmentes hervorrufen (Abbildung 113).

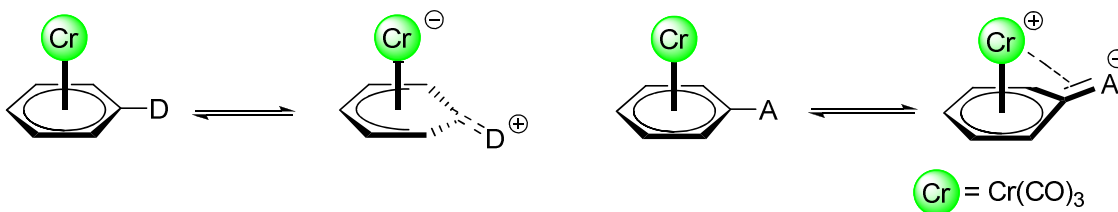
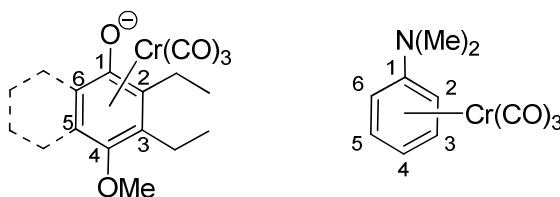


Abbildung 113: Auswirkungen von Donor- bzw. Akzeptor-Substituenten in $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexen.

Die röntgenographischen Daten von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplex **51** spiegeln diesen Befund deutlich wider. Obwohl zahlreiche $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten auf dieses Phänomen hin untersucht worden sind,¹⁸⁴ existierte bis zu diesem Zeitpunkt keine Strukturuntersuchung eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexes mit einem η^6 -gebundenen Phenoxid-artigen π -Liganden, wie hier vorgestellt. Direkte Vergleichswerte aus der Literatur stehen daher nicht zur Verfügung. Vergleicht man die Strukturdaten von Komplex **51** mit den kristallographischen Daten eines $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes, wird deutlich, dass die Donorfähigkeit des O^- -Substituenten die des starken π -Donor-Substituenten Dimethylamin übersteigt (Tabelle 24).¹⁸⁵

Der Cr-C1-Bindungsabstand fällt in Komplex **51** mit 2.42 Å länger aus als im $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex (2.38 Å). Ebenso sind die von C1 ausgehenden C-C-Bindungen C1-C2 und C6-C1 in Komplex **51** um 0.02 Å bzw. 0.04 Å länger. Betrachtet man zusätzlich die Abwinkelung des *ipso*-C-Atomes aus der Arenringebene, ist der Winkel mit 6.9° größer als im $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex (5.8°).



Bindung	51	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{ArN}(\text{Me})_2$	Bindung	51	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{ArN}(\text{Me})_2$
C1-C2	1.450(3)	1.430(3)	Cr-C1	2.419(3)	2.384(2)
C2-C3	1.409(2)	1.404(3)	Cr-C2	2.282(2)	2.252(2)
C3-C4	1.419(2)	1.400(4)	Cr-C3	2.225(2)	2.188(2)
C4-C5	1.431(3)	1.403(3)	Cr-C4	2.210(2)	2.214(2)
C5-C6	1.421(3)	1.406(3)	Cr-C5	2.283(3)	2.209(2)
C6-C1	1.462(2)	1.420(3)	Cr-C6	2.269(3)	2.258(2)

Tabelle 24: C-C- und Cr-C_{Aren}-Bindungsabstände der koordinierten Arenringe von **51** und $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Die elektronischen Donor- bzw. Akzeptorstärken von Substituenten lassen sich gut mit den entsprechenden *Hammett*-Konstanten beschreiben.¹⁸⁶ Auf dieser Basis gelang *Rose* die Korrelation bestimmter Strukturparameter von unterschiedlichen Donor- und Akzeptor-substituierten Tricarbonylchrombenzen-Komplexen mit den entsprechenden σ_p^+ -*Hammett*-Konstanten der entsprechenden Substituenten.¹⁸⁷ Dabei konnte eine lineare Abhängigkeit der

σ_p^+ -Werte mit den Cr-C_{ipso}-Bindungsabständen der Form $d_{\text{ipso}} = 2.232(\pm 0.004) - 0.082(\pm 0.005) \cdot \sigma_p^+$ gefunden werden. Nach dieser Beziehung ergibt sich ein σ_p^+ -Wert für den O⁻-Substituenten in Komplex **51** von -2.28. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten σ_p^+ -Hammett-Konstante von -2.3.¹⁸⁸

Betrachtet man die Strukturdaten von Komplex **51** sowie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen aus Abschnitt 3.5.3.1, stellt sich auch hier die Frage ob in der Molekülstruktur im Festkörper Hinweise auf das Vorliegen einer η^5 -Cr(CO)₃-Cyclohexadienonyl-Struktur zu erkennen sind. Betrachtet man die C1-O1-Bindung, so erscheint diese stark verkürzt und liegt mit 1.25 Å näher bei einer C-O-Doppelbindung, welche üblicherweise eine Länge von 1.21 Å bis 1.23 Å aufweist. Die C1-O2-Bindungslänge der Methoxyfunktion in *para*-Position besitzt eine Länge von 1.39 Å, was im typischen Bereich von C-O-Einfachbindungen liegt.

3.6. Umlagerungsexperimente der Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe

3.6.1. Präparative Methodik

Im Folgenden werden die Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe **51** bis **56** und **59/60** auf ihr Reaktionsverhalten unter thermischen Umlagerungsbedingungen untersucht. Da die jeweiligen Salze nur schlecht in Di-*n*-butylether löslich sind, werden die Umsetzungen in Lösungsmittelgemischen aus Dichlormethan/Di-*n*-butylether im Verhältnis eins zu zwei bzw. eins zu drei durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wird dabei IR-spektroskopisch verfolgt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt dabei in Intervallen von 15-20 Minuten. Lässt sich nach einer Stunde keine Änderung in den jeweiligen IR-Spektren ausmachen, wird die Temperatur der entsprechenden Reaktion schrittweise beginnend von 50°C auf 75°C, 90°C und 120°C erhöht. Die Umsetzungen werden abgebrochen, sobald sich die CO-Absorptionsbanden der jeweiligen Umlagerungsprodukte bilden oder starke Zersetzung unter Ausbildung von Hexacarbonylchrom auftritt. Zusätzlich zur IR-spektroskopischen Kontrolle werden in einigen Fällen ¹³C-NMR-Spektren der jeweiligen Reaktionsmischungen aufgenommen, um Rückschlüsse auf die entstehenden Chromcarbonylspezies zu ziehen. Die Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplexe werden unmittelbar vor Untersuchung wie in 3.5.1. beschrieben hergestellt. Nach Abbruch der Reaktionen werden mögliche Umlagerungsprodukte mit TBSOTf silyliert, um eine Isolierung mittels Säulenchromatographie zu ermöglichen.

3.6.2. Umlagerungsexperimente der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **51/55** und **52/56**

Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle der jeweiligen thermischen Umlagerungsexperimente sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Abbildung 117 zeigt zusätzlich die ^{13}C -NMR-Spektren nach Umsetzungen der Komplexe **55** und **56** (Verschiebungsbereich 200 ppm bis 245 ppm). Für die Komplexe **51** und **52** kann in den Umlagerungsexperimenten keine Isomerisierung nachgewiesen werden (Abbildung 114).

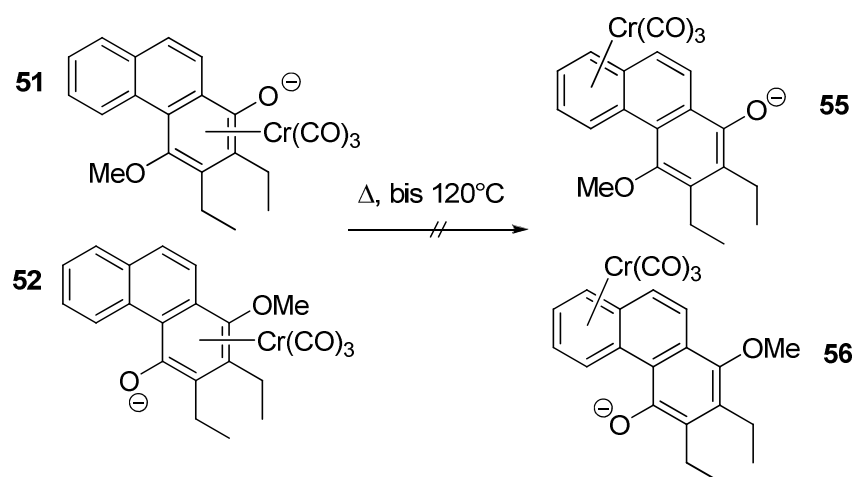


Abbildung 114: Umlagerungsexperimente von **51** und **52**. Das TBA^+ -Kation ist nicht dargestellt.

In den IR-Spektren der Reaktion von Komplex **52** ist auch nach drei Stunden Reaktionszeit bei 120°C keine Veränderung erkennbar. Nach Abbruch der Reaktion und der Zugabe von TBSOTf bilden sich die IR-Absorptionsbanden der Carbonylschwingungen des geschützten Komplexes **40** aus.

Komplex	$\nu_{(\text{CO})} [\text{cm}^{-1}]^a$	$\nu_{(\text{CO})} [\text{cm}^{-1}]$ nach Silylierung ^a
51	2059 (w), 1985 (m), 1922 (s), 1870 (m), 1727 (m)	1985 (vs), 1951 (s), 1872 (s), 1727 (s)
52	1916 (vs), 1826 (s)	1985 (w), 1951 (vs), 1874 (s)
55	1985 (w), 1922 (vs), 1870 (m), 1727 (w)	1985 (s), 1922 (s), 1727 (w)
56	1959 (w), 1918 (m), 1830 (m)	1985 (s), 1951 (s), 1922 (s), 1850 (s)

Tabelle 25: IR-spektroskopische Untersuchungen der Umlagerungsexperimente der Komplexe **51**, **52**, **55** und **56**, jeweils nach Reaktionsabbruch und nach Silylierung; ^a aufgenommen in Dichlormethan.

Einen anderen Verlauf zeigt das thermische Verhalten von Komplex **51**. In diesem Fall bilden sich schon ab 75°C zusätzliche IR-Banden bei 2059 cm⁻¹ und 1726 cm⁻¹ aus, jedoch kann keine IR-Absorptionsbande beobachtet werden, welche einem möglichen Isomerisierungsprodukt zugeordnet werden kann. Zusätzlich beobachtet man ab 75°C die Bildung von Hexacarbonylchrom sowie eine stark verbreiterte IR-Absorptionsbande bei 1922 cm⁻¹, welche aus Überlagerung von mehreren IR-Absorptionen gebildet wird.

Die thermisch induzierte Umlagerung von Komplex **55** zeigt in den aufgenommenen IR-Spektren einen ähnlichen Verlauf wie die des Komplexes **51**. Auch hier bildet sich ab 75°C eine IR-Absorptionsbande bei 1727 cm⁻¹ sowie eine breite Bande bei 1922 cm⁻¹ welche aus Überlagerungen von mehreren Schwingungsabsorptionen gebildet wird. IR-spektroskopisch sowie NMR-spektroskopisch kann für die Umsetzung von Komplex **55** keine Umlagerung des Metallzentrums auf den substituierten Ring nachgewiesen werden (Abbildung 115).

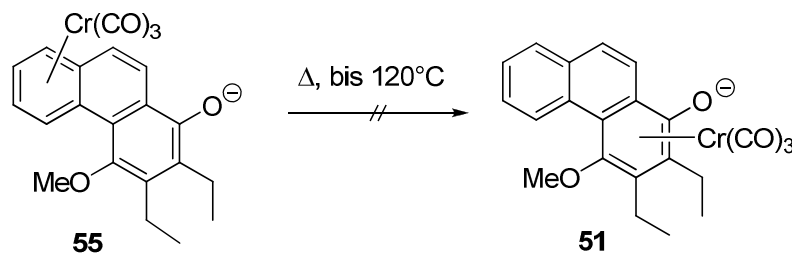


Abbildung 115: Umlagerungsexperiment von Komplex **55**.

Die thermische Umsetzung des Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplex **56** zeigt ab 75°C die Bildung einer zusätzlichen Bande bei 1918 cm⁻¹, welche mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität zunimmt und dem durch Umlagerung des Metallfragmentes auf den substituierten Ring gebildeten Isomer zugewiesen werden kann. Ebenso wird die Bildung des Umlagerungsproduktes **52** anhand eines zusätzlichen Resonanzsignals im ¹³C-NMR-Spektrum bei 238.7 ppm deutlich (Abbildung 117). Die Bildung des Regioisomeres **52** ausgehend von **56** kann somit nachgewiesen werden. Um das Umlagerungsprodukt zu isolieren, wird nach erfolgter thermischer Umsetzung von **56** der resultierende Cr(CO)₃-Phenanthrenolat-Komplex **52** mit TBSOTf in den Silylether überführt. Man erhält so nach säulenchromatographischer Reinigung den Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **40** in einer Ausbeute von ca. 15% (Abbildung 116). Die Silyl-Schätzung von **52** liefert neben dem isolierten Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **40** zusätzlich Hexacarbonylchrom, wie an einer sehr intensiven Absorptionsbande bei 1985 cm⁻¹ in dem nach der Zugabe von TBSOTf aufgenommenen IR-Spektrum erkennbar ist. Ein Dünnschichtchromatogramm zeigt nach der Silylierung bis zu sechs mobile

Fraktionen, was daraufhin deutet, dass neben der möglichen Isomerisierung zahlreiche Nebenreaktionen ablaufen.

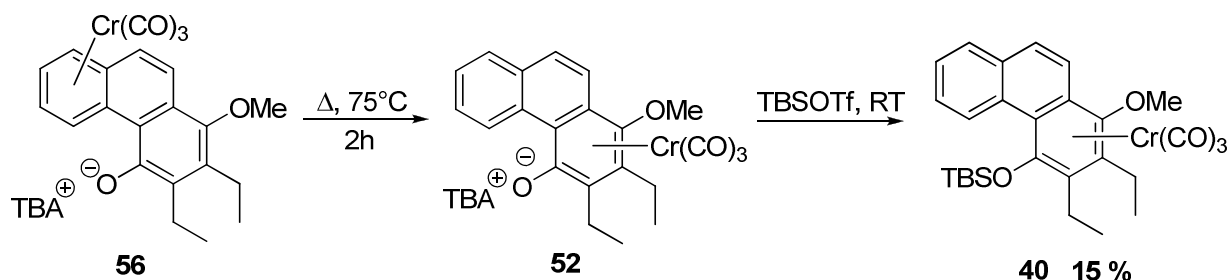


Abbildung 116: Umlagerung von Komplex **56** zu **52** mit anschließender Silylveretherung zu **40**.

In den ^{13}C -NMR-Spektren (Abbildung 117) der Umsetzungen von **55** und **56** beobachtet man neben den Resonanzsignalen für die Carbonylliganden der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente in beiden Fällen Signale bei 223 ppm sowie 216 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1 zu 4. Carbonylresonanzen mit diesen Verschiebungswerten und Intensitätsverhältnissen sind typisch für $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{NR}_2, \text{Alken}, \text{Carben}$).

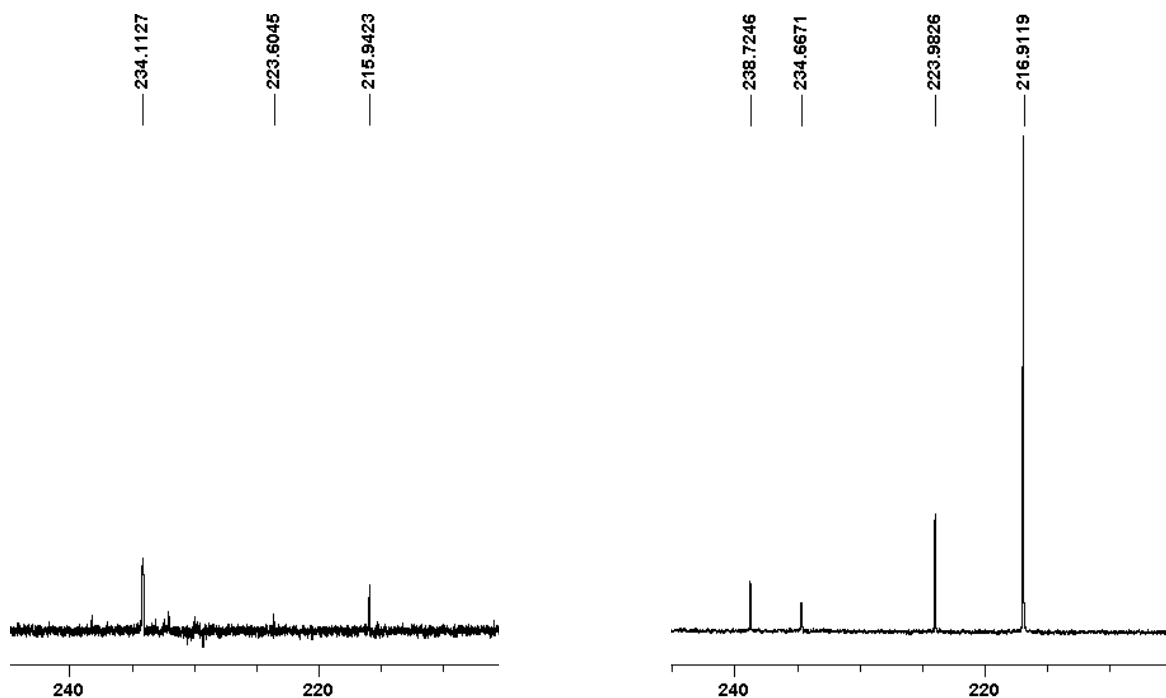


Abbildung 117: ^{13}C -NMR-Spektren (Ausschnitt) der thermischen Umsetzungen von **55** (links) und **56** (rechts).

3.6.3. Umlagerungsexperimente der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **53** und **54**

Die Komplexe **53** und **54** werden ebenso in einer thermisch induzierten Umlagerungsreaktion eingesetzt, und der Verlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Bei der Umsetzung von Komplex **53** beobachtet man schon ab einer Temperatur von 50°C die Bildung der entsprechenden IR-Absorptionsbanden des Umlagerungsproduktes **57** bei 1926 cm^{-1} . Eine nachfolgende Silylierung mit TBSOTf liefert nach säulenchromatographischer Reinigung den geschützten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **49** in 38 % Ausbeute (Abbildung 118).

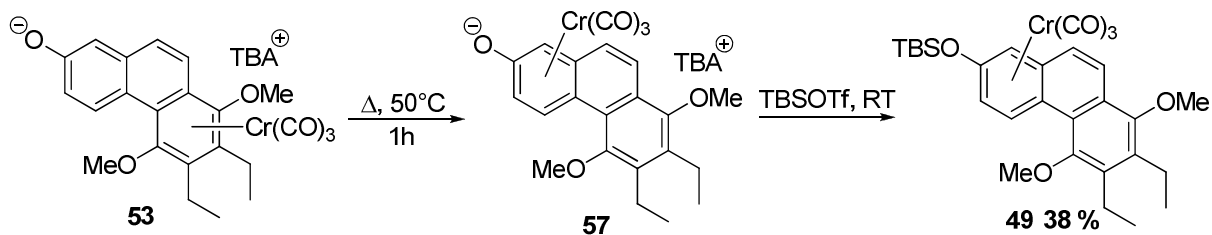


Abbildung 118: Umlagerung von Komplex **53** zu **57** mit anschließender Silylierung zu Komplex **49**.

Erhöht man die Temperatur auf 75°C , treten zusätzliche IR-Banden in Erscheinung die mit den IR-Banden aus den thermischen Umsetzungen von Komplex **51** sowie **55** vergleichbar sind. So bilden sich IR-Absorptionsbanden bei 2053 cm^{-1} , 1922 cm^{-1} und 1726 cm^{-1} . Die ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von **53** zeigen ebenso neben den charakteristischen CO-Resonanzsignalen der beiden regioisomeren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexen **53** und **57** (234.9 ppm und 238.8 ppm) die Resonanzsignale für ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment mit typischen Verschiebungswerten von 224.5 ppm und 216.8 ppm (Abbildung 120).

Bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplex **54** kann die Bildung von **58** weder IR-spektroskopisch noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 119). Bei einer Temperatur von 50°C bildet sich schon nach 30 Minuten eine breite IR-Absorptionsbande bei 1920 cm^{-1} im IR-Spektrum, welche aus Überlagerungen von mehreren Absorptionsbande gebildet wird. Auch hier zeigt die NMR-Untersuchung nur die Resonanzsignale der CO-Liganden des Startkomplexes bei 234.1 ppm . Ebenso treten, ähnlich wie in den vorherigen Untersuchungen, typische Signale eines $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes bei 224.4 ppm und 217.2 ppm auf (Abbildung 120).

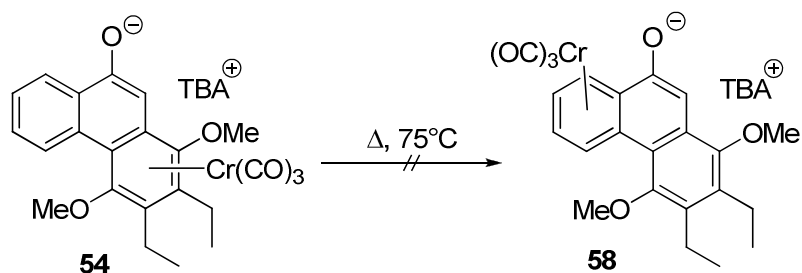


Abbildung 119: Umlagerungsexperiment von Komplex 54.

Eine Umlagerung auf einen O⁻-Substituierten Ring, wie im Falle der Isomerisierung von Komplex 53 kann somit nachgewiesen werden. Eine O⁻-Substitution des mittleren Ringes scheint jedoch die Umlagerung auf den zweiten terminalen Ring zu unterbinden.

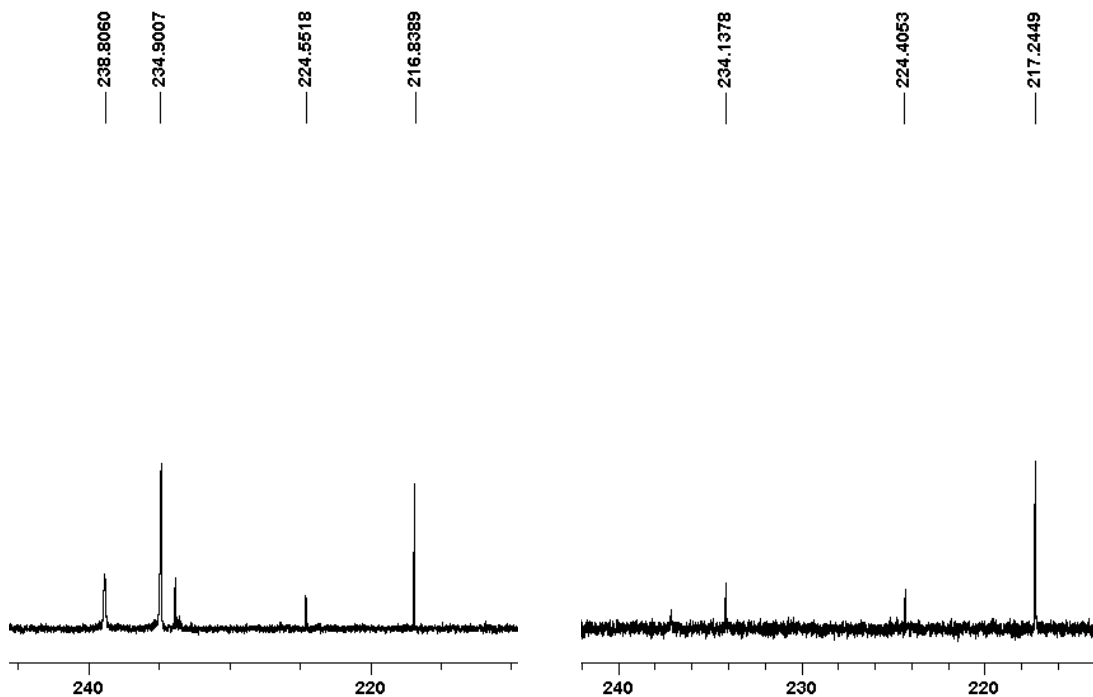


Abbildung 120: ¹³C-NMR-Spektren der thermischen Umsetzungen von 53 (links) und 54 (rechts).

3.6.4. Umlagerungsexperimente der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **59** und **60**

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzungen der monosubstituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **59** und **60** ergeben für beide Reaktionen bei 75°C nach zwei Stunden nahezu identische IR-Spektren mit einer intensiven Absorptionsbande bei 1922 cm^{-1} sowie einer mittelstarken Absorptionsbande mit 1857 cm^{-1} . Nach Silylierung mit TBSOTf bildet sich zu einem großen Teil Hexacarbonylchrom, IR-Absorptionsbanden, welche einem möglichen Umlagerungsprodukt zugewiesen werden können, beobachtet man in beiden Fällen jedoch nicht.

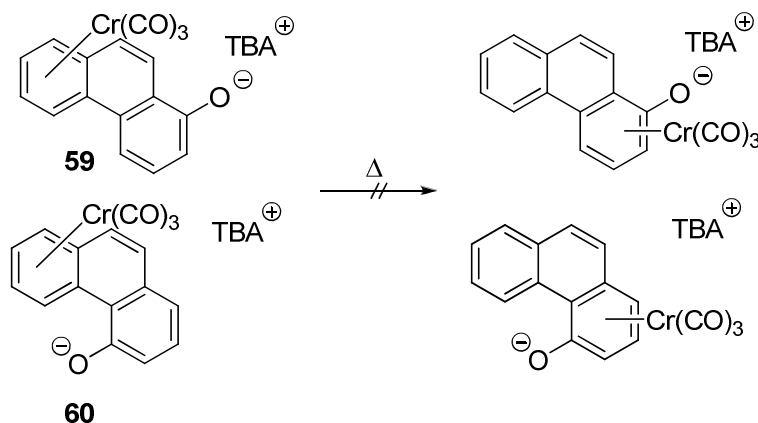


Abbildung 121: Umlagerungsexperimente der Komplexe **59** und **60**.

3.6.5. Diskussion

Die durchgeführten Umlagerungsexperimente bestätigen zum Teil die in Abschnitt D.3.1. vorgestellten theoretischen Untersuchungen. So zeigen die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe **52** und **53** keine thermisch induzierte Metallumlagerung zu den Komplexen **55** und **56**. Die entsprechenden Silyl-geschützten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe **2** und **40** isomerisieren jedoch üblicherweise schon ab 75°C zu den Haptotropomeren **3** und **41**. Eine Umkehrung der jeweiligen thermodynamischen Stabilitäten bezogen auf die Koordination des substituierten bzw. unsubstituierten Arenringes lässt sich also offensichtlich durch die Bildung der jeweiligen Phenanthrenolat-Salze erreichen.

Die Verschiebung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes auf den substituierten Ring kann nur für Komplex **56** eindeutig nachgewiesen werden. Durch die anschließende Schützung des Umlagerungsproduktes unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **40** kann auf diese Weise ein kompletter Schaltprozeß etabliert werden.

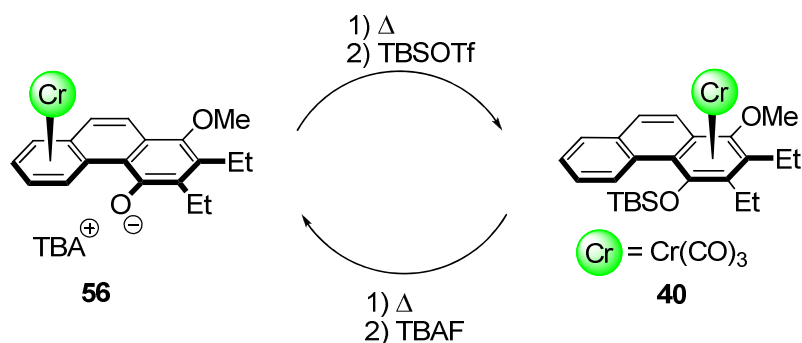


Abbildung 122: TBSOTf/TBAF-assistierter Schalter auf Basis eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes.

Dieses Phänomen lässt sich jedoch bei der Umsetzung des Komplexes **55** nicht beobachten. Dieser Befund lässt vermuten, dass die Positionierung des O^- -Substituenten an der Innenseite des Phenanthrenengerüsts essentiell für diesen Isomerisierungsprozeß ist. Da eine Umlagerung des Metallfragmentes, wie theoretische Untersuchungen gezeigt haben,¹⁴⁸ entlang der inneren Seite des Phenanthrenliganden gegenüber dem Pfad entlang des äußeren Randes leicht bevorzugt ist, ist es wahrscheinlich, dass hier eine stabilisierende Wirkung des O^- -Substituenten auf den entsprechenden Übergangszustand vorliegt (Abbildung 123).

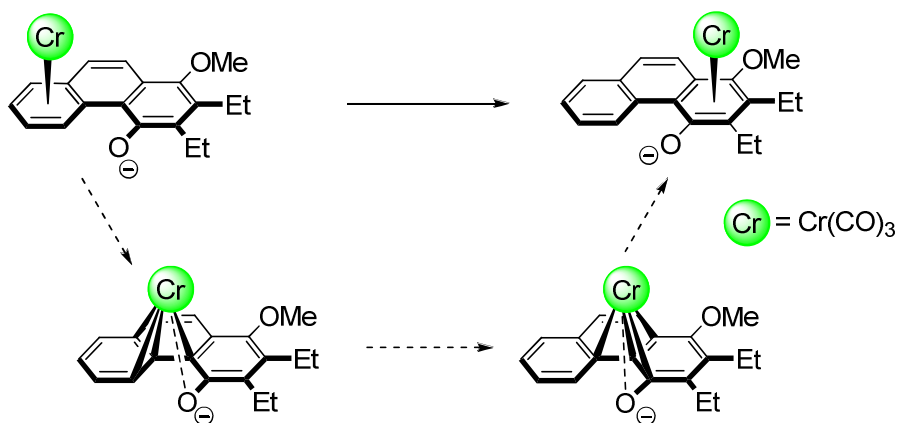


Abbildung 123: Stabilisierender Einfluss des O^- -Substituenten in 4-Position.

Der Phenanthrenligand von Komplex **56** sollte zudem, hervorgerufen durch die starke Wasserstoffbrückenbindung des O^- -Substituenten zu H5, planarer sein als im Regioisomer **55**, was ebenfalls eine Isomerisierung begünstigen sollte.

Die geringen Ausbeuten sowie die spektroskopischen Ergebnisse der Umlagerungsexperimente machen jedoch deutlich, dass bei allen durchgeführten Reaktionen mehrere Nebenreaktionen auftreten. Besonders auffallend ist dabei die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmenten, welche in allen NMR-spektroskopischen Untersuchungen anhand der

Resonanzsignale um 224 ppm und 216 ppm sowie in einigen IR-spektroskopischen Untersuchungen anhand charakteristischer A_1 -Schwingungsbanden um 2059 cm^{-1} nachgewiesen werden können. Eine Aussage über den an das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment gebundenen Liganden kann aufgrund der Verschiebungswerte nicht getroffen werden. Die Verschiebungswerte der CO-Resonanzen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen liegen üblicherweise für die unterschiedlichsten Liganden im Bereich von 217 ppm bis 226 ppm (CO_{trans}) sowie von 212 ppm bis 218 ppm (CO_{cis}).¹⁸⁹ Höhere Verschiebungswerte werden dabei für gute Donoren beobachtet. Eine Isolierung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexes gelingt nicht, daher können an dieser Stelle nur Vermutungen über die Bildung einer solchen Spezies angestellt werden. Es ist bekannt, dass $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexe in Anwesenheit eines guten Donorlösungsmittels L (L = THF, DMSO, CH_3CN) thermisch zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ sowie $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ disproportionieren können.¹⁹⁰ Ein solcher Donor könnte im vorliegenden Fall die O^- -Funktion des Phenanthrenliganden sein. Eine thermisch induzierte direkte Koordination des Sauerstoffes an das Metallzentrum, entweder durch Verdrängung des Arenliganden oder aber intramolekular durch thermisch induzierte Verschiebung des Metallzentrums zur O^- -Funktion wäre eine Möglichkeit zur Bildung Carbonylchromat-Komplexes (Abbildung 124).

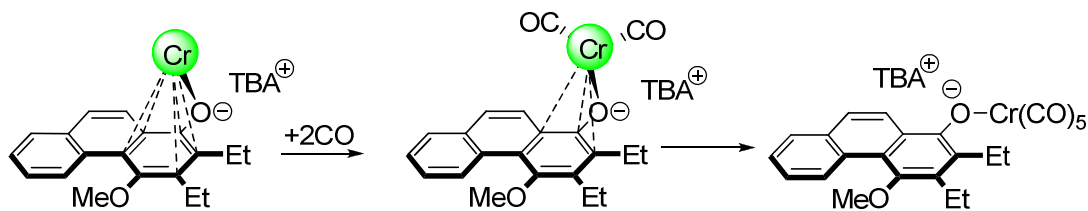


Abbildung 124: Mögliche Bildung eines $[\text{TBA}][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{OR}]$ -Nebenproduktes ausgehend von 51.

Carbonylchromatkomplexe sind in der Literatur beschrieben. So bildet $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{SPh}]$ schon bei Raumtemperatur Pentacarbonylchromat-Komplexe des Typs $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SPh}]$.¹⁹¹ Ebenso reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ebenso bereits bei Raumtemperatur mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{OPh}]$ zu polynuklearen Carbonylchromatkomplexen mit überbrückenden Phenoxidliganden.¹⁹² Die charakteristischen Carbonylabsorptionsbanden dieser Komplexe liegen bei 1870 cm^{-1} sowie 1730 cm^{-1} , was in etwa den in einigen hier durchgeführten Umlagerungsexperimenten beobachteten CO-Schwingungsabsorptionen entspricht.

Die Isomerisierung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplex 53 zu 57 verläuft schon bei Temperaturen von 50°C , wohingegen der entsprechende silylierte Komplex 47 erst bei höheren Temperaturen umlagert. Eine Beschleunigung der Isomerisierung durch O^- -Substituenten kann somit ebenfalls demonstriert werden. Befindet sich der O^- -Substituent am

mittleren Arenring des Phenanthrengerüstes wie in Komplex **54**, wird die Isomerisierung unterbunden. Auch in diesen beiden Fällen treten verschiedene Nebenreaktionen auf.

Die durchgeführten Umlagerungsexperimente der monosubstituierten Komplexe **59** und **60** ergaben, dass diese ebenfalls nicht isomerisieren. In beiden Fällen bilden sich nahezu identische IR-Spektren, welche jedoch nicht eine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment zugeordnet werden können. Auch nach Silylierung mittels TBSOTf kann kein Umlagerungsprodukt gefunden werden.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse gelingen Umlagerungen des Metallzentrums von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexen und sind ebenso nachweisbar. Die auftretenden Nebenreaktionen können noch nicht genau bestimmt werden, jedoch ist es wahrscheinlich dass verschiedene Chromcarbonylspezies sowie unterschiedliche organische Produkte entstehen. Aufgrund der geringen Ausbeuten der Umlagerungsprodukte kann ebenso davon ausgegangen werden, dass es sich dabei nicht um die Hauptprodukte der thermischen Umsetzungen handelt.

E. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellte Arbeit zum Thema haptotrope Metallumlagerungen gliedert sich in drei wesentliche Teilbereiche:

- Steuerung der haptotropen Metallumlagerung entlang Phenanthren- π -Plattformen durch gezielte Modifikation der Coliganden-Sphäre des Metallzentrums (Abschnitt D.1).
- Synthese von Bimetall-Aren-Komplexen mit unterschiedlich ausgedehnten π -Liganden und deren Untersuchung auf haptotrope Metallumlagerungen (Abschnitt D.2)
- Synthese und Charakterisierung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexen und deren Untersuchungen auf haptotrope reversible Metallumlagerungen (Abschnitt D.3)

1.1. Steuerung der haptotropen Umlagerung *via* Ligandenmodifikation

Durch photochemisch induzierten CO-Ligandenaustausch von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen gelang die Synthese verschiedener $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe (D.1.2.) mit unterschiedlichen P-Liganden ($\text{PR}_3 = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$). Die jeweils kinetisch stabilen Regioisomere **4** bis **7** konnten danach erfolgreich durch thermisch induzierte haptotrope Umlagerung in die thermodynamisch stabileren Regioisomere **8** bis **11** überführt werden (Abbildung 125). Für die Komplexe **4** und **5** sowie **7** - **11** konnten die Molekülstrukturen im Festkörper bestimmt werden.

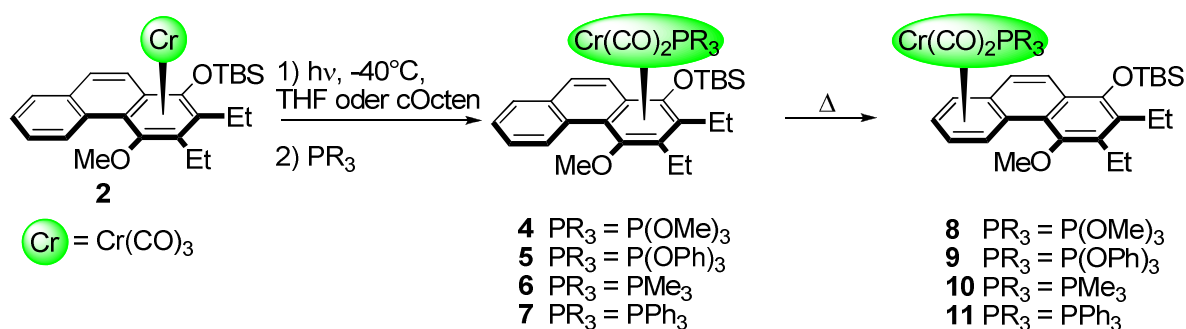


Abbildung 125: Photochemischer Ligandenaustausch und Umlagerung der gebildeten $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe.

Der photochemische Ligandenaustausch wurde dabei jeweils mit Tetrahydrofuran und Cycloocten als assistierenden Liganden durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Ligandenaustausch bei Verwendung von Cycloocten begleitet ist von einer Isomerisierung unter Ausbildung von Produktgemischen der entsprechenden Haptotropomerenpaare. Eine solche Isomerisierung wird bei der Verwendung von Tetrahydrofuran nicht beobachtet.

Die durchgeführten kinetischen Untersuchungen (D.1.3.3.) des Metallshifts von **4** - **7** ergaben dabei, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie signifikant von den elektronischen sowie sterischen Eigenschaften der eingesetzten Phosphorliganden abhängig ist. Eine Quantitative Analyse von Ligandeneffekten (QALE) machte deutlich, dass sterisch anspruchsvolle oder elektronenarme Liganden die Aktivierungsenergie der Metallumlagerung absenken und kleine bzw. elektronenreiche Liganden diese erhöhen (Tabelle 26).

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$	T [K]	k [s^{-1}]	ΔG^\ddagger [kJ mol^{-1}]
L = P(OMe) ₃	348	$(5.26 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	107.5 ± 0.3
L = P(OPh) ₃	348	$(7.36 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	99.89 ± 0.3
L = PPh ₃	348	$(7.46 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	99.85 ± 0.3
L = PMe ₃	348	$(4.55 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	114.3 ± 0.3
L = CO ^b	348	$(1.60 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	104.3 ± 0.3

Tabelle 26: Kinetische Daten der haptotropen Umlagerung der Komplexe **4** - **7**.

Über eine Cycloocten-assistierte Decarbonylierung-Recarbonylierungssequenz konnte ein molekularer Schalter auf Phenanthren-Basis etabliert werden. Dies zeigt, dass das Phänomen der unter Ligandenaustauschbedingungen ablaufenden Metallumlagerung nicht auf hydrochinoide $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Naphthalen-Komplexe beschränkt ist und durchaus mit höher kondensierten aromatischen Ligandensystemen kompatibel ist (Abbildung 126).

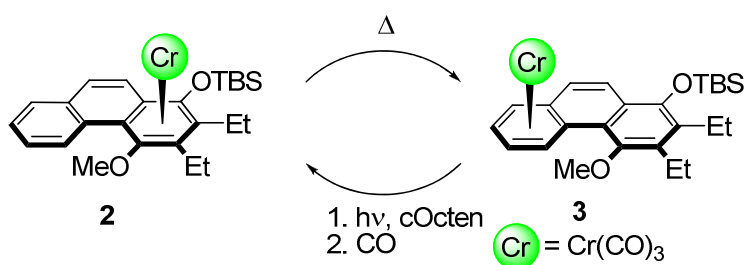


Abbildung 126: Cycloocten assistierter molekularer Schalter auf Basis eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes.

Der genaue Mechanismus dieser Umlagerung ist bis zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt, jedoch zeigen die erlangten Befunde, dass die Isomerisierung möglicherweise während der Substitution des Cyclooctenliganden über eine koordinativ ungesättigte Zwischenstufe des Chromzentrums abläuft.

Genauere Untersuchungen der Ligandenaustauschreaktionen an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexen mit polycyclischen π -Liganden wären in diesem Fall wünschenswert. Derartige Untersuchungen existieren bis heute nur an einkernigen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Benzen-Komplexen.¹⁹³ So könnte eine Untersuchung der Ligandensubstitutionen mittels Laser-Flash-Photolyse einen genaueren Einblick in die Reaktionskinetik der Substitutionen sowie Aufschluss über die entstehenden Intermediate geben. Ebenso hilfreich wären zusätzliche theoretische Untersuchungen im Hinblick auf thermodynamische Stabilitäten der gebildeten Cyclooctenkomplexe sowie mögliche denkbare Umlagerungspfade der Isomerisierung sowie Mechanismen der Ligandensubstitutionen.

1.2. Bimetall-Chrom-Aren-Komplexe

Zur Synthese von bimetalischen Chrom-Aren-Komplexen wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt: Zum einen die Direktmetallierung von unkoordinierten Arenringen der monometallischen Benzanellierungsprodukte mit geeigneten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Transferreagentien sowie zum anderen eine doppelte schrittweise Benzanellierung. Auf diese Weise gelang die Synthese von Bis-Chrom-Phenanthren-Komplex **12** (D.2.2.) sowie von Bis-Chrom-Triphenylen-Komplex **18** (D.2.3.). Durch Bestimmung der Molekülstrukturen im Festkörper von **12** und **18** konnte festgestellt werden, dass die beiden Bimetallierungen vollständig diastereoselektiv unter Ausbildung der *anti*-Diastereomere sowie im Falle der Synthese von Komplex **19** regioselektiv verlaufen.

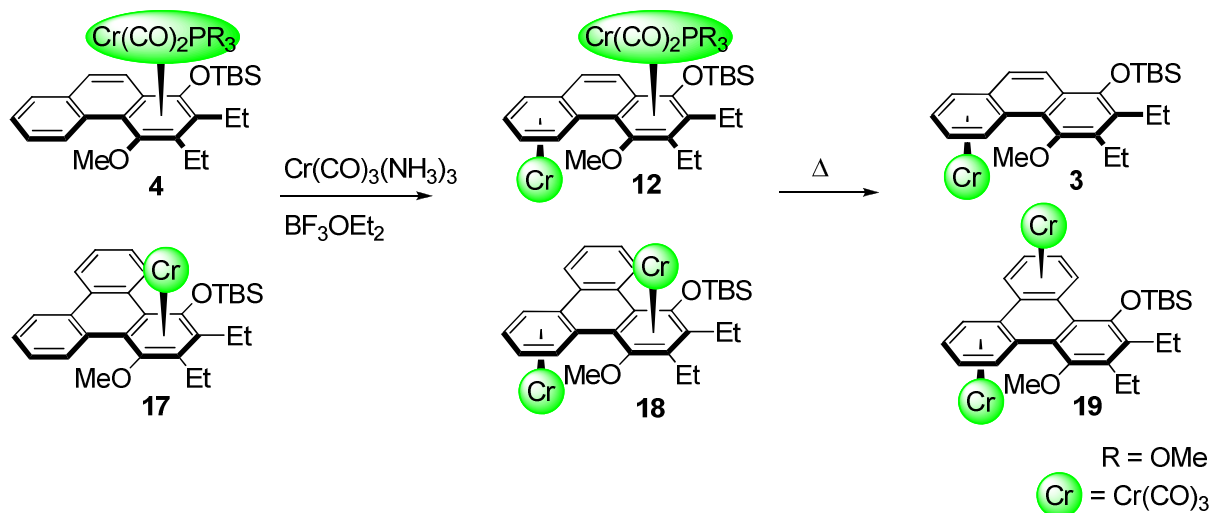


Abbildung 127: Synthese der Bis-Chrom-Aren-Komplexe **12** und **18** und Umlagerungsverhalten.

Unter thermischen Umlagerungsbedingungen bildet sich aus Komplex **12** der monometallierte $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **3** durch Verlust eines Metallfragmentes sowie aus Komplex **18** sein Haptotropomer **19**, in dem beide unsubstituierten terminalen Arenringe metallmarkiert sind (Abbildung 127). Durch Umlagerungsexperimente an den enantiomerenreinen Komplexen von **18** konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung zu **19** racemisierungsfrei und somit vollständig intramolekular abläuft.

Die Synthese von Bis-Chrom-Chrysen-Komplexen gelang ausgehend von 2,6-Dibrom-naphthalen durch schrittweise doppelte [3+2+1]-Benzanellierung (D.2.4.). Dabei bilden sich die Diastereomere **23-syn** und **23-anti** in einem (*syn:anti*)-Verhältnis von 1:5. Die Molekülstrukturen im Festkörper beider Diastereomere konnten durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Diese Methode bietet somit einen guten Zugang zu hochsubstituierten Chrysensystemen und liefert ebenso die üblicherweise nur schlecht zugänglichen *syn*-Bis-Chrom-Aren-Komplexe (Abbildung 128).

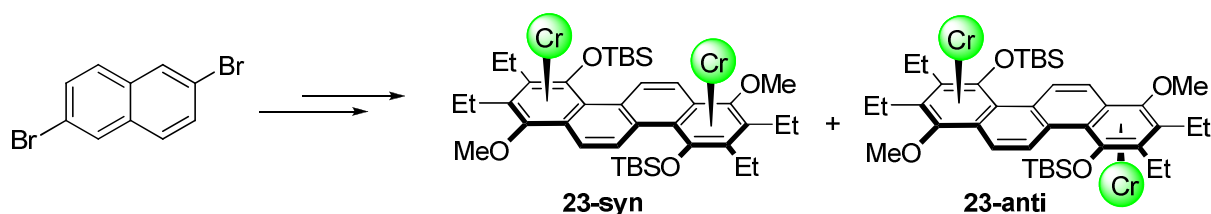


Abbildung 128: Synthese von Bis-Chrom-Chrysen-Komplexen.

Die Bis-Chrom-Chrysen-Komplexe reagierten unter thermischen Umlagerungsbedingungen jedoch ausschließlich über Verlust der beiden Metallfragmente zu den freien π -Liganden. Eine gekoppelte Metallumlagerung beider Metallzentren sowie Ausbildung von Koordinationen an nicht-terminale Ringe, hervorgerufen durch Blockierung bestimmter Positionen, konnten für die hier untersuchten Bis-Chrom-Aren-Komplexe nicht nachgewiesen werden.

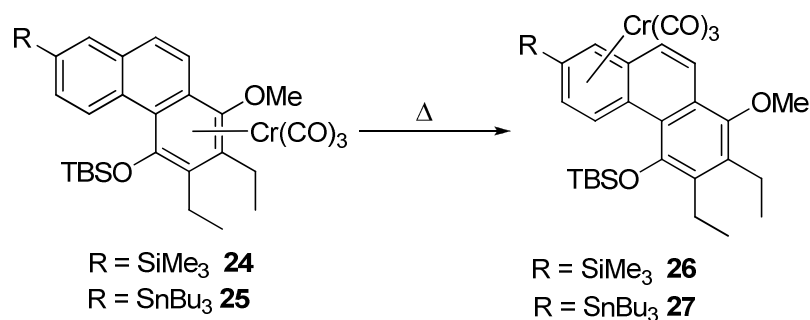


Abbildung 129: Umlagerung der silylierten- bzw. stannylierten Komplexe **24** und **25**.

Durch Silylierung bzw. Stannylierung des terminalen Ringes von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **2** wurden schließlich Umlagerungen des Chromfragmentes auf einen metallierten Ring untersucht (D.2.5.) (Abbildung 129). Die kinetischen Untersuchungen ergaben, dass die Umlagerung des stannylierten Systems **25** ebenso schnell verläuft wie die des unsubstituierten Systems, wohingegen die Umlagerung des silylierten Komplexes **24** um den Faktor 1.7 verlangsamt ist.

1.3. Haptotrope Umlagerungen von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexen

Neben der in Abschnitt D.1.3.5. vorgestellten Möglichkeit, das Komplexpaar **2** und **3** durch Modifikation der Coligandensphäre des Chromzentrums zu einem molekularen Schalter auszubauen, wurde nach einer weiteren Möglichkeit gesucht, einen solchen Schaltprozeß zu ermöglichen. Theoretische Untersuchungen auf DFT-Niveau haben dabei ergeben, dass die Deprotonierung eines Hydroxysubstituenten der primären hydrochinoiden Benzanellierungsprodukte einen signifikanten Einfluss auf die Stabilitäten des Komplexpaares hat. Dabei erfolgt in den daraus resultierenden Phenanthrenolat-Komplexen eine Umkehr der jeweiligen thermodynamischen Stabilitäten der kinetischen und thermodynamischen Benzanellierungsprodukte. Trägt ein terminaler Arenring des Phenanthrenliganden einen O-Substituenten, sollte demnach die Koordination des Chromzentrums an diesen Ring gegenüber der Koordination an den zweiten terminalen Arenring bevorzugt sein. Dieses Ergebnis bot einen interessanten Ansatzpunkt zur alternativen Steuerung der haptotropen Umlagerung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen.

Alternativ zur Steuerung der Umlagerung *via* einer Deprotonierung/Protonierungs-Sequenz wurde experimentell eine Desilylierung/Silylierungs-Sequenz gewählt, um die Verwendung von Säuren und Basen zu umgehen und somit mögliche Zersetzungen der Komplexe zu minimieren. Die Phenanthrenolat-Komplex-Salze mit unterschiedlicher O-Funktionalität wurden durch F^- -induzierte Desilylierung mittels Tetrabutylammoniumfluorid aus den entsprechenden TBSO-substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexen gebildet und auf ihr Umlagerungsverhalten untersucht (D.3.7.).

Die jeweiligen TBSO-substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe wurden im Falle der persubstituierten Systeme mittels [3+2+1]-Benzanellierung der entsprechenden *Fischer*-Chromcarbenkomplexe synthetisiert (D.3.3. und D.3.4.). Die Darstellung der monosubstituierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexe gelang dabei *via* Direktmetallierung der zuvor synthetisierten monosubstituierten Phenanthrene (D.3.2.). Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe konnten zum Teil vollständig charakterisiert werden.

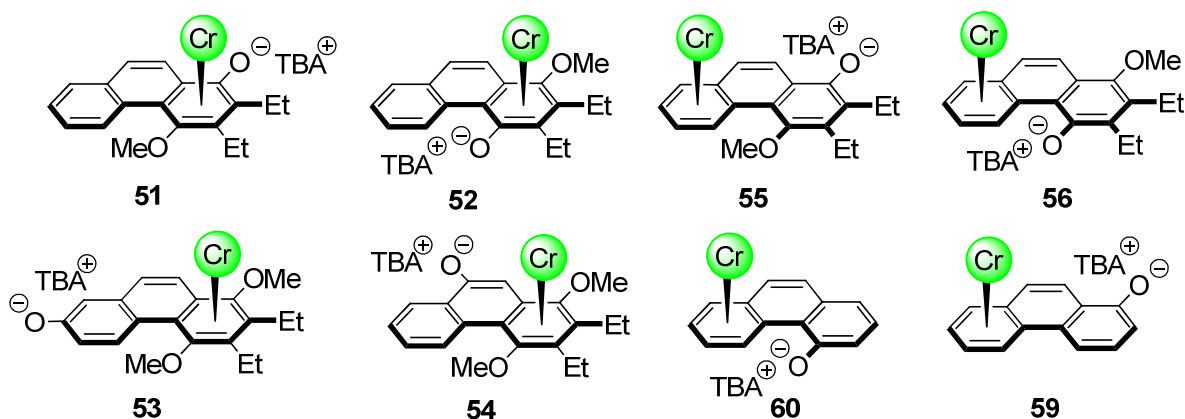


Abbildung 130: Auf Umlagerungsverhalten untersuchte $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe.

Durch Röntgen-strukturanalyse von Komplex **51** gelang erstmals die Beschreibung der Molekülstruktur eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Komplexes mit einem η^6 -gebundenen Phenoxid-artigen π -Liganden im Festkörper. Die röntgenographischen sowie spektroskopischen Daten von Komplex **51** geben dabei Hinweise auf das Vorliegen einer η^5 -Cyclohexadienonyl-Grenzstruktur, welche möglicherweise über eine Stabilisierung der negativen Ladung des Sauerstoffs substituenten durch das Chromzentrum hervorgerufen wird.

Durch die durchgeführten Umlagerungsexperimente konnten erstmals Isomerisierungen von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexen beobachtet werden und ebenso die zuvor erwähnten theoretischen Untersuchungen zum Teil experimentell untermauert werden. So erfolgte die Umlagerung des 7-O⁻-substituierten Komplexes **53** schon bei weitaus niedrigeren Temperaturen als die des entsprechenden silylierten Komplexes, wohingegen für die Komplexe **51** und **52** sowie für den 9-O⁻-substituierten Komplex **54** keine Umlagerung beobachtet werden konnte. Ebenso beobachtet man bei den monosubstituierten Komplexen **59** und **60** keine Bildung der Isomerisierungsprodukte. Eine Rückwanderung auf den substituierten Ring des Phenanthrenliganden konnte nur für Komplex **52** nachgewiesen werden.

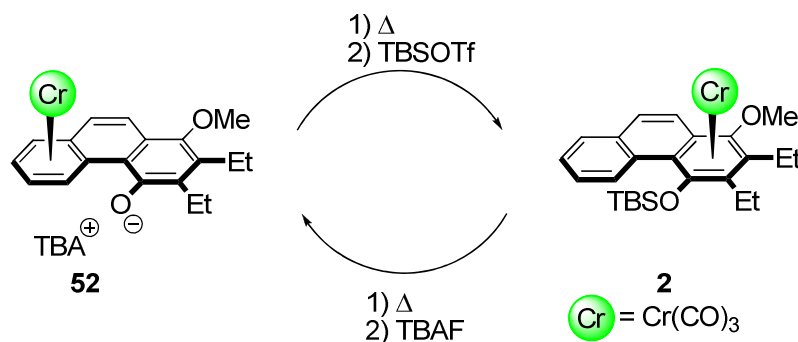


Abbildung 131: TBAF/TBSOTf-assistierter molekularer Schalter auf Basis eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes.

Das Komplexpaar **52** und **2** lässt sich somit als TBAF/TBSOTf-assistierter molekularer Schalter ausbauen (Abbildung 131).

Eine Steuerung der Umlagerung konnte über die reversible Bildung der Phenanthrenolat-Komplexe zum Teil erreicht werden, jedoch sind die jeweiligen Umlagerungsexperimente von mehreren Nebenreaktionen begleitet, welche bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht identifiziert werden konnten. Denkbar wäre die Bildung von verschiedenen Carbonylchromat-Komplexen der Form $[\text{TBA}][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{OR}]$ in denen das Metallfragment direkt an den jeweiligen O⁻-Substituenten gebunden ist. Hinweise darauf geben die spektroskopischen Befunde, welche die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmenten belegen.

Um das thermische Verhalten der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe vollständig zu beschreiben, wäre daher eine Isolierung sowie Charakterisierung der entstehenden Carbonylspezies und der organischen Nebenprodukte erforderlich.

Zukünftige Untersuchungen könnten das Anbringen einer weiteren O⁻-Funktionalität an den Arenliganden beinhalten. Interessant wäre die Frage, ob sich an solchen Systemen ebenfalls Umlagerungen nachweisen ließen (Abbildung 132).

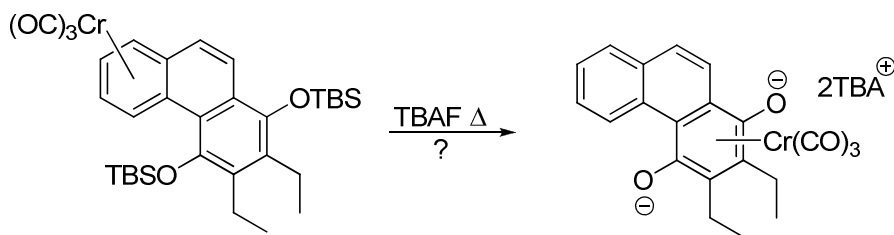


Abbildung 132: $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplex mit zusätzlicher O⁻-Funktionalität.

Die zuvor erwähnte mögliche η^5 -Cyclohexadienonyl-Struktur von Komplex **51** ist eventuell von synthetischem Nutzen. Die durch die Stabilisierung der negativen Ladung durch das Chromatom gebildete Carbonylgruppe könnte eventuell mit Nucleophilen abgefangen werden.

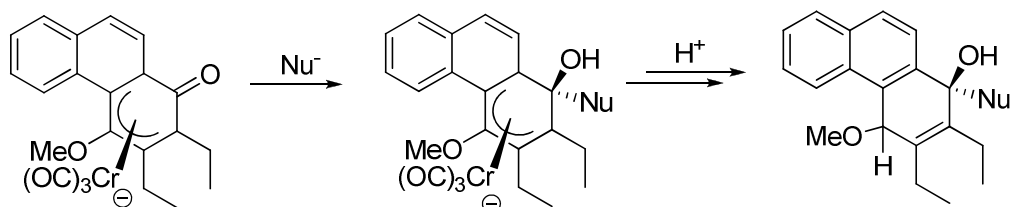


Abbildung 133: Nucleophile Addition an einen η^5 -Cyclohexadienonyl-Komplex.

Der Angriff des Nucleophils würde von der dem Metallzentrum abgewandten Seite stattfinden, was zusätzlich eine Kontrolle der Stereochemie erlaubt. Auf diese Weise wären

stereoselektiv 1,4-Dehydrophenanthrensysteme zugänglich, wodurch das Synthesepotential der [3+2+1]-Benzanellierung erweitert würde.

F. Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Argon als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor destilliert und über Natrium (Tetrahydrofuran, Di-*n*-Butylether), Calciumhydrid (*tert.*-Butylmethylether, Dichlormethan), Lithiumaluminiumhydrid (Diethylether, Petrolether 40/60) getrocknet. Flüssige Ausgangsverbindungen (C_6F_6 , $CF_3C_6H_5$) sowie deuterierte Lösungsmittel wurden vor Gebrauch in drei Entgasungszyklen („freeze-pump-and-thaw“) von Luftsauerstoff befreit und mit Argon gesättigt.

1.2. Chromatographische Verfahren

1.2.1. Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Karten aus Kieselgel auf Aluminium der Firma Merck verwendet (Typ 60 F_{254}).

1.2.2. Säulenchromatographie

Alle metallorganischen Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre und unter Kühlung bei 5° C säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Dabei wurden folgende Kieselgeltypen verwendet:

- Korngröße 0.015-0.025 mm (*Machery Nagel* Typ MN 60).
- Korngröße 0.040-0.063 mm (*Merck*)
- Korngröße 0.063-0.200 mm (*Merck*).

Das verwendete Kieselgel wurde zuvor im Vakuum entgast und mit Argon gesättigt.

1.2.3. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Präparative und analytische Trennungen wurden mit Geräten der Firma *Knauer* durchgeführt. Die Enantiomerentrennung von Chromtriphenylenkomplex **18** erfolgte mit einer Säule vom Typ Chiralpack IB (*Daicel*) und einem Laufmittelgemisch von *n*-Hexan/Chloroform 90:10.

1.3. Bestrahlungsapparaturen

Die photochemischen Reaktionen wurden in Quarzglasgeräten der Firma *Mangels* durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte mit Quecksilberhochdrucklampen vom Typ HPK125 der Firma *Phillips* sowie vom Typ TQ150 der Firma *Hareaus*.

1.4. Analytische Methoden

1.4.1. IR-Spektroskopie

Die Messungen der IR-Spektren erfolgten mit einem *Nicolet Magna 550 FT-IR-Spektrometer* in Lösung in einer Natriumchlorid-Küvette. Folgende Abkürzungen zur Charakterisierung der Banden wurden verwendet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), sh (schulter).

1.4.2. NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Messungen wurden an Spektrometern der Typen *DRX 500*, *DPX 400* und *DPX 300* der Firma *Bruker* durchgeführt. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), „t“ (Pseudotriplett), m (Multiplet).

1.4.3. Massenspektroskopie

Die Aufnahme der Elektronenstoßionisations-Massenspektren sowie FAB-Massenspektren erfolgten an Geräten der Firma *Thermo Finnigan* (MAT 90 und MAT 95 XL). Die Aufnahme der Elektronenspray-Ionisations-Massenspektren erfolgte an einem Gerät der Firma *Bruker Daltonik* (micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer). Alle Messungen wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der Universität Bonn durchgeführt.

1.4.4. Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Gerät der Firma *Enraf-Nonius* (Typ *Kappa CCD*) durchgeführt.

1.5. Darstellung literaturbekannter Verbindungen

Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom **1**¹⁵⁹

Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom **2**¹⁵⁹

Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom **3**¹⁴⁴

Tris(acetonitril)chromtricarbonyl¹⁹⁴

Tris(amin)chromtricarbonyl¹⁹⁵

Naphthalenchromtricarbonyl¹⁹⁶

Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)carben]chrom **16**¹⁵⁹

Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,12b)-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen]chrom **17**¹⁵⁹

Pentacarbonyl[methoxy(2-brom-6-naphthyl)carben]chrom **20**¹⁵⁹

Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-7-brom-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom **21**¹⁵⁹

1-Bromonaphthyl-2-trifluormethanesulfonat **28**¹⁸⁰

1-Phenanthrenol **31**¹⁸⁰

4-Phenanthrenol **30**¹⁸⁰

Pentacarbonyl[methoxy(2-naphthyl)carben]chrom **39**¹⁵⁹

Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-4-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom **40**¹⁵⁹

Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom **41**¹⁵⁹

2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

2.1. Synthese der *Fischer*-Chromcarbenkomplexe (AAV1)

Die entsprechende halogenierte Verbindung wird in einem kühlbaren Schlenkrohr in Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung mit Hilfe eines Kryostaten auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium zugetropft und die Reaktionsmischung danach weitere 30 Minuten gerührt. Es erfolgt Zugabe von 1.1 Äquivalenten festem Hexacarbonylchrom. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten gerührt und daraufhin über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer weiteren Stunde wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von 1.1 Äquivalenten Me_3OBF_4 wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

2.2. [3+2+1]-Benzanellierung (AAV2)

Der entsprechende *Fischer*-Chromcarbenkomplex wird in *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit 4 Äquivalenten 3-Hexin versetzt. Das Gemisch wird durch drei „*pump-freeze-and-thaw*“-Zyklen entgast und mit Argon gesättigt und anschließend auf 55°C erhitzt. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald die charakteristischen IR-Absorptionsbanden des Startkomplexes im IR-Spektrum nicht mehr detektierbar sind. Folgt eine Silylveretherung, wird das Reaktionsgemisch daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt und nacheinander mit 4 Äquivalenten 2,6-Lutidin und 1.5 Äquivalenten TBSOTf versetzt. Folgt eine Methylierung wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt (Eisbad) und mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt und danach durch Zugabe von 2 Äquivalenten Methyltriflat methyliert. In beiden Fällen wird danach drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel daraufhin im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

2.3. Photochemisch induzierte haptotrope Umlagerung (AAV3)

Zu einer Lösung von 0.3 mmol des entsprechenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex in 200 ml Petrolether werden 10 ml frisch entgastes und mit Argon gesättigtes Cycloocten gegeben. Die Reaktionslösung wird auf -40°C abgekühlt und mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK125, TQ150) bestrahlt. Während der Bestrahlung wird ein kontinuierlicher Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die Bestrahlung wird beendet, sobald die IR-

Absorptionsbanden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplexes nicht mehr detektierbar sind und sich die IR-Banden des entsprechenden $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CO}$ -Komplexes gebildet haben. Die Lösungsmittelmenge wird daraufhin auf ca. 50 ml reduziert und das Kühlbad entfernt. Anschließend wird ein kontinuierlicher CO-Strom durch die Reaktionslösung geleitet. Die CO-Einleitung wird beendet, wenn sich im IR-Spektrum die Absorptionsbanden des entsprechenden Produktkomplexes gebildet haben oder starke Bildung von Hexacarbonylchrom beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

2.4. Umlagerung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe (AAV4)

Die jeweiligen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe werden unmittelbar vor den entsprechenden Umlagerungsexperimenten gemäß F.3.26. hergestellt. Die Phenanthrenolat-Salze werden daraufhin in Lösungsmittelgemischen von Dichlormethan/Di-*n*-butylether gelöst (1:2 oder 1:3 Gemische) und anschließend, beginnend bei 50°C, (Ölbadtemperatur) erhitzt. Die Reaktion wird dabei IR-spektroskopisch verfolgt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt in Intervallen von 15-20 Minuten. Beobachtet man nach einer Stunde keine Änderung der IR-Spektren erhöht man die Temperatur schrittweise auf 75°C, 90°C bzw. 120°C. Die jeweiligen Umlagerungsexperimente werden abgebrochen, sobald starke Zersetzung durch Bildung von Hexacarbonylchrom nachgewiesen wird oder wenn sich IR-Absorptionsbanden möglicher Produkte gebildet haben. Nach Abbruch der Experimente werden die Reaktionslösungen auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phenanthrenolat-Salze mit TBSOTf silyliert. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

3. Darstellung der beschriebenen Verbindungen

3.1. Synthese der $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe 4-11

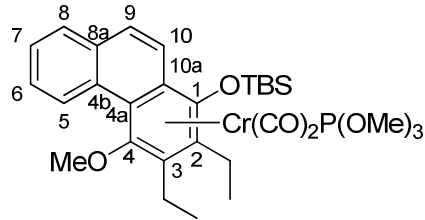
- Tetrahydrofuran assistierte photochemische Ligandensubstitution

1 mmol des betreffenden Tricarbonylchromarenkomplexes wird in 40 ml THF gelöst und drei Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 oder TQ 150) bei -40°C bestrahlt. Während der Bestrahlung wird ein kontinuierlicher Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{THF}$ -Phenanthren-Komplexes wird dabei IR-spektroskopisch verfolgt (1874 cm^{-1} , 1824 cm^{-1}). Die braune Reaktionslösung wird daraufhin zu einer Lösung des entsprechenden Phosphans bzw. Phosphits (1.3 Äquivalente) in THF gegeben. Die resultierende Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und dann noch drei Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die entsprechenden $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Phenanthren-Komplexe werden als rote Feststoffe erhalten.

- Cycloocten assistierte photochemische Ligandensubstitution

1 mmol des betreffenden Tricarbonylchromarenkomplexes und 10 ml Cycloocten wird in 100 ml Petrolether gelöst und drei Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 oder TQ 150) bei -40°C bestrahlt. Während der Bestrahlung wird ein kontinuierlicher Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{cOcten}$ -Phenanthren-Komplexes wird dabei IR-spektroskopisch verfolgt (1909 cm^{-1} und 1861 cm^{-1} bzw. 1907 cm^{-1} , 1893 cm^{-1} und 1855 cm^{-1} , 1845 cm^{-1}). Daraufhin werden 1.3 Äquivalente des betreffenden Phosphans bzw. Phosphits, gelöst in Petrolether, zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt und währenddessen auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird daraufhin entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

3.1.1. Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 4



$C_{30}H_{43}CrO_7PSi$ $M = 626.71$ g/mol.

Ausbeute: 67 % (420 mg).

R_f - Wert: 0.5 (CH_2Cl_2).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.18$ (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H H5), 7.71 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.68 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, H8), 7.59 (m, 1H, H6/7), 7.53 (m, 1H, H6/7), 7.42 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.08 (d, $^2J_{HP} = 11.2$ Hz, 9H, P(OMe)₃), 2.85 – 2.65 (m, 4H, CH₂), 1.44 (t, $^3J_{HH} = 7.52$ Hz, 3H, CH₃), 1.39 (t, $^3J_{HH} = 7.52$ Hz, 3H, CH₃), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.42 (s, 3H, SiCH₃), 0.36 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 239.0$ (d, $^2J_{CP} = 33.9$ Hz, Cr(CO)), 238.3 (d, $^2J_{CP} = 33.1$, Cr(CO)), 132.7, 131.2 (2C, C1/4), 130.2, 129.0 (ArC), 128.6, 127.9 (ArCH), 127.2 (d, $^3J_{HP} = 4$ Hz, ArCH), 126.9, 123.3 (ArCH), 105.1, 100.6, 93.2, 92.9 (ArC), 62.7 (OCH₃), 50.1 (d, $^2J_{CP} = 2$ Hz, P(OCH₃)₃), 26.3 (C(CH₃)₃), 21.5, 20.9 (CH₂), 19.1 (C(CH₃)₃), 16.3, 16.0 (CH₃), -1.9 (SiCH₃), -2.6 (SiCH₃) ppm.

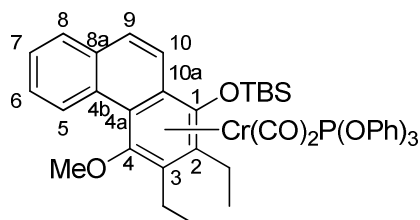
^{31}P -NMR (202 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 215.1$ ppm.

EI-MS m/z (%) = 626 (68) [M]⁺, 595 (22) [M-OMe]⁺, 570 (20) [M-2CO]⁺, 446 (30) [M-2CO-P(OMe)₃]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂P(OMe)₃]⁺, 379 (30) [M-Cr(CO)₂P(OMe)₃-Me]⁺, 176 (8) [Cr(CO)₂P(OMe)₃]⁺, 73 (30) [SiMe₃]⁺.

HR-MS: berechnet für $C_{30}H_{43}CrO_7PSi$ [M]⁺: 626.19208, gefunden: 626.1916.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1897 (vs, A₁), 1888 (vs, A₁), 1849 (m), 1839 (s, B₁) cm^{-1} .

3.1.2. Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 5



$C_{45}H_{49}CrO_7PSi$ $M = 812.92$ g/mol.

Ausbeute: 57 % (463 mg).

R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.16$ (dd, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.9$ Hz, 1H, H5), 7.63 – 7.51 (m, 4H), 7.16 – 7.06 (m, 7H), 6.83 – 6.77 (m, 6H), 3.8 (s, 3H, OCH₃), 2.92 (m, 2H, CH₂), 2.65 (m, 2H, CH₂), 1.40 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz), 1.32 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.35 (s, 3H, SiCH₃), 0.28 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 238.2$ (d, $^2J_{CP} = 30.7$ Hz, Cr(CO)), 237.7 (d, $^2J_{CP} = 31.2$ Hz, Cr(CO)), 152.2 (d, $^2J_{CP} = 10.1$ Hz, POC), 133.4 (C1/C4), 131.7 (C1/C4), 130.8 (C_{Aryl}), 129.6 (C_{Aryl}), 128.8 (POC- \underline{CH}_{Aryl}), 128.3, 127.6, 127.3, 126.7, 123.6 (5C, CH_{Aryl}), 123.2 (POC- \underline{CH}_{Aryl}), 121.7 (CH_{Aryl}), 121.0 (POC- \underline{CH}_{Aryl}), 107.6, 100.9, 96.4, 92.3 (C2, C3, C4a, C10a), 63.7 (OCH₃), 26.3 (3C, C(\underline{CH}_3)₃), 21.3, 20.6 (CH₂), 19.1 ($\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$), 16.3, 15.6 (CH₃), -2.3, -2.5 (SiCH₃) ppm

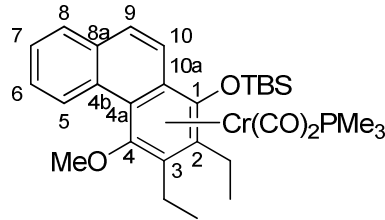
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): $\delta = 189.9$ ppm

EI-MS m/z (%) = 812 (7) [M]⁺, 756 (18) [M-2CO]⁺, 539 (5) [M-2CO-P(OPh)₂]⁺, 446 (5) [M-2CO-P(OPh)₃]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂P(OPh)₃]⁺, 362 (45) [Cr(CO)₂P(OPh)₃]⁺, 310 (22) [P(OPh)₃]⁺, 217 (65) [P(OPh)₂]⁺.

HR-MS: berechnet für C₄₅H₄₉CrO₇PSi [M]⁺: 812.23903, gefunden: 812.23944.

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1903$ (vs, A₁), 1853 (s, B₁) cm⁻¹.

3.1.3. Dicarbonyl(trimethylphosphan)[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 6



$C_{30}H_{43}CrO_4PSi$ $M = 578,72$ g/mol.

Ausbeute: 38 % (220 mg).

R_f - Wert: 0,4 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 9.16$ (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, H5), 7.68 (dd, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H, H8), 7.63 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.66-7.57 (m, 2H, H6/7), 7.24 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.02-2.9 (m, 1H, CH₂), 2.8-2.63 (m, 3H, CH₂), 1.42 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.4 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.95 (d, $^3J_{PH} = 7.8$ Hz, 9H, P(CH₃)₃), 0.37 (s, 3H, SiCH₃), 0.34 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 239.6$ (d, $^1J_{CP} = 21.1$ Hz, Cr(CO)), 238.9 (d, $^1J_{CP} = 21.1$ Hz, Cr(CO)), 132.5 (C1/4), 130 (C1/4), 129.4, 129.2 (2C, C4b/8a), 127.8, 127.6, 126.7, 126.5, 124.5, 123.9 (6C, ArCH), 102.4, 99.5, 93.8, 90.9 (4C, C4a, C10a, C3, C2), 62.9 (OCH₃), 25.7 (C(CH₃)₃), 21.2, 20.2 (2CH₂), 18.6 (d, $^1J_{CP} = 22.5$ Hz, P(CH₃)₃), 18.5 (C(CH₃)₃), 16.4, 15.4 (2CH₂CH₃), -3.2 (2 Si(CH₃)) ppm.

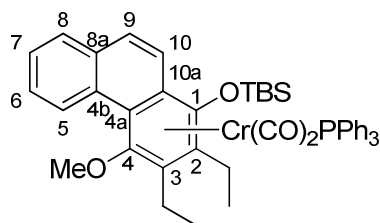
³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 35.0$ ppm.

EI-MS m/z (%) = 578 (1) [M]⁺, 522 (15) [M-2CO]⁺, 446 (4) [M-2CO-PMe₃]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂PMe₃]⁺, 379 (39) [M-Cr(CO)₂PMe₃-CH₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₃₀H₄₃CrO₄PSi [M]⁺: 578.2073, gefunden: 578.2075.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1878 (vs, A₁), 1830 (s, B₁) cm⁻¹.

3.1.4. Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 7



$C_{45}H_{49}CrO_4PSi$ $M = 764.92$ g/mol.

Ausbeute: 60 % (458 mg).

R_f - Wert: 0.6 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.08$ (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 1H, H5), 7.66 (dd, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1H, H6/8), 7.59 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.57 – 7.44 (m, 7H), 7.37 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.33 – 7.2 (m, 9H), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 2.9-2.5 (m, 4H, 2CH₂CH₃), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 7.45$ Hz, 3H, CH₃), 1.28 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.04 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.29 (s, 3H, SiCH₃), 0.28 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 242.9$ (d, $^2J_{CP} = 19.7$ Hz, Cr(CO)), 242.5 (d, $^2J_{CP} = 19.2$ Hz, Cr(CO)), 137.9 (d, $^1J_{CP} = 32$ Hz, 3PC), 133.6 (d, $^2J_{CP} = 10.6$ Hz, 6PCCH), 132.6 (C1/4), 130.1, 129.7 (2C, C4b/8a), 128.6 (C1/4), 128.4, 128.3, 128.2 (3C, ArCH), 128.1 (3 PCCH-CHCH), 127.7 (ArCH), 127.1 (d, $^3J_{CP} = 8.6$ Hz, 6PCCHCHCH), 126.4, 122.6 (2C, ArCH), 102.5, 99.5, 94.4, 92.9 (4C, C2, C3, C4a, C10a), 61.9 (OCH₃), 26.5 (C(CH₃)₃), 21.4, 21.3 (2C, CH₂CH₃), 19.3 (C(CH₃)₃), 16.1, 15.9 (2C, CH₂CH₃), -1.9, -2.5 (2C, SiCH₃) ppm.

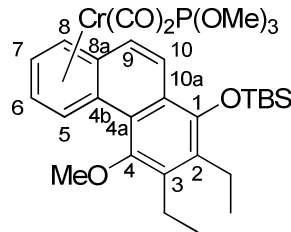
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): $\delta = 88.9$ ppm.

EI-MS m/z (%) = 762 (40) [M]⁺, 708 (60) [M-2CO]⁺, 446 (8) [M-2CO-PPh₃]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂PPh₃]⁺, 379 (30) [M-Cr(CO)₂PPh₃-CH₃]⁺, 262 (90) [PPh₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₄₅H₄₉CrO₄PSi [M]⁺: 764.25429, gefunden: 764.25282.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1891 (vs, A₁), 1886 (s), 1843 (s, B₁), 1835 (s, B₁) cm⁻¹.

3.1.5. Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 8



$C_{30}H_{43}CrO_7PSi$ $M = 626.71$ g/mol.

Ausbeute: 75 % (470 mg).

R_f - Wert: 0.5 (CH_2Cl_2).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.7$ (d, $^3J_{HH} = 9.4$ Hz, 1H, H9/10), 7.5 (dd, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $^4J_{HH} = 3.8$ Hz, 1H, H5), 7.13 (d, $^3J_{HH} = 9.4$ Hz, 1H, H9/10), 5.62 (d, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 1H, H8), 5.28 (m, 1H, H6/7), 5.19 (m, 1H, H6/7), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.28 (d, $^3J_{HP} = 11.3$ Hz, 9H, $P(OMe)_3$), 2.93 – 2.71 (m, 4H, $2CH_2$), 1.28 (t, $^3J_{HH} = 7.44$ Hz, 3H, CH_3), 1.14 (t, $^3J_{HH} = 7.44$ Hz, 3H, CH_3), 1.08 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.16 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.14 (s, 3H, $SiCH_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 237.9$ (d, $^2J_{CP} = 32.9$ Hz, $Cr(CO)$), 237.2 (d, $^2J_{CP} = 31.7$ Hz, $Cr(CO)$), 151.7 (ArC, C1/4), 146.1 (ArC, C1/4), 136.9 (ArCH), 133.4 (ArCH), 125.6 (ArCH), 125.0 (ArC), 123.7 (ArC), 100.6 (d, $^3J_{CP} = 1.2$ Hz, ArC), 100.3 (ArC), 90.1, 88.7, 88.0, 87.6 (4C, ArC), 61.3 (OCH_3), 50.7 (d, $^3J_{CP} = 3$ Hz, $P(OMe)_3$), 26.1 ($C(CH_3)_3$), 20.7, 20.3 (CH_2), 18.7 ($C(CH_3)_3$), 15.9, 14.8 (CH_3), -3.2, -3.3 ($SiCH_3$) ppm.

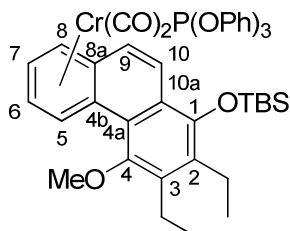
^{31}P -NMR (202 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 219.8$ ppm.

EI-MS m/z (%) = 626 (20) $[M]^+$, 595 (10) $[M-OMe]^+$, 570 (100) $[M-2CO]^+$, 446 (65) $[M-2CO-P(OMe)_3]^+$, 394 (60) $[M-Cr(CO)_2P(OMe)_3]^+$, 379 (15) $[M-Cr(CO)_2P(OMe)_3-Me]^+$, 293 (20) $[M-Cr(CO)_2P(OMe)_3-Me-tBu]^+$, 265 (5) $[M-Cr(CO)_2P(OMe)_3-Me-tBu-Et]^+$, 176 (10) $[Cr(CO)_2P(OMe)_3]^+$, 73 (30) $[SiMe_3]^+$.

HR-MS: berechnet für $C_{30}H_{43}CrO_7PSi$ $[M]^+$: 626.19208, gefunden: 626.1928.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1907 (vs, A_1), 1859 (s, B_1) cm^{-1} .

3.1.6. Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 9



$C_{45}H_{49}CrO_7PSi$ $M = 812.92$ g/mol.

Ausbeute: 64 % (520 mg).

R_f - Wert: 0.3 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.51$ (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, 1H, H9/10), 7.22 – 6.95 (m, 16H), 6.6 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, 1H, H9/10), 4.95 (d, 6.4 Hz, 1H, H8), 4.63 (m, 1H, H6/7), 4.41 (m, 1H, H6/7), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 2.77 – 2.55 (m, 4H, CH₂), 1.12 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3H, CH₃), 1.01 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 0.96 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.02 (s, 3H, SiCH₃), -0.01 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 236.1$ (d, $^2J_{CP} = 32.3$ Hz, Cr(CO)), 235.9 (d, $^2J_{CP} = 32.9$ Hz, Cr(CO)), 152.4 (d, $^2J_{CP} = 7.2$ Hz, POC), 151.5, 146.3 (C1/4), 137.2, 133.8 (C_{Aryl}), 129.3 (POCCH_{Aryl}), 124.99 (C9/10), 124.96 (C_{Aryl}), 124.4 (C9/10), 123.9 (POCCH_{Aryl}), 121.9 (C_{Aryl}), 121.8 (d, $^3J_{CP} = 4.8$ Hz, POCCH_{Aryl}), 100.8, 100.1, 90.9, 89.3, 88.8 (C5/6/7/8/4b/8a), 61.21 (OCH₃), 26.1 (C(CH₃)₃), 20.7, 20.3 (CH₂), 18.7 (C(CH₃)₃), 15.8, 14.6 (CH₃), -3.2, -3.3 (SiCH₃) ppm.

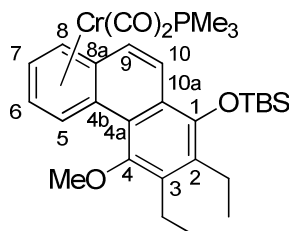
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): $\delta = 204.2$ ppm.

EI-MS m/z (%) = 812 (7) [M]⁺, 756 (30) [M-2CO]⁺, 539 (5) [M-2CO-P(OPh)₂]⁺, 446 (5) [M-2CO-P(OPh)₃]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂P(OPh)₃]⁺, 362 (40) [Cr(CO)₂P(OPh)₃]⁺, 310 (40) [P(OPh)₃]⁺, 217 (50) [P(OPh)₂]⁺.

HR-MS: berechnet für C₄₅H₄₉CrO₇PSi [M]⁺: 812.23903, gefunden: 812.24004.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1922 (vs, A₁), 1870 (s, B₁) cm⁻¹.

3.1.7. Dicarbonyl(trimethylphosphan)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 10



C₃₀H₄₃CrO₄PSi M = 578,72 g/mol.

Ausbeute: 28 % (162 mg).

R_f - Wert: 0,5 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.67 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, H9/10), 7.26 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, H9/10), 7.23-7.19 (m, 1H, H5), 5.49 (d "t", ³J_{HH} = 6.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HP} = 1.3 Hz, 1H, H8), 5.23 (m, 1H, H6/7), 5.06 (m, 1H, H6/7), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.0-2.75 (m, 4H, CH₂), 1.28 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.17 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.88 (d, ²J_{HP} = 7.8 Hz, 9H, P(CH₃)₃), 0.2 (s, 3H, s, 3H, SiCH₃), 0.16 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 240.4 (d, ¹J_{CP} = 21.6 Hz, Cr(CO)), 238.3 (d, ¹J_{CP} = 21.1 Hz, Cr(CO)), 151.0 (C4), 146.1 (C1), 136.9, 133.0 (2C, C2/3), 126.3 (C9/10), 125.2 (C4a/10a), 122.6 (C9/10), 122.0 (C4a/10a), 101.2, 100.7 (2C, C4b/8a), 89.4, 86.9, 85.5, 83.9 (4C, C5/6/7/8), 61.3 (OCH₃), 25.9 (C(CH₃)₃), 20.7, 20.3 (2 CH₂), 20.1 (d, ¹J_{CP} = 23 Hz, P(CH₃)₃), 18.6 (C(CH₃)₃), 15.9, 14.9 (2 CH₃), -3.0, -3.9 (2 SiCH₃) ppm.

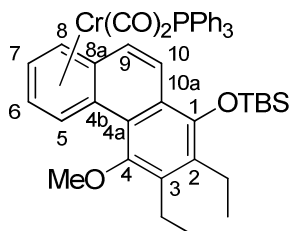
³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.0 ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 578 (5) [M]⁺, 522 (30) [M-2CO]⁺, 446 (5) [M-2CO-PMe₃]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂PMe₃]⁺, 379 (39) [M-Cr(CO)₂PMe₃-CH₃]⁺, 308 (20) [M-Cr(CO)₂PMe₃-^tBu-Et]⁺.

HR-MS: berechnet für C₃₀H₄₃CrO₄PSi [M]⁺: 578.2073, gefunden: 578.2079.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1897 (vs, A₁), 1847 (s, B₁) cm⁻¹.

3.1.8. Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η⁶-4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 11



C₄₅H₄₉CrO₄PSi M = 764.92 g/mol.

Ausbeute: 57 % (430 mg).

R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 1H, H9/10), 7.30-7.22 (m, 15H, 3C₆H₅), 7.17 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, H5), 6.78 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 1H, H9/10), 5.06 (d, ³J_{HH} = 6.41 Hz, 1H, H8), 4.96 ("t", ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, H6/7), 4.65 ("t", ³J_{HH} = 6.14 Hz, 1H, H6/7), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 2.93-2.78 (m, 4H, CH₂), 1.26 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.19 (3H, SiCH₃), 0.17 (3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 240.7 (d, ²J_{CP} = 20.1 Hz, Cr(CO)), 240.3 (d, ²J_{CP} = 20.1 Hz, Cr(CO)), 151.4, 146.2 (C1/4), 139.0 (d, ¹J_{CP} = 33.1 Hz, 3PC), 136.8 (ArC), 133.0 (d, ²J_{CP} = 11.0 Hz, 6PCCH), 128.6 (3PCCHCHCH), 127.6 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, 6PCCHCHCH), 125.5 (C9/10), 125.1 (C4a/10a), 123.8 (C9/10), 122.6 (C4a/10a), 100.2, 98.6 (2C, C4b, C8a), 91.8, 88.8, 88.4, 88.3 (4C, C5, C6, C7, C8), 61.3 (OCH₃), 26.1 (C(CH₃)₃), 20.7, 20.3 (2C, CH₂CH₃), 18.7 (C(CH₃)₃), 16.0, 14.8 (2C, CH₂CH₃), -3.1, -3.2 (2C, SiCH₃) ppm.

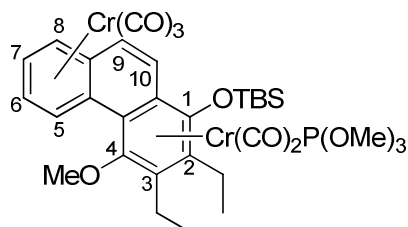
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = 93.0 ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 762 (1) [M]⁺, 394 (100) [M-Cr(CO)₂PPh₃]⁺, 379 (40) [M-Cr(CO)₂PPh₃-CH₃]⁺, 262 (90) [PPh₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₄₅H₄₉CrO₄PSi [M]⁺: 764.25429, gefunden: 764.2543.

IR (PE) ν_(C=O) = 1901 (vs, A₁), 1857 (s, B₁) cm⁻¹.

3.2. Pentacarbonyl-trimethylphosphit[[μ -(η^6 -1,2,3,4,4a,10a: η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]bischrom 12



Zu einer Suspension von 600 mg (0.95 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ -Phenanthren-Komplex **4** und 1.2 Äquivalenten (1.15 mmol, 215 mg) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ in 20 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur langsam 3.6 Äquivalente (485 mg) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird der unlösliche Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule abgefiltriert. Das orange gefärbte Filtrat wird danach im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan). Man erhält 166 mg (0.22 mmol, 23 % Ausbeute) eines roten Feststoffes.

$\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{PSi}$ $M = 762.74$ g/mol.

Ausbeute: 23 % (166 mg).

R_f - Wert: 0.3 (CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.46$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.51$ Hz, 1H, H9/10), 7.35 - 7.32 (m, 1H, H5), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.51$ Hz, 1H, H9/10), 5.77 - 5.74 (m, 1H, H8), 5.51 - 5.55 (m, 2H, H6/7), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 3.25 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 3.02 - 2.9 (m, 2H, CH_2), 2.85 - 2.72 (m, 2H, CH_2), 2.64 - 2.56 (m, 4H, 2 CH_2), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.44$ Hz, 6H, 2 CH_3), 1.05 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.24 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 238.5$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.8$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2$), 238.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 24.4$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2$), 233.2 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 128.5, 127.5, 127.4, 122.7 (4C, C1/4/9/10), 107.8, 107.7, 103.3, 102.8, 100.5, 92.9, 92.2, 92.1, 92.0, 86.9 (10C), 64.6 (OCH_3), 50.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 26.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 21.6 (CH_2), 20.5 (CH_2), 18.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 16.9, 15.5 (2 CH_3), 0.9, -2.4 (2 SiCH_3) ppm.

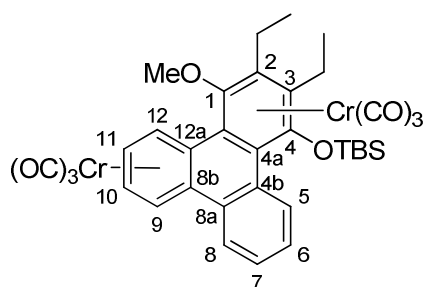
$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.94$ ppm.

EI-MS m/z (%) = 762 (25) $[M]^+$, 706 (10) $[M-2CO]^+$, 582 (30) $[M-2CO-P(OMe)_3]^+$, 554 (10) $[M-2CO-P(OMe)_3-CO]^+$, 526 (20) $[M-2CO-P(OMe)_3-2CO]^+$, 498 (20) $[M-2CO-P(OMe)_3-3CO]^+$, 446 (100) $[M-2CO-P(OMe)_3-Cr(CO)_3]^+$, 394 (50) $[M-Cr(CO)_3-Cr(CO)_2P(OMe)_3]^+$, 379 (20) $[M-Cr(CO)_3-Cr(CO)_2P(OMe)_3-Me]^+$.

HR-MS: berechnet für $C_{33}H_{43}Cr_2O_{10}PSi$ $[M]^+$: 762.11733, gefunden: 762.11732

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1969 (vs, A_1), 1907 (vs, B_1), 1897 (vs, A_1), 1859 (m, B_1) cm^{-1} .

3.3. Hexacarbonyl[(μ -[η^6 -1,2,3,4,4a,12b: η^6 -8b,9,10,11,12,12a])-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen]bischrom 18



Zu einer Suspension von 1 g (1.7 mmol) $Cr(CO)_3$ -Triphenylen-Komplex **17** und 1.2 Äquivalenten (2.04 mmol, 382 mg) $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ in 20 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 3.6 Äquivalente (870 mg) $BF_3 \cdot OEt_2$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird der unlösliche Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule abgefiltert. Das orange gefärbte Filtrat wird danach im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Dichlormethan 1:1). Man erhält 166 mg (0.22 mmol, 56 % Ausbeute) eines dunkelroten Feststoffes.

$C_{35}H_{36}Cr_2O_8Si$ $M = 716.73$ g/mol.

Ausbeute: 56 % (680 mg).

R_f - Wert: 0.3 (PE/ CH_2Cl_2 1:1).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.80$ (dd, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1H, H5), 8.03 (dd, $^3J_{HH} = 8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H, H8), 7.52-7.4 (m, 2H, H6/7), 7.29-7.26 (m, 1H, H12), 6.52-6.48 (m, 1H, H9), 5.65-5.6 (m, 2H, H11/10), 3.76 (s, OCH₃), 3.0-2.9 (m, 1H, CH₂), 2.74-2.6 (m, 2H, CH₂), 2.34-2.23 (m, 1H, CH₂), 1.35 (t, $^3J_{HH} = 7.42$ Hz, CH₃), 1.34 (t, $^3J_{HH} = 7.42$ Hz, CH₃), 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.0 (s, SiCH₃), -0.3 (s, SiCH₃) ppm.

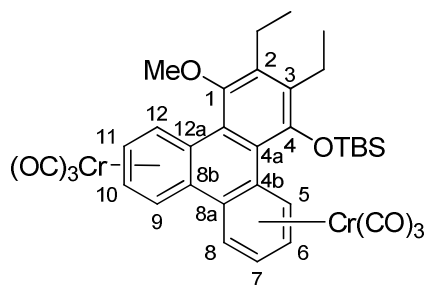
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 232.9$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 231.8 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 131.2 (C4b/8a), 128.8 , 128.7 , 127.3 , 122.2 (4C, C5/6/7/8), 125.8 , 125.9 (2C, C1/4), 115.1 , 104.9 , 103.7 , 103.3 , 99.6 , 92.3 , 91.8 , 90.2 , 86.8 (9C), 67.4 (OCH_3), 25.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.9 (CH_2), 19.3 (CH_2), 19.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.3 (CH_3), 14.6 (CH_3), -3.2 , -4.9 (2C, 2SiCH_3) ppm.

EI-MS m/z (%) = 716 (40) $[\text{M}]^+$, 632 (50) $[\text{M}^+-3\text{CO}]^+$, 604 (40) $[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 548 (100) $[\text{M}-6\text{CO}]^+$, 498 (70) $[\text{M}-6\text{CO}-\text{Cr}]^+$, 444 (10) $[\text{M}-2\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$ $[\text{M}]^+$: 716.09897 , gefunden: 716.0987 .

IR (PE) $\nu_{\text{C=O}} = 1970$ (m, A_1), 1959 (vs, A_1), 1913 (sh, B_1), 1899 (s, B_1), 1884 (s, B_1) cm^{-1} .

3.4. Hexacarbonyl[(μ -[η^6 -4b,5,6,7,8,8a: η^6 -8b,9,10,11,12,12a]-1-tert-butylidimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxytriphenylen]bischrom **19**



400 mg (0.56 mmol) Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Triphenylen-Komplex **18** werden in 20 ml Di-*n*-butylether gelöst und die Lösung anschließend auf 90°C (120°C) erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald die Banden des Startkomplexes nicht mehr detektierbar sind oder starke Zersetzung, erkennbar an der Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, eintritt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man erhält unter Reaktionsführung bei 90°C 250 mg (0.38 mmol, 62 % Ausbeute) und bei Reaktionsführung unter 120°C 130 mg (0.18 mmol, 32 % Ausbeute) eines gelben Feststoffes.

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$ $M = 716.73$ g/mol.

Ausbeute: 90°C : 62 % (250 mg); 120°C : 32 % (130 mg).

R_f -Wert: 0.3 (PE/ CH_2Cl_2 2:1).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.94$ Hz, 1H, H12/5), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.34$ Hz, 1H, H12/5), 6.25 (m, 2H), 5.69 (m, 1H), 5.51 (m, 3H), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 2.85 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.64 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.36$ Hz, 3H, CH_3), 1.39 (t,

$^3J_{\text{HH}} = 7.36$ Hz, 3H, CH₃), 1.1 (s, 9H, C(CH₃)₃), -0.14 (s, 3H, SiCH₃), -0.24 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

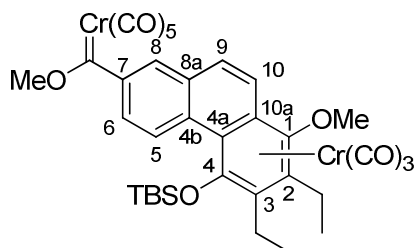
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 231.2$ (Cr(CO)₃), 231.1 (Cr(CO)₃), 150.9, 145.9 (C1, C4), 138.3, 137.5 (C2, C3), 119.8, 119.6 (C4a, C12b), 103.4, 102.4, 97.0, 96.8 (C4b, C8a, C8b, C12a), 92.2, 91.5, 90.8, 90.1, 89.7, 88.0, 84.9, 83.8 (C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12), 61.2 (OCH₃), 24.8 (C(CH₃)₃), 19.7, 19.3 (CH₂), 17.2 (C(CH₃)₃), 14.4, 13.7 (CH₃), -4.3, -6.8 (SiCH₃) ppm.

EI-MS m/z (%) = 716 (10) [M]⁺, 632 (20) [M-3CO]⁺, 604 (20) [M-4CO]⁺, 548 (40) [M-6CO]⁺, 496 (100) [M-Cr(CO)₃-3CO]⁺, 444 (100) [M-2Cr(CO)₃]⁺, 429 (20) [M-2Cr(CO)₃-CH₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₃₅H₃₆Cr₂O₈Si [M]⁺: 716.09897, gefunden: 716.0983.

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1969$ (vs, A₁), 1961 (s, A₁), 1913 (vs, E), 1905 (sh, E) cm⁻¹.

3.5. Pentacarbonyl[(7-(tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom)-yl)methoxycarben]chrom **22**



Gemäß **AAV1** werden 1.2 g (1.97 mmol) Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **21** in Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.17 mmol *n*-BuLi und 477 mg Cr(CO)₆ umgesetzt. Nach Methylierung mit 320 mg (2.17 mmol) Me₃OBF₄ erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 1:1) 960 mg (1.26 mmol, 64%, Ausbeute) eines roten Feststoffes.

C₃₅H₃₆Cr₂O₁₁Si M = 764.73 g/mol.

Ausbeute: 64 % (850 mg).

R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.01$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 1H, H5), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.65 (s, 1H, H8), 7.59 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, H6), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 4.87 (s, 3H, OCH₃), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.0-2.9 (m, 1H, CH₂), 2.8-2.58 (m, 2H, CH₂), 2.35-2.25 (m, 1H, CH₂), 1.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 1.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.06 (s, SiCH₃), -0.3 (s, SiCH₃) ppm.

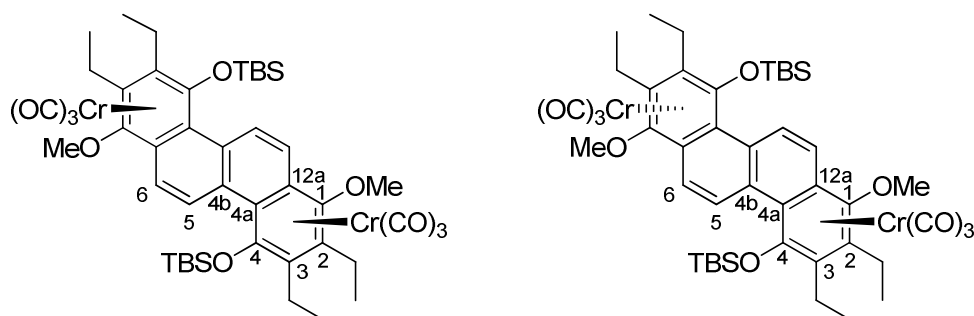
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 347.6$ (C_{Carben}), 233.3 (Cr(CO)₃), 223.9 (CO, trans), 216.23 (CO, cis), 151.4 (C7), 140.3, 133.5, 132.5, 129.6, 128.6, 127.8, 123.6, 123.2, 120.6 (9C), 112.6, 104.1, 103.8, 83.8 (C2/3/4a/10a), 67.5, 67.3 (2OCH₃), 25.8 (C(CH₃)₃), 21.7 (C(CH₃)₃), 19.4, 19.0, 18.6, 14.9 (2 CH₂CH₃), -2.5, -3.6 (SiCH₃) ppm.

EI-MS m/z (%) = 764 (25) [M]⁺, 652 (50) [M-4CO]⁺, 624.1 (10) [M-5CO]⁺, 596 (10) [M-6CO]⁺, 540 (20) [M-8CO]⁺, 488 (20) [M-8CO-Cr]⁺.

HR-MS: berechnet für C₃₅H₃₆Cr₂O₁₁Si [M]⁺: 764.08371, gefunden: 764.08181.

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 2061$ (s, A₁), 1957 (vs, A₁), 1942 (sh), 1889 (br, E) cm⁻¹.

3.6. Hexacarbonyl[(μ -[η^6 -1,2,3,4,4a,12a: η^6 -6a,7,8,9,10,10a])-bis(4,10-*tert*-butyldimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysene]bischrom **23**



Gemäß **AAV2** werden 1.6 g (2.09 mmol) **22** gelöst und mit 670 mg (8.4 mmol) 3-Hexin umgesetzt. Anschließend *in situ* Schützung mit 900 mg (8.4 mmol) 2,6-Lutidin und 830 mg (3.1 mmol) TBSOTf liefert nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 1:1) als erste Fraktion das *anti*-Diastereomer mit 742 mg (0.8 mmol, 38 % Ausbeute) als roten Feststoff und als zweite Fraktion das *syn*-Diastereomer mit 148 mg (0.16 mmol, 8 % Ausbeute) als rot-braunen Feststoff.

Fraktion 1 *anti*-Diastereomer - **23-anti**:

C₄₆H₆₀Cr₂O₁₀Si₂ M = 933.13 g/mol.

Ausbeute: 38 % (742 mg).

R_f - Wert: 0.3 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.99 (d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 1H, H5), 7.58 (d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 1H, H6), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 2.95 (dq, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH₂CH₃), 2.69 (dq, ²J_{HH} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH₂CH₃), 2.59 (dq, ²J_{HH} = 14.6 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, CH₂CH₃), 2.27 (dq, ²J_{HH} = 14.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH₂CH₃), 1.38 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.31 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.04 (s, 3H, SiCH₃), -0.2 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 232.9 (Cr(CO)₃), 139.3 (C4b), 131.7 (C5/6), 130.5, 128.0 (C1,C4), 119.6 (C5/6), 112.0, 104.5, 103.3, 84.9 (C2,C3, C4a, C12a), 68.1 (OCH₃), 25.9 (C(CH₃)₃), 21.7 (CH₂), 19.5 (CH₂), 18.9 (C(CH₃)₃), 18.5 (CH₃), 14.6 (CH₃), -2.4 (SiCH₃), -3.9 (SiCH₃) ppm.

FAB-MS *m/z* = 933.3 [M]⁺.

IR (PE) ν_(C=O) = 1967 (vs, A₁), 1947 (w), 1895 (s, E), 1870 (s, E) cm⁻¹.

Fraktion 2 *syn*-Diastereomer 23-*syn*:

C₄₆H₆₀Cr₂O₁₀Si₂ M = 933.13 g/mol.

Ausbeute: 8 % (148 mg).

R_f - Wert: 0.6 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

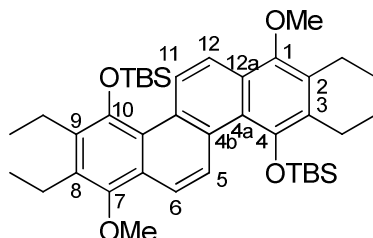
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.04 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 1H H5), 7.79 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 1H, H6), 3.96 (s, OCH₃, 3H), 2.97 - 2.87 (m, 1H, CH₂), 2.75 - 2.61 (m, 3H, CH₂), 1.38 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.36 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.12 (s, 3H, SiCH₃), 0.1 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 233.8 (Cr(CO)₃), 129.8 (C5/6), 121.2 (C5/6), 101.7, 104.5, 107.1, 110.8 (C2, C3, C4a, C12a), 65.9 (OCH₃), 26.4 (C(CH₃)₃), 21.8 (CH₂), 20.8 (CH₂), 19.3 (C(CH₃)₃), 17.6 (CH₃), 15.9 (CH₃), -1.9 (SiCH₃), -2.4 (SiCH₃) ppm.

ESI-MS (Positivmodus) *m/z* = 933.3 [M]⁺.

IR (PE) ν_(C=O) = 1951 (vs, A₁), 1886 (s, E) cm⁻¹.

3.7. 2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysen-4,10-diyl)bis(oxy)bis(*tert*-butyldimethylsilan 23-L



100 mg (0.11 mmol) **23** (*syn*- oder *anti*-Diastereomer) werden in Di-*n*-butyläther gelöst und auf 75°C erhitzt. Die Reaktion wird nach zwei Stunden abgebrochen. Nach entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Pentolether/Dichlormethan 3:1) erhält man 42 mg (0.06 mmol, 54 % Ausbeute) eines farblosen Feststoffes.

$C_{40}H_{60}O_4Si_2$ $M = 660.07$ g/mol.

Ausbeute: 54 % (42 mg).

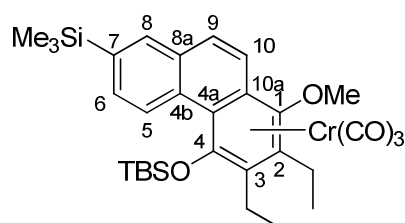
R_f - Wert: 0.5 (PE/CH₂Cl₂ 3:1).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃Cl): $\delta = 9.17$ (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H6/11), 7.87 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H5/12), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 2.87 (m, 4H, CH₂), 1.29 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.1 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

EI-MS $m/z = 660.4$ (100) [M]⁺, 603.3 (10) [M-C₄H₉]⁺, 574.3 (10) [M-C₄H₉-2CH₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₄₀H₆₀O₄Si₂ [M]⁺: 660.40301, gefunden: 660.4029.

3.8. Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilylphenanthren]chrom 24



610 mg (1 mmol) **21** werden in Tetrahydrofuran gelöst bei einer Temperatur von -78°C mit *n*-BuLi umgesetzt. Man rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur und gibt danach 3 Äquivalente SiMe_3Cl (3 mmol, 325 mg) dazu. Das Kühlbad wird entfernt und die Reaktionsmischung auf über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und folgender säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man 480 mg (0.8 mmol, 80% Ausbeute) eines gelben Feststoffes.

$\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{CrO}_5\text{Si}_2$ $M = 602.83$ g/mol.

Ausbeute: 80 % (480 mg)

R_f – Wert: 0.5 (PE/ CH_2Cl_2 , 2/1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.96$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H5), 7.81 (s, H8), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, H9/10), 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H6), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, H9/10), 3.9 (s, OCH_3), 3.03 – 2.81 (m, CH_2CH_3), 2.78 – 2.55 (m, 2x CH_2CH_3), 2.39 – 2.17 (m, CH_2CH_3), 1.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 1.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 1.07 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.02 (s, SiCH_3), - 0.37 (s, SiCH_3) ppm.

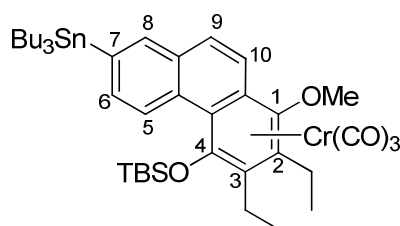
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.9$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 140.3, 139.6 (2C), 133.9, 132.9, 131.9 (C5, C6, C8), 131.8 (1C), 129.5, 128.3 (C1, C4), 127.3, 118.7 (C9, C10), 112.2, 104.6, 103.5, 85.3 (C2, C3, C4a, C10a), 68.4 (OCH_3), 26.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 20.6 (CH_2), 20.1 (CH_2), 19.7 (CH_3), 15.8 (CH_3), 0.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -1.3 (SiCH_3), -2.4 (SiCH_3) ppm.

EI-MS m/z (%) = 602 (10) $[\text{M}]^+$, 518 (100) $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 466 (60) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$, 394 (70) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{SiCH}_3]^+$, 73 (60) $[\text{SiMe}_3]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{CrO}_5\text{Si}_2$ $[\text{M}]^+$: 602.1976, gefunden: 602.1981.

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1959$ (vs, A_1), 1895 (s, E), 1884 (s, E) cm^{-1} .

3.9. **Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-tributyl-stannylphenanthren]chrom 25**



610 mg (1 mmol) **21** werden in Tetrahydrofuran gelöst bei einer Temperatur von -78°C mit *n*-BuLi umgesetzt. Man rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur und gibt danach 3 Äquivalente SnBu_3Cl (3 mmol, 980 mg) dazu. Das Kühlbad wird entfernt und die Reaktionsmischung über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und folgender säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man 370 mg (0.45 mmol, 45% Ausbeute) eines orange gefärbten Öles.

$\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{CrO}_5\text{SiSn}$ $M = 819.69$ g/mol.

Ausbeute: 45% (80 mg).

R_f - Wert: 0.4 (PE/ CH_2Cl_2 : 2/1).

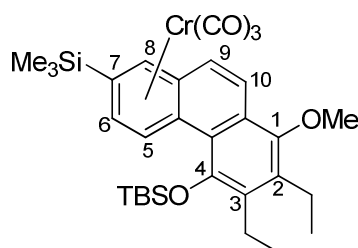
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.93$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H5), 7.78 (s, H8), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, H9/10), 7.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H6), 7.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, H9/10), 3.95 (s, OCH_3), 3.0 – 3.86 (m, CH_2), 2.76 – 2.6 (m, 2CH_2), 2.36 – 2.23 (m, CH_2), 1.58 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 6H, 3CH_2), 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz, 3H, CH_3), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz, 3H, CH_3), 1.12 (m, 6H, CH_2), 1.06 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 9H, 3CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.9$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 141.6 (C), 140.2 (C), 136.7 (CH), 135.2 (CH), 132.8 (CH), 131.0 (C), 129.7 (C), 128.3 (C), 127.2, 118.5 (CH), 112.0, 104.5, 103.4, 85.6 (C2, C3, C4a, C10a), 67.2 (OCH_3), 29.1, 27.3 ($6\times\text{CH}_2$), 25.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.6 (CH_2), 19.4 (CH_2), 18.9 (CH_3), 18.6 (CH_3), 14.7 (SnCH_2), 13.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.7 ($3\times\text{CH}_3$), -2.6 (SiCH_3), -3.6 (SiCH_3) ppm.

EI-MS m/z (%) = 820 (30) $[\text{M}]^+$, 736 (10) $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 684 (10) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$, 627 (10) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$.

IR (PE) $\nu_{\text{C=O}} = 1957$ (vs, A_1), 1895 (s, E), 1882 (s, E) cm^{-1} .

3.10. Tricarbonyl[(η^6 -**4b,5,6,7,8,8a**)-2,3-diethyl-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilyl-phenanthren]chrom **26**



230 mg (0.38 mmol) **24** werden in 20 ml Di-*n*-Butylether gelöst und auf 100°C erhitzt. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt und, sobald das Statmaterial weitgehend abreagiert ist, abgebrochen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulen-chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man erhält 130 mg (0.21 mmol, 56 % Ausbeute) eines gelben Feststoffes.

$C_{32}H_{45}CrO_5Si_2$ $M = 602.83$ g/mol.

Ausbeute: 56 % (130 mg)

R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.7$ (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, H9/10), 7.53 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, H5), 7.22 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, H9/10), 6.05 (d, $^5J_{HH} = 1.1$ Hz, H8), 5.47 (dd, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $^5J_{HH} = 1.1$ Hz, H6), 3.87 (s, OCH₃), 3.11 – 2.88 (m, 2x CH₂), 2.78 – 2.56 (m, 2x CH₂), 1.26 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH₃), 1.18 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH₃), 1.15 (s, C(CH₃)₃), 0.39 (s, Si(CH₃)₃), - 0.08 (s, SiCH₃), - 0.27 (s, SiCH₃) ppm.

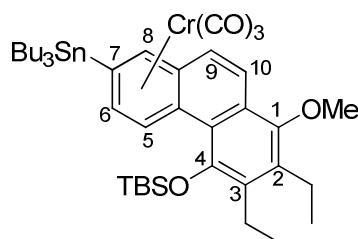
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 234.3$ (Cr(CO)₃), 150.6, 148.2 (C1, C4), 137.7, 137.5 (C2, C3), 126.9 (C9/10), 126.8 (C4a/10a), 123.8 (C9/10), 121.6 (C4a/10a), 108.9 (C7), 102.1, 101.4 (C4b/8a), 98.9, 97.1, 91.6 (C5, C6, C8), 64.1 (OCH₃), 27.2 (C(CH₃)₃), 22.2 (C(CH₃)₃), 21.4 (CH₂), 19.6 (CH₂), 16.8 (CH₃), 16.3 (CH₃), 0.0 (Si(CH₃)₃), -1.6 (SiCH₃), -3.7 (SiCH₃) ppm.

EI-MS m/z (%) = 602 (10) [M]⁺, 518 (100) [M-3CO]⁺, 466 (20) [M-Cr(CO)₃]⁺, 394 (20) [M-Cr(CO)₃-SiCH₃]⁺, 73 (20) [SiMe₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₃₂H₄₅CrO₅Si₂ [M]⁺: 602.1976, gefunden: 602.1973.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1967 (vs, A₁), 1902 (s, E), 1894 (s, E) cm⁻¹.

3.11. Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-tributyl-stannylphenanthren]chrom **27**



300 mg (0.37 mmol) **25** werden in 20 ml Di-*n*-Butylether gelöst und auf 100°C erhitzt. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt und, sobald das Startmaterial weitgehend abreagiert, ist abgebrochen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulen-chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man erhält 132 mg (0.16 mmol, 44 % Ausbeute) eines orange gefärbten Öles.

$C_{41}H_{63}CrO_5SiSn$ $M = 819.69$ g/mol.

Ausbeute: 44 % (132 mg).

R_f – Wert: 0.3 (PE/CH₂Cl₂ : 2/1).

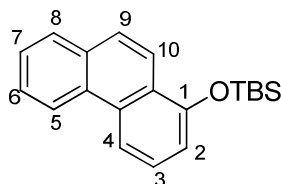
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.69$ (d, $^3J_{HH} = 9.24$ Hz, 1H, H9/10), 7.52 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, H5), 7.21 (d, $^3J_{HH} = 9.24$ Hz, 1H, H9/10), 5.97 (s, 1H, H8), 5.39 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, H6), 3.86 (s, OCH₃), 3.1 – 2.8 (m, 2H, CH₂), 2.7 – 2.5 (m, 2H, CH₂), 1.7 – 1.5 (m, 6H, 3CH₂), 1.4 (q, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 6H, CH₂), 1.29 – 1.17 (m, 12H, 3CH₂, 2CH₃), 1.14 (s, 9H, (CH₃)₃), 0.93 (t, $^3J_{HH} = 7.26$ Hz, 9H, 3CH₃), -0.09 (s, SiCH₃), -0.28 (s, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 233.5$ (Cr(CO)₃), 149.3 (C1/4), 147.0 (C1/4), 136.3 (C9/10), 136.0 (C9/10), 125.8, 125.4, 122.3, 120.6 (C2, C3, C4a, C10a), 107.6, 102.1, 101.1, 100.3, 97.9, 91.4 (C4b, C5, C6, C7, C8, C8a), 62.9 (OCH₃), 28.9, 27.3 (6xCH₂), 25.9 (C(CH₃)₃), 20.9 (CH₂), 20.3 (CH₂), 18.4 (CH₃), 15.6 (CH₃), 15.1 (SnCH₂), 13.7 (Si(CH₃)₃), 10.4 (3xCH₃), -2.8 (SiCH₃), -4.9 (SiCH₃) ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 820 (20) [M]⁺, 736 (50) [M-3CO]⁺, 680 (100) [M-Cr(CO)₃]⁺, 624 (80) [M-Cr(CO)₃-C(CH₃)₃]⁺.

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1965$ (vs, A₁), 1905 (s, E), 1889 (s, E) cm⁻¹.

3.12. *Tert*-butyldimethyl(phenanthren-1-yloxy)silan **32**



5 mmol (970 mg) 1-Phenanthrenol **31** werden in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 4 Äquivalenten (20 mmol, 2.1 g) 2,6-Lutidin, 50 mg DMAP und 1.5 Äquivalenten (7.5 mmol, 2 g) TBSOTf umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel darauf im Ölpumpenvakuum entfernt und der

Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man erhält 1.5 g (4.9 mmol, 98 % Ausbeute) eines farblosen Öles.

C₂₀H₂₄OSi M = 308.49 g/mol.

Ausbeute: 98 % (1.5 g).

R_f – Wert: 0.6 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

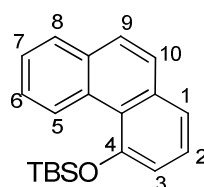
¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.76 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H4), 8.41 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H5), 8.2 (d, ³J_{HH} = 9 Hz, H9/10), 7.95 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, H8), 7.82 (d, ³J_{HH} = 9 Hz, H9/10), 7.64 – 7.53 (m, H6/7), 7.56 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H3), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, H8), 1.1 (s, C(CH₃)₃), 0.3 (s, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 153.1 (C1), 133.1, 132.9 131.2, 126.4 (C4a, C4b, C8a, C10a), 129.5 (CH_{Aryl}), 127.8 (CH_{Aryl}), 127.7 (CH_{Aryl}), 127.6 (CH_{Aryl}), 126.9 (CH_{Aryl}), 124.1 (CH_{Aryl}), 121.7 (CH_{Aryl}), 116.8 (CH_{Aryl}), 115.7 (CH_{Aryl}), 26.4 (C(CH₃)₃), 19.1 (C(CH₃)₃), - 3.9 (SiCH₃) ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 308 (40) [M]⁺, 251 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺, 235 (30) [M-OC(CH₃)₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₂₀H₂₄OSi [M]⁺: 308.1596, gefunden: 308.1594.

3.13. *Tert*-butyldimethyl(phenanthren-4-yloxy)silan **33**



4 mmol (780 mg) 4-Phenanthrenol **30** werden in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 4 Äquivalenten (16 mmol, 1.7 g) 2,6-Lutidin, 50 mg DMAP und 1.5 Äquivalenten (6 mmol, 1.6 g) TBSOTf umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel daraufhin im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man erhält 860 mg (2.8 mmol, 98 % Ausbeute) eines farblosen Feststoffes.

C₂₀H₂₄OSi M = 308.49 g/mol.

Ausbeute: 70 % (860 mg).

R_f - Wert: 0.7 (PE/CH₂/Cl₂ : 2/1).

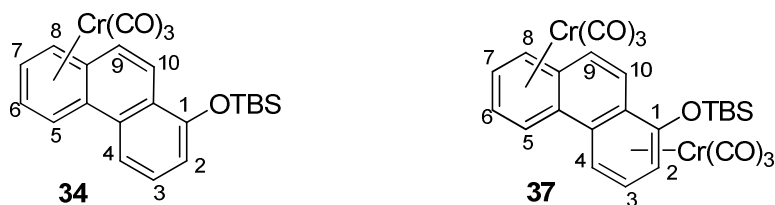
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.73 (m, 1H, H5), 7.86 (m, 1H, H8), 7.7 (br, 2H, H9/10), 7.58 (m, 2H, H6/7), 7.52 (dd, ³J_{HH} = 7.74 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H1/3), 7.44 (t, ³J_{HH} = 7.74 Hz, 1H, H2), 7.13 (dd, ³J_{HH} = 7.74 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H1/3), 1.1 (s, 9H, (CH₃)₃), 0.35 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.4 (C4), 134.9, 132.6, 130.3 (3x C_{Aryl}), 128.5, 128.0, 127.5, 127.2, 126.2, 125.9, 125.6 (7x CH_{Aryl}), 122.6 (C_{Aryl}), 121.9, 117.4 (C9/10), 26.2 (C(CH₃)₃), 18.8 (C(CH₃)₃), -2.6 (SiCH₃) ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 308 (30) [M]⁺, 251 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺, 235 (40) [M-OC(CH₃)₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₂₀H₂₄OSi [M]⁺: 308.1596, gefunden: 308.1596.

3.14. Tricarbonyl[(η⁶-4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom **34** und Hexacarbonyl[μ(η⁶-4b,5,6,7,8,8a:η⁶-1,2,3,4,4a,10a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenanthren]bischrom **37**



2 mmol (617 mg) **32** werden in einem Gemisch von Tetrahydrofuran/Di-*n*-butylether 1:10 gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Cr(CO)₆ (3 mmol, 660 mg) 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man 220 mg (0.5 mmol, 25 %, **34**) eines gelben Feststoffes.

1 mmol (310 mg) **32** wird in Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Cr(CO)₃(CH₃CN)₃ (1.5 mmol, 390 mg) 16 Stunden auf 75°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man 170 mg (0.38 mmol, 25 %, **34**) eines gelben Feststoffes.

1 mmol (310 mg) **32** wird in Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naph})$ (1.5 mmol, 400 mg) 6 Stunden auf 75°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man 200 mg (0.45 mmol, 45 %, **34**) eines gelben Feststoffes.

2 mmol (617 mg) **32** werden in 1,4-Dioxan gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (3 mmol, 560 mg) 6 Stunden auf 105°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man als erste Fraktion 720 mg (1.6 mmol, 81 %, **34**) eines gelben Feststoffes, als zweite Fraktion 46 mg (0.08 mmol, 4 %, **37**) eines gelben Feststoffes.

34:

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{CrO}_4\text{Si}$ M = 444.52 g/mol.

Ausbeute: 81 % (720mg).

R_f- Wert: 0.6 (PE/ CH_2Cl_2 , 2/1).

¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.03 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, H9), 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H4), 7.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H3), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H10), 7.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H2), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, H5), 6.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, H8), 5.61 (td, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H6/7), 5.58 (td, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H6/7), 1.07 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.31 (s, 3H, SiCH_3), 0.29 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 233.1 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 153.3 (C1), 131.4 (C10a), 130.5, 129.1, 128.9, 125.6, 117.4 (C2, C3, C4, C9, C10), 121.5 (C4a), 104.1, 102.1, (C4b, C8a), 93.1, 92.6, 92.5, 87.6 (C5, C6, C7, C8), 26.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -3.9 (SiCH_3), -4.1 (SiCH_3) ppm.

EI-MS m/z (%) = 444 (50) $[\text{M}]^+$, 388 (10) $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 360 (90) $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 308 (50) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$, 251 (100) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$, 225 (30) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3-t\text{Bu}-2\text{CH}_3]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{CrO}_4\text{Si}$ $[\text{M}]^+$: 444.0849, gefunden: 444.0858.

IR (PE) $\nu_{\text{C=O}}$ = 1969 (vs, A_1), 1896 (s, E) cm^{-1} .

37:

 $C_{26}H_{24}Cr_2O_7Si$ M = 580.54 g/mol.

Ausbeute: 4 % (46 mg)

 R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.82 (dd, ³J_{HH} = 9.5 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, H9), 7.45 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 1H, H10), 6.84 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.43 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 1H, H4), 6.35 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H8), 6.07 ("t", ³J_{HH} = 7 Hz, 1H, H3), 5.95 - 5.98 (m, 2H, H6/H7), 5.67 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 1H, H2), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.53 (s, SiCH₃), 0.43 (s, SiCH₃) ppm.

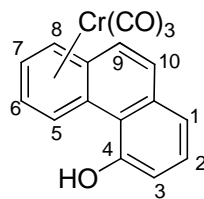
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 233.9 (Cr(CO)₃), 233.4 (Cr(CO)₃), 136.7 (C1), 128.3, 125.2 (C9, C10), 103.5, 103.4, 101.0, 95.5 (C4a, C4b, C8a, C10a), 95.3, 94.7, 94.2, 94.1, 88.9, 82.9, 82.0 (C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8), 26.0 (C(CH₃)₃), 18.9 (C(CH₃)₃), -4.4 (SiCH₃), -4.5 (SiCH₃) ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 580 (10) [M]⁺, 496 (10) [M-3CO]⁺, 360 (40) [M-Cr(CO)₃-3CO]⁺, 308 (50) [M-2Cr(CO)₃]⁺, 251 (100) [M-2Cr(CO)₃-C₄H₉]⁺, 235 (30) [M-2Cr(CO)₃-C₄H₉-CH₃]⁺, 220 (10), [M-2Cr(CO)₃-C₄H₉-2CH₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₂₆H₂₄Cr₂O₇Si [M]⁺: 580.01015, gefunden 580.0097.

IR (PE) ν_(C=O) = 1964 (vs, A₁), 1903 (s, E) cm⁻¹.

3.15. Tricarbonyl[(η⁶-4b,5,6,7,8,8a)-4-hydroxyphenanthren]chrom 35



1 mmol (310 mg) **30** wird in einem Gemisch von 20 ml Tetrahydrofuran/Di-*n*-butylether 1:10 gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Cr(CO)₆ (1.5 mmol, 370 mg) 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Dichlormethan) erhält man 20 mg (0.12 mmol, 12 %) eines gelben Feststoffes.

1 mmol (310 mg) **33** wird in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (1.5 mmol, 390 mg) 16 Stunden auf 75°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Dichlormethan) erhält man 33 mg (0.1 mmol, 10 %) eines gelben Feststoffes.

1 mmol (310 mg) **33** wird in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naph})$ (1.5 mmol, 400 mg) 6 Stunden auf 75°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Dichlormethan) erhält man 46 mg (0.14 mmol, 14 %) eines gelben Feststoffes.

2 mmol (617 mg) **33** werden in 20 ml 1,4-Dioxan gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (3 mmol, 560 mg) 6 Stunden auf 105°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Dichlormethan) erhält man 125 mg (0.38 mmol, 19 %) eines gelben Feststoffes.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ $M = 330.26 \text{ g/mol}$.

Ausbeute: 18 % (140 mg).

R_f - Wert: 0.4 (CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton): $\delta = 9.93$ (s, OH), 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, H5), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H9/10), 7.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, H2), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H9/10), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, H1/3), 7.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, H1/3), 6.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, H8), 5.82 („t“, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, H6/7), 5.72 („t“, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, H6/7) ppm.

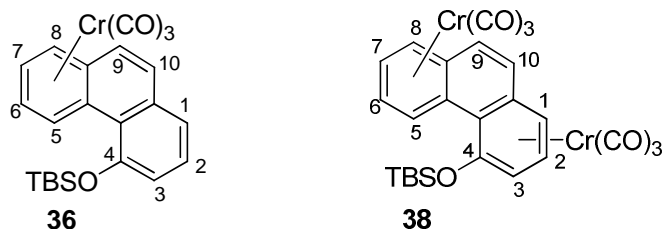
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton): $\delta = 234.9$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 157.8 (C4), 136.1 (C10a), 131.9, 130.2, 127.9, 122.4, 116.4 (C1, C2, C3, C9, C10), 18.8 (C4a), 105.6, 104.9 (C4a, C8a), 94.7, 94.6, 94.4, 94.0 (C5, C6, C7, C8) ppm.

EI-MS m/z (%) = 330 (25) $[\text{M}]^+$, 274 (20) $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 246 (100) $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 194 (75) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ $[\text{M}]^+$: 329.99842, gefunden: 329.9988.

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1957$ (vs, A_1), 1878 (s, E) cm^{-1} .

3.16. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 36 und Hexacarbonyl[μ (η^6 -4b,5,6,7,8,8a: η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-4-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenanthren]bischrom 38



1 mmol (310 mg) **33** wird in einem Gemisch von Tetrahydrofuran/Di-*n*-butylether 1:10 gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1.5 mmol, 330 mg) 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man 102 mg (0.23 mmol, 23 %, **36**) eines gelben Feststoffes.

1 mmol (310 mg) **33** wird in Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (1.5 mmol, 390 mg) 16 Stunden auf 75°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man als erste Fraktion 124 mg (0.28 mmol, 28 %, **36**) eines gelben Feststoffes und als zweite Fraktion 41 mg (0.07 mmol, 7 %, **38**) als gelben Feststoff.

1 mmol (310 mg) **33** wird in Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naph})$ (1.5 mmol, 400 mg) 6 Stunden auf 75°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man als erste Fraktion 130 mg (0.29 mmol, 29 %, **36**) eines gelben Feststoffes und als zweite Fraktion 30 mg (0.05 mmol, 5 %, **38**) eines gelben Feststoffes.

2 mmol (617 mg) **33** werden in einem 1,4-Dioxan gelöst und nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (3 mmol, 560 mg) 6 Stunden auf 105°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel

(Petrolether/Dichlormethan 2:1) erhält man als erste Fraktion 410 mg (0.9 mmol, 46 %, **36**) eines gelben Feststoffes, als zweite Fraktion 104 mg (0.18 mmol, 9 %, **38**) eines gelben Feststoffes.

36:

$C_{23}H_{24}CrO_4Si$ $M = 444.52$ g/mol.

Ausbeute: 46 % (410 mg).

R_f - Wert: 0.5 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.79$ (d, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H5), 7.33 (d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, H9/10), 7.29 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H1), 7.19 (dd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^5J_{HH} = 1$ Hz, H3), 7.09 (d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, H9/10), 6.95 (dd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^5J_{HH} = 1.2$ Hz, H2), 5.79 (dd, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^5J_{HH} = 1.3$ Hz, H8), 5.33 („t“, $^3J_{HH} = 6.26$ Hz, $^5J_{HH} = 1$ Hz, H6/7), 5.26 (ddd, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^5J_{HH} = 5.9$ Hz, $^5J_{HH} = 1$ Hz, H6/7), 0.95 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.28 (s, 3H, SiCH₃), 0.24 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 232.8$ (Cr(CO)₃), 154.7 (C4), 134.8 (C10a), 130.5, 128.4, 126.4, 122.5, 118.4 (C1, C2, C3, C9, C10), 120.5 (C4a), 103.1, 103.0, (C4b, C8a), 92.2, 91.9, 91.4, 91.2 (C5, C6, C7, C8), 26.2 (C(CH₃)₃), 18.8 (C(CH₃)₃), -3.7 (SiCH₃), -3.9 (SiCH₃) ppm.

EI-MS m/z (%) = 444 (18) [M]⁺, 360 (100) [M-3CO]⁺, 308 (10) [M-Cr(CO)₃]⁺, 304 (20) [M-Cr(CO)₃-C(CH₃)₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₂₃H₂₄CrO₄Si [M]⁺: 444.0849, gefunden: 444.0858.

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1967$ (vs, A₁), 1897 (s, E) cm⁻¹.

38:

$C_{26}H_{24}Cr_2O_7Si$ $M = 580.54$ g/mol.

Ausbeute: 9 % (104 mg).

R_f - Wert: 0.3 (PE/CH₂Cl₂, 2/1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 7.64$ (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H5), 7.5 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, H9/10), 7.43 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, H9/10), 6.38 (dd, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H1), 6.11 (t, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, H2), 5.93 (ddd, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 6.1 Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H6), 5.84 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, H3), 5.81 („t“, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H7), 5.58 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H8), 1.19 (s, C(CH₃)₃), 0.59 (s, SiCH₃), 0.57 (s, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 234.6$ (Cr(CO)₃), 234.2 (Cr(CO)₃), 138.1 (C4), 131.8, 130.9 (C9, C10), 106.7, 103.7, 102.5, 94.8 (C4a, C4b, C8a, C10a), 96.9, 96.8, 95.4, 94.8,

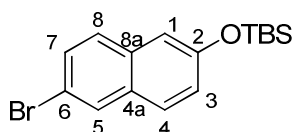
93.5, 92.4, 89.4, 84.8 (C1, C2, C3, C6, C7, C8, C9, C10), 26.7 (C(CH₃)₃), 19.8 (C(CH₃)₃), -3.6 (SiCH₃), -3.7 (SiCH₃) ppm.

EI-MS m/z (%) = 580 (30) [M]⁺, 496 (35) [M-3CO]⁺, 468 (10) [M-4CO]⁺, 440 (40) [M-5CO]⁺, 412 (30) [M-6CO]⁺, 360 (100) [M-Cr(CO)₃-3CO]⁺.

HR-MS: berechnet für C₂₆H₂₄Cr₂O₇Si [M]⁺: 580.01015, gefunden: 580.0107.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1963 (vs, A₁), 1905 (s, E) cm⁻¹.

3.17. (6-Bromnaphthalen-2-yloxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan 42



20 mmol (4.46 g) 2-Brom-6-naphthol werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 2 Äquivalenten (40 mmol, 4.3 g) 2,6-Lutidin, 50 mg DMAP und 1.5 Äquivalente (30 mmol, 8 g) TBSOTf bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einer Stunde umgesetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 ml H₂O abgebrochen. Es wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase abgetrennt und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan 3:1) erhält man 6.5 g (19.5 mmol, 97 % Ausbeute) eines gelblichen Feststoffes.

C₁₆H₂₁BrOSi M = 337.33 g/mol.

Ausbeute: 97 % (6.5g).

R_f - Wert: 0.6 (PE/CH₂Cl₂, 3:1).

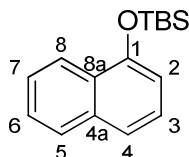
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (d, ⁴J_{HH} = 1.89 Hz, 1H, H5), 7.38 (d, ³J_{HH} = 8.85 Hz, 1H, H8), 7.31 (d, ³J_{HH} = 8.88 Hz, 1H, H4), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 8.8 Hz ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H7), 6.91 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, H1), 6.84 (dd, ³J_{HH} = 8.88 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, H3), 0.77 (s, 9H, (CH₃)₃), 0.0 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.8 (C2), 133.1, 130.3 (C4a/8a), 129.6, 129.4, 128.4, 128.3, 123.1 (CH_{Aryl}), 117.3 (C6), 114.9 (CH_{Aryl}), 25.7 (C(CH₃)₃), 18.2 (C(CH₃)₃), -4.3 (SiCH₃) ppm.

Ei-MS m/z (%) = 336 (50) [M]⁺, 280 (100) [M-C₄H₁₀]⁺, 200 (80) [M-C₄H₁₀-Br]⁺.

HR-MS: berechnet für $C_{16}H_{21}BrOSi$ $[M]^+$: 336.05450, gefunden: 336.0541.

3.18. *Tert*-butyldimethyl(naphthalen-1-yloxy)silan 43



20 mmol (2.9 g) 1-Naphthol werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 2 Äquivalenten (40 mmol, 4.3 g) 2,6-Lutidin, 50 mg DMAP und 1.5 Äquivalenten (30 mmol, 8 g) TBSOTf bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einer Stunde umgesetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 ml H_2O abgebrochen. Es wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase abgetrennt und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 3:1) erhält man 5.1 g (19.6 mmol, 98 % Ausbeute) eines farblosen Öles.

$C_{20}H_{24}OSi$ $M = 258.43$ g/mol.

Ausbeute: 98 % (5.1 g).

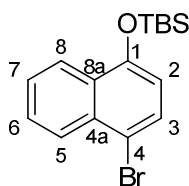
R_f - Wert: 0.7 (PE/ CH_2Cl_2 , 3:1).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.29$ (m, 1H, H8), 7.86 (m, 1H, H5), 7.55 (m, 3H, H6/7/4), 7.39 (s, $^3J_{HH} = 7.83$ Hz, 1H, H3), 6.94 (dd, $^3J_{HH} = 7.45$ Hz, $^4J_{HH} = 1.03$ Hz, 1H, H2), 1.18 (s, 9H, $(CH_3)_3$), 0.37 (6H, $SiCH_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 151.66$ (C1), 135.0, 127.9 (C4a, C8a), 127.5, 126.1, 125.9, 125.1, 122.6, 120.9, 112.5 (CH_{Aryl}), 25.9 ($C(CH_3)_3$), 18.4 ($C(CH_3)_3$), -4.3 ($SiCH_3$) ppm.

GC-MS m/z (%) = 258.4 (50) $[M]^+$.

3.19. (4-Bromnaphthalen-1-yloxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan 44



19.6 mmol (5.1 g) *Tert.*-butyldimethyl(naphthalen-1-yloxy)silan **43** werden in 30 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit 3.5 g (19.6 mmol) N-Bromsuccinimid umgesetzt. Die Reaktion wird nach drei Stunden durch Zugabe von 20 ml Wasser abgebrochen. Es wird dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether) erhält man 3.2 g (9.4 mmol, 48 %) eines weissen Feststoffes.

C₁₆H₂₁BrOSi M = 337.33 g/mol.

Ausbeute: 48 % (3.1g).

R_f – Wert: 0.5 (PE).

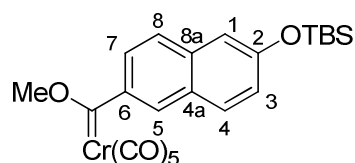
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (m, 2H, C5/8), 7.61 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H3), 7.58-7.5 (m, 2H, H6/7), 6.75 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H2), 1.1 (s, 9H, (CH₃)₃), 0.29 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.6 (C1), 132.9 (C4a), 129.5 (CH_{Aryl}), 129.2 (C8a), 127.5, 127.1, 125.9, 123.0 (CH_{Aryl}), 113.8 (C4), 113.1 (C2), 25.8 (C(CH₃)₃), 18.4 (C(CH₃)₃), -4.3 (SiCH₃) ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 336 (30) [M]⁺, 280 (10) [M-C₄H₁₀]⁺, 200 (100) [M-C₄H₁₀-Br]⁺, 185 (30) [M-C₄H₁₀-Br-CH₃]⁺, 170 (5) [M-C₄H₁₀-Br-2CH₃]⁺.

HR-MS: berechnet für C₁₆H₂₁BrOSi [M]⁺: 336.05450, gefunden: 336.0544.

3.20. Pentacarbonyl[(6-naphthyl)-2-*tert*-butyl-dimethylsilyloxy]chrom 45



Gemäß **AAV1** werden 6.5 g (19.5 mmol) Bromnaphthalen **42** in Tetrahydrofuran gelöst und mit 21.5 mmol *n*-BuLi und 4.7 g Cr(CO)₆ umgesetzt. Nachfolgende Methylierung mit 3.18 g Meerweinsalz über Nacht liefert nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan 5:1) 5 g (11.7 mmol, 60 % Ausbeute) eines roten Feststoffes.

C₂₃H₂₄CrO₇Si M = 492.51 g/mol.

Ausbeute: 60% (4.3g).

R_f - Wert: 0.5 (PE/CH₂Cl₂ 5/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 (s, 1H, H5), 7.85 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, H4/8), 7.68 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, H4/8), 7.57 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H7), 7.18 (d, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H1), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, H3), 4.84 (s, 3H, OCH₃), 1.04 (s, 9H, (CH₃)₃), 0.29 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

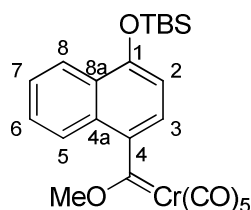
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 346.3 (C_{Carben}), 224.0 (CO_{trans}), 216.6 (CO_{cis}), 155.8 (C2), 148.8 (C_{Aryl}), 136.1, 131.6, 127.8, 126.5, 126.4, 123.2, 122.3, 114.6 (C_{Aryl}), 67.2 (OCH₃), 25.6 (C(CH₃)₃), 18.3 (C(CH₃)₃), -4.3 (SiCH₃) ppm.

EI-MS *m/z* (%) = 492 (10) [M]⁺, 464 (10) [M-CO]⁺, 436 (5) [M-2CO]⁺, 408 (2) [M-3CO]⁺, 380 (20) [M-4CO]⁺, 352 (100) [M-5CO]⁺.

HR-MS: berechnet für C₂₃H₂₄CrO₇Si [M]⁺: 492.06964, gefunden: 436.0719.

IR (PE) ν_(C=O) = 2059 (m, A₁), 1949 (vs, E) cm⁻¹.

3.21. Pentacarbonyl[(4-naphthyl)-1-*tert*-butyl-dimethylsilyloxycarben]chrom 46



Gemäß **AAV1** werden 3.1 g (9.4 mmol) Bromnaphthalen **44** in Tetrahydrofuran gelöst und mit 21.5 mmol *n*-Butyllithium und 2.3 g Cr(CO)₆ umgesetzt. Nachfolgende Methylierung mit 1.53 g Meerweinsalz über Nacht liefert nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan 5:1) 3.2 g (6.6 mmol, 70 % Ausbeute) eines roten Feststoffes.

C₂₃H₂₄CrO₇Si M = 492.51 g/mol.

Ausbeute: 70% (3.2 g).

R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂ 5/1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.23$ (m, 1H, H8), 7.5 (m, 2H, H6/7), 7.4 (m, 1H, H5), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, H2), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, H3), 4.18 (s, 3H, OMe), 1.11 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 0.33 (6H, SiCH_3) ppm.

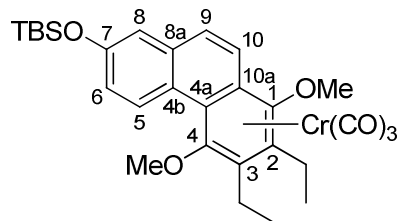
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 359.2$ (C_{Carben}), 224.9 (CO_{trans}), 216.1 (CO_{cis}), 152.3 (C1), 127.6, 127.2, 125.8 (CH_{Aryl}), 125.4 (C4), 123.9, 123.3 (CH_{Aryl}), 120.5 (C_{Aryl}), 11.4 (CH_{Aryl}), 65.7 (OCH_3), 25.8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 18.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), -4.3 (SiCH_3) ppm.

EI-MS m/z (%) = 492 (10) $[\text{M}]^+$, 464 (60) $[\text{M-CO}]^+$, 436 (5) $[\text{M-2CO}]^+$, 408 (2) $[\text{M-3CO}]^+$, 380 (25) $[\text{M-4CO}]^+$, 352 (100) $[\text{M-5CO}]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CrO}_4\text{Si}$ $[\text{M-3CO}]^+$: 436.07981, gefunden: 436.0799

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 2063$ (m, A_1), 1951cm^{-1} (vs, E).

3.22. Tricarbonyl $[(\eta^6\text{-}1,2,3,4,4\text{a},10\text{a})\text{-}1,4\text{-dimethoxy-}7\text{-tert-butyl-dimethylsilyloxy-}2,3\text{-diethylphenanthren}]$ chrom 47



Gemäß **AAV2** werden 4 mmol (2 g) Chromcarbenkomplex **45** mit 16 mmol 3-Hexin in 20 ml *tert.*-Butylmethylether bei 55°C umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktion werden 4.4 mmol *n*-Butyllithium zugegeben und mit 1.3 g (8 mmol) Methyltriflat methyliert. Säulenchromatographische Reinigung (Petrolether/Dichlormethan 2:1) liefert 1.3 g (2.3 mmol, 58 % Ausbeute) eines orangefarbenen Feststoffes.

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CrO}_6\text{Si}$ $M = 560.67$ g/mol.

Ausbeute: 58 % (1.3 g).

R_f – Wert: 0.5 (PE/ CH_2Cl_2 2/1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.97$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, H5), 7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, H6), 7.09 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, H8), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 2.76-2.66 (m, 2H, CH_2), 2.62-2.5 (m, 2H, CH_2), 1.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.96 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 0.22 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

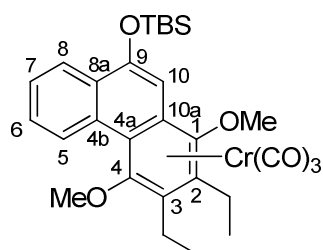
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.4$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 155.5 (C7), 135.6, 134.6, 134.1 (C_{Aryl}), 129.9, 129.0 (CH_{Aryl}), 123.2 (C_{Aryl}), 121.8, 121.3, 117.9 (CH_{Aryl}), 108.3, 107.6, 97.9, 95.6 (C2, C3, C4a, C10a), 65.3 (OCH_3), 63.7 (OCH_3), 25.6 ($(\text{CH}_3)_3$), 20.8 (CH_2), 20.6 (CH_2), 18.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 16.5 (CH_3), 16.0 (CH_3), -4.3 (SiCH_3) ppm.

EI-MS m/z (%) = 560 (10) $[\text{M}]^+$, 504 (5) $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 476 (40) $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 424 (100) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$, 409 (60) $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{CH}_3]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{CrO}_3\text{Si}$ $[\text{M}-3\text{CO}]^+$: 476.18388, gefunden: 476.1841.

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1963$ (vs, A_1), 1901 (s, E), 1886 (s, E) cm^{-1} .

3.23. Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-1,4-dimethoxy-9-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 48



Gemäß **AAV2** werden 4 mmol (2 g) Chromcarbenkomplex **46** mit 16 mmol 3-Hexin in 20 ml *tert*-Butylmethylether bei 55°C umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktion werden 4.4 mmol *n*-Butyllithium zugegeben und anschließend mit 1.3 g (8 mmol) Methyltriflat methyliert. Säulenchromatographische Reinigung (Petrolether/Dichlormethan 2:1) liefert 1.4 g (2.5 mmol, 63 % Ausbeute) eines gelben Feststoffes.

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CrO}_6\text{Si}$ $M = 560.67$ g/mol.

Ausbeute: 63% (1.4 g).

R_f – Wert: 0.6 (PE/ CH_2Cl_2 2/1).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.19$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, H5), 8.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, H8), 7.69 (m, 1H, H6/7), 7.62 (m, 1H, H6/7), 6.78 (s, 1H, H10), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 2.94-2.81 (m, 1H, CH_2CH_3), 2.75-2.50 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.4-1.34 (s, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 CH_3), 1.13 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 0.41 (s, 3H, SiCH_3), 0.38 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

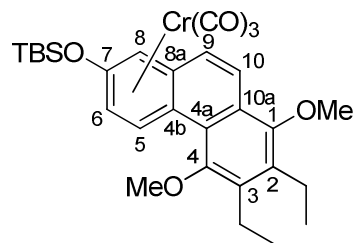
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.7$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 153.9 (C9), 139.5, 132.8, 129.5 (C_{Aryl}), 129.1 (CH_{Aryl}), 129.0 (C_{Aryl}), 127.3, 126.5, 123.6 (CH_{Aryl}), 110.6 (C10), 106.8, 104.0, 100.8, 86.4 (C2, C3, C4a, C10a), 66.4 (OCH_3), 62.1 (OCH_3), 25.8 ($(\text{CH}_3)_3$), 21.5 (CH_2), 19.8 (CH_2), 18.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.6 (CH_3), 15.1 (CH_3), -4.1 (SiCH_3), -4.5 (SiCH_3) ppm.

ESI-MS (Positivmodus) m/z (%) = 561 $[\text{M}]^+$, 583 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CrO}_6\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 583.1579, gefunden: 583.1578.

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1959$ (vs, A_1), 1895 (s, E), 1882 (s, E) cm^{-1} .

3.24. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1,4-dimethoxy-7-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 49



300 mg (0.53 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenanthren-Komplex **47** werden in 20 ml Di-*n*-butylether gelöst und für drei Stunden auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/ Dichlormethan 2:1). Man erhält 160 mg (0.28 mmol, 53 % Ausbeute) eines orangen Feststoffes.

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CrO}_6\text{Si}$ $M = 560.67$ g/mol.

Ausbeute: 53% (160 mg).

R_f - Wert: 0.4 (PE/ CH_2Cl_2 2/1).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H5), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 5.62 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, H8), 5.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, H6), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 2.9-2.8 (m, 4H, CH_2), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.01 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (s, 3H, SiCH_3), 0.35 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.6$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 152.7, 151.5 (C1, C4), 138.2, 138.1, 136.2 (C_{Aryl}), 125.9 (C9/10), 125.3 (C_{Aryl}), 124.7 (C9/10), 122.2 (C_{Aryl}), 104.6, 96.9, 92.1, 84.

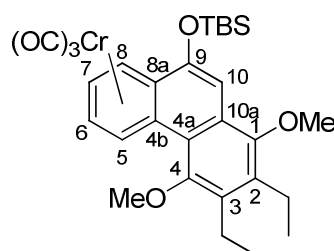
2, 81.6 (C4b, C5, C6, C8, C8a), 62.7 (OCH₃), 61.4 (OCH₃), 25.4 ((CH₃)₃), 20.3, (CH₂), 20.2 (CH₂), 18.1 (C(CH₃)₃), 15.7 (CH₃), 15.5 (CH₃), -4.3 (SiCH₃), -4.4 (SiCH₃) ppm.

EI-MS m/z = 560 (10) [M]⁺, 504 (10) [M-2CO]⁺, 476 (90) [M-3CO]⁺, 424 (100) [M-Cr(CO)₃]⁺, 409 (60) [M-Cr(CO)₃-Me]⁺.

HR-MS: : berechnet für C₂₉H₃₆CrO₆Si [M]⁺: 560.16863, gefunden: 560.1684.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1970 (vs, A₁), 1902 (s, E) cm⁻¹.

3.25. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1,4-dimethoxy-9-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethylphenanthren]chrom 50



400 mg (0.53 mmol) Cr(CO)₃-Phenanthren-Komplex **48** werden in 20 ml Di-*n*-butylether gelöst und für drei Stunden auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/ Dichlormethan 2:1). Man erhält 270 mg (0.48 mmol, 67 % Ausbeute) eines gelben Feststoffes.

C₂₉H₃₆CrO₆Si M = 560.67 g/mol.

Ausbeute: 67% (270 mg).

R_f - Wert: 0.4 (PE/CH₂Cl₂ 2/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, H5), 7.05 (s, 1H, H10), 6.47 (d, ³J_{HH} = 6.28 Hz, 1H, H8), 5.54 (m, 2H, H6/7), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 2.91-2.8 (m, 4H, CH₂), 1.3-1.25 (m, 6H, CH₃), 1.14 (s, 9H, (CH₃)₃), 0.46 (s, 3H, SiCH₃), 0.43 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 232.7 (Cr(CO)₃), 153.4 (C9), 149.8 (C1/4), 148.5 (C1/4), 136.8, 134.8, 127.2, 117.4 (C2, C3, C4a, C10a), 104.9 (C8a/4b), 103.6 (C10), 98.9 (C8a/4b), 92.2, 91.7, 90.0, 87.0 (C5, C6, C7, C8), 62.0 (OCH₃), 61.4 (OCH₃), 25.8 ((CH₃)₃), 20.3 (CH₂), 20.1 (CH₂), 18.4 (C(CH₃)₃), 15.8 (CH₃), 15.4 (CH₃), -4.3 (SiCH₃), -4.4 (SiCH₃) ppm.

ESI-MS (Positivmodus) m/z (%) = 561 [M]⁺, 583 [M+Na]⁺.

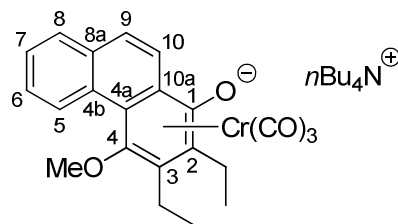
HR-MS: berechnet für $C_{26}H_{36}CrO_3Si [M-3CO]^+$: 476.18388, gefunden: 476.1841.

IR (PE) $\nu_{(C=O)}$ = 1969 (vs, A_1), 1899 (s, E) cm^{-1} .

3.26. $Cr(CO)_3$ -Phenanthrenolat-Komplexe 51-60

Der entsprechende $Cr(CO)_3$ -Phenanthren-Komplex wird in *tert.*-Butylmethylether oder Petrolether vollständig gelöst. Die Lösung wird mit 1 Äquivalent Tetrabutylammoniumfluorid versetzt (1M Lösung in THF) und anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man wartet, bis sich der schwerlösliche ölige Niederschlag weitgehend abgesetzt hat, und dekantiert die überstehende Lösung ab oder entfernt sie mit einer Spritze. Der Rückstand wird daraufhin noch im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die so erhaltenen $[TBA][Cr(CO)_3$ -Phenanthrenolat]-Salze werden sofort verwendet und nicht weiter gereinigt.

3.26.1. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl $\{(\eta^6$ -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-1-olat $\}$ chrom] 51



$C_{38}H_{55}CrNO_5$ $M = 657.35$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.07 (m, 1H, H5), 8.04 (d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, 1H, H9/10), 7.54 (m, 1H, H8), 7.42 (m, 2H, H6/7), 7.02 (d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, 1H, H9/10), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 3.00 (br, 8H, 4NCH₂), 2.85 (m, 2H, CH₂), 2.48 (m, 2H, CH₂), 1.44 (br, 8H, 4NCH₂CH₂), 1.26 (br, 8H, 4N(CH₂)₂CH₂), 1.22 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.18 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 0.86 (br, 12H, N(CH₂)₃CH₃) ppm.

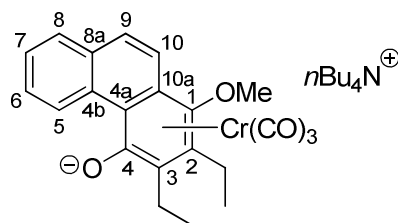
^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 239.2 ($Cr(CO)_3$), 158.8 (C1), 135.1, 130.8, 128.9, 128.2, 128.1, 127.5, 126.4, 123.9, 122.9 (9C), 117.6, 99.3, 93.0, 92.9 (C2, C3, C4a, C10a), 65.5 (OCH₃), 59.3 (NCH₂), 24.4 (NCH₂CH₂), 22.7 (CH₂), 21.1 (CH₂), 20.2 (N(CH₂)₂CH₂), 17.4 (CH₃), 15.7 (CH₃), 13.9 (N(CH₂)₃CH₃) ppm.

ESI-MS (Negativmodus) m/z (%) = 331 $[M-3CO]^-$, 415 $[M]^-$, 831 $[2M]^-$.

HR-MS: berechnet 415.06431 für $C_{22}H_{19}CrO_5^- [M]^-$, gefunden 415.0654.

IR (CH₂Cl₂) $\nu_{(C=O)}$ = 1916 (vs, A_1), 1826 (s, E) cm^{-1} .

3.26.2. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-4-olat}chrom] 52



$C_{38}H_{55}CrNO_5$ $M = 657.35$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.31$ (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, H5), 7.47 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 1H, H9/10), 7.45 (m, 1H, H8), 7.37 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz), 7.33 (m, 1H, H6/7), 7.25 (m, 1H, H6/7), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.15-2.78 (m, br, 10H, $4NCH_2$, CH_2), 2.6-2.4 (m, 2H, CH_2), 1.36 (br, 8H, NCH_2CH_2), 1.26-1.16 (m, br, 14H, $N(CH_2)_2CH_2$, $2CH_3$), 0.85 (br, 12H, $N(CH_2)_3CH_3$) ppm.

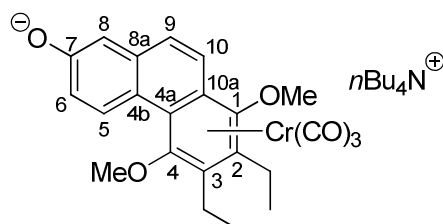
^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 238.7$ ($Cr(CO)_3$), 161.1 (C4), 135.6, 130.0, 129.6, 127.6, 127.3, 126.5, 124.6, 121.7, 121.5 (9C), 115.9, 106.2, 98.6, 86.6 (C2, C3, C4a, C10a), 66.6 (OCH_3), 58.4 (NCH_2), 23.6 (NCH_2CH_2), 22.2 (CH_2), 20.5 (CH_2), 19.4 ($N(CH_2)_2CH_2$), 17.1 (CH_3), 14.9 (CH_3), 13.5 ($N(CH_2)_3CH_3$) ppm.

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 331 [$M-3CO$] $^-$, 415 [M] $^-$.

HR-MS: berechnet 415.06431 für $C_{22}H_{19}CrO_5^-$ [M] $^-$, gefunden 415.0649.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(C=O)}$ = 1916 (vs, A_1), 1826 (s, E) cm^{-1} .

3.26.3. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-7-olat}chrom] 53



$C_{38}H_{55}CrNO_5$ $M = 687.87$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, 1H, H5), 7.2 (br, m, H9/10), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1H, H9/10), 6.98 (br, m, 2H, H6, H8), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 3.02 (br, NCH_2), 2.66 - 2.35 (m, 4H, 2CH_2), 1.38 (br, NCH_2CH_2), 1.25 - 1.10 (br, m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 2CH_3), 0.75 (br, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$) ppm.

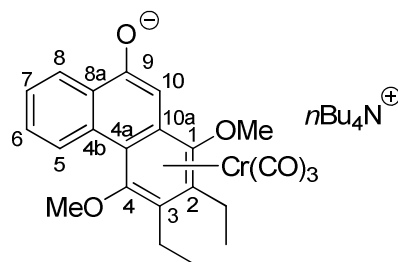
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 234.0 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 162.9 (C7), 135.2, 135.0, 134.0, 129.8, 128.4, 119.8, 119.7, 116.8, 113.5 (9C), 109.2, 105.8, 100.0, 95.9 (C2, C3, C4a, C10a), 64.0 (OCH_3), 63.5 (OCH_3), 58.0 (NCH_2), 23.3 (NCH_2CH_2), 20.3 (CH_2), 19.9 (CH_2), 19.1 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 15.9 (CH_3), 15.6 (CH_3), 13.1 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 445 [M] $^-$, 390 [$\text{M}-2\text{CO}$] $^-$, 312.2 [$\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3$] $^-$.

HR-MS: berechnet 445.0749 für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{CrO}_6^-$ [M] $^-$, gefunden 445.0752.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1945$ (vs, A_1), 1864 (s, E) cm^{-1} .

3.26.4. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{ $(\eta^6-1,2,3,4,4a,10a)$ -2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-9-olat}chrom] 54



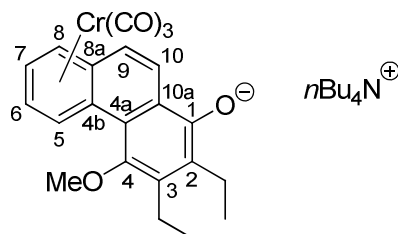
$\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{CrNO}_5$ $M = 687.87$ g/mol

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 445 [M] $^-$, 309 [$\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3$] $^-$, 279 [$\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{OMe}$] $^-$.

HR-MS: berechnet 445.0749 für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{CrO}_6^-$ [M] $^-$, gefunden 445.0761.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1930$ (vs, A_1), 1843 (s, E) cm^{-1} .

3.26.5. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-1-olat}chrom] 55



$C_{38}H_{55}CrNO_5$ $M = 657.35$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.87$ (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 1H, H5), 7.2 (br, 2H, H9/10), 5.87 (br, 1H, H8), 5.48 (br, 1H, H6/7), 5.35 (br, 1H, H6/7), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 3.0-2.7 (br, m, NCH_2 , CH_2), 1.46 (br, NCH_2CH_2), 1.2-1.0 (br, $N(CH_2)_2CH_2$), 2 CH_3), 0.85 (br, $N(CH_2)_3CH_3$) ppm.

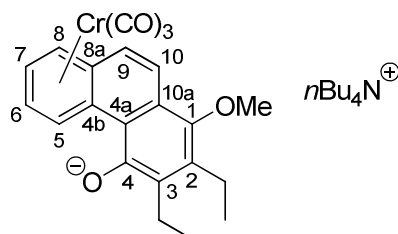
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 234.1$ ($Cr(CO)_3$), 154.2 (C1), 146.2 (C4), 137.7, 131.6, 128.5, 128.4, 127.2, 122.8, 119.9 (7C), 105.2, 104.8, 93.2, 92.3, 92.2, 91.3 (C4b, C5, C6, C7, C8, C8a), 61.2 (OCH_3), 60.9 (NCH_2), 24.4 (NCH_2CH_2), 20.5 (CH_2), 20.4 (CH_2), 20.1 ($N(CH_2)_2CH_2$), 15.8 (CH_3), 14.5 (CH_3), 13.8 ($N(CH_2)_3CH_3$) ppm.

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 415 [M] $^-$, 831 [$2M$] $^-$.

HR-MS: berechnet 415.06431 für $C_{22}H_{19}CrO_5^-$ [M] $^-$, gefunden 415.0641.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(C=O)}$ = 1949 (vs, A_1), 1868 (s, E) cm^{-1} .

3.26.6. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-4-olat}chrom] 56



$C_{38}H_{55}CrNO_5$ $M = 657.35$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.30$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1H, H5), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, H9/10), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, H9/10), 5.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 1H, H8), 5.23 (m, 2H, H6/7), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 2.94 (br, (NCH_2)), 2.73 (m, 4H, CH_2), 1.43 (br, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 1.12 (br, 6H, 2CH_3), 0.87 (br, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

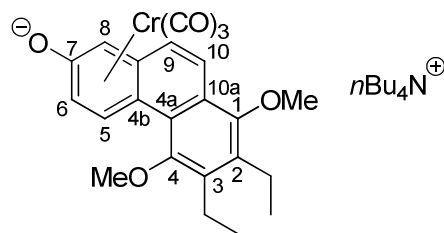
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 235.2$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 162.0 (C4), 142.1 (C1), 135.7, 133.1 (C9, C10), 125.2, 124.6, 123.2, 115.8 (4C), 111.7, 102.4, 93.8, 93.0, 92.5, 91.2 (C4b, C5, C6, C7, C8, C8a), 62.3 (OCH_3), 59.2 (NCH_2), 23.8 (NCH_2CH_2), 20.43 (CH_2), 20.41 (CH_2), 19.6 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 15.7 (CH_3), 14.8 (CH_3), 13.5 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 415 $[\text{M}]^-$, 832 $[2\text{M}]^-$.

HR-MS: berechnet 415.06431 für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CrO}_5^-$ $[\text{M}]^-$, gefunden 415.0645.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1942$ (vs, A_1), 1862 (s, E) cm^{-1} .

3.26.7. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl $\{\eta^6$ -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-7-olat}chrom] 57



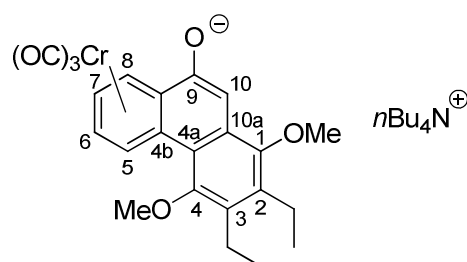
$\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{CrNO}_5$ $M = 687.87$ g/mol

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 445 $[\text{M}]^-$.

HR-MS: berechnet 445.0749 für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{CrO}_6^-$ $[\text{M}]^-$, gefunden 445.0738.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1926$ (vs, A_1), 181835 (s, E) cm^{-1} .

3.26.8. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl $\{\eta^6$ -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-1,4-dimethoxyphenanthren-9-olat}chrom] 58



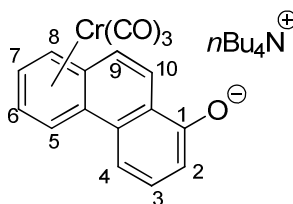
$C_{38}H_{55}CrNO_5$ $M = 687.87 \text{ g/mol}$

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 445 $[M]^-$.

HR-MS: berechnet 445.0749 für $C_{23}H_{21}CrO_6^- [M]^-$, gefunden 445.0740.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(C=O)} = 1947$ (vs, A_1), 1868 (s, E) cm^{-1} .

3.26.9. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-phenanthren-1-olat}chrom] 59



$C_{33}H_{45}CrNO_4$ $M = 571.71 \text{ g/mol}$

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d^6): $\delta = 8.42$ (d, $^3J_{HH} = 9.4 \text{ Hz}$, 1H, H), 7.20 (m, 1H, H), 7.01 (br, 1H, H), 6.89 - 6.85 (br, m, 2H), 6.53 (br, 1H, H5-H8), 6.23 (d, $^3J_{HH} = 6.3 \text{ Hz}$, 1H, H5-H8), 5.73 (m, 1H, H5-H8), 5.61 (m, 1H, H5-H8), 3.40 (br, NCH_2), 1.74 (br, NCH_2CH_2), 1.39 (br, $N(CH_2)_2CH_2$), 0.96 (br, $N(CH_2)_3CH_3$) ppm.

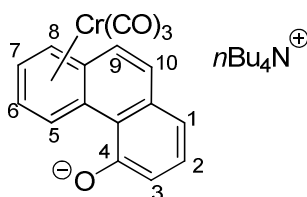
^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d^6): $\delta = 235.3$ ($Cr(CO)_3$), 161.86 (C1), 132.3 , 131.1 , 131.0 , 126.9 , 124.4 , 124.0 , 117.3 (7C), 105.4 , 100.9 (C4b, C8a), 94.1 , 93.5 , 92.5 , 90.3 (C5-C8), 59.6 (NCH_2), 24.6 (NCH_2CH_2), 20.5 ($N(CH_2)_2CH_2$), 14.0 ($N(CH_2)_3CH_3$) ppm.

ESI-MS: (Negativmodus) m/z (%) = 329 $[M]^-$, 245 $[M-3CO]^-$.

HR-MS: berechnet 328.9911 für $C_{17}H_9CrO_4^- [M]^-$, gefunden 328.9908.

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{(C=O)} = 1959$ (vs, A_1), 1882 (s, E) cm^{-1} .

3.26.10. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-phenanthren-4-olat}chrom] 60



$C_{33}H_{45}CrNO_4$ $M = 571.71 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.08 (br, 1H, H5), 7.62-6.84 (br, m, H1-H3, H8/H10), 5.96 (s, br, 1H, H8), 5.42 (br, m, 2H, H6/H7), 2.0-0.8 (br, NBu₄) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 234.4 (Cr(CO)₃), 155.8 (C4), 134.7, 132.7, 131.6, 129.1, 126.5, 124.6, 117.2 (7C), 108.4, 102.9 (C4a, C8b), 93.3, 93.0, 92.3, 91.9 (C5-C8), 60.6 (NCH₂), 24.2 (NCH₂CH₂), 19.9 (N(CH₂)₂CH₂), 13.7 (N(CH₂)₃CH₃) ppm.

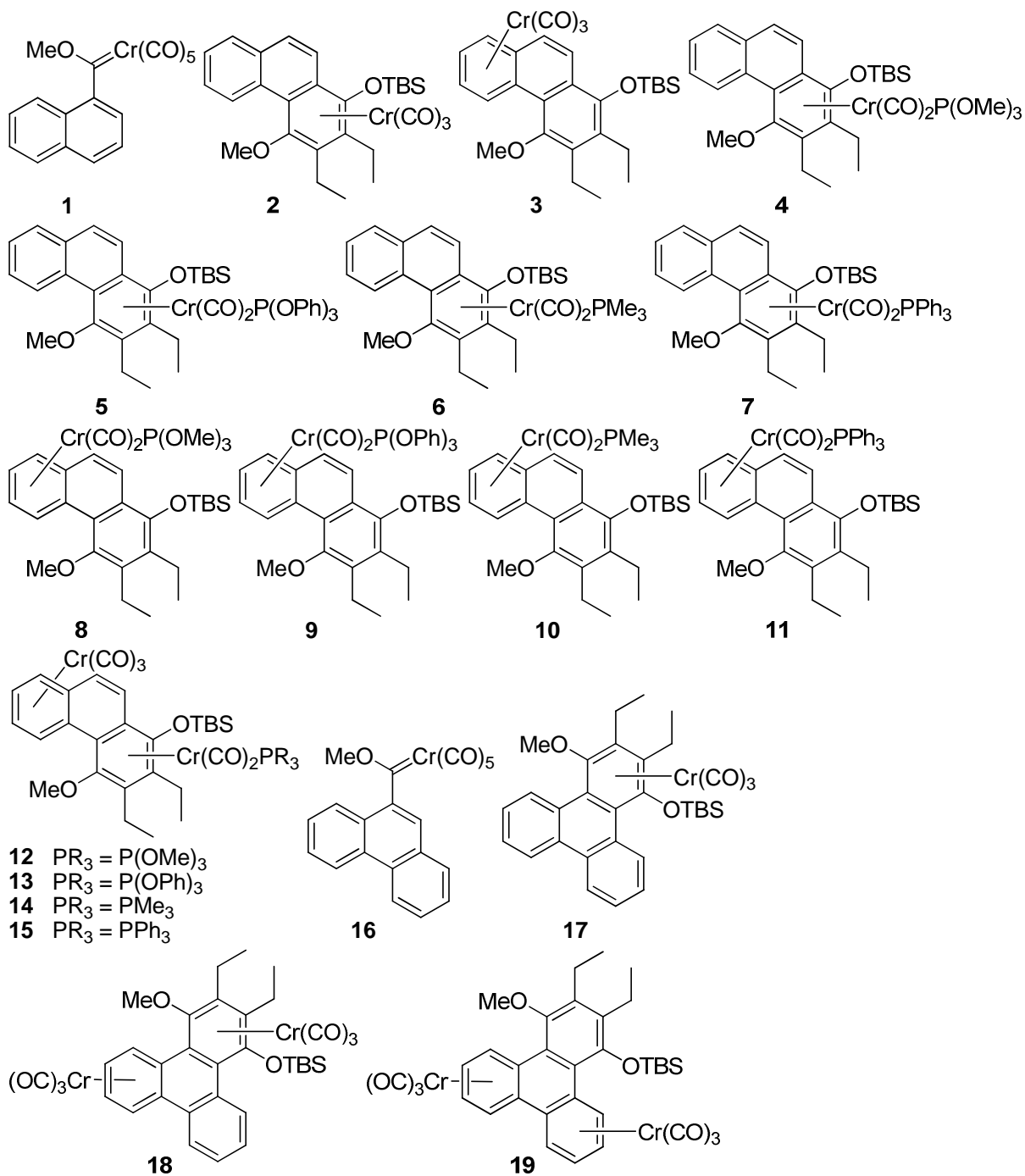
ESI-MS: (Negativmodus) *m/z* (%) = 329 [M]⁻, 193 [M-Cr(CO)₃]⁻.

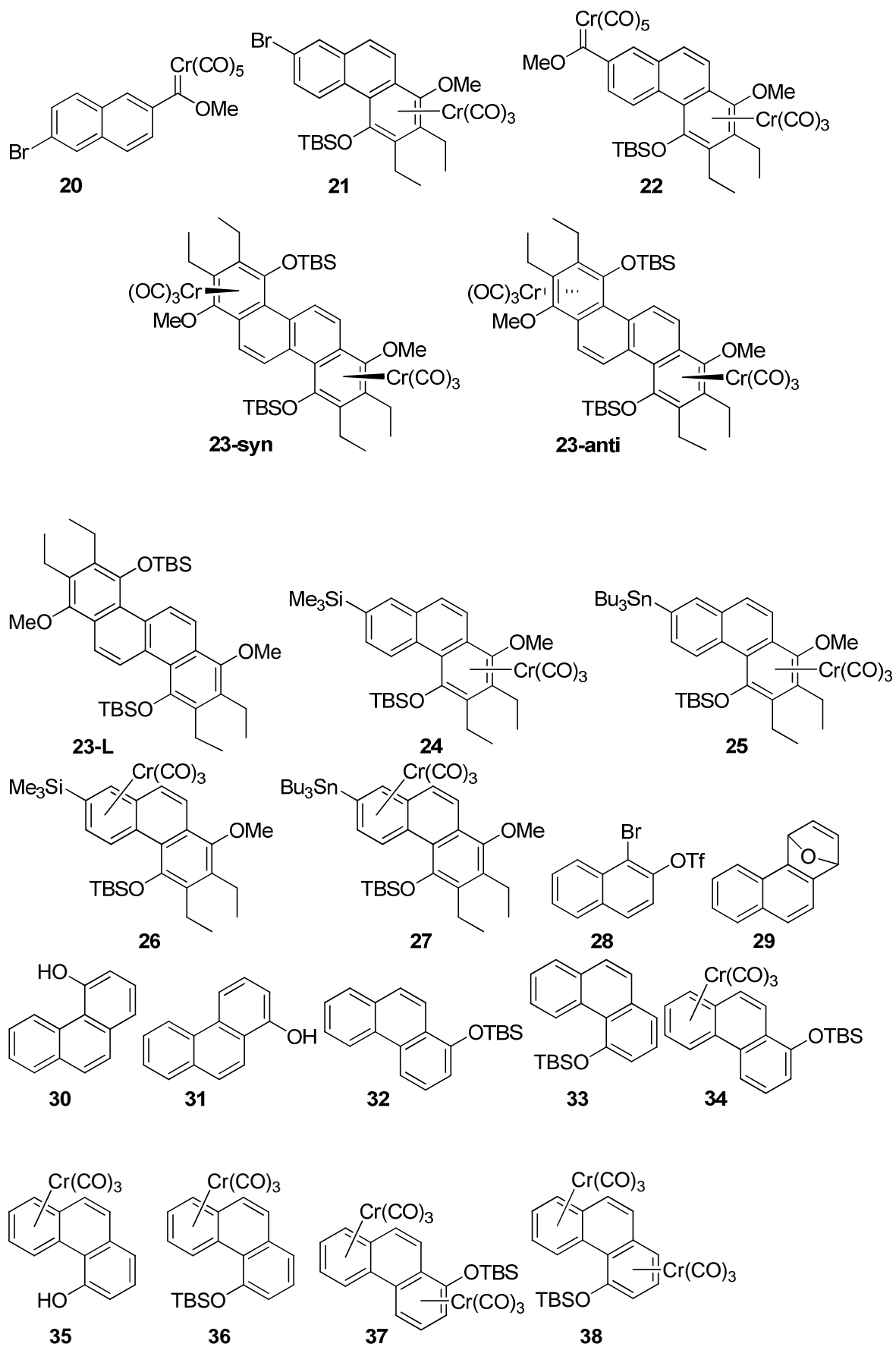
HR-MS: berechnet 328.9911 für C₁₇H₉CrO₄⁻ [M]⁻, gefunden 328.9916.

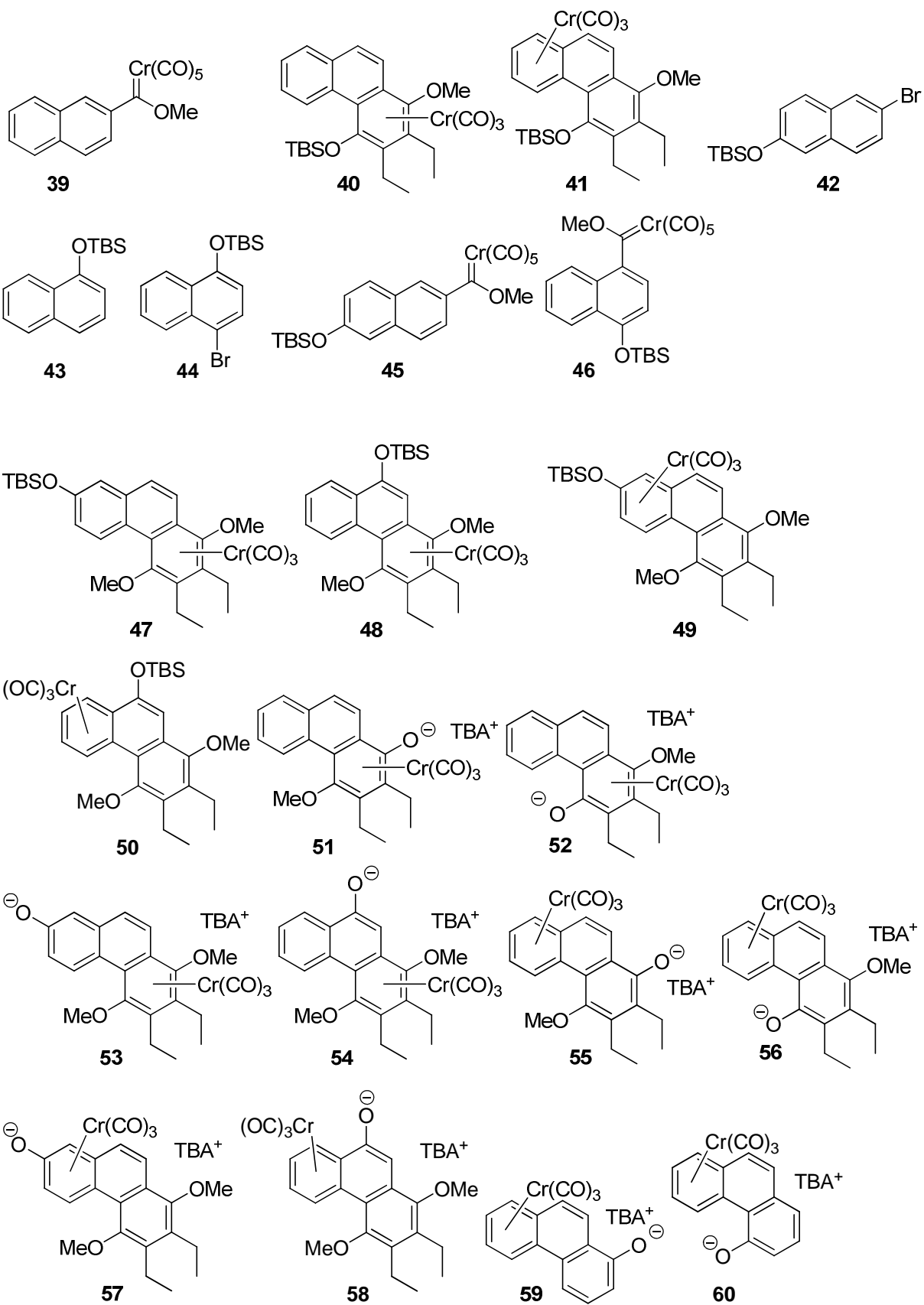
IR (CH₂Cl₂) ν_(C=O) = 1953 (vs, A₁), 1872 (s, E) cm⁻¹.

G. Anhang

1. Liste der nummerierten Verbindungen





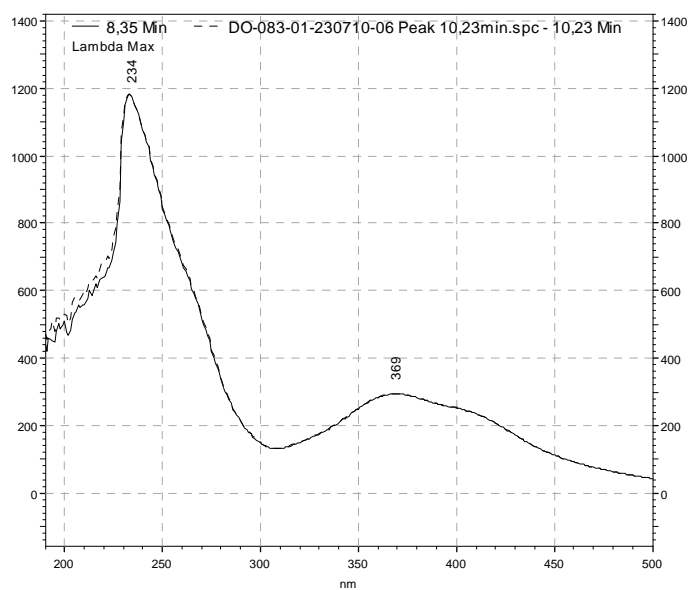
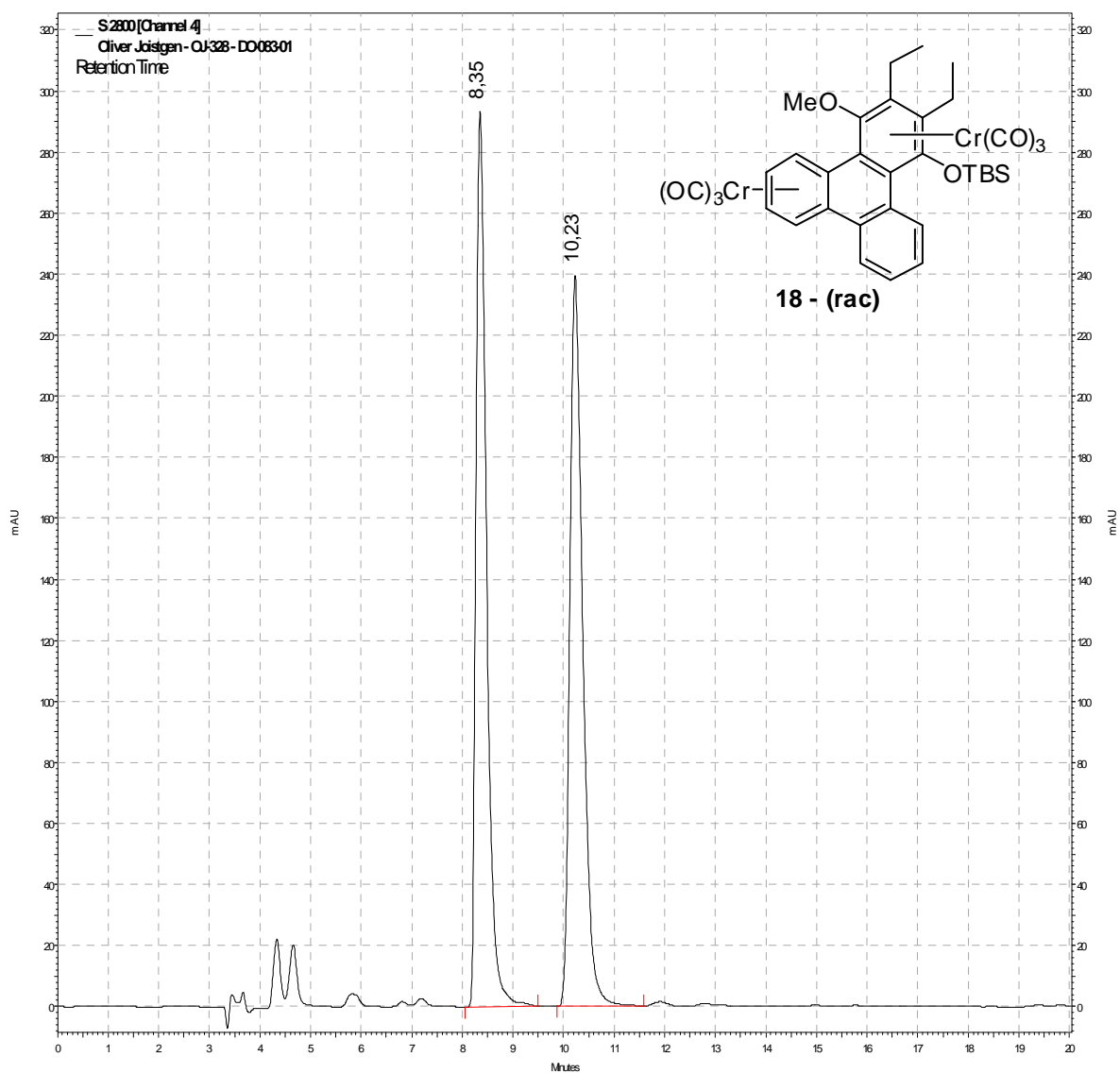


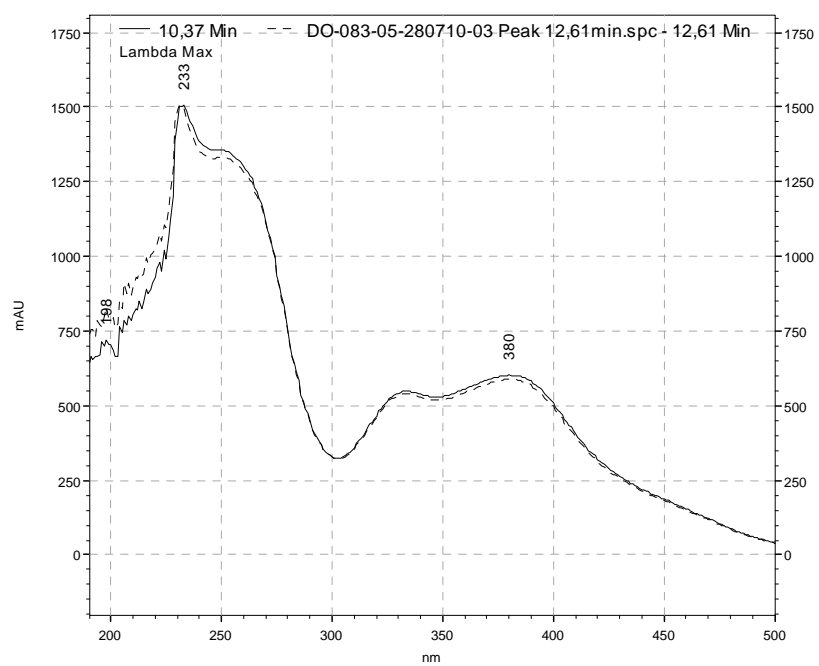
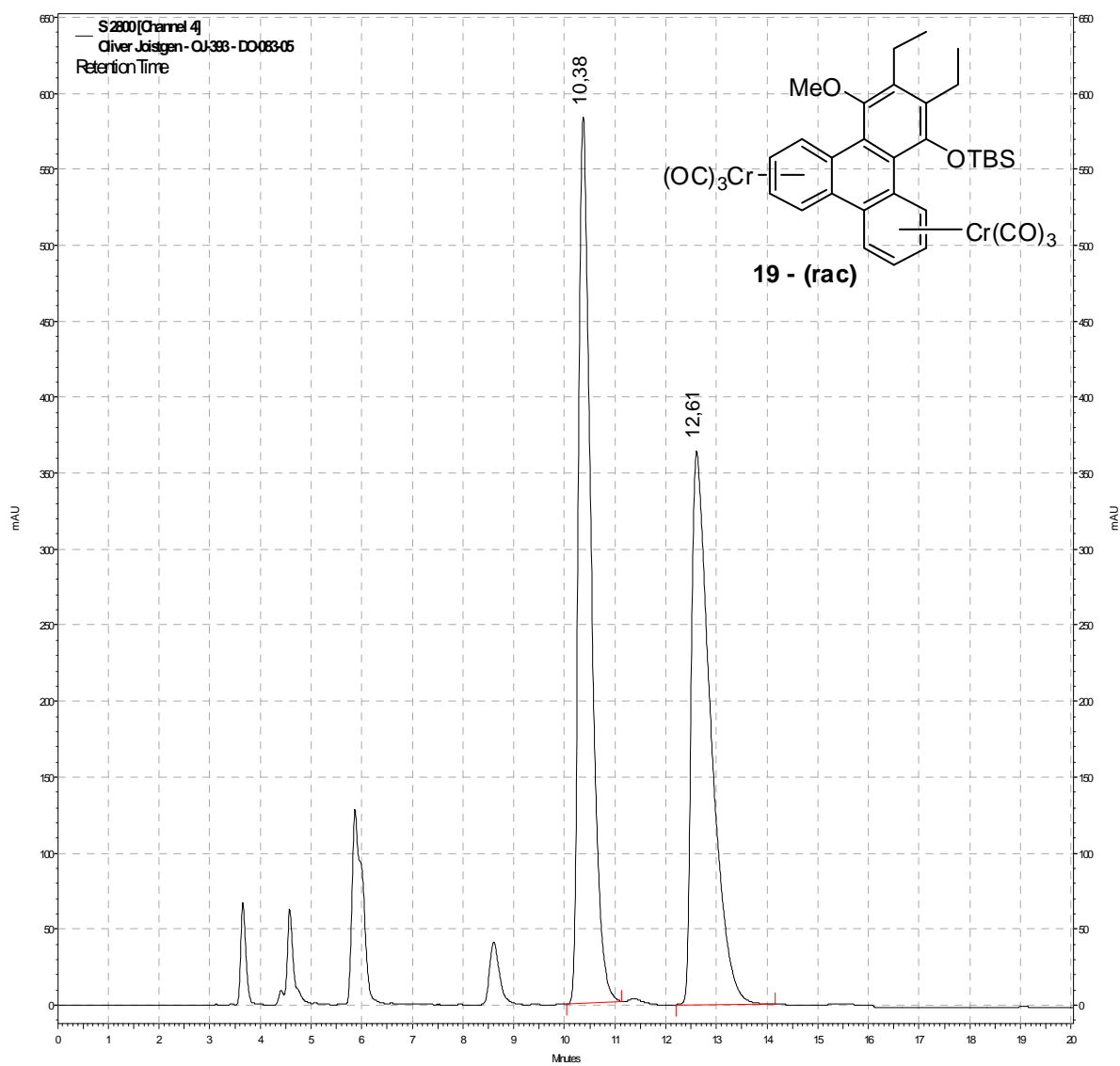
2. Abkürzungsverzeichnis

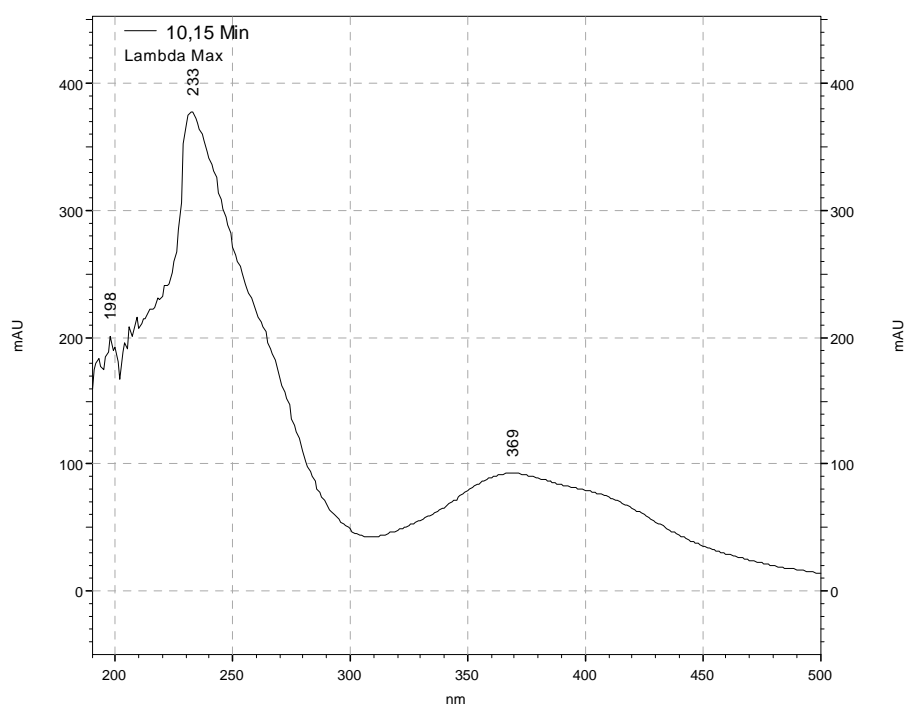
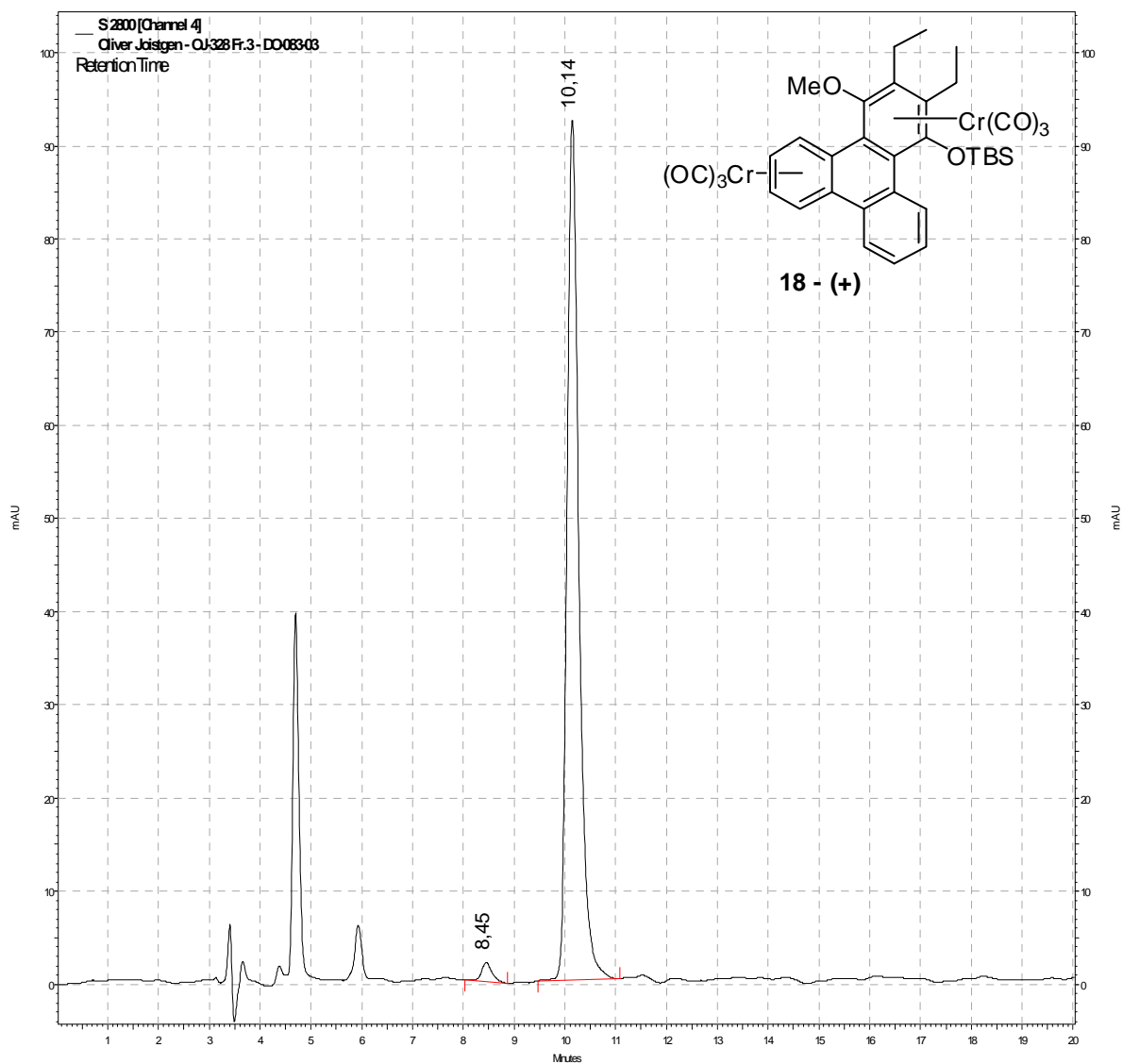
A	Akzeptor
Å	Angström
Äq	Äquivalent
Bu	butyl
δ	chemische Verschiebung
D	Donor
DC	Dünnschichtchromatogramm
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
ESI-MS	Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie
Et ₂ O	Diethylether
FAB-MS	Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie
h	Stunde
HPLC	high performance liquid chromatography
Hz	Hertz
IR	Infrarot
ⁿ J _{AB}	Kopplungskonstante zwischen Atom A und Atom B über n Bindungen
K	Kelvin
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
M ⁺ /M ⁻	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute
ν	Valenzschwingung
naph	Naphthalen
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Nu	Nucleophil
PE	Petrolether 40/60
ppm	parts per million
Ph	phenyl

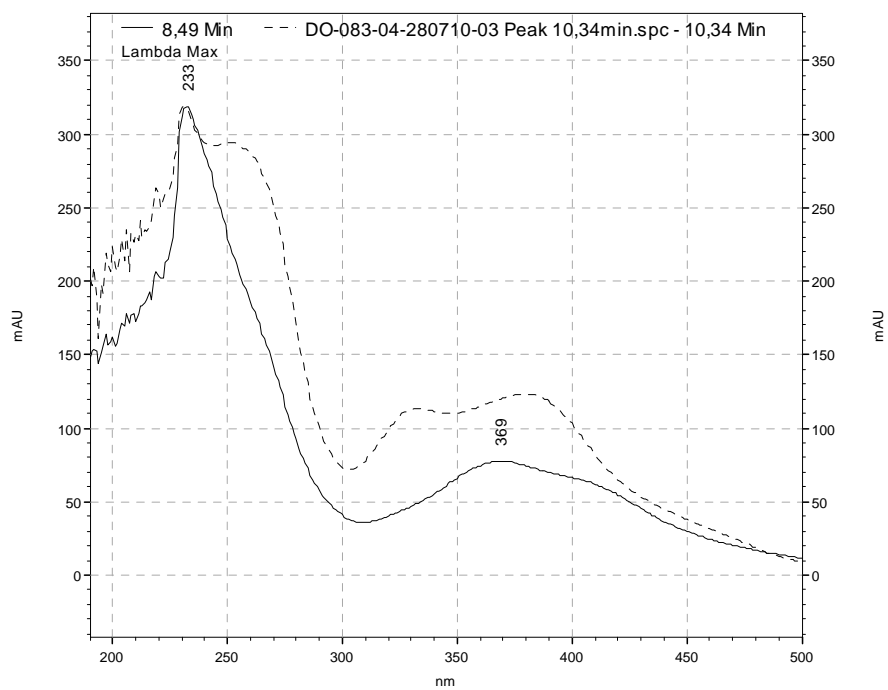
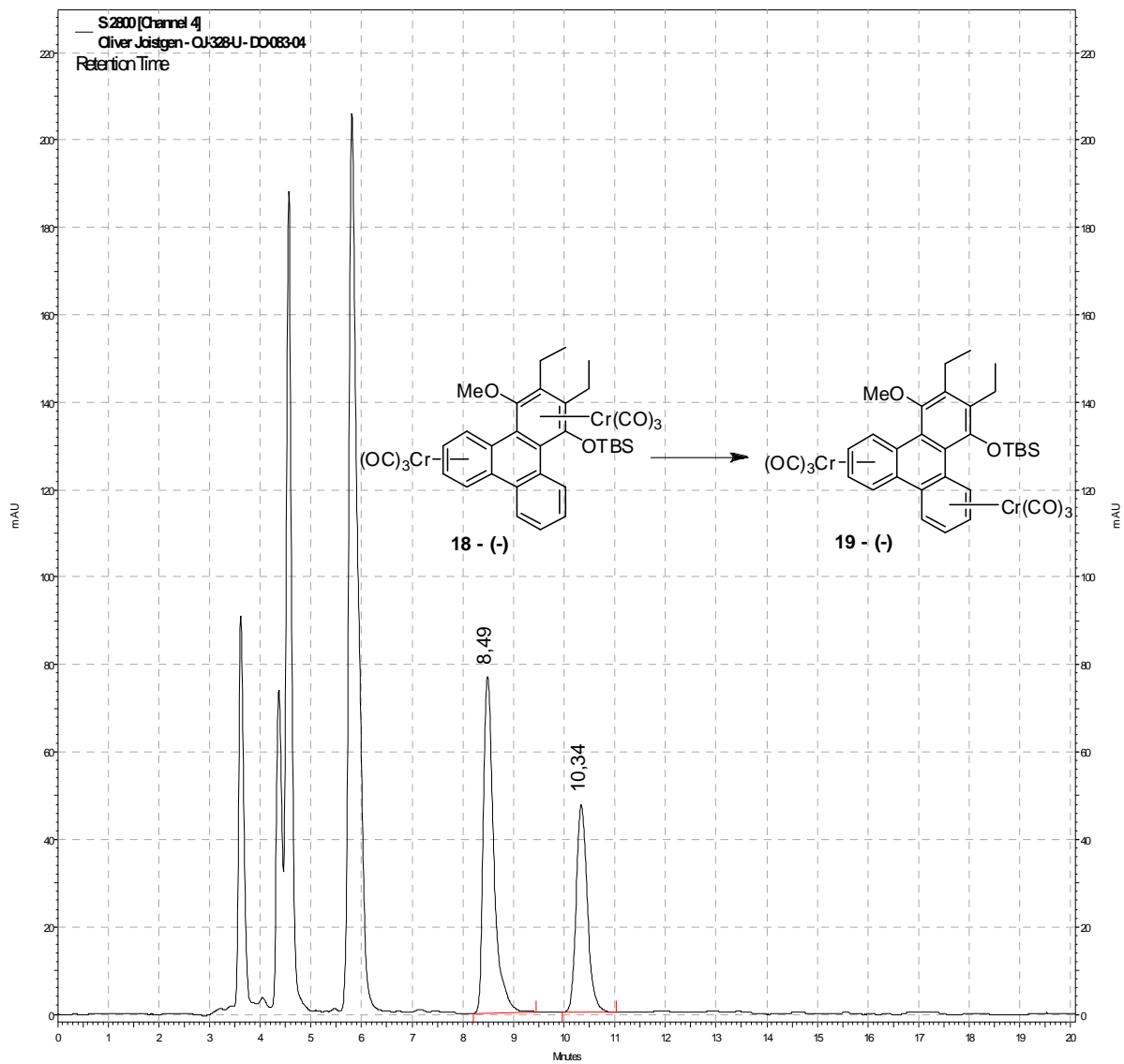
Pr	propyl
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
TBA	Tetrabutylammonium
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Triflat
UV	Ultraviolet

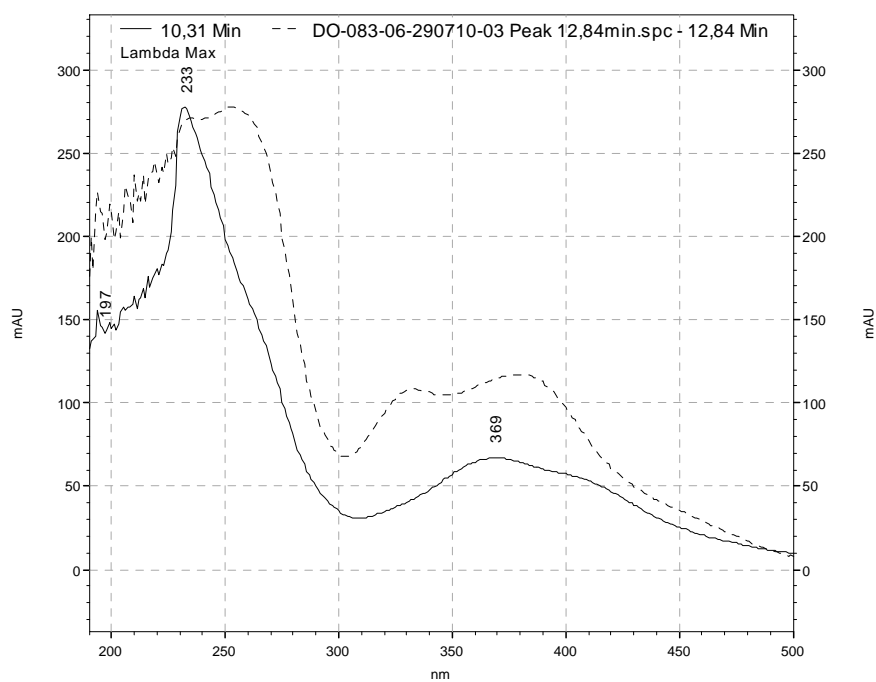
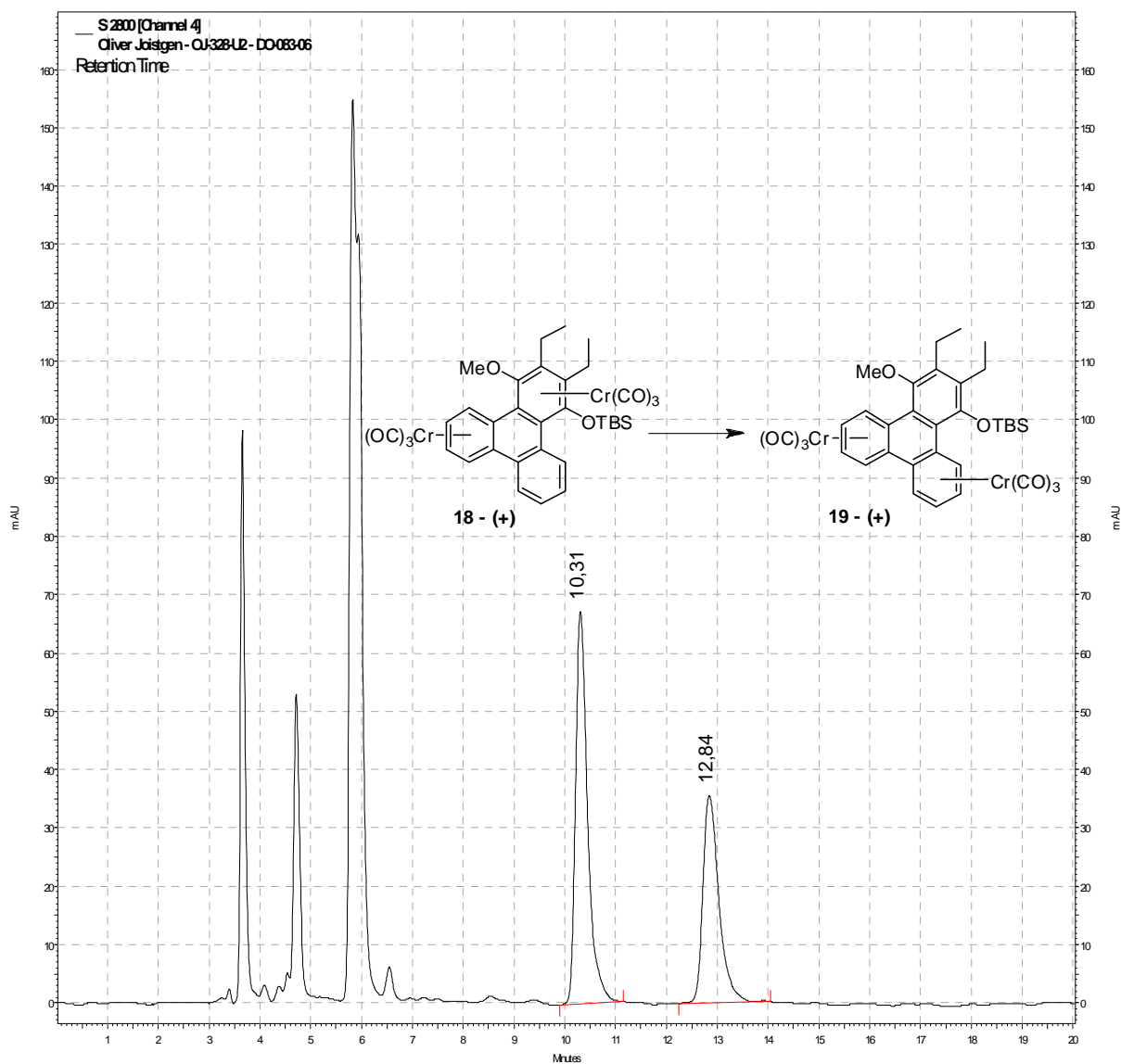
3. HPLC-Chromatogramme und UV-Spektren von 18 und 19





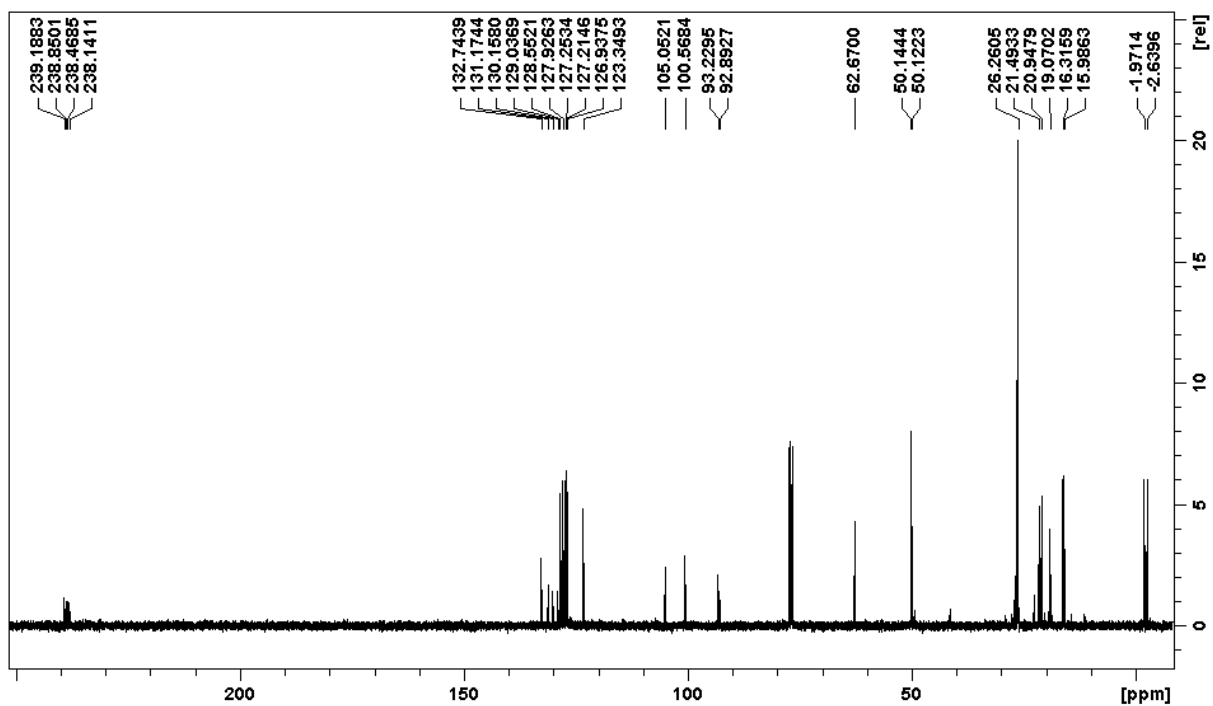
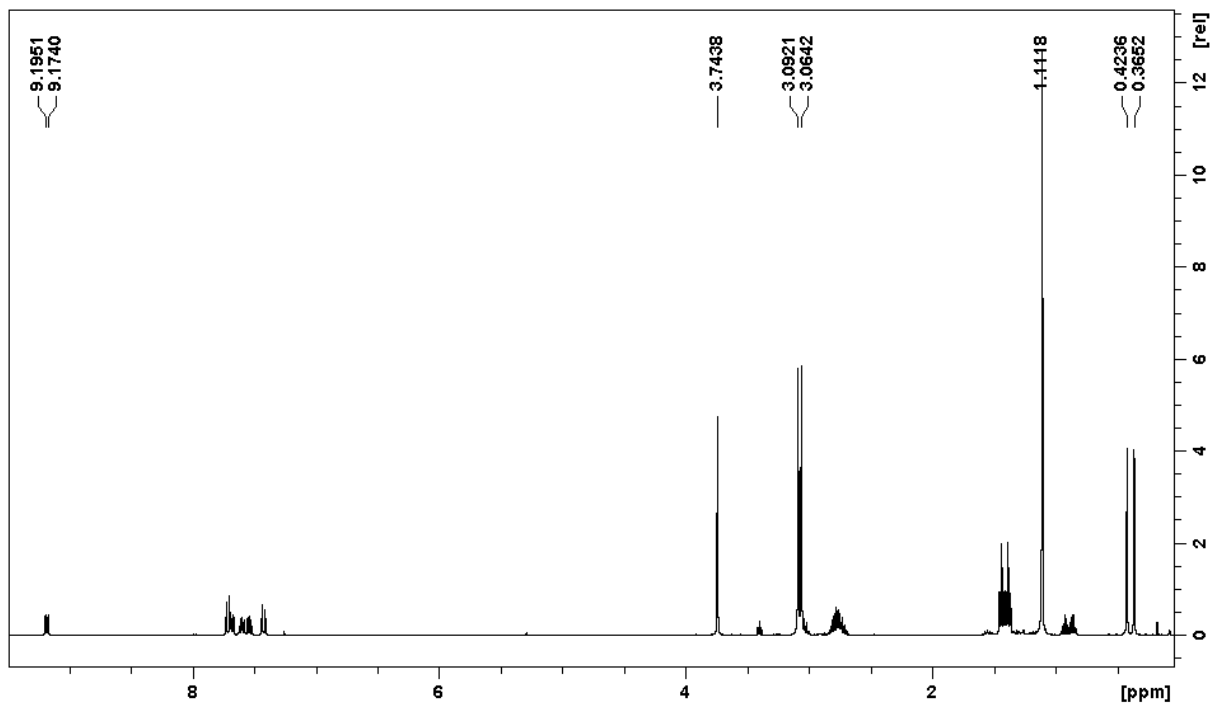
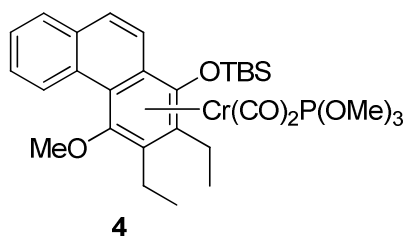


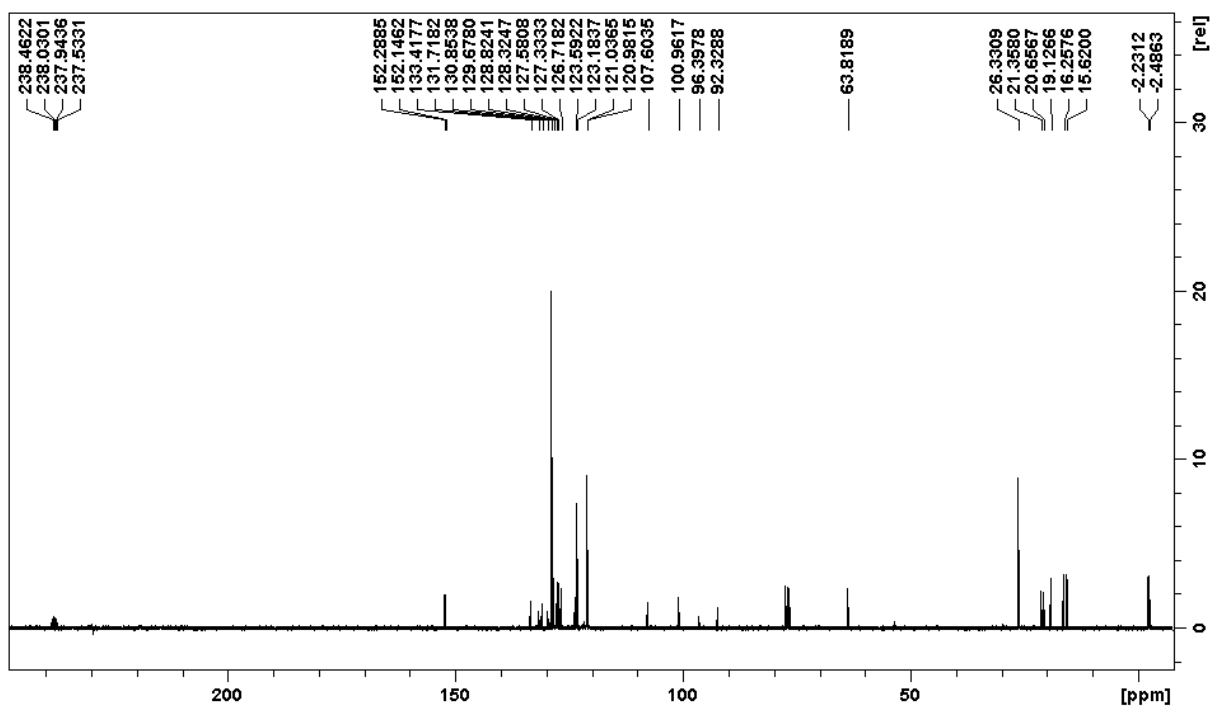
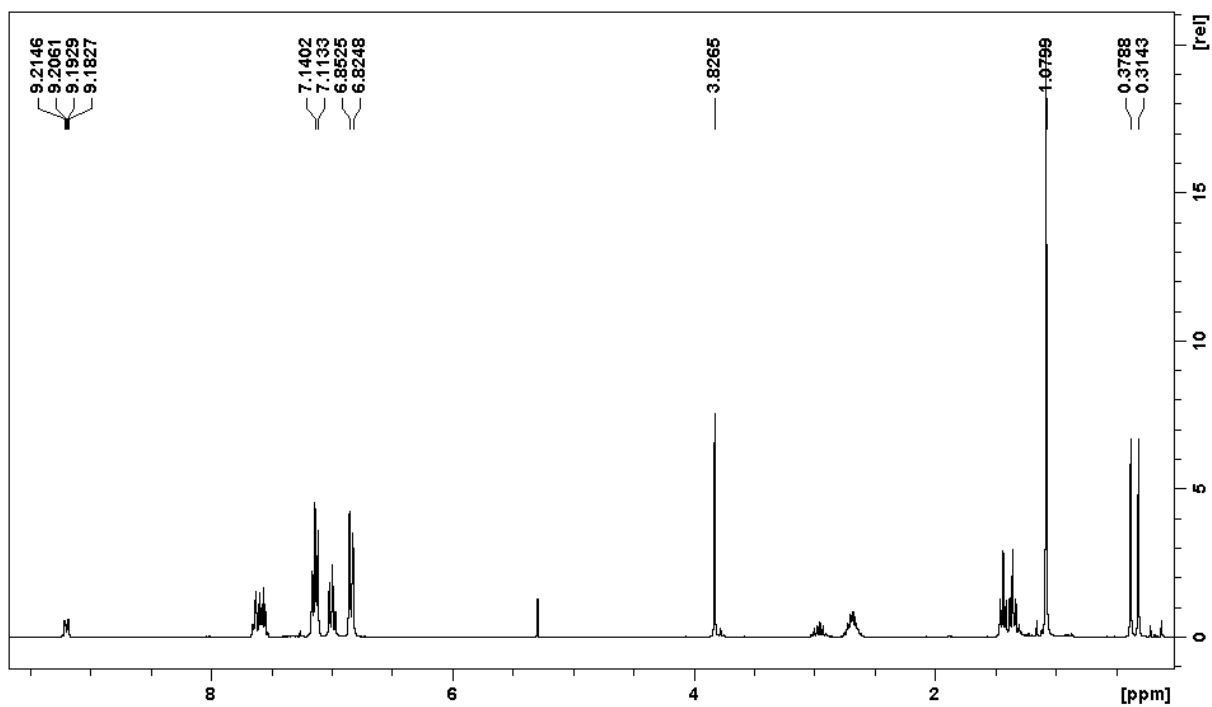
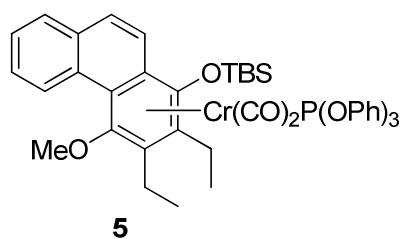


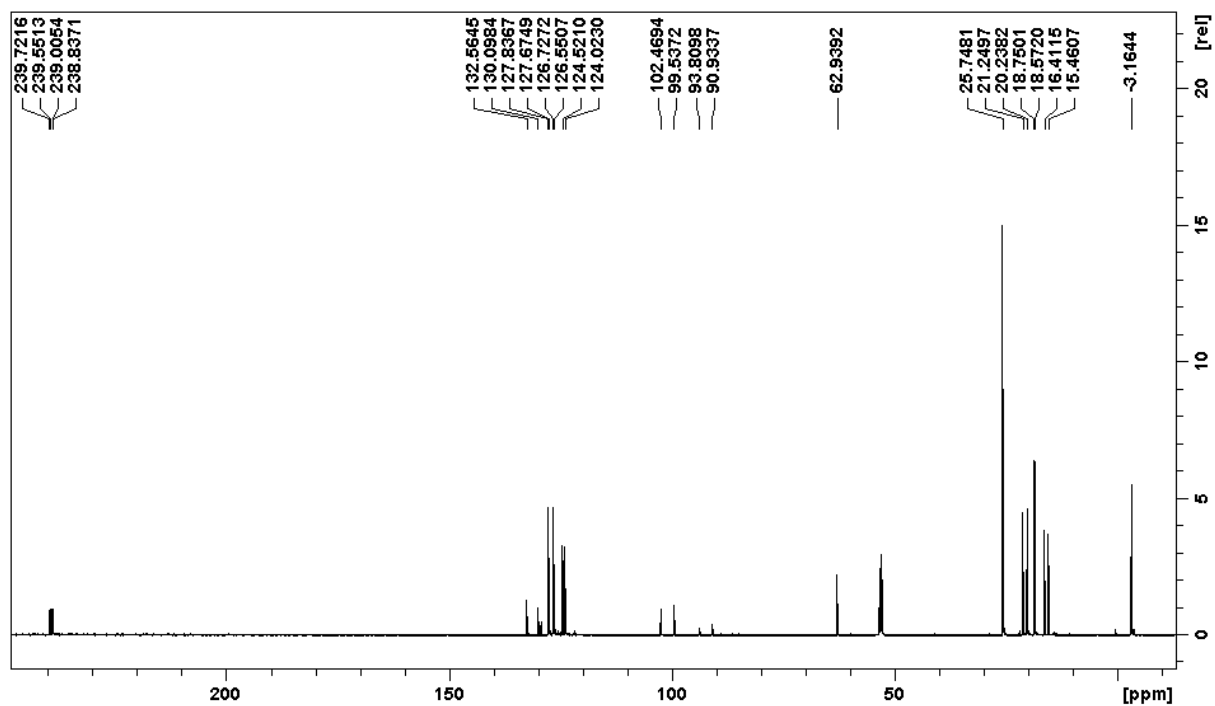
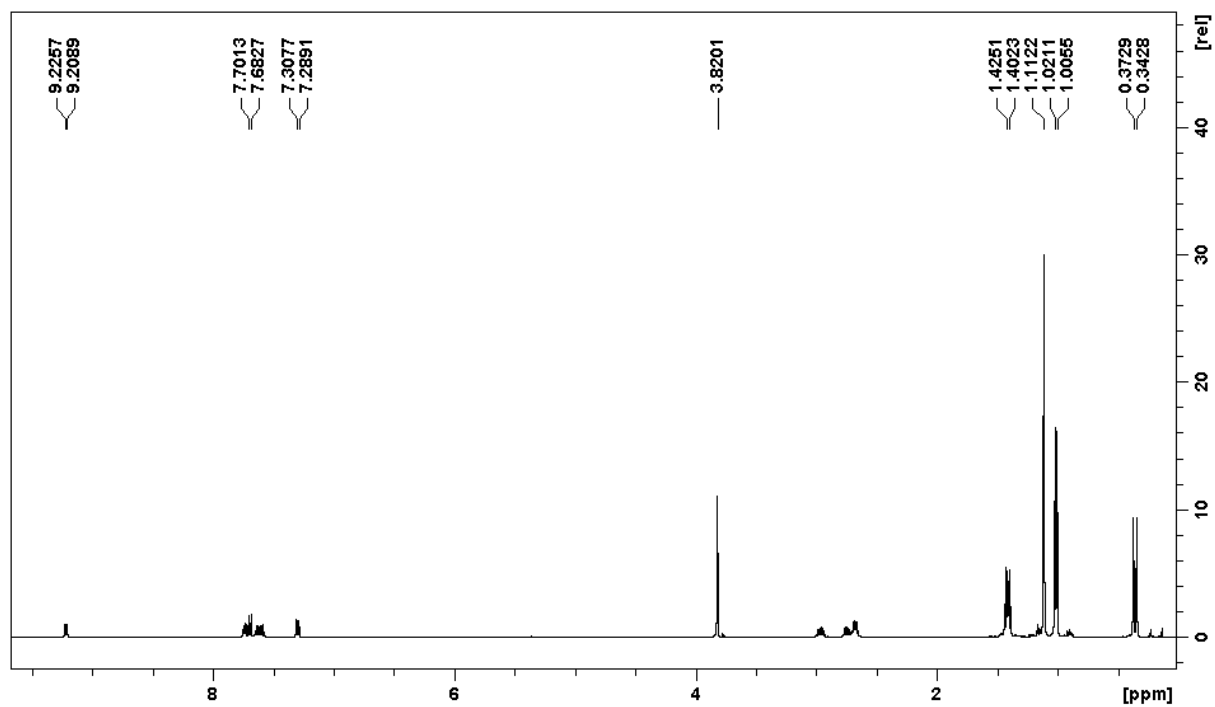
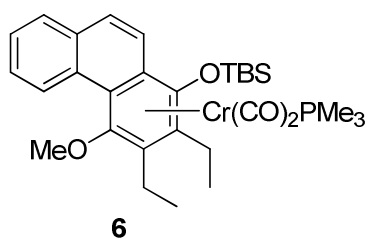


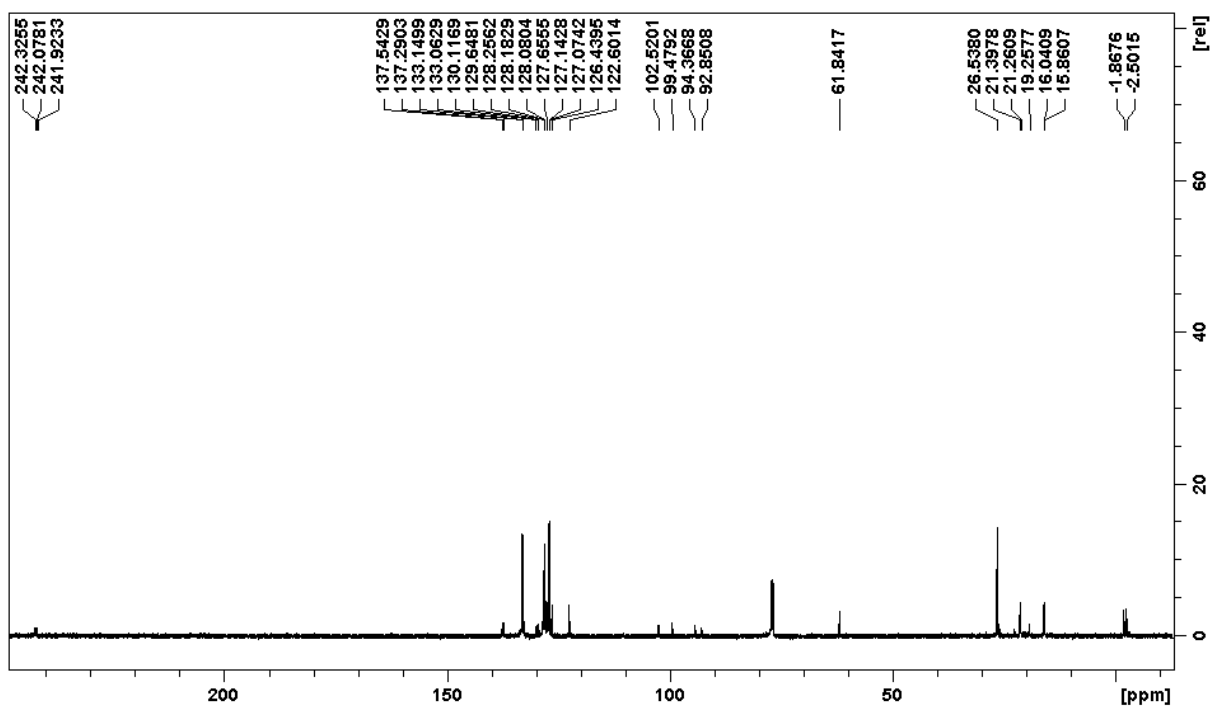
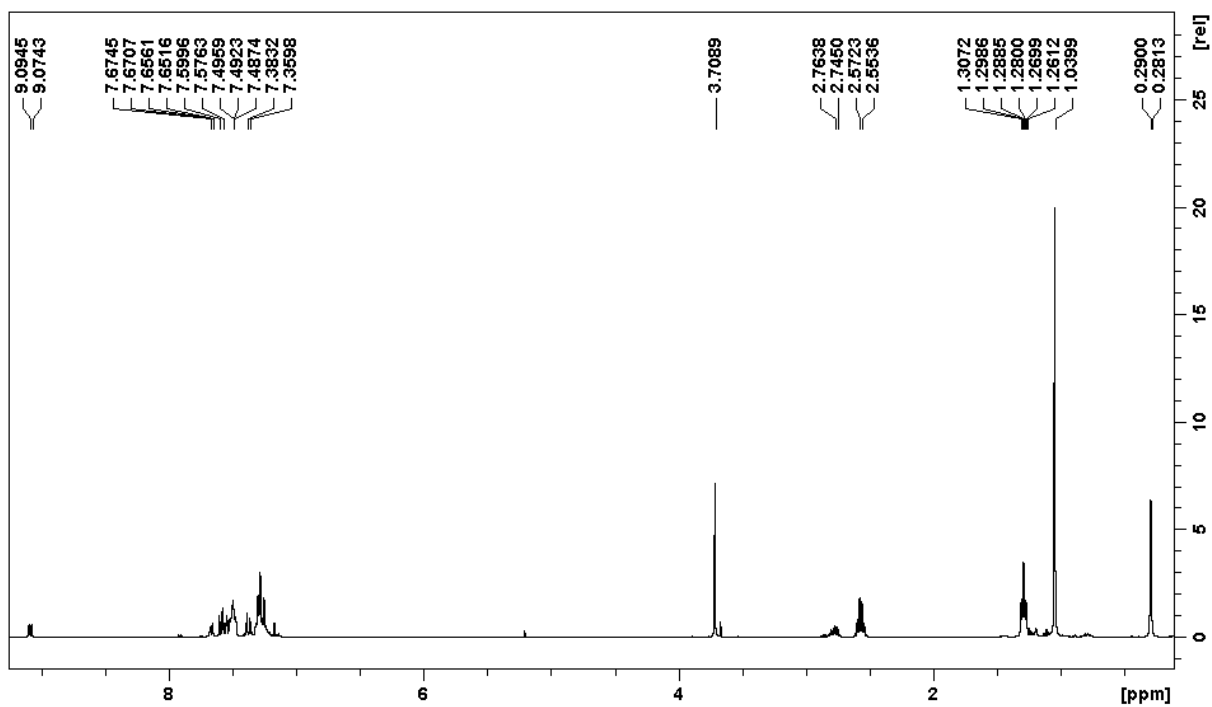
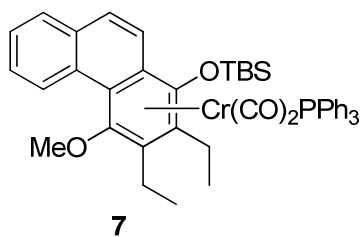
4. Ausgewählte NMR-Spektren

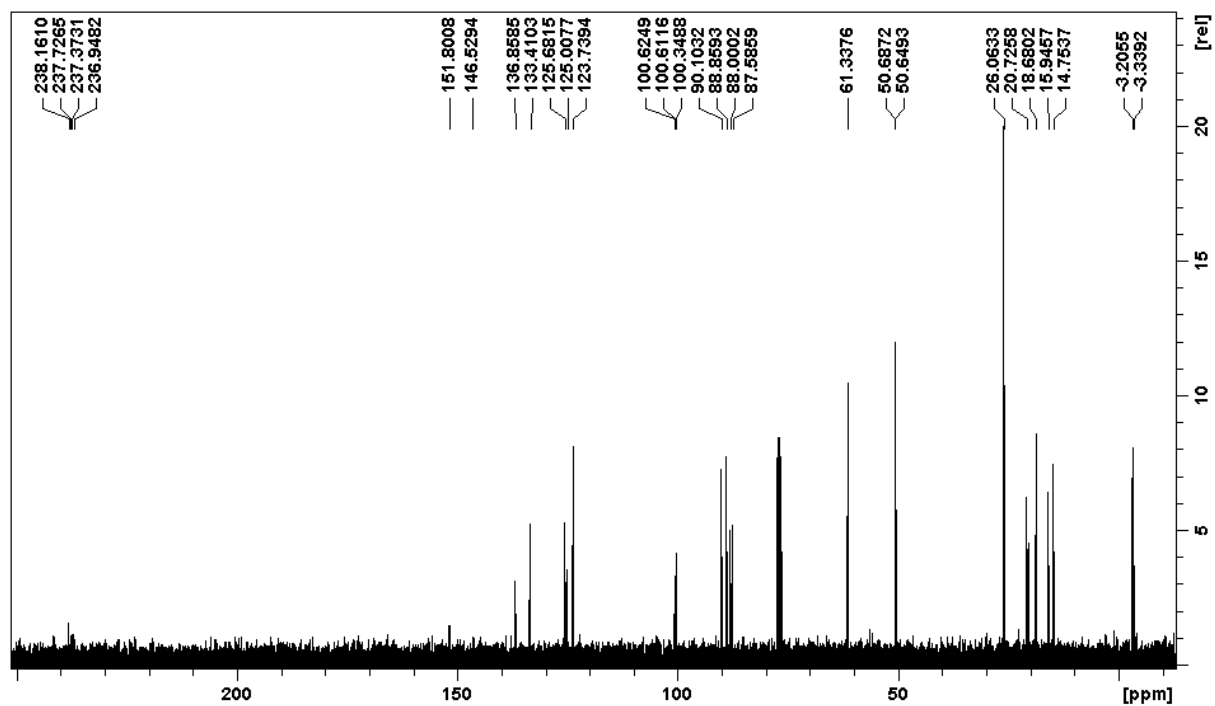
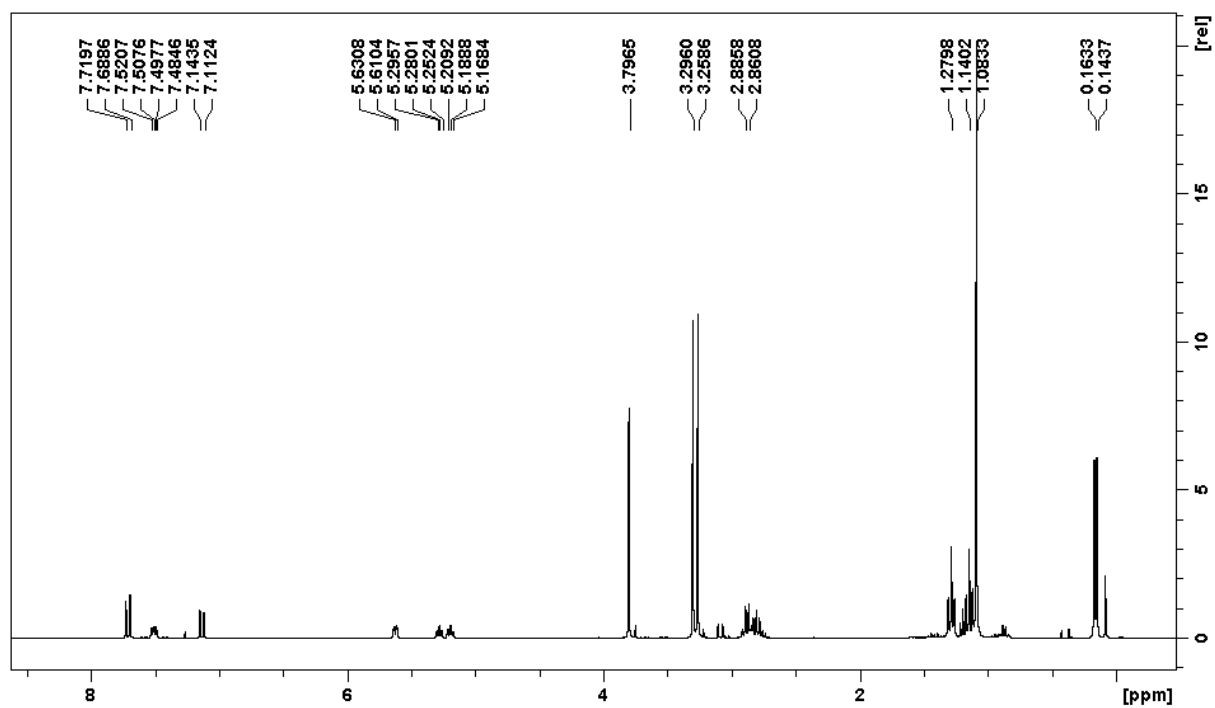
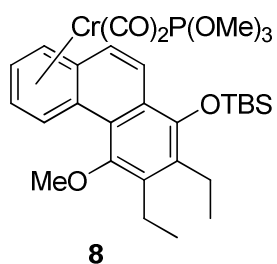
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 4

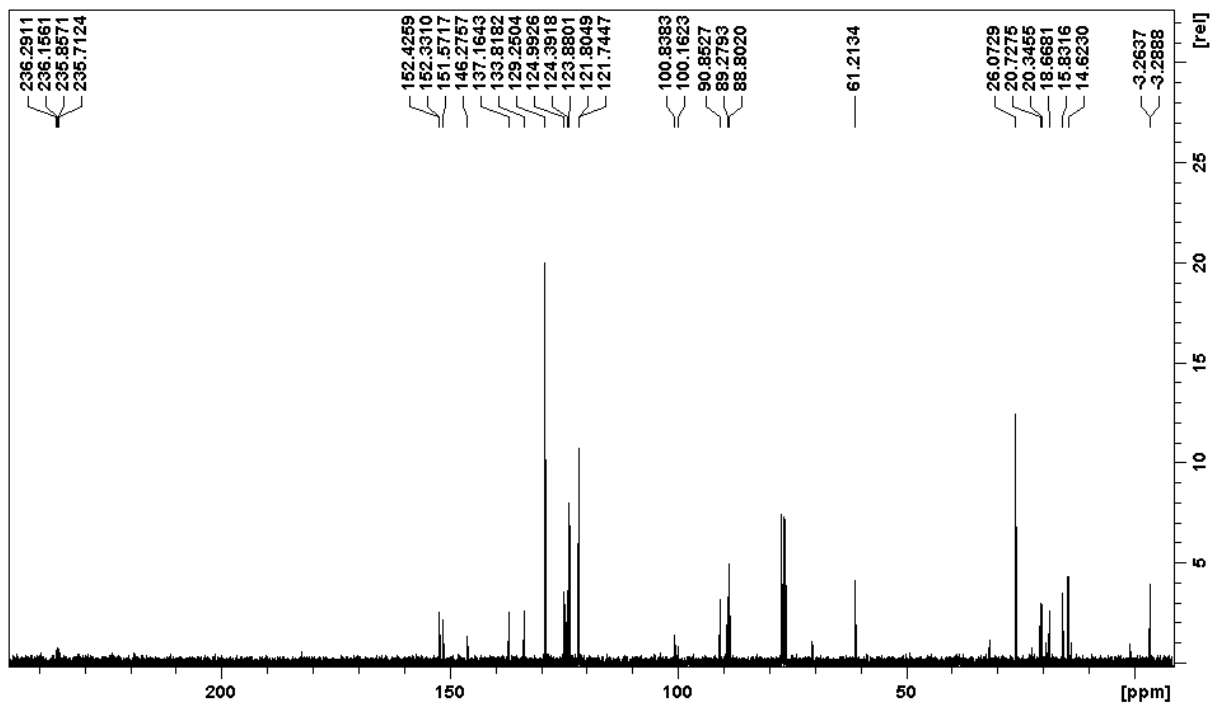
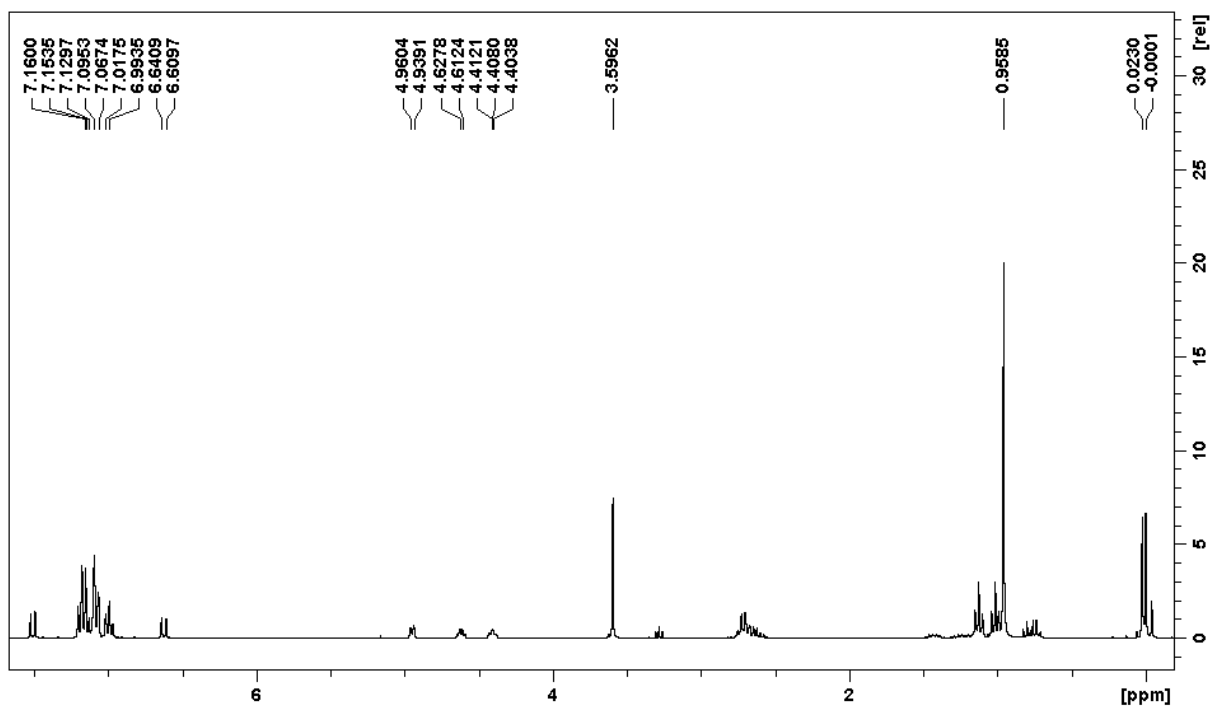
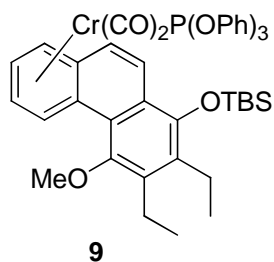


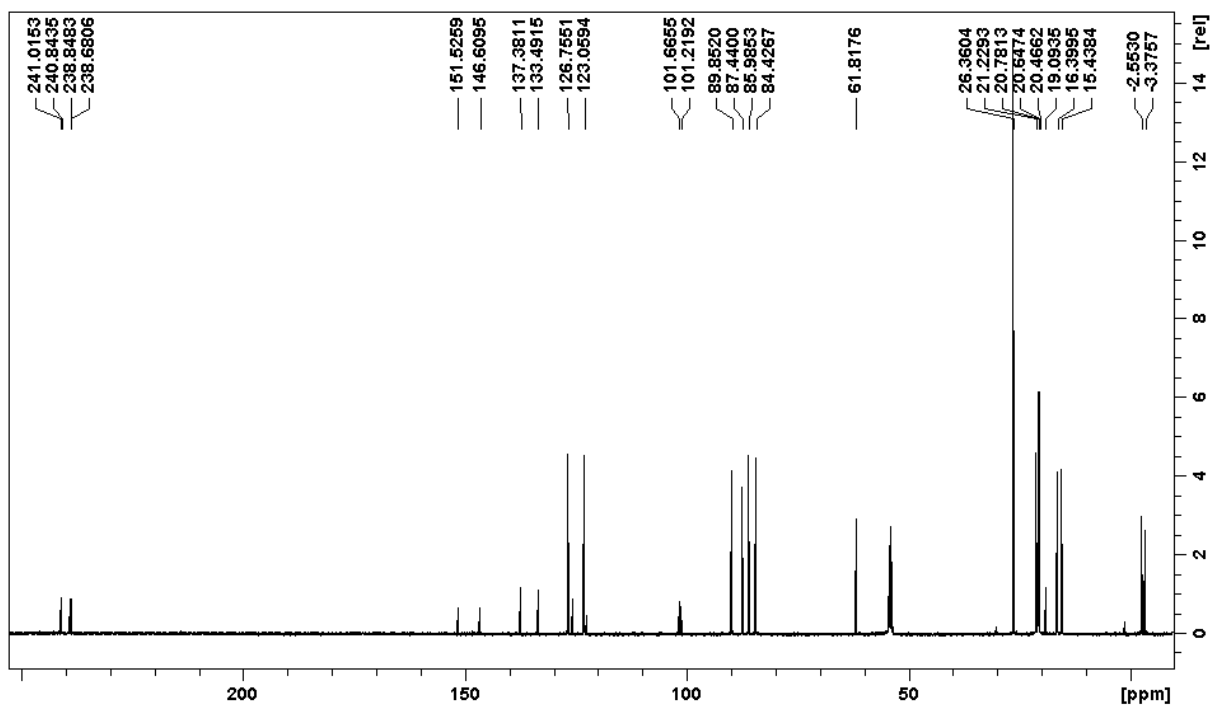
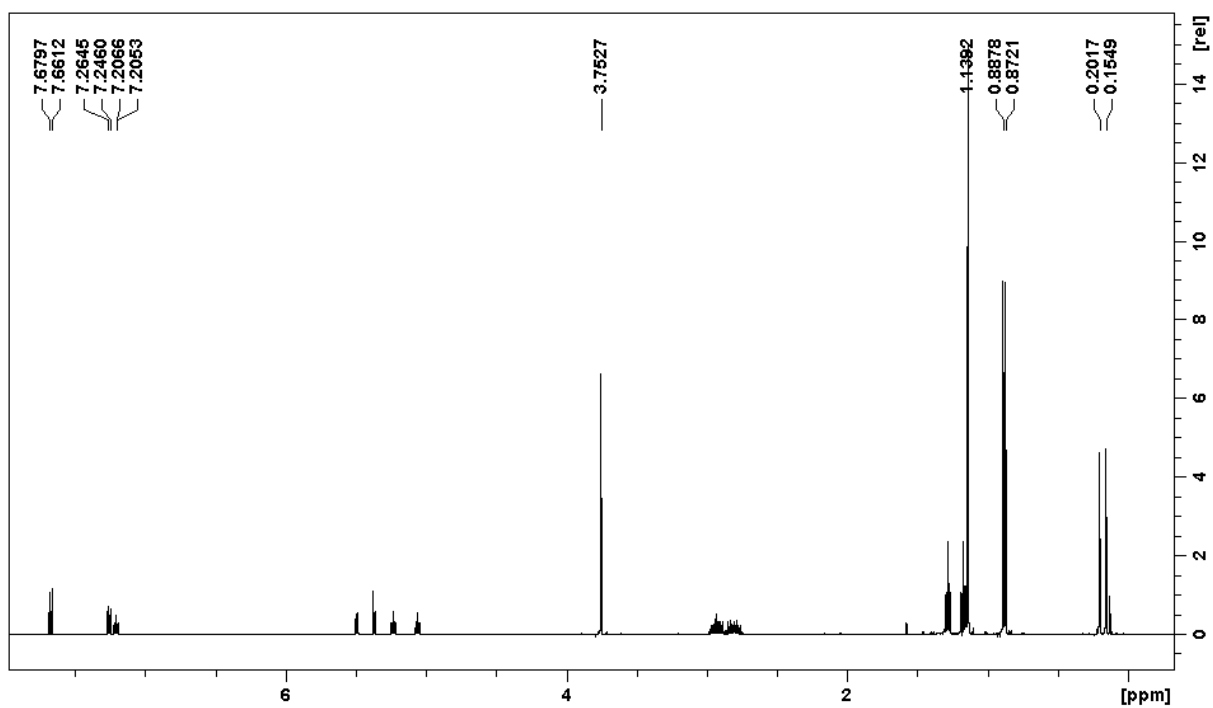
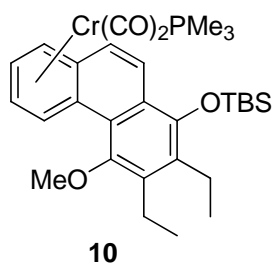
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5**

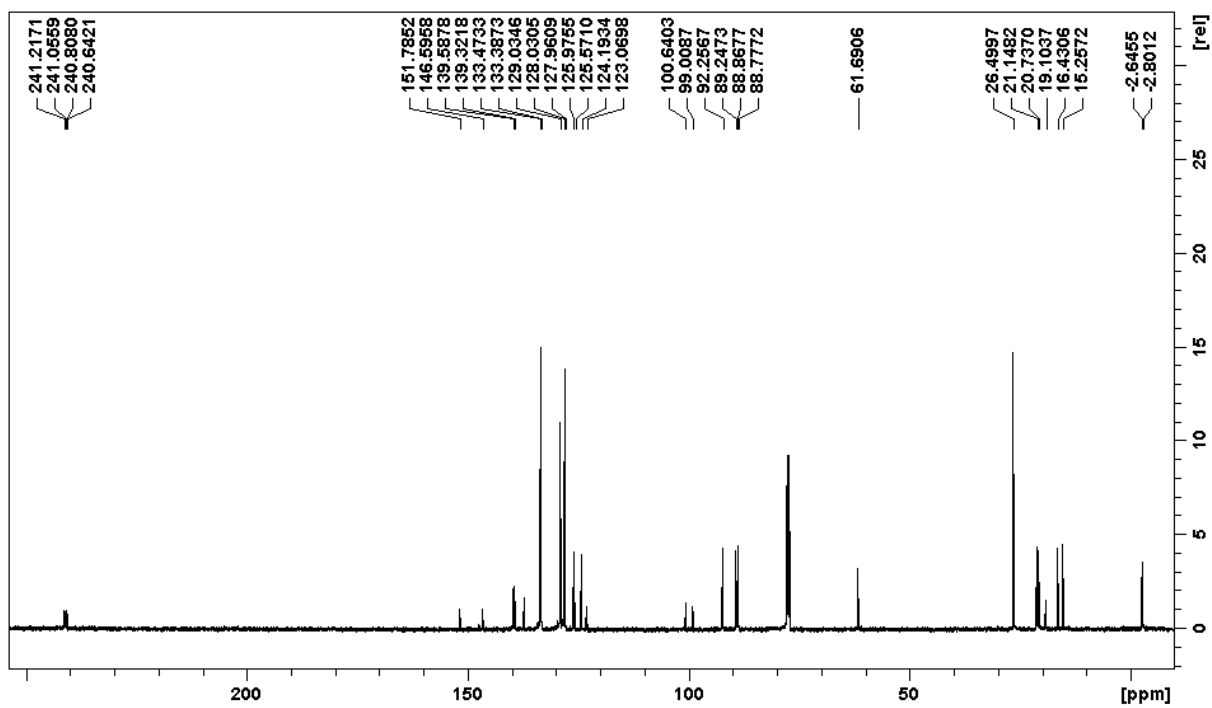
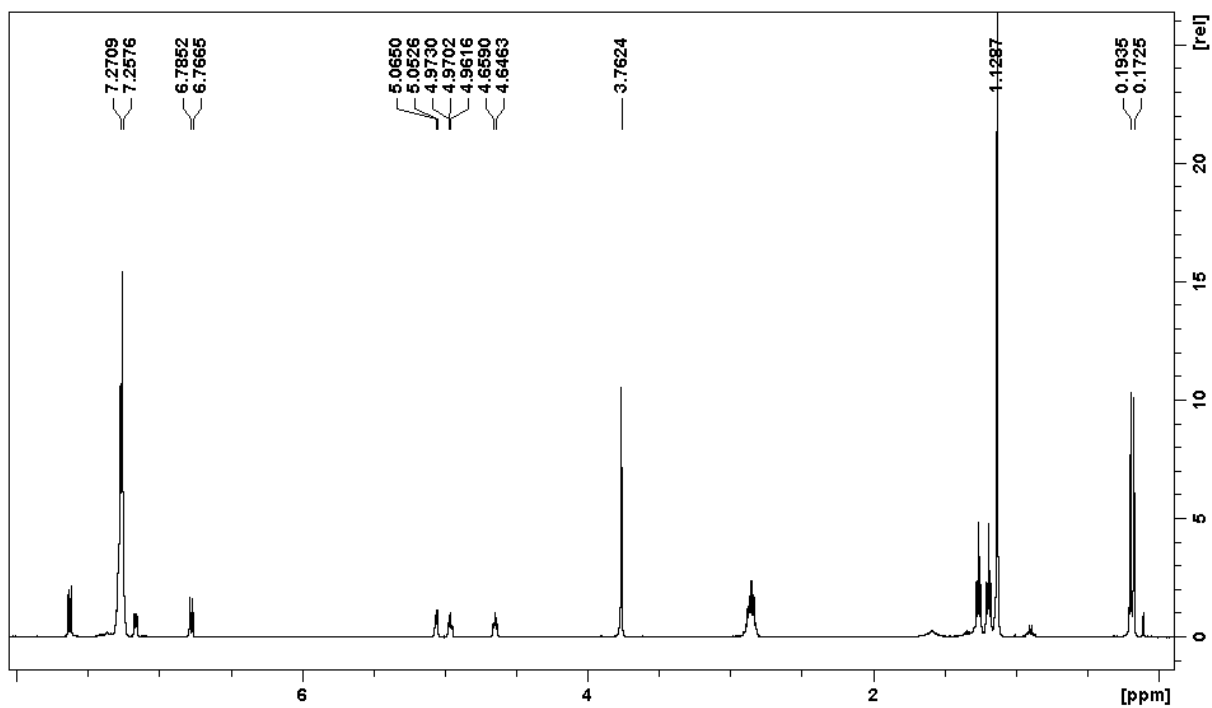
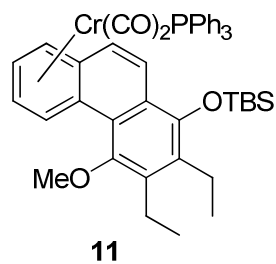
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 6

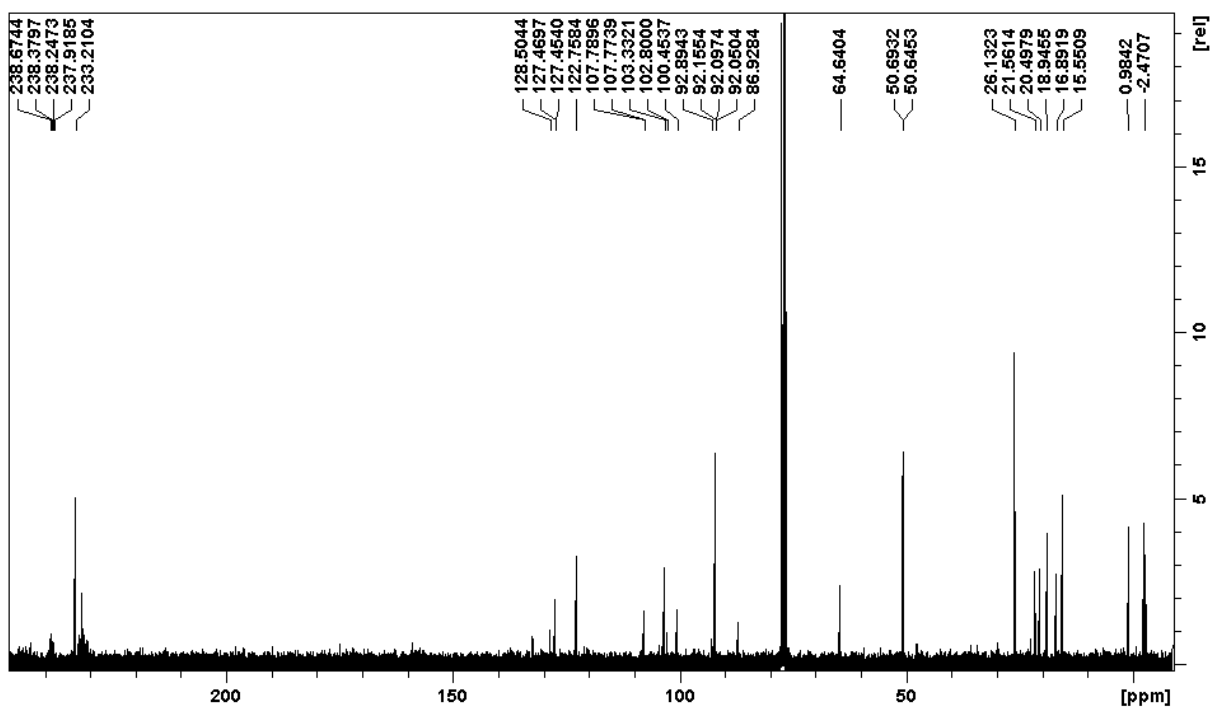
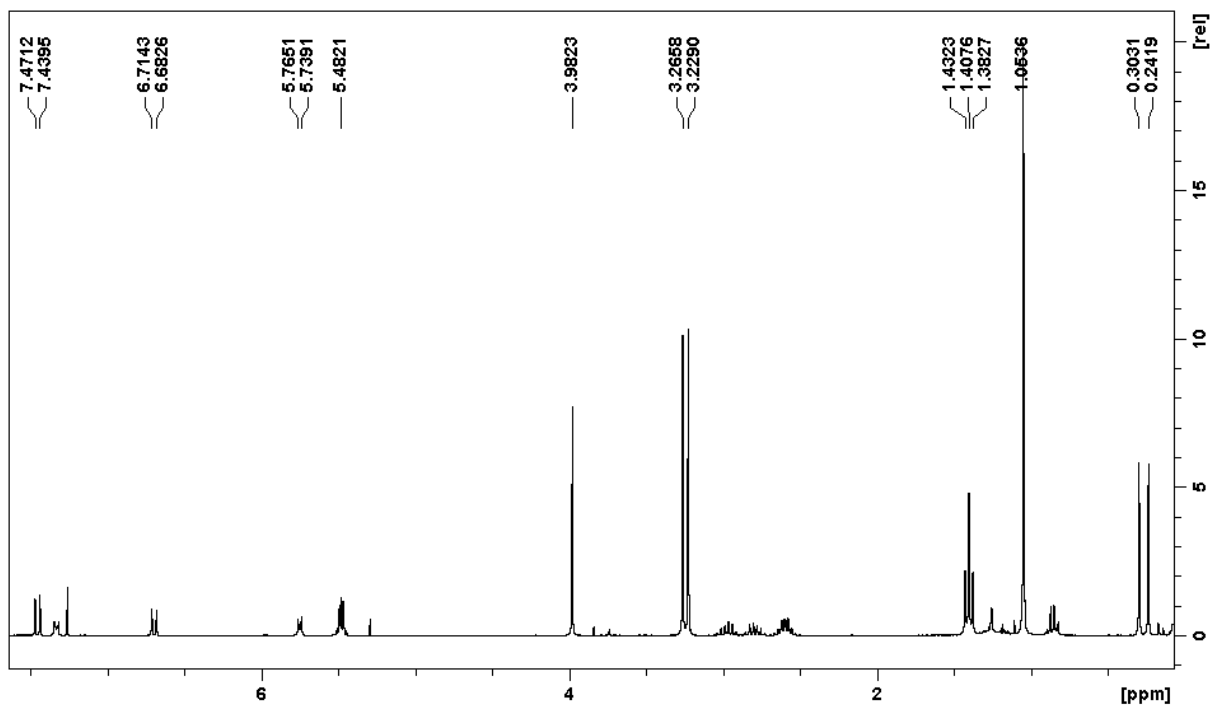
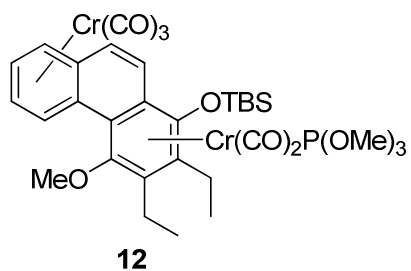
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 7

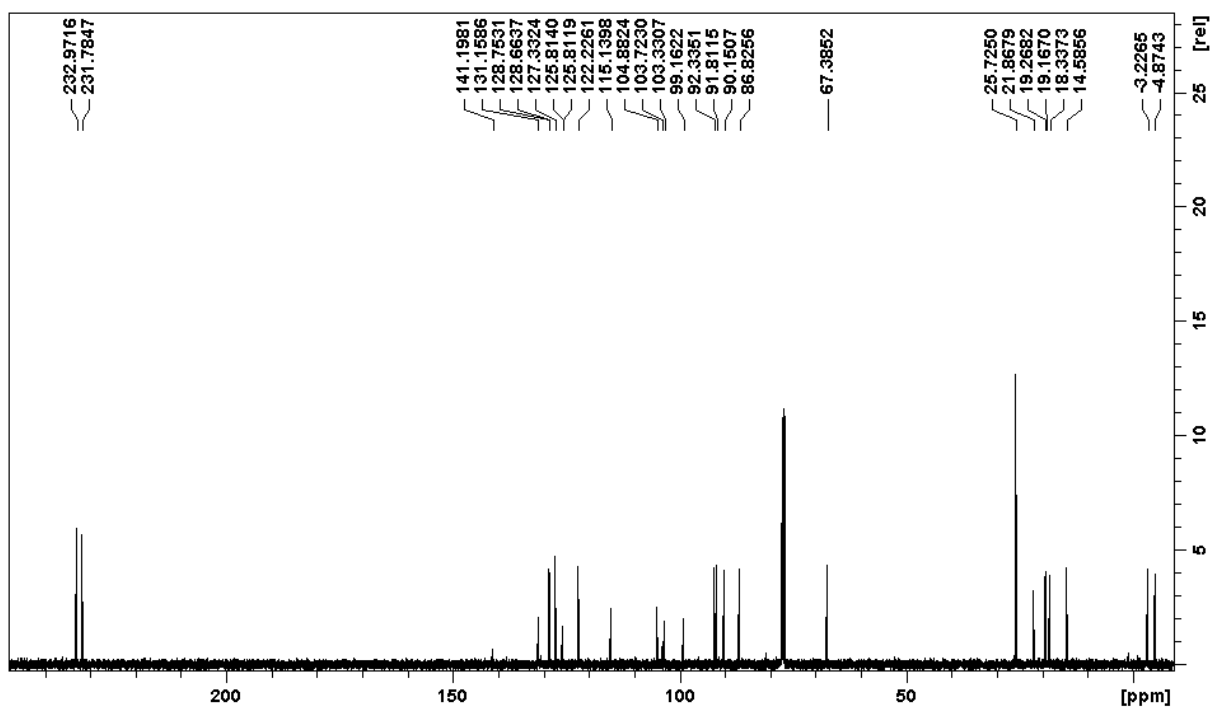
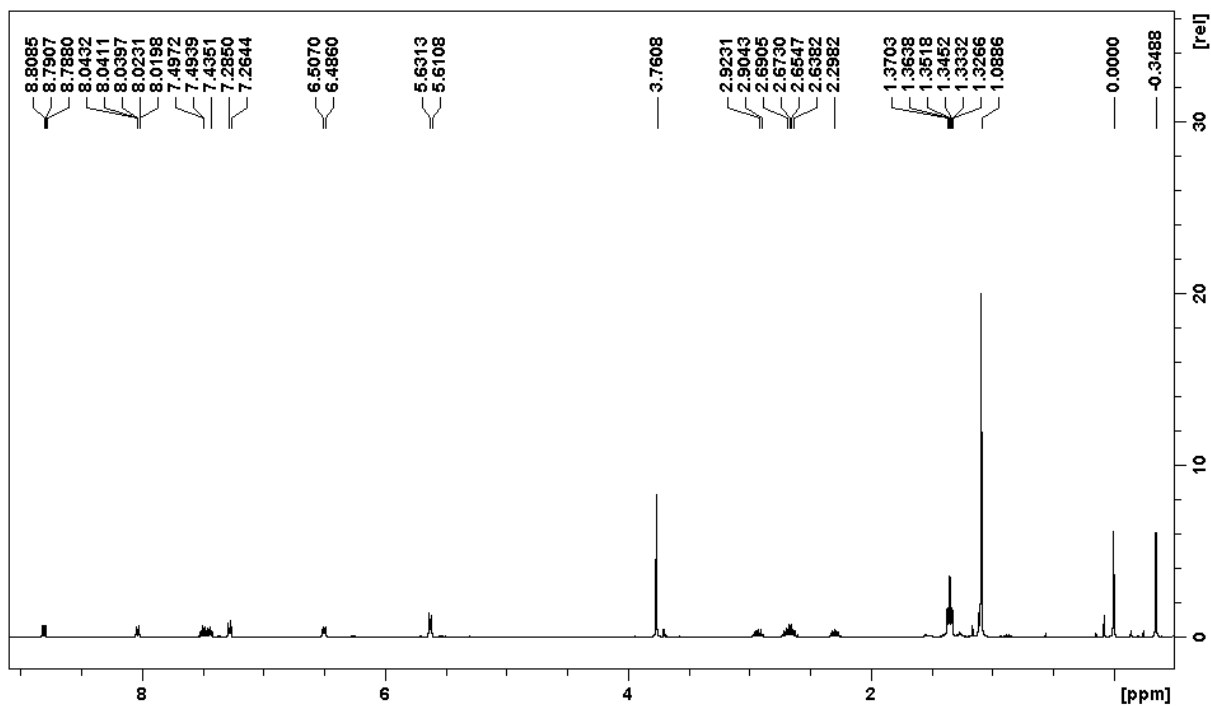
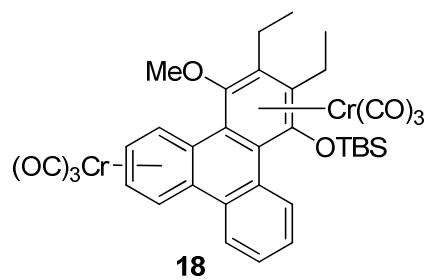
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **8**

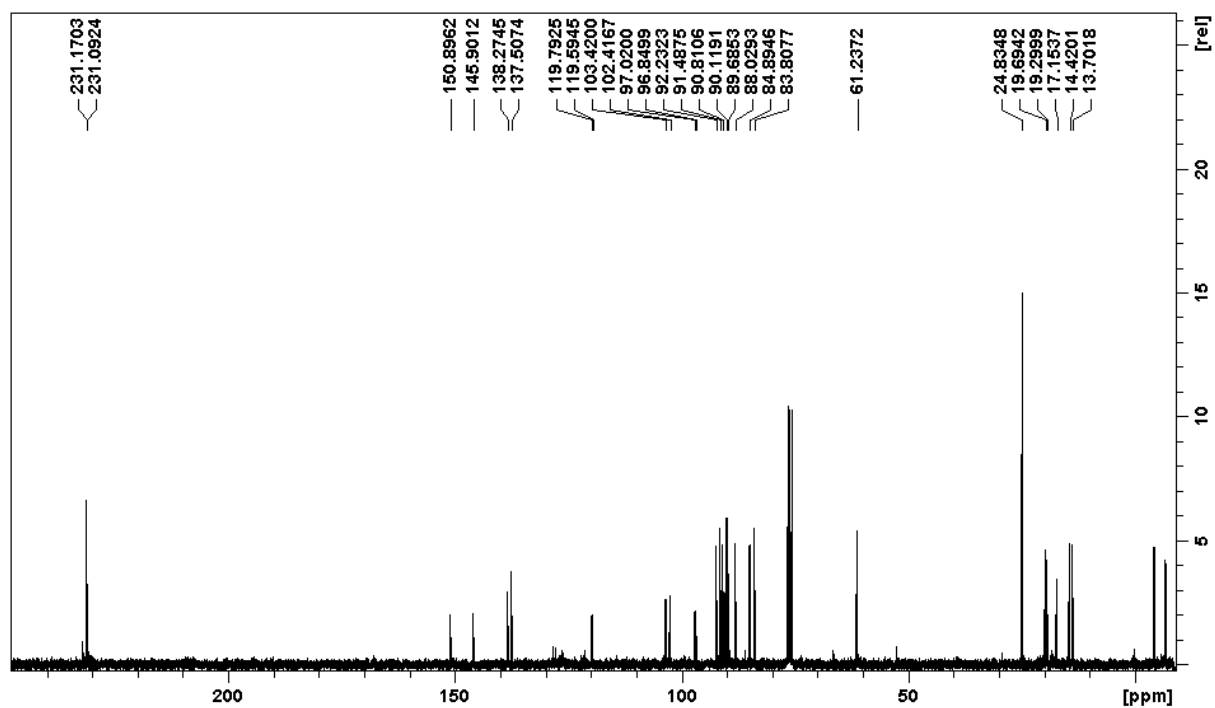
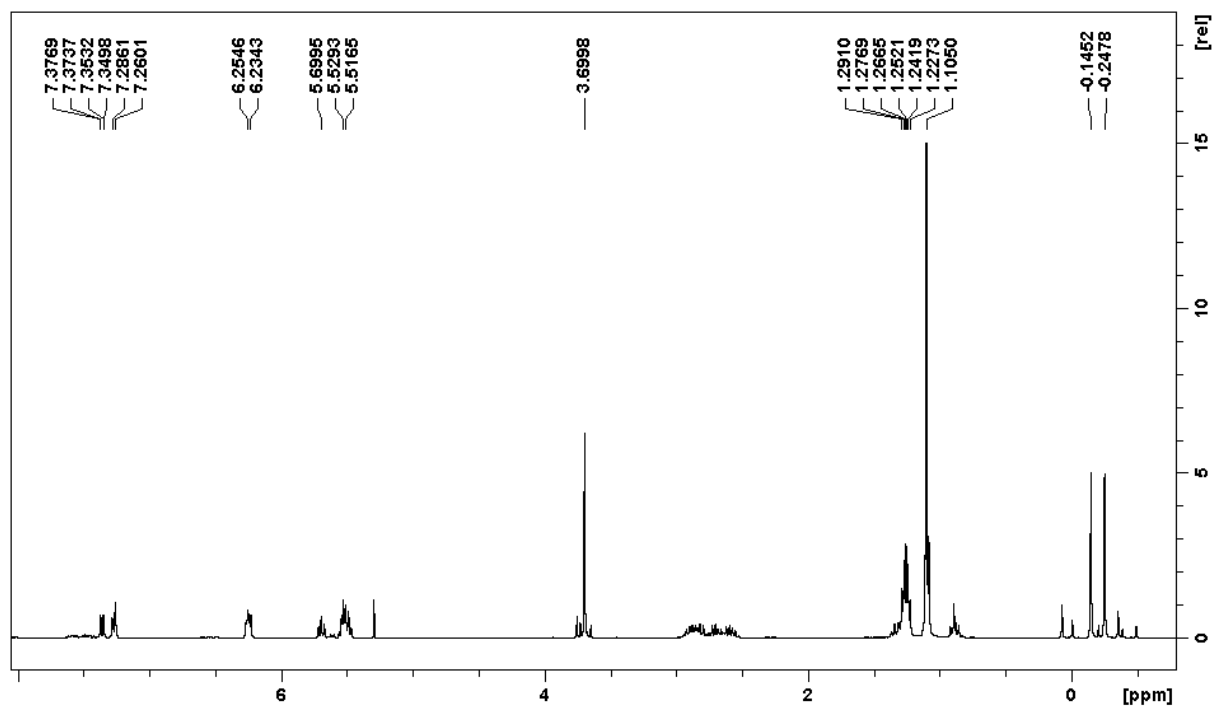
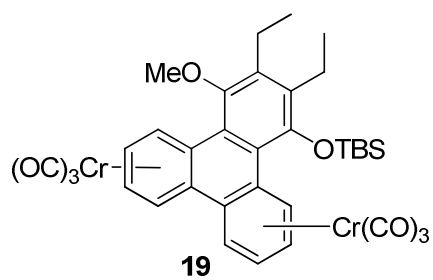
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **9**

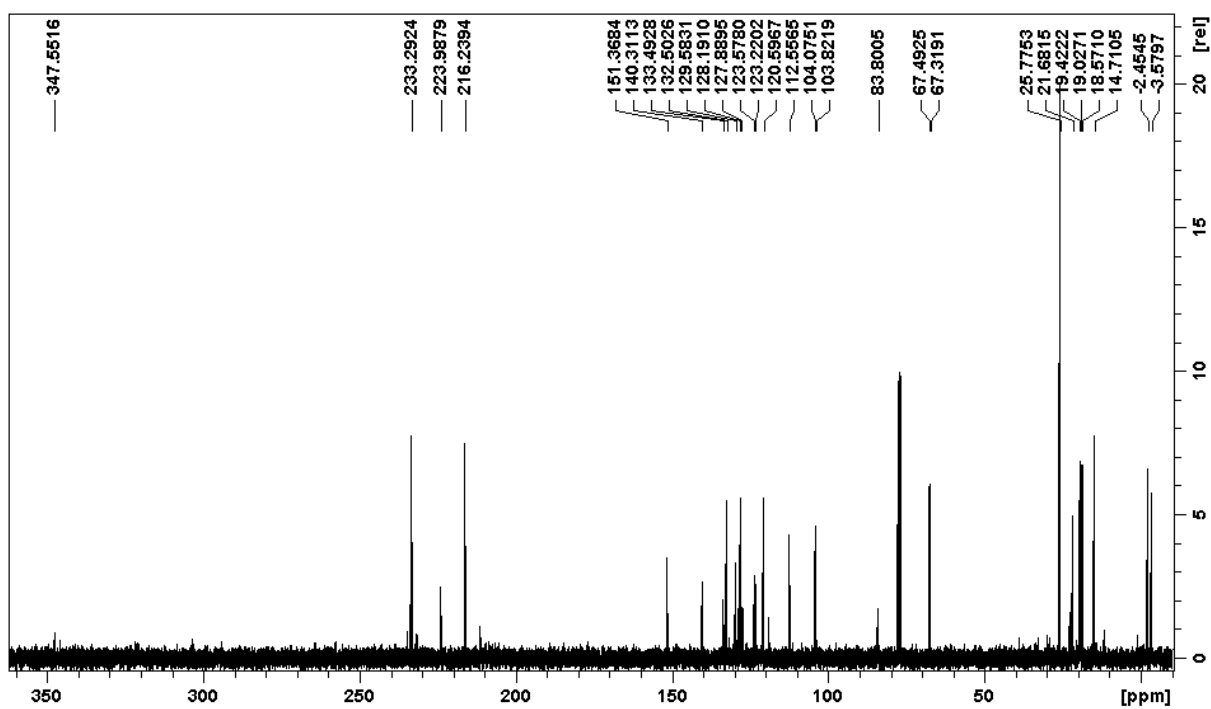
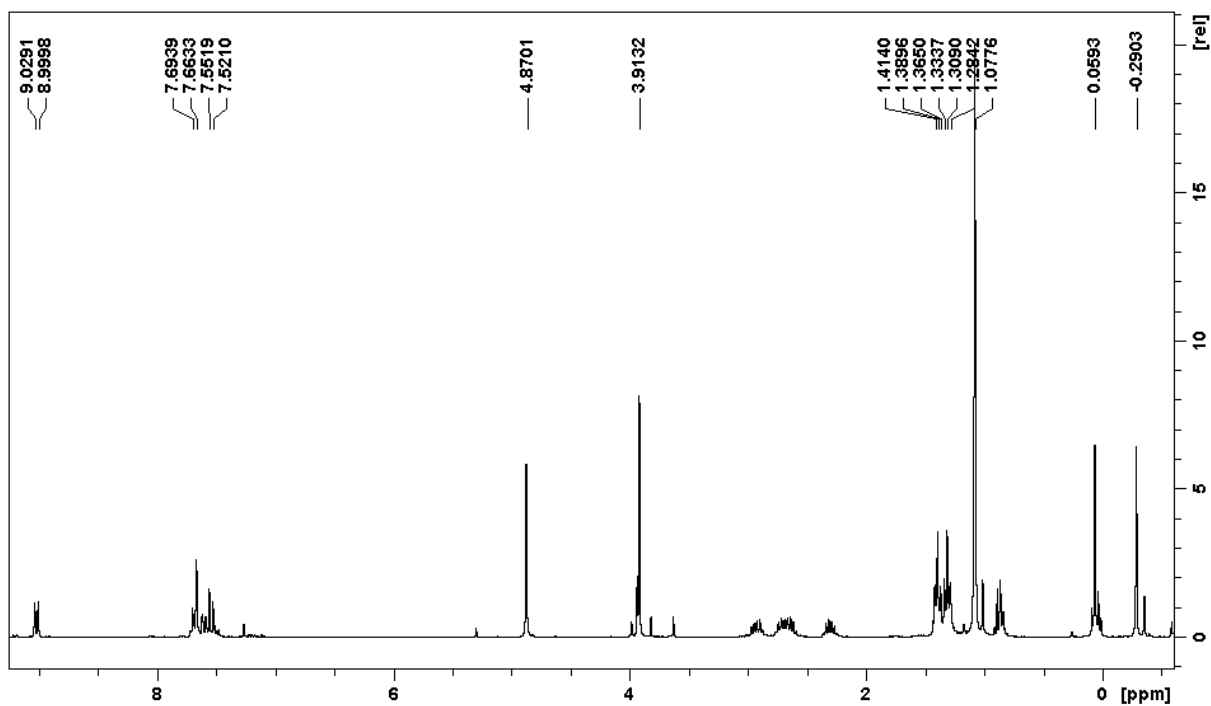
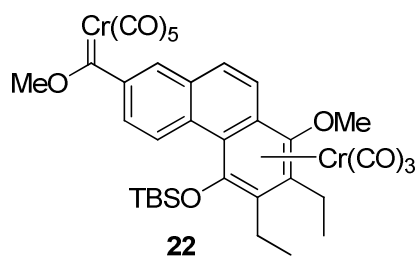
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **10**

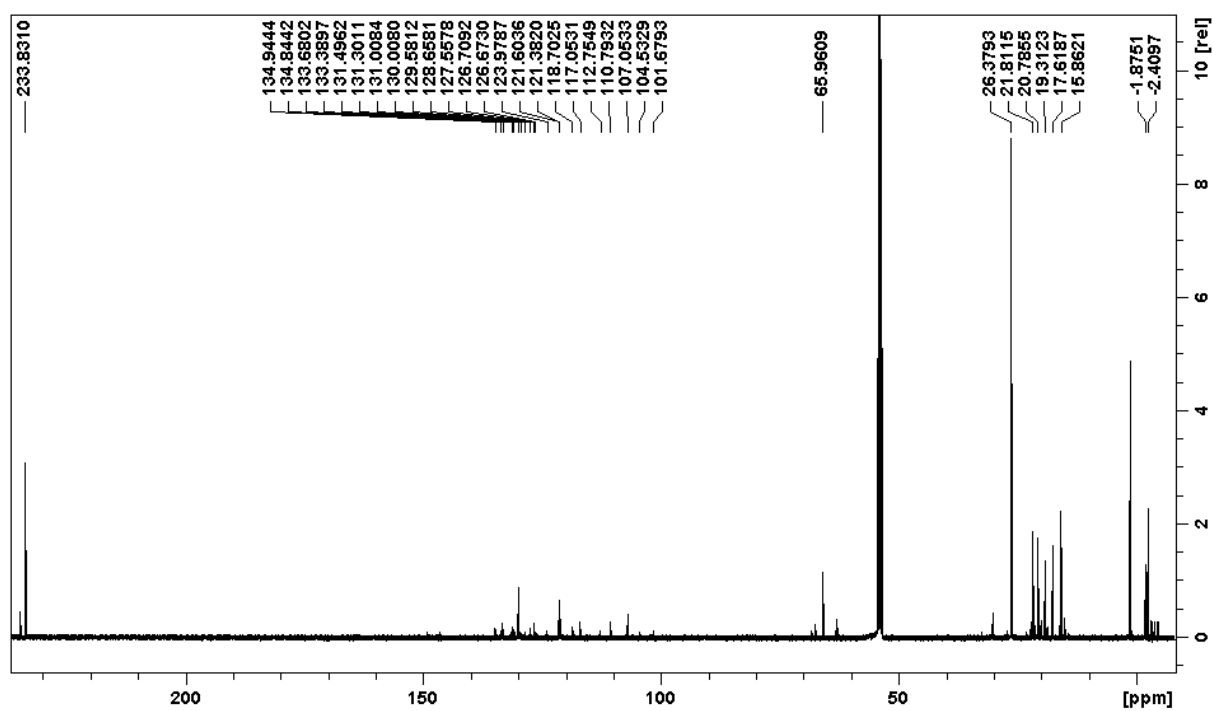
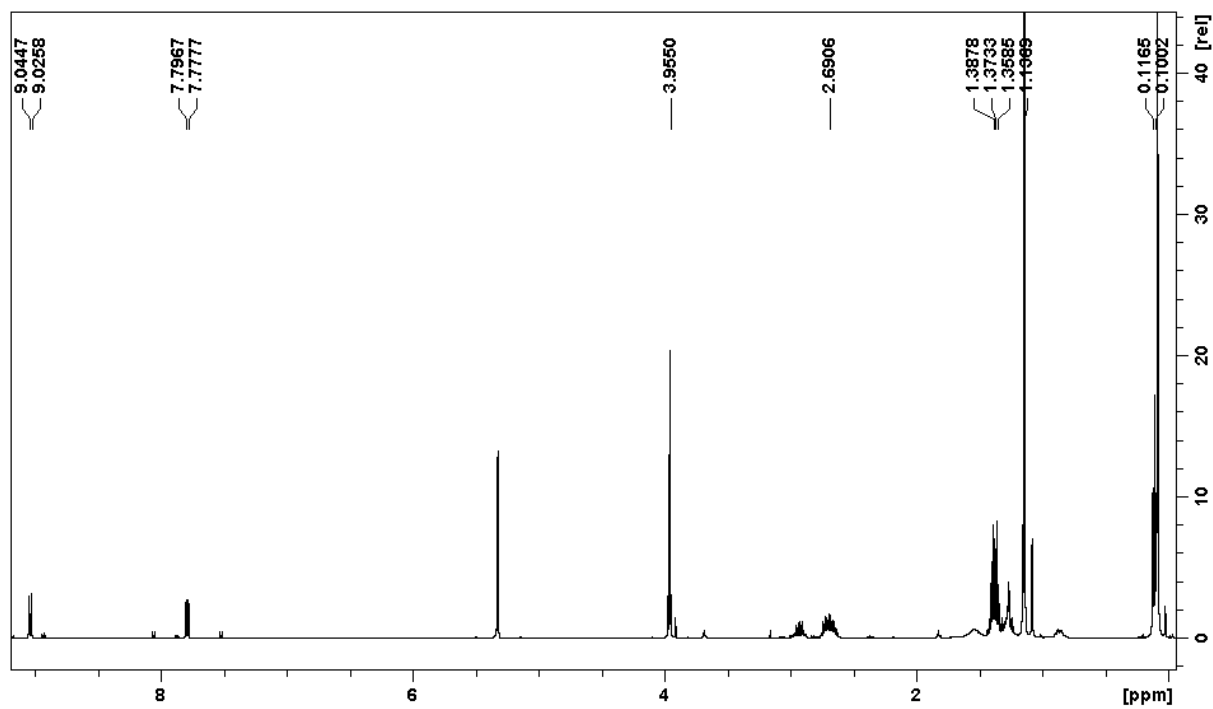
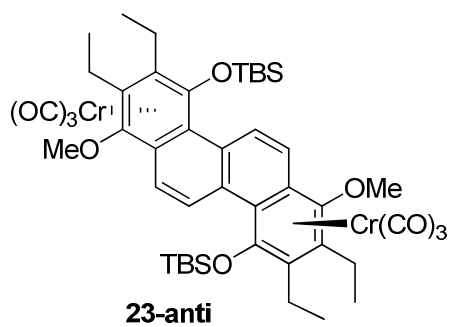
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **11**

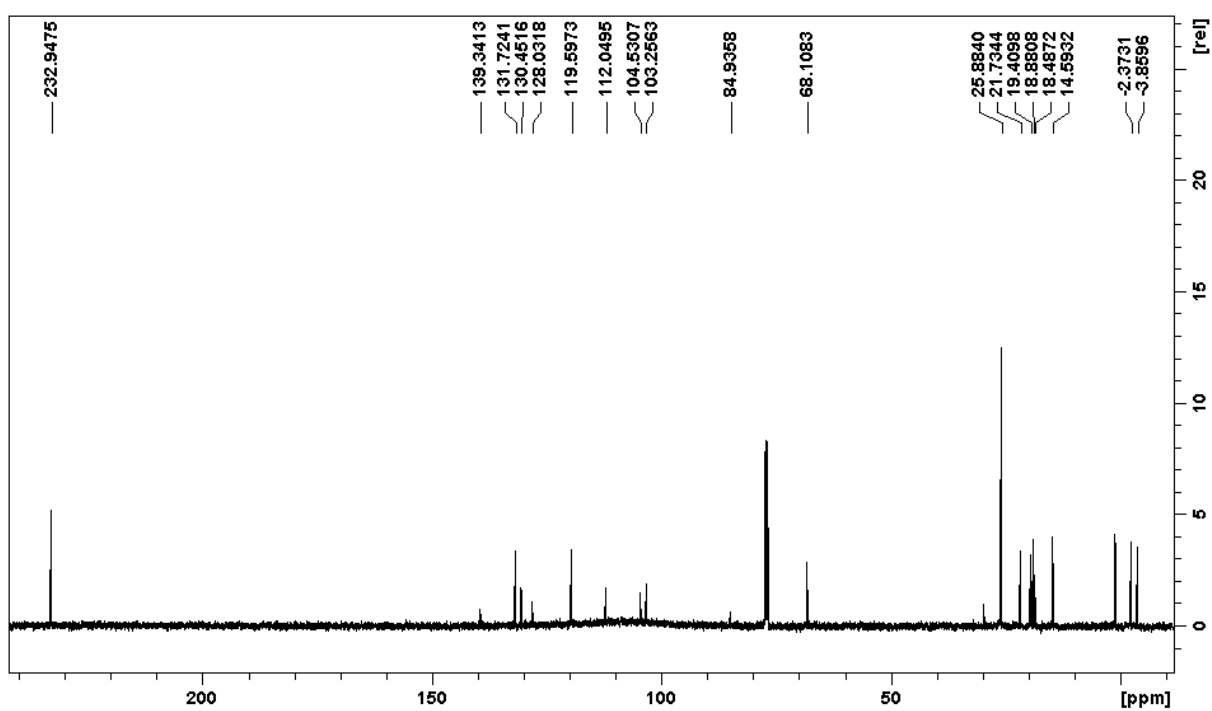
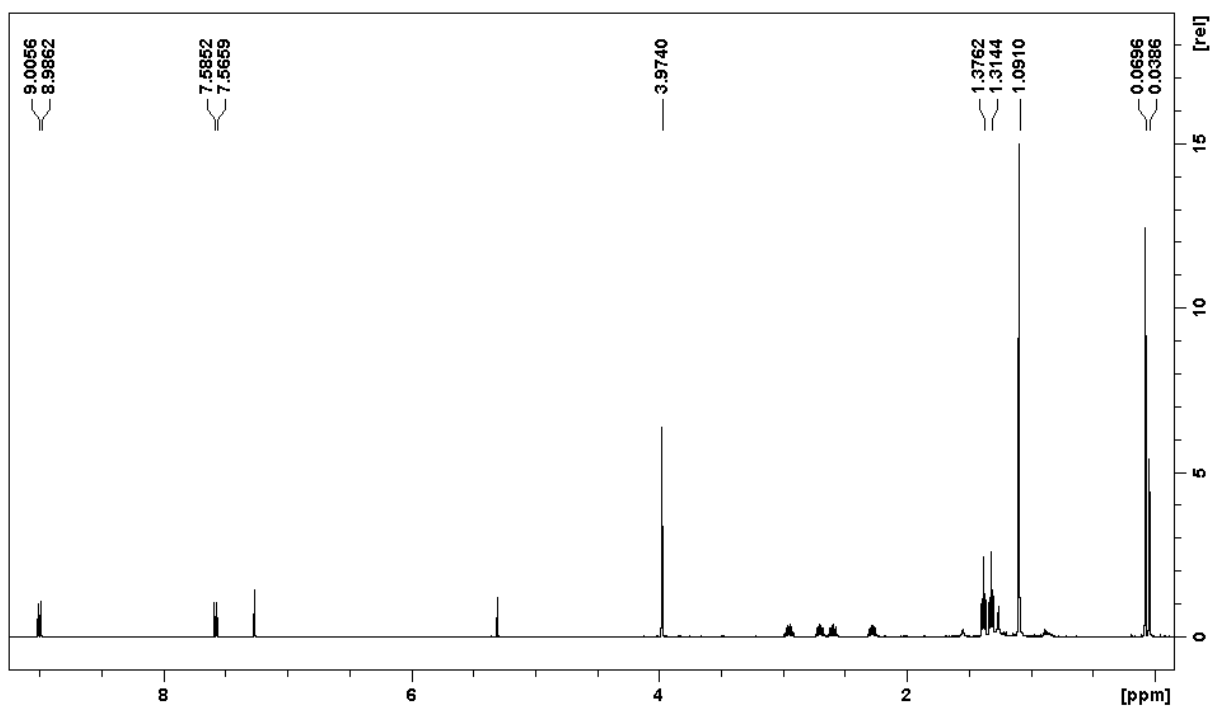
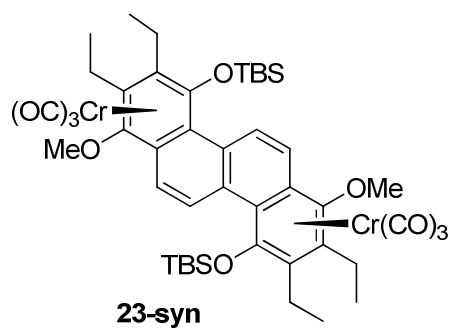
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **12**

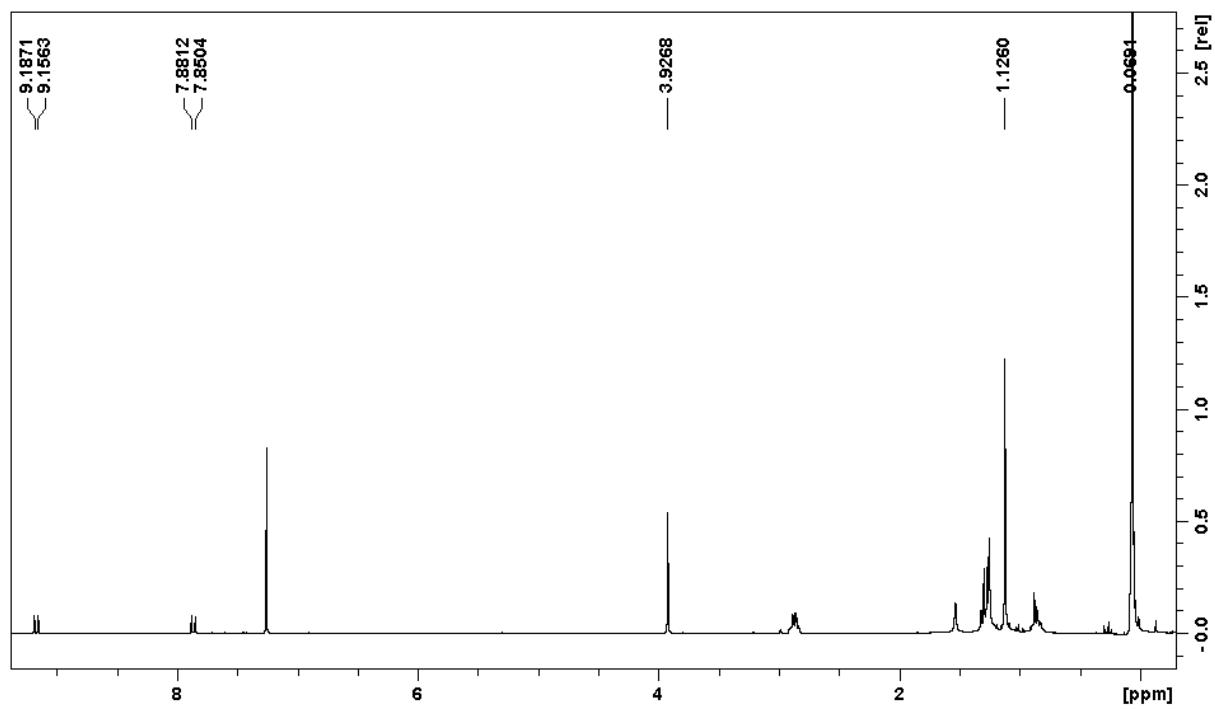
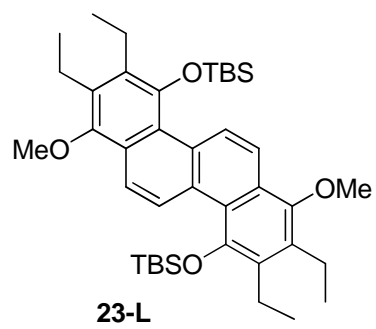
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **18**

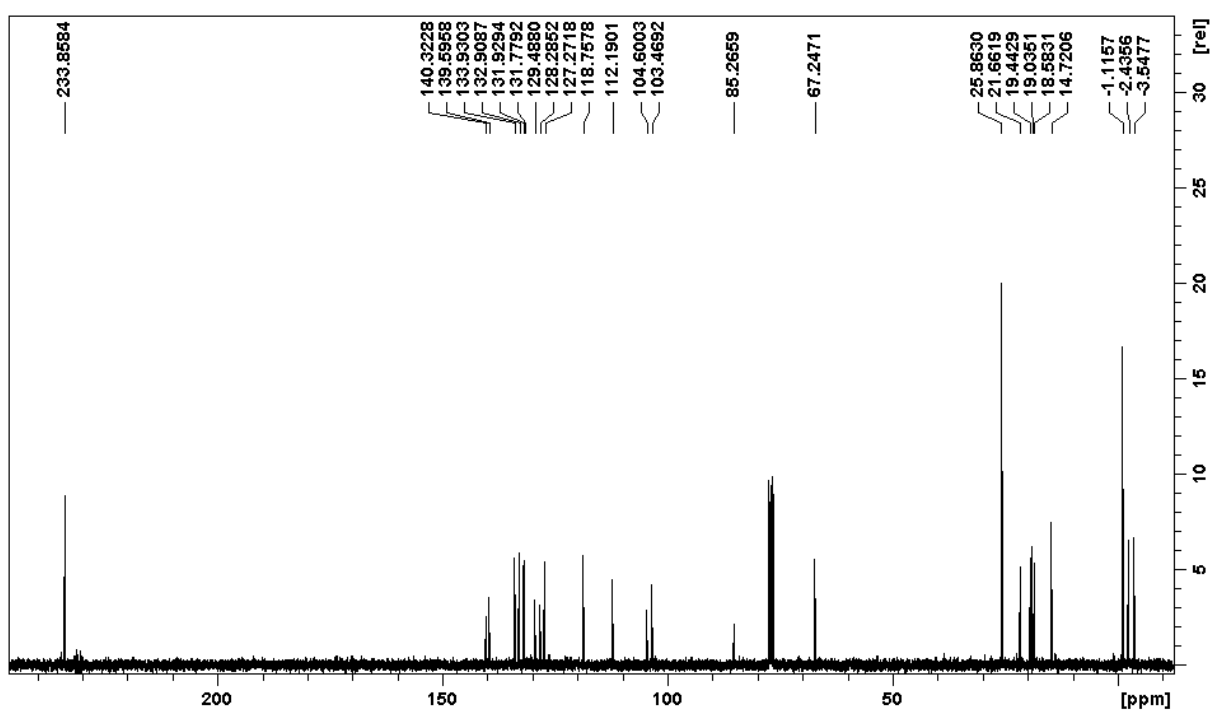
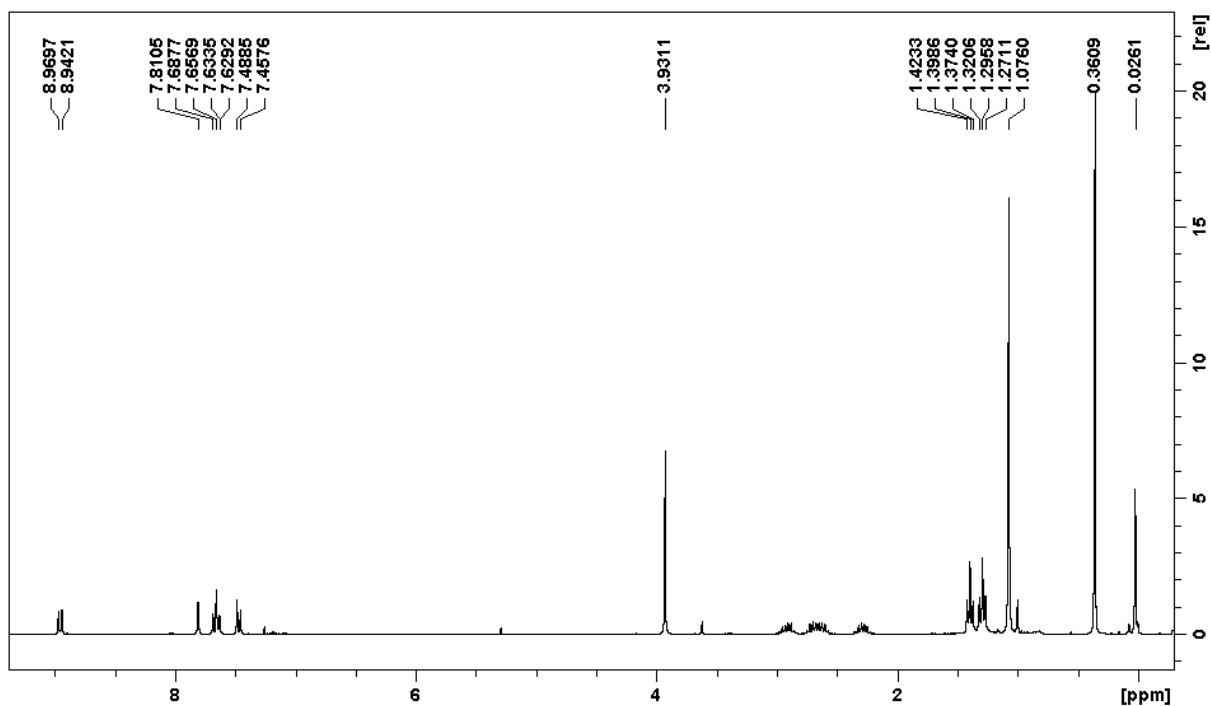
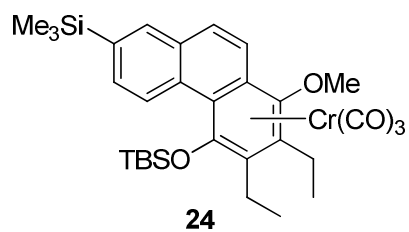
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **19**

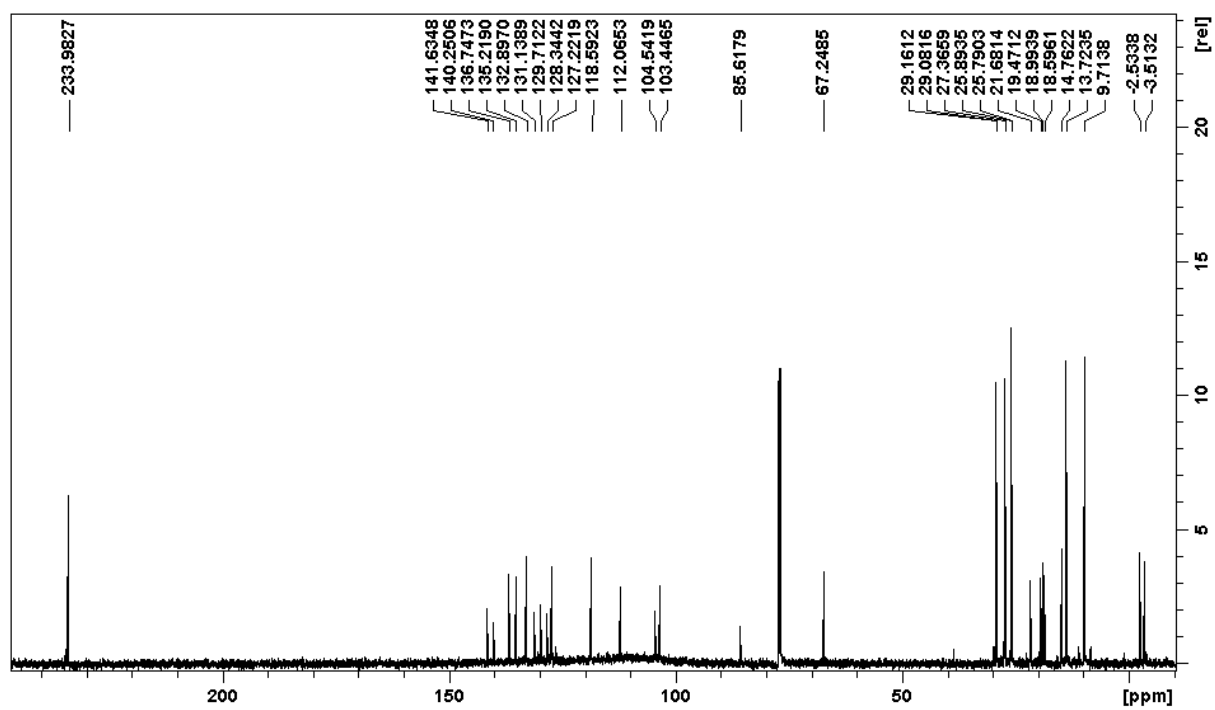
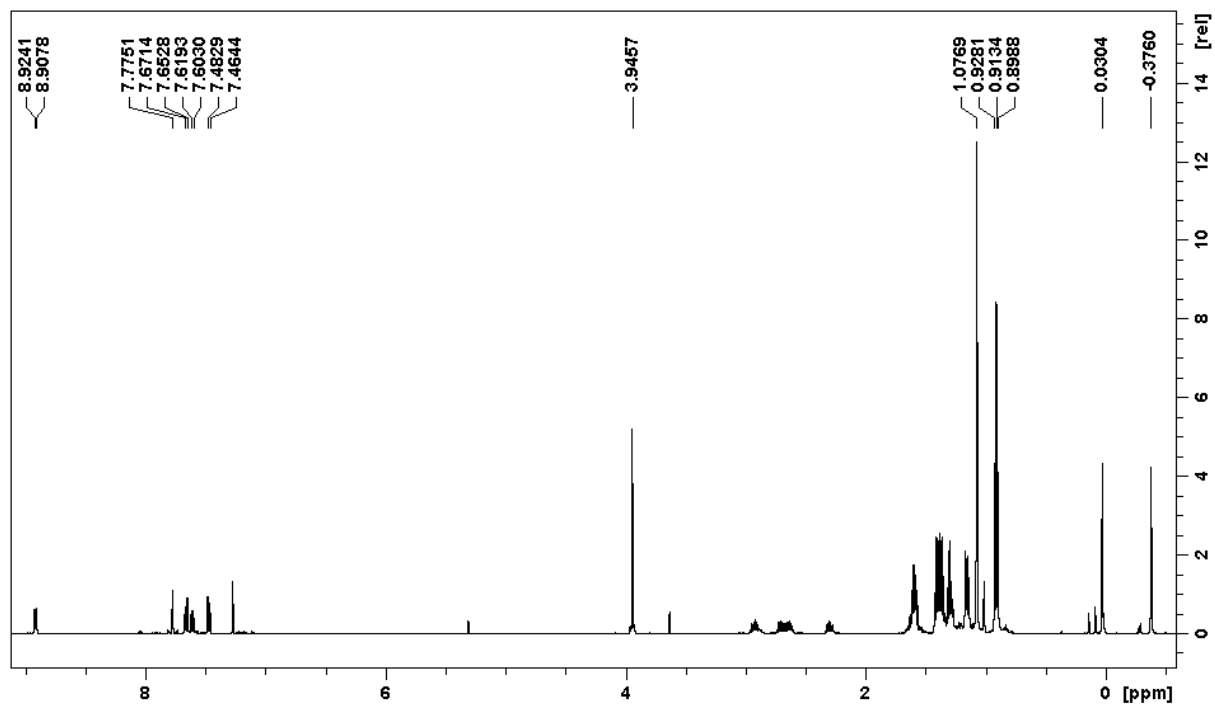
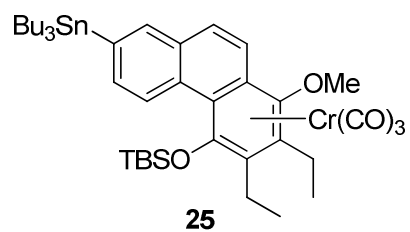
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **22**

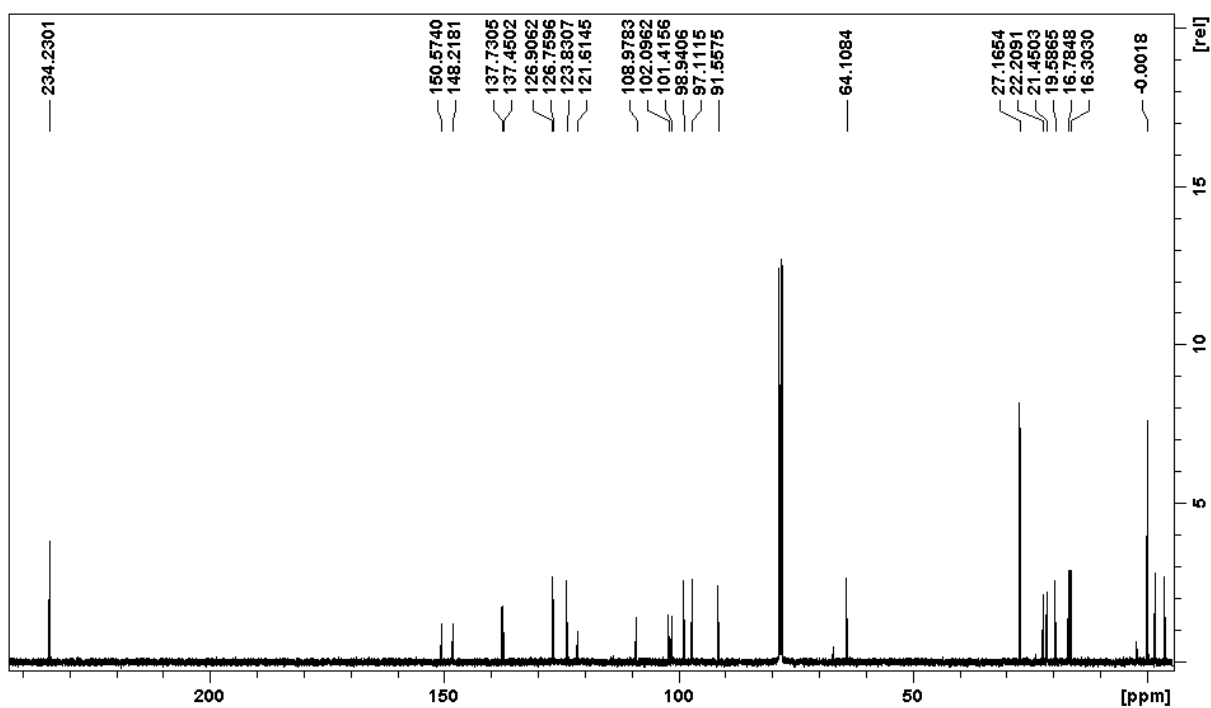
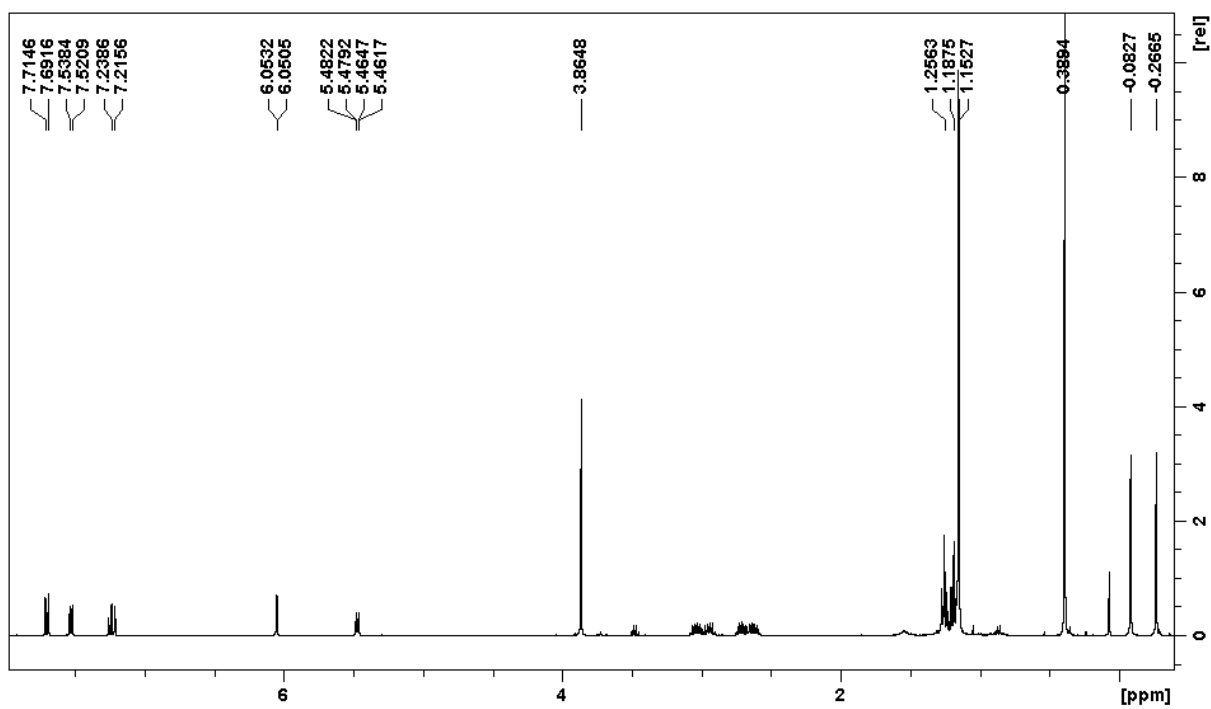
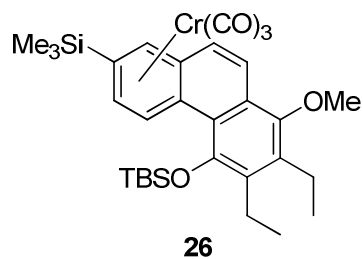
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **23-anti**

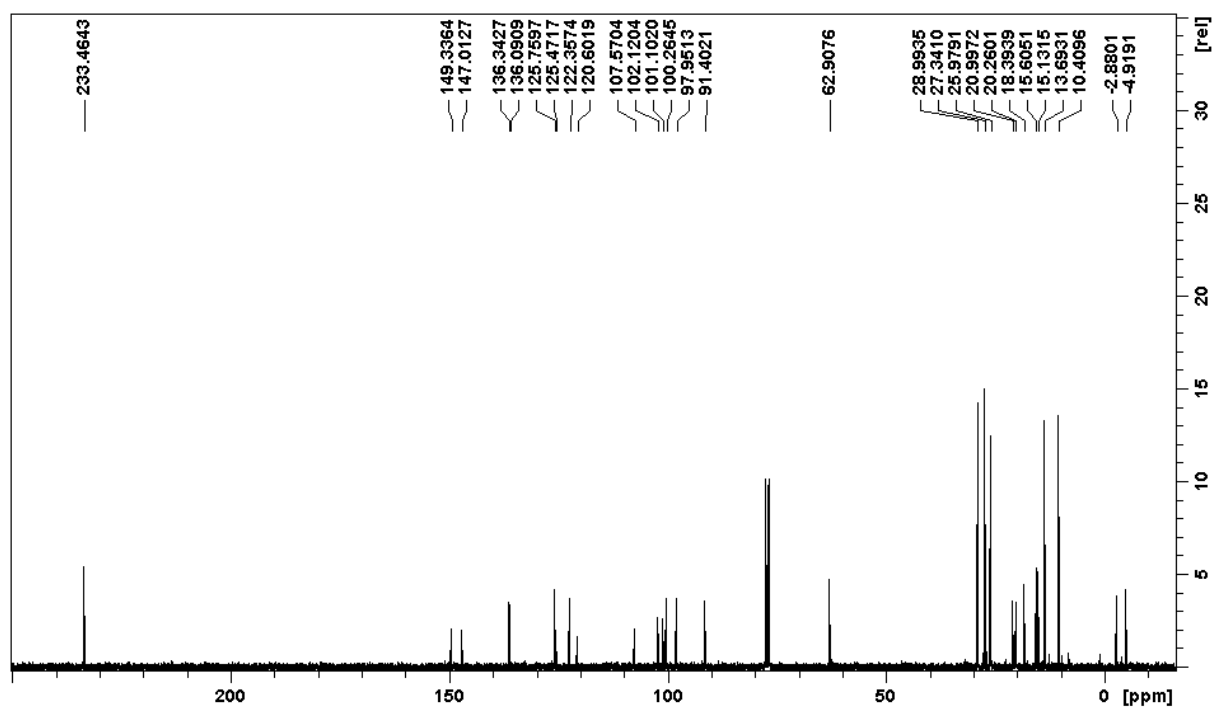
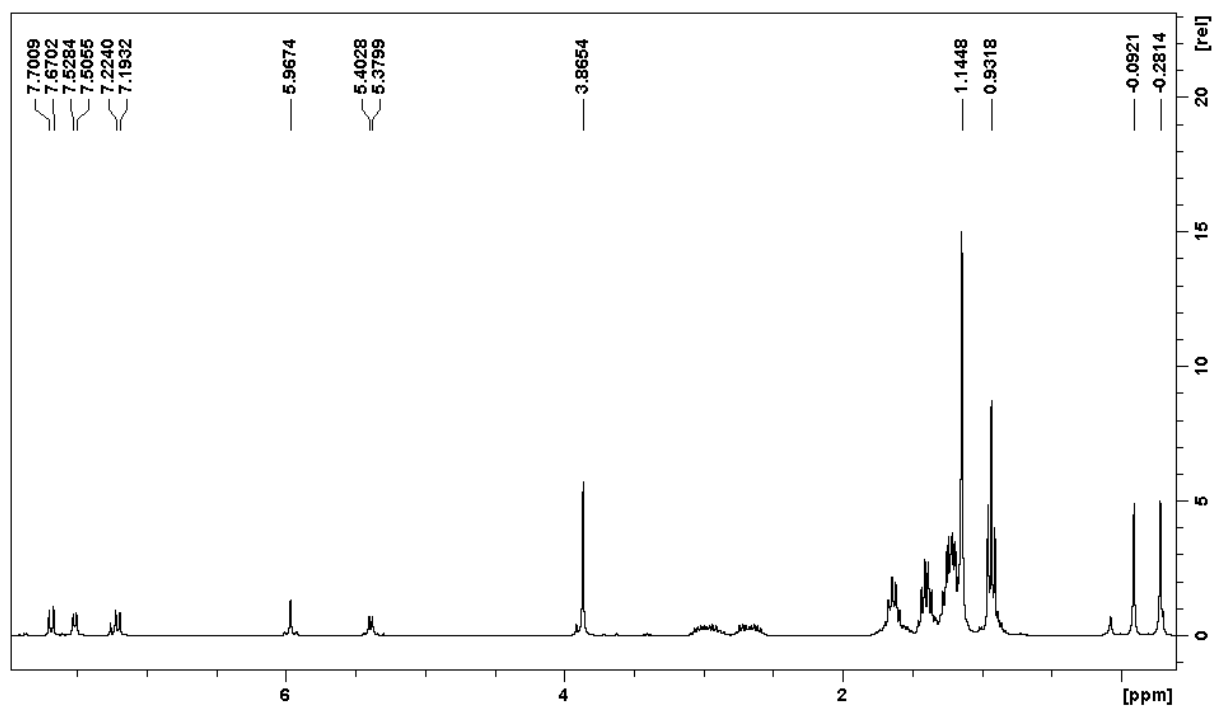
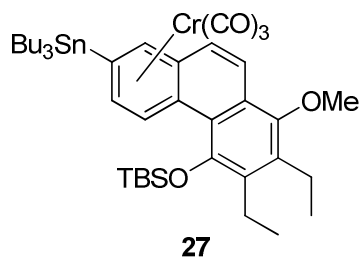
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **23-syn**

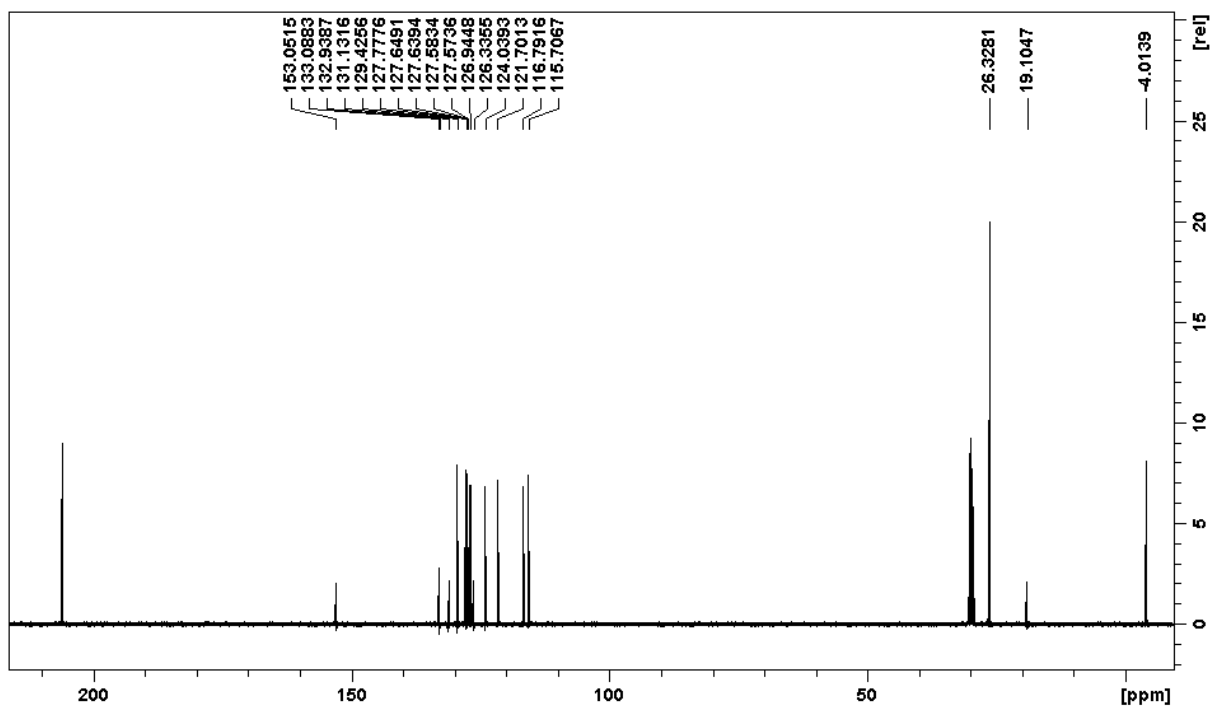
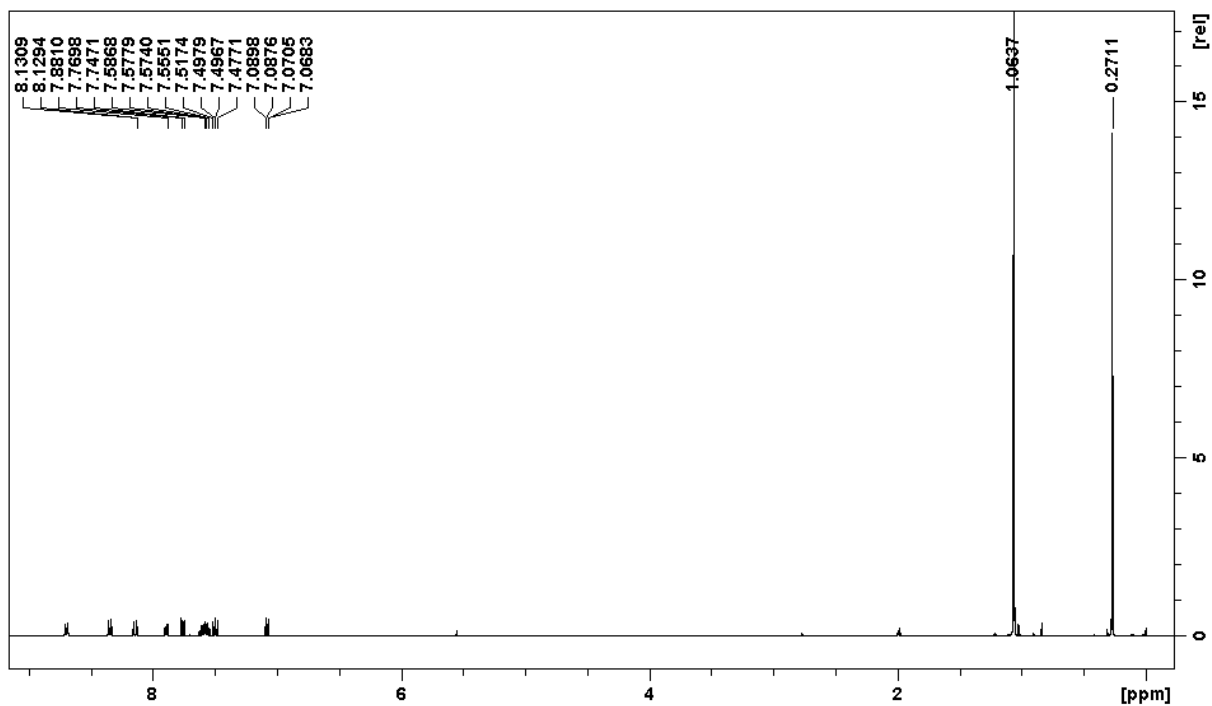
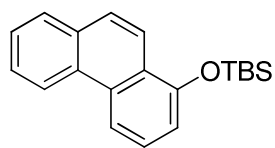
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **23-L**

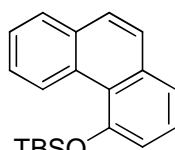
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **24**

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **25**

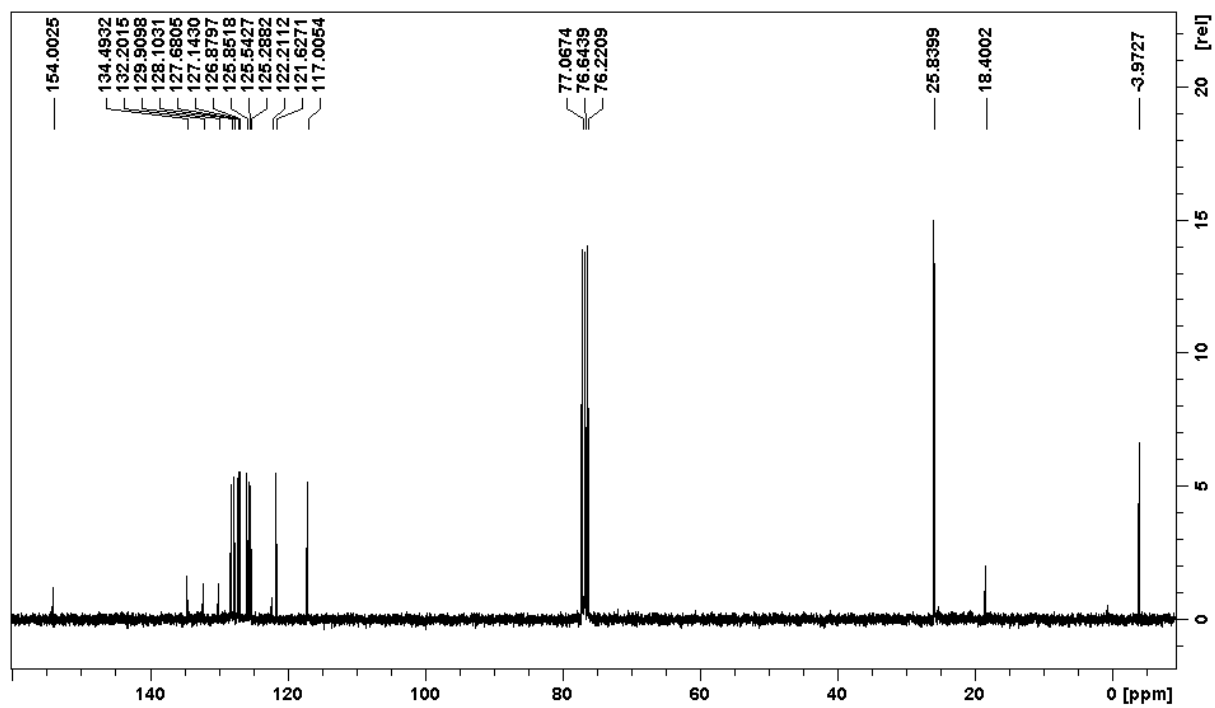
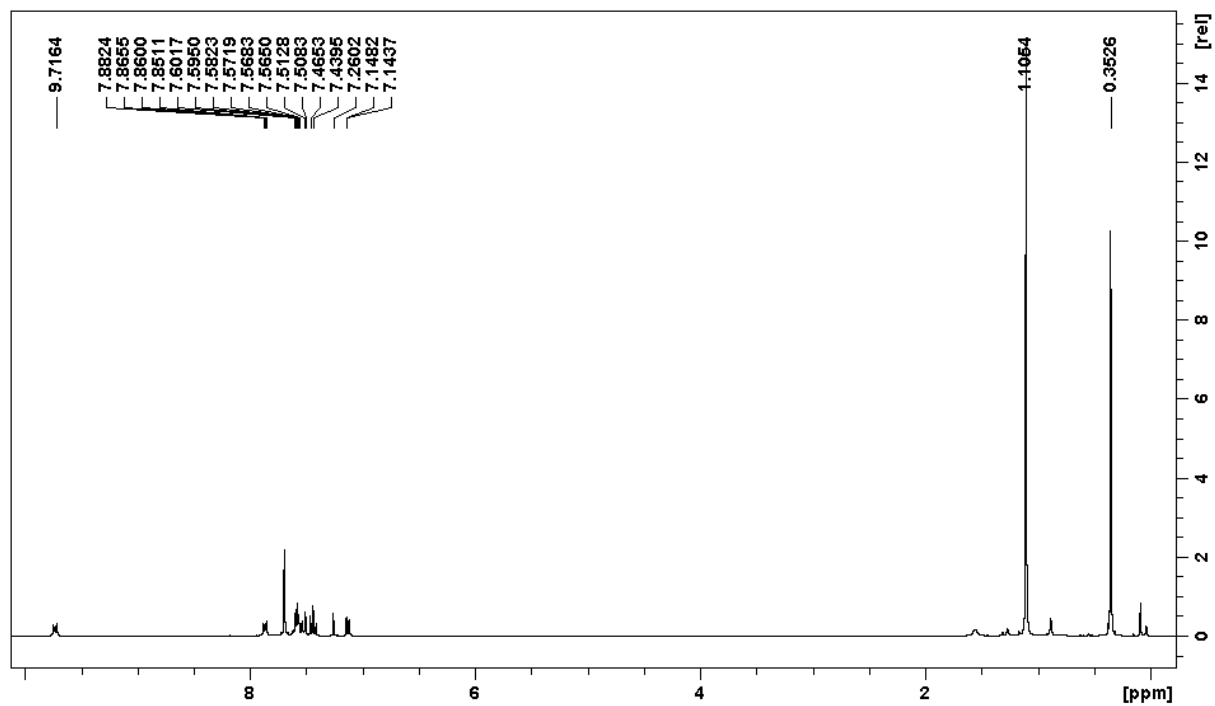
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **26**

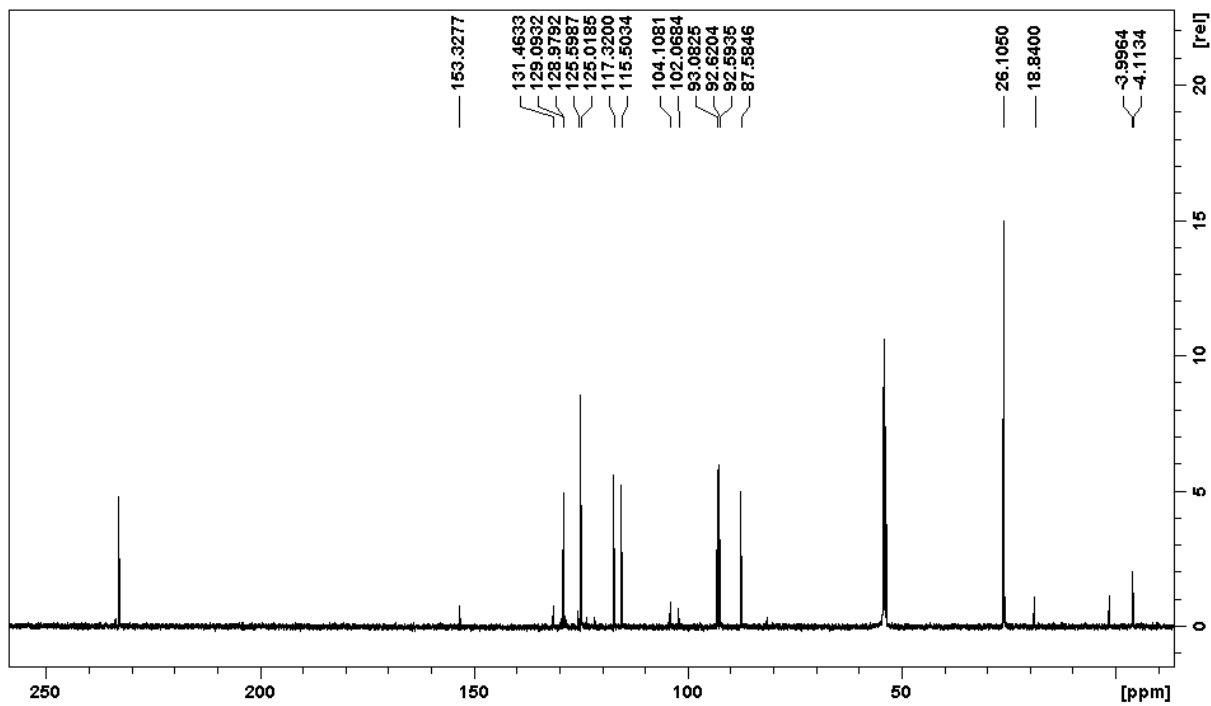
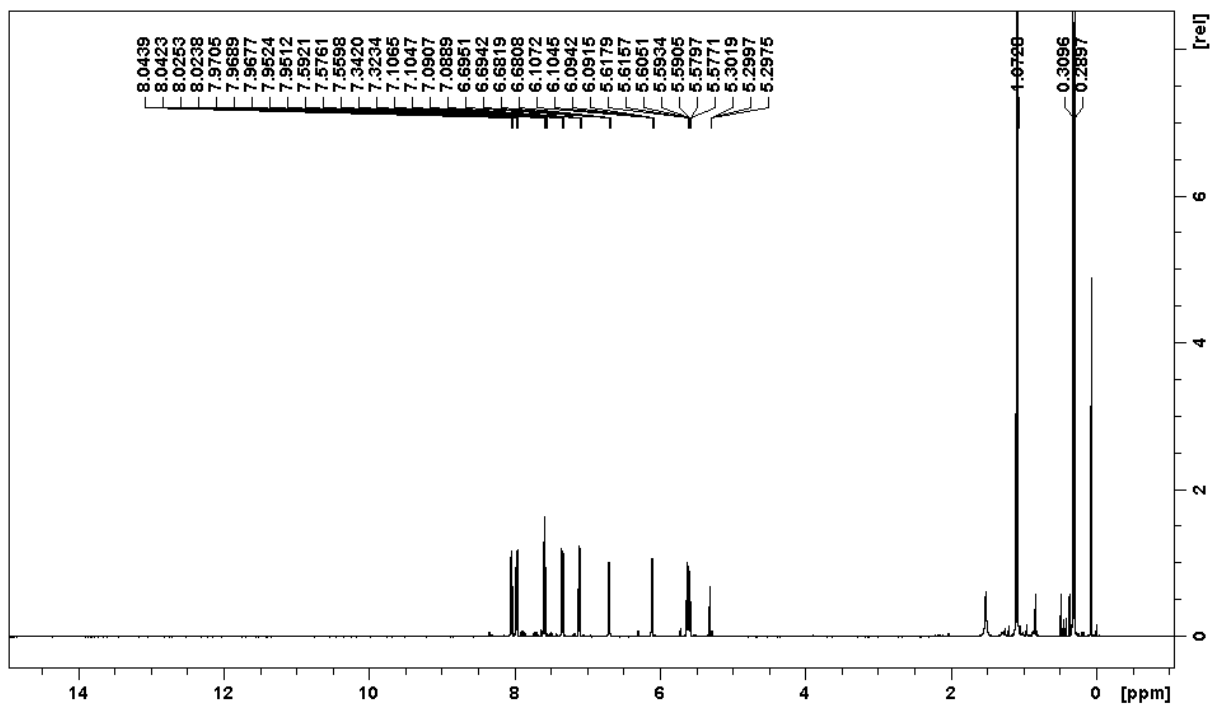
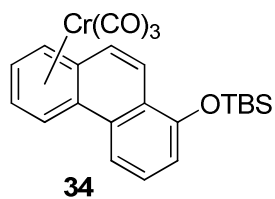
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **27**

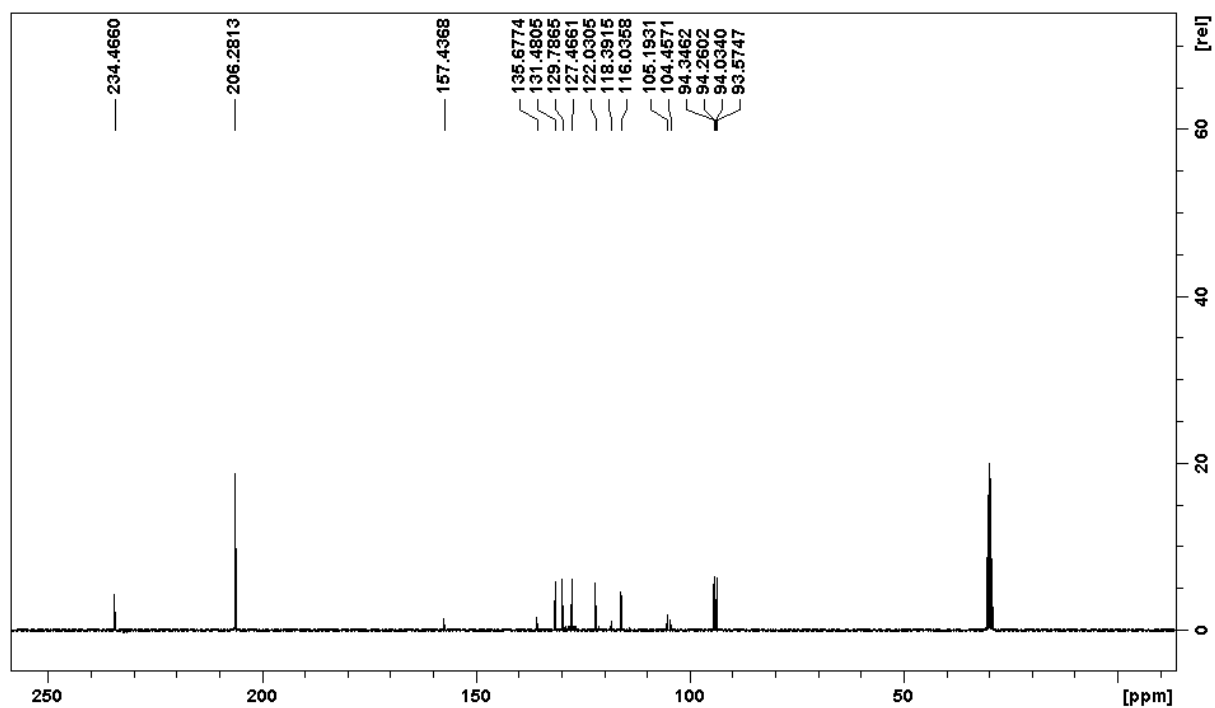
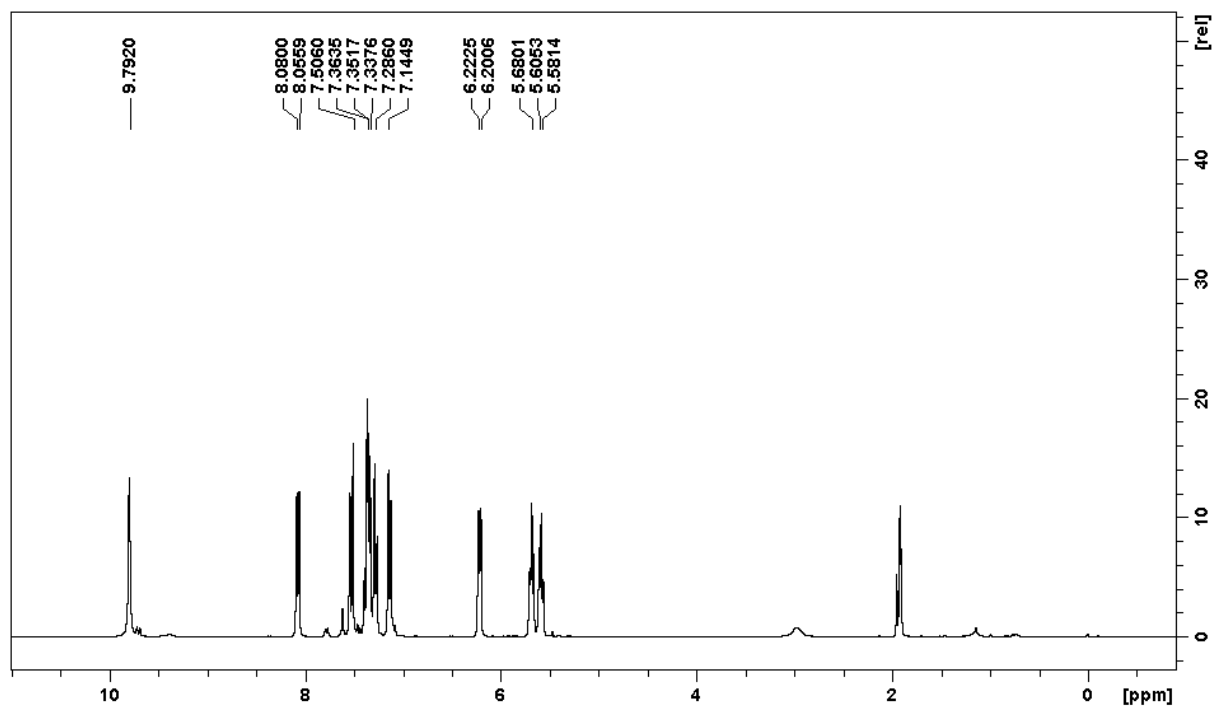
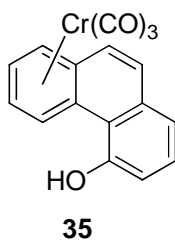
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **32**

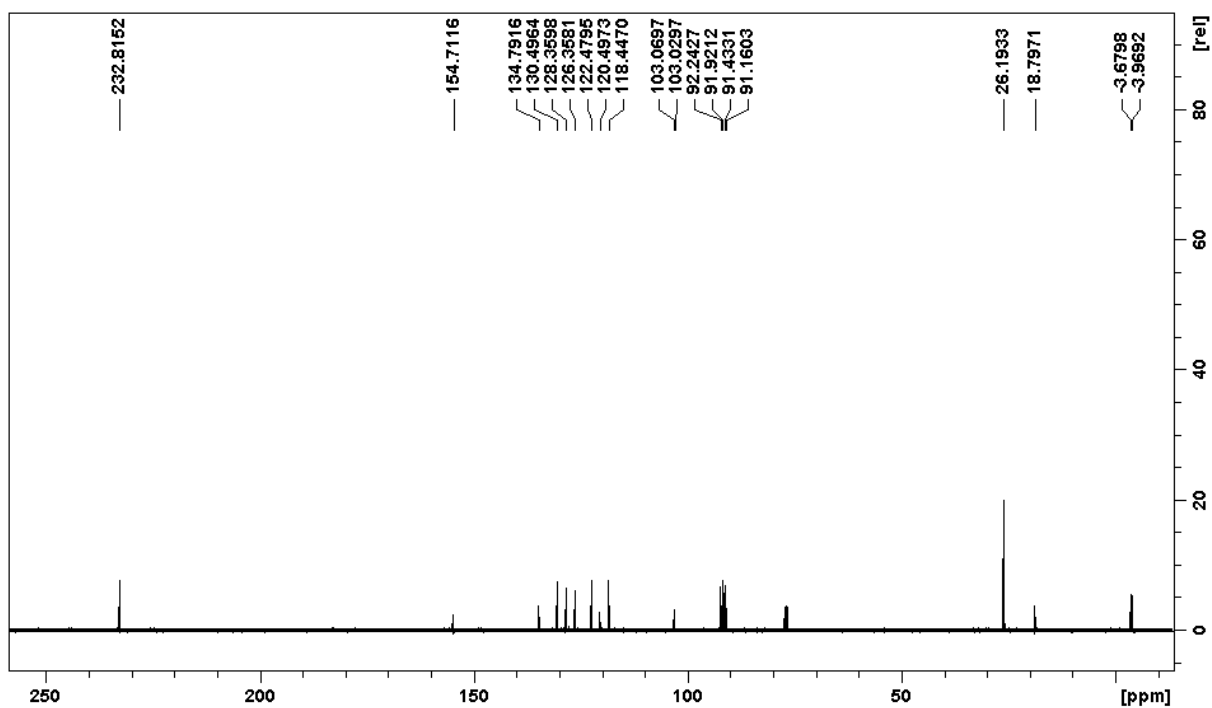
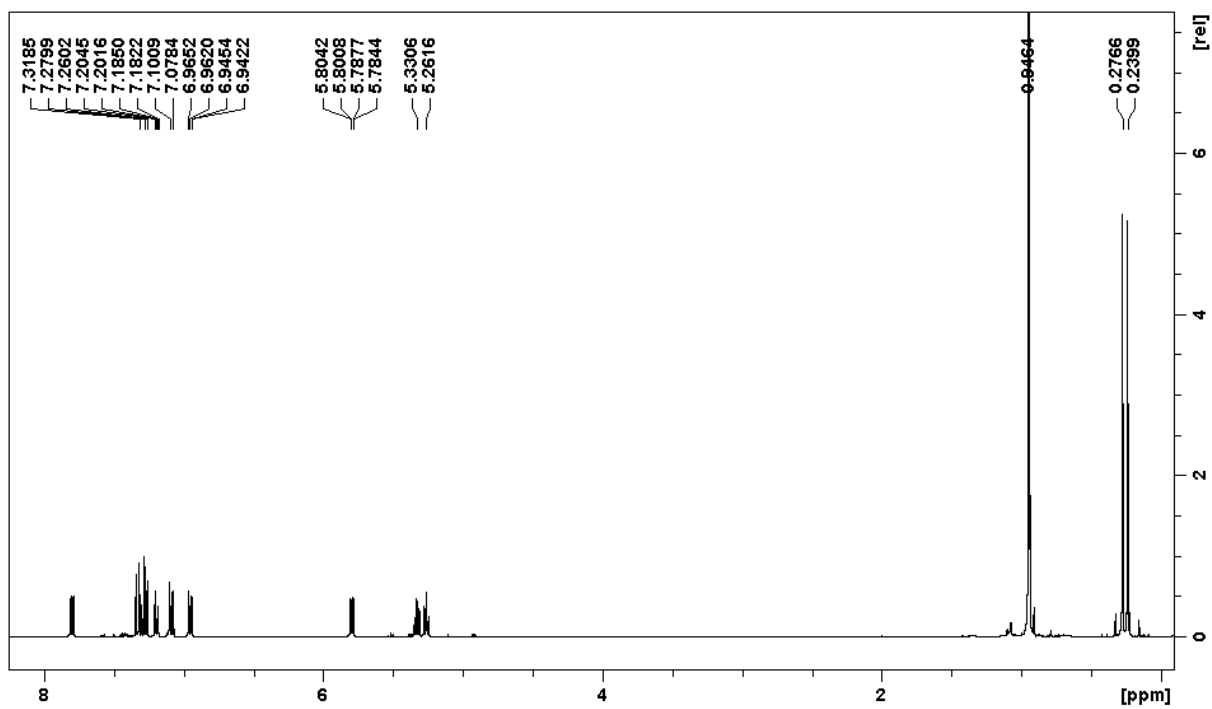
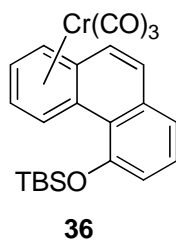
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 33

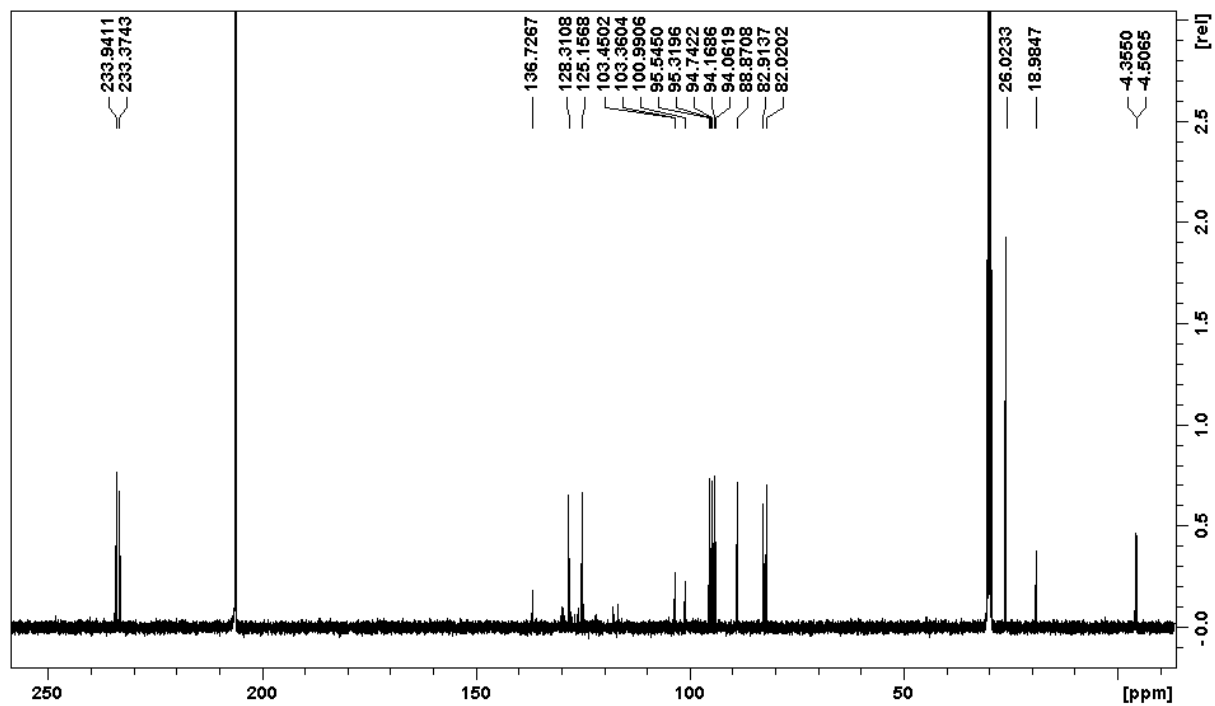
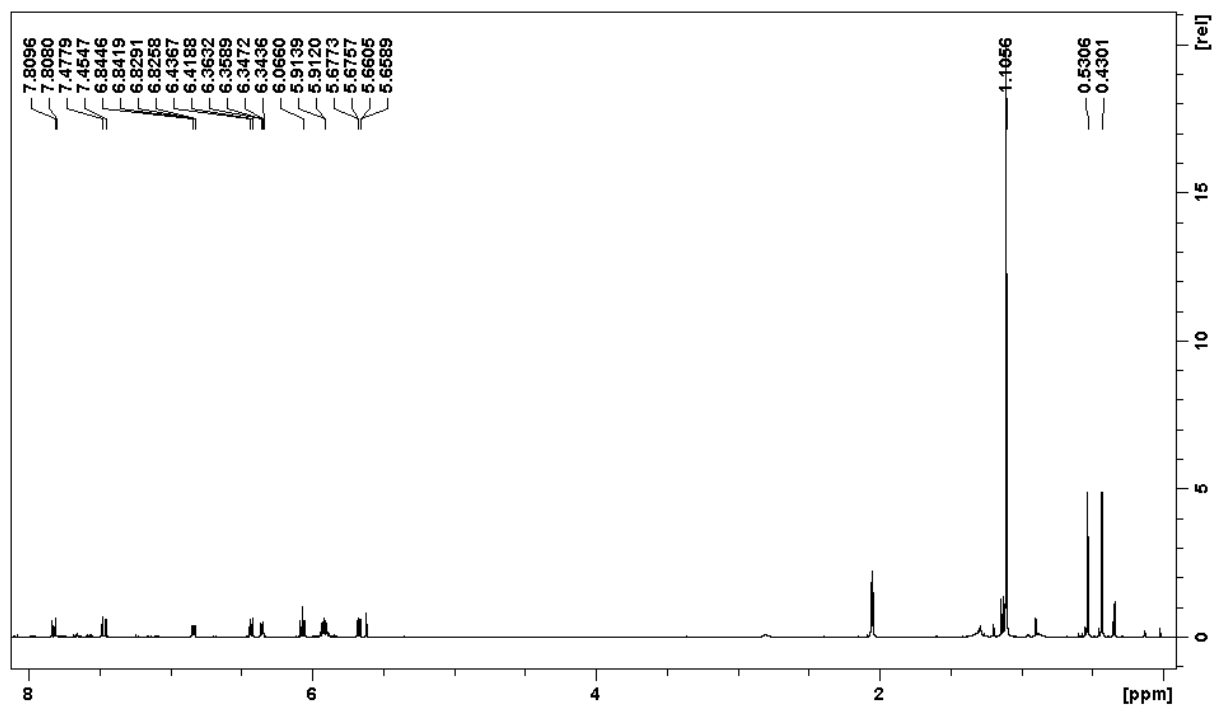
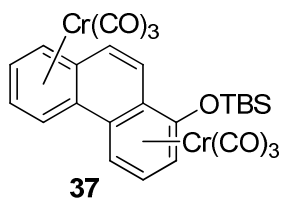
33

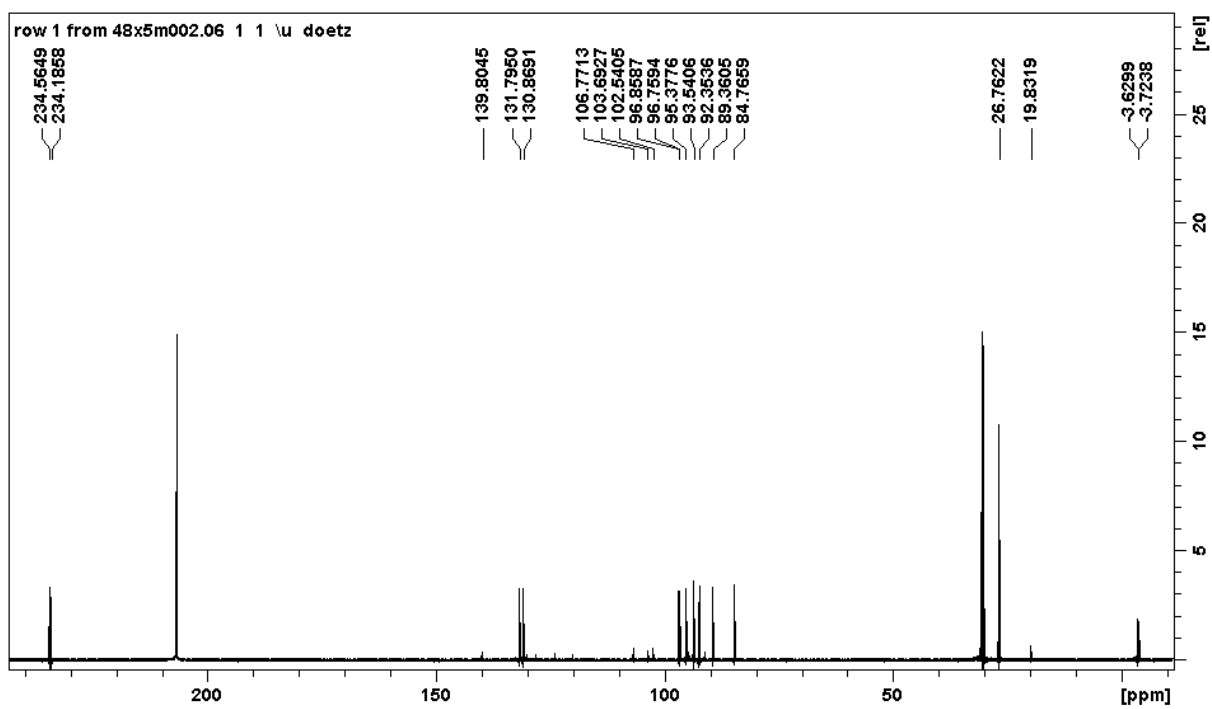
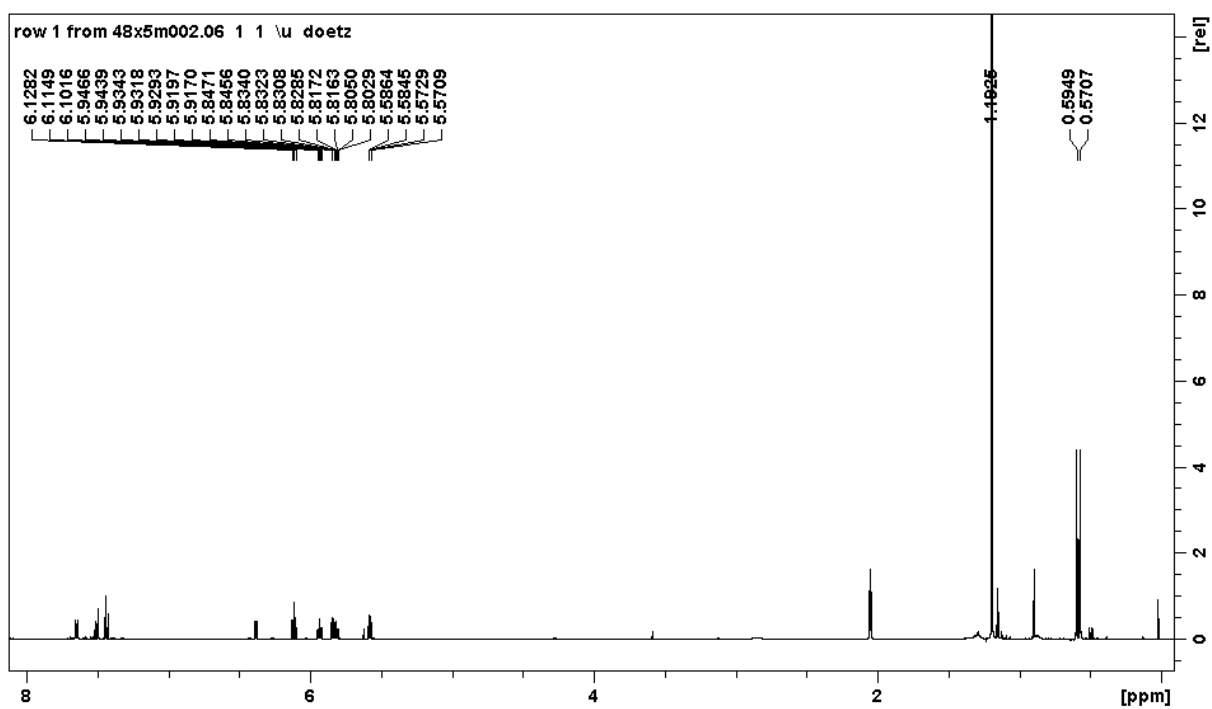
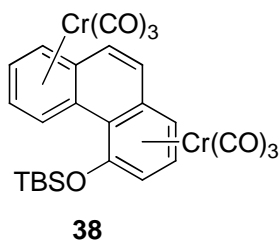


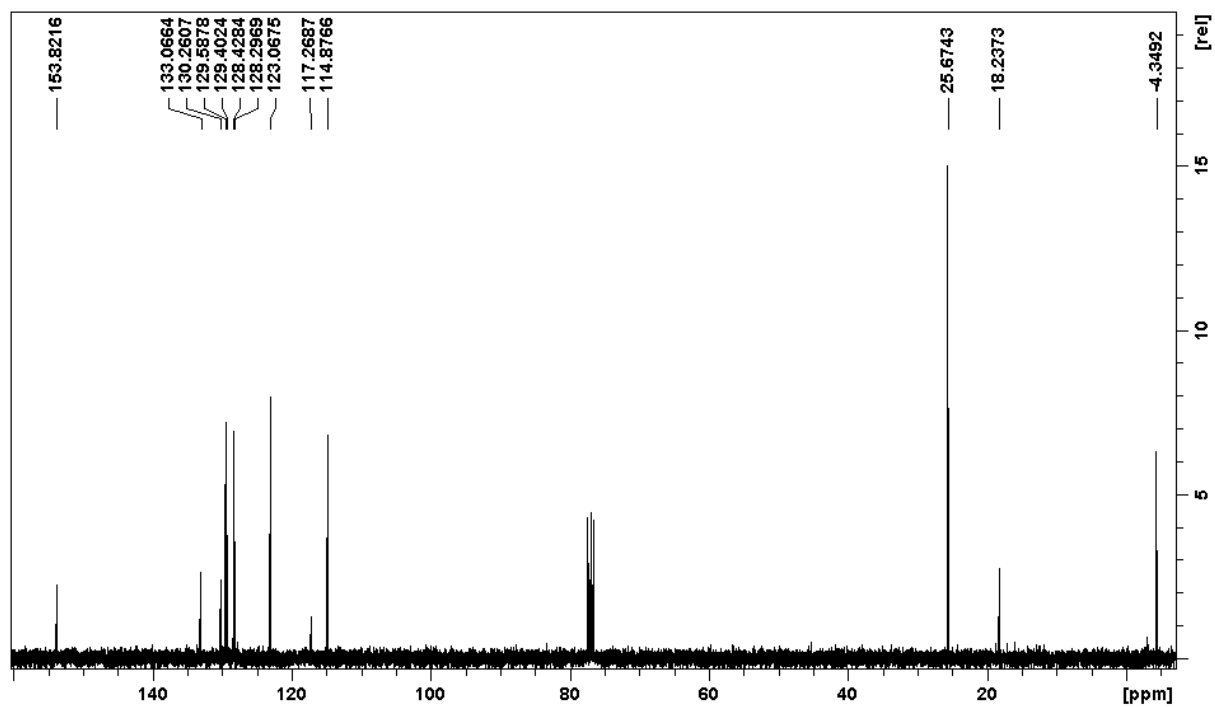
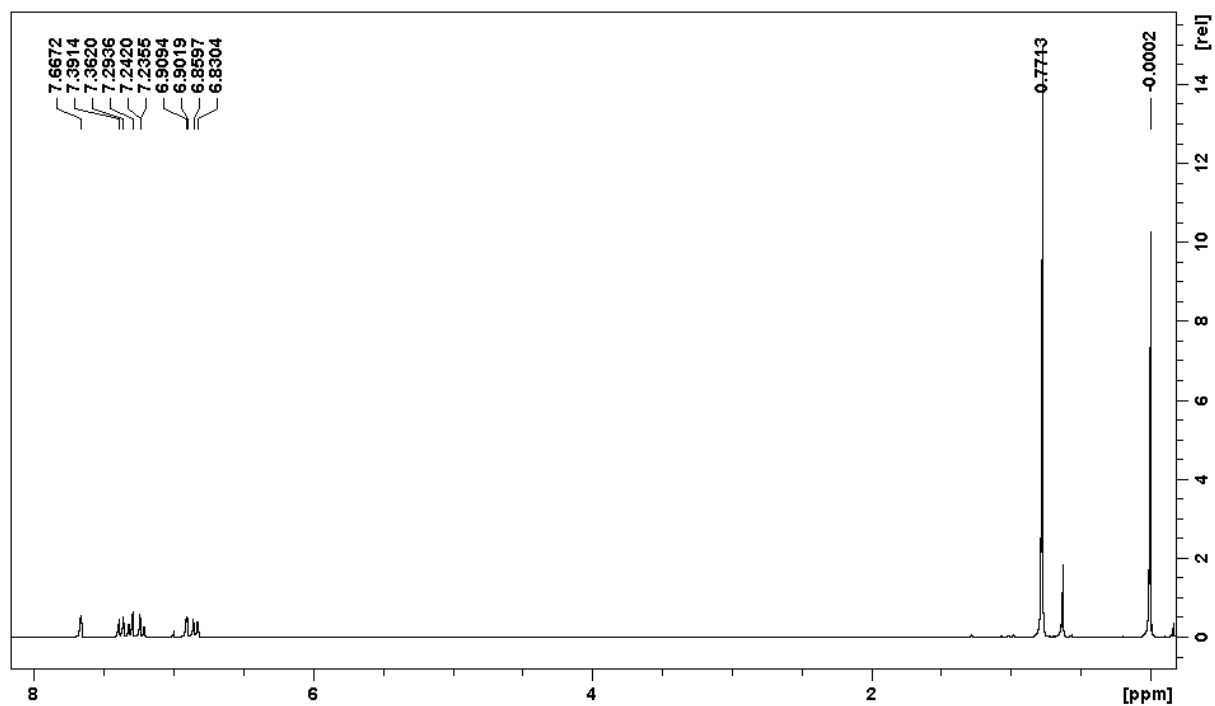
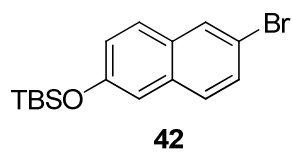
$^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **34**

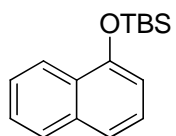
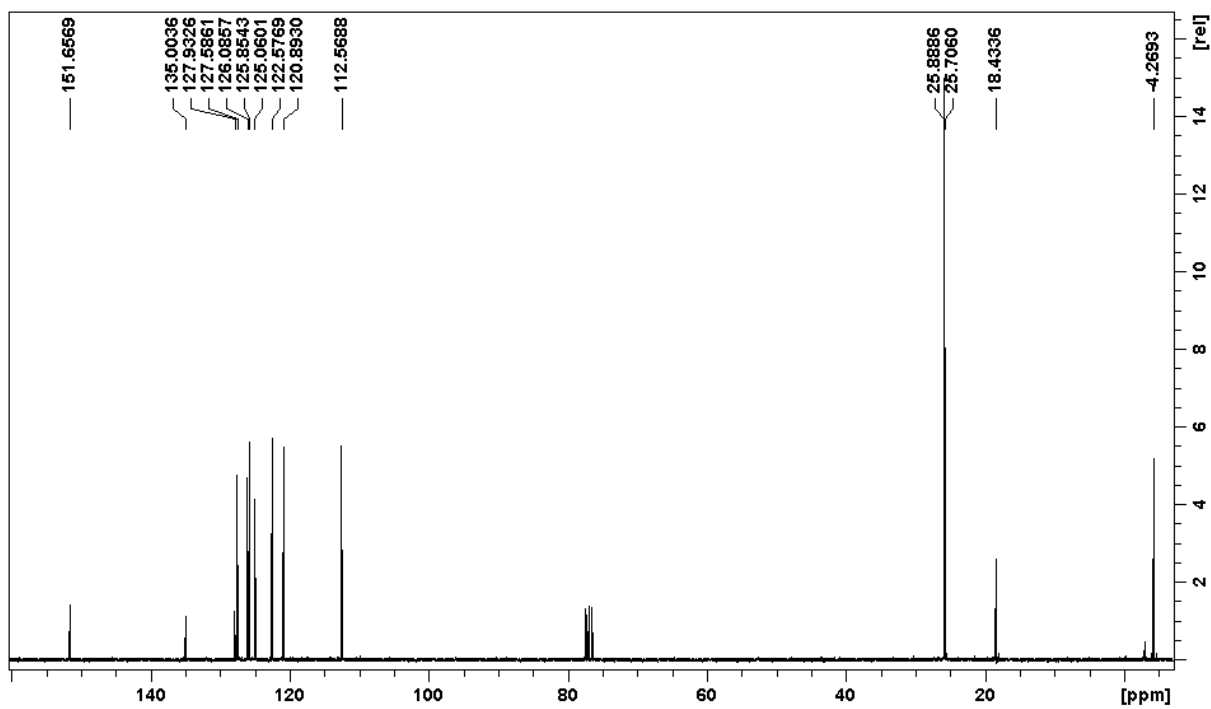
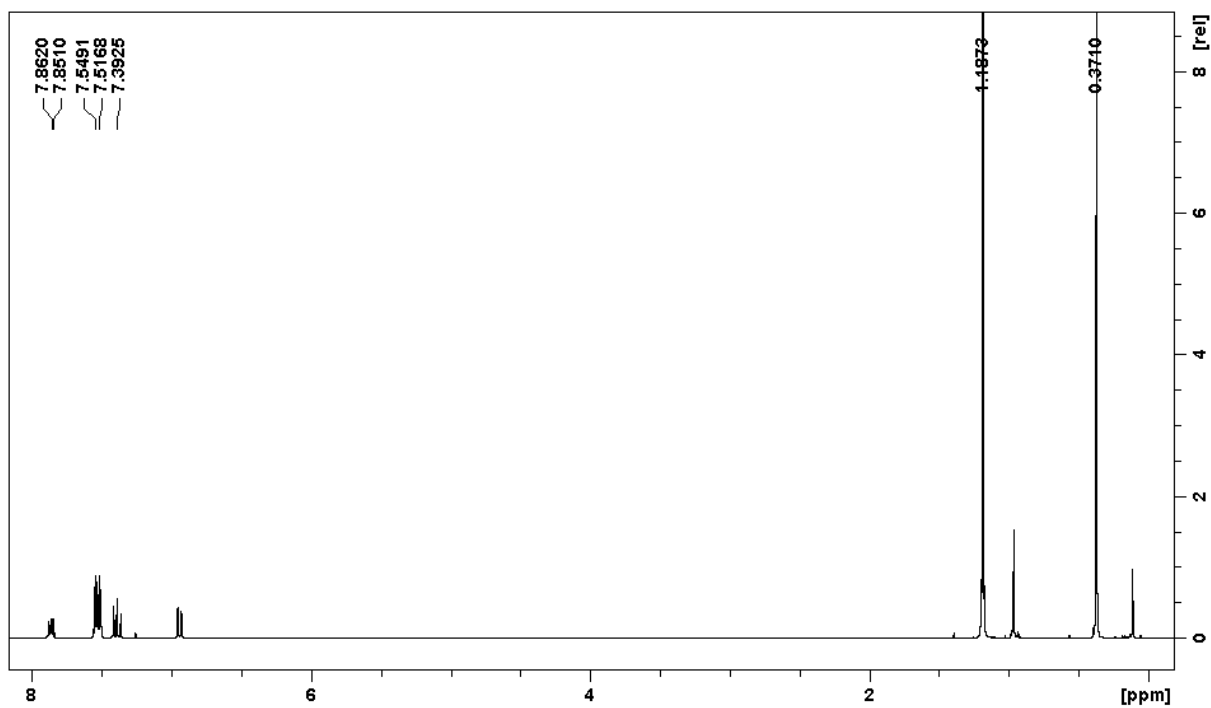
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **35**

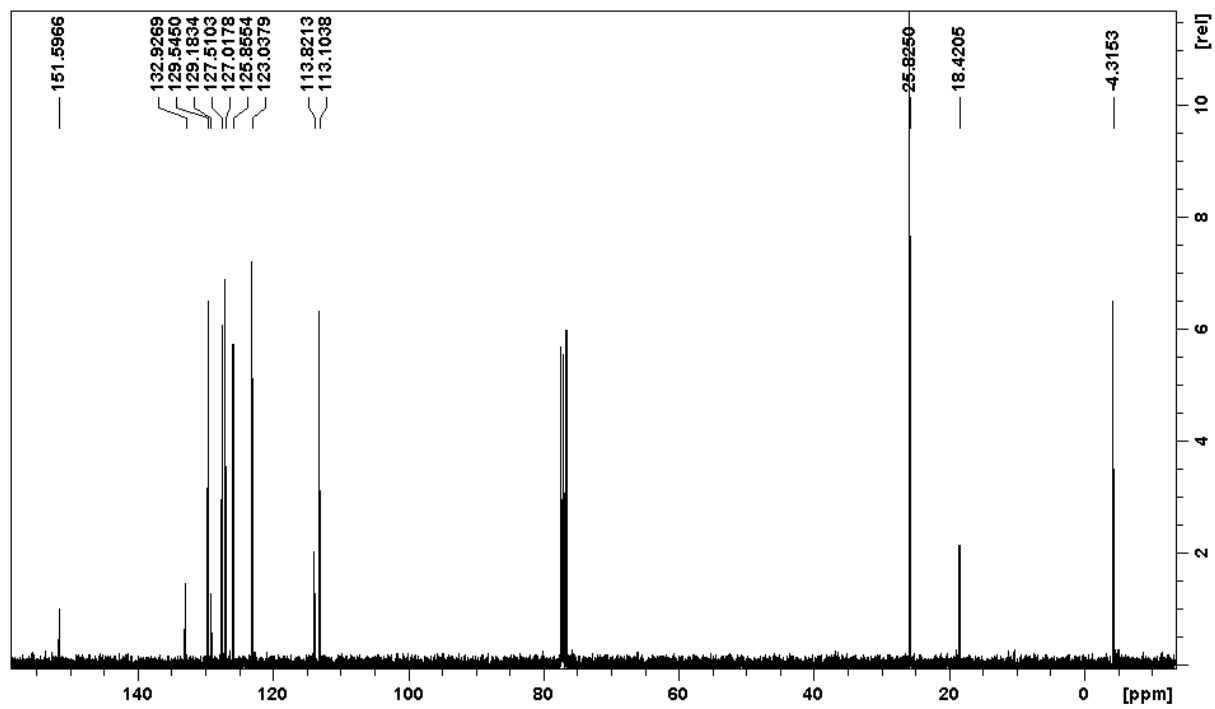
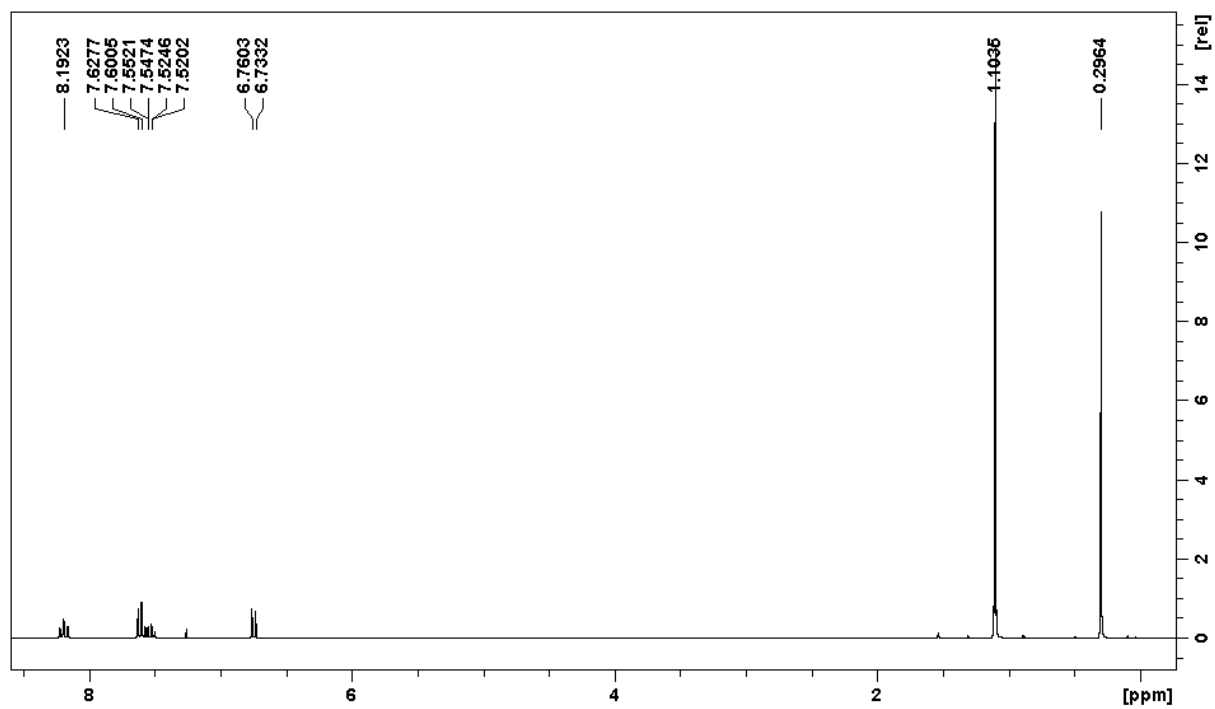
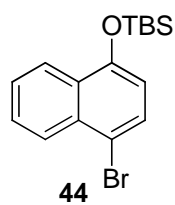
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **36**

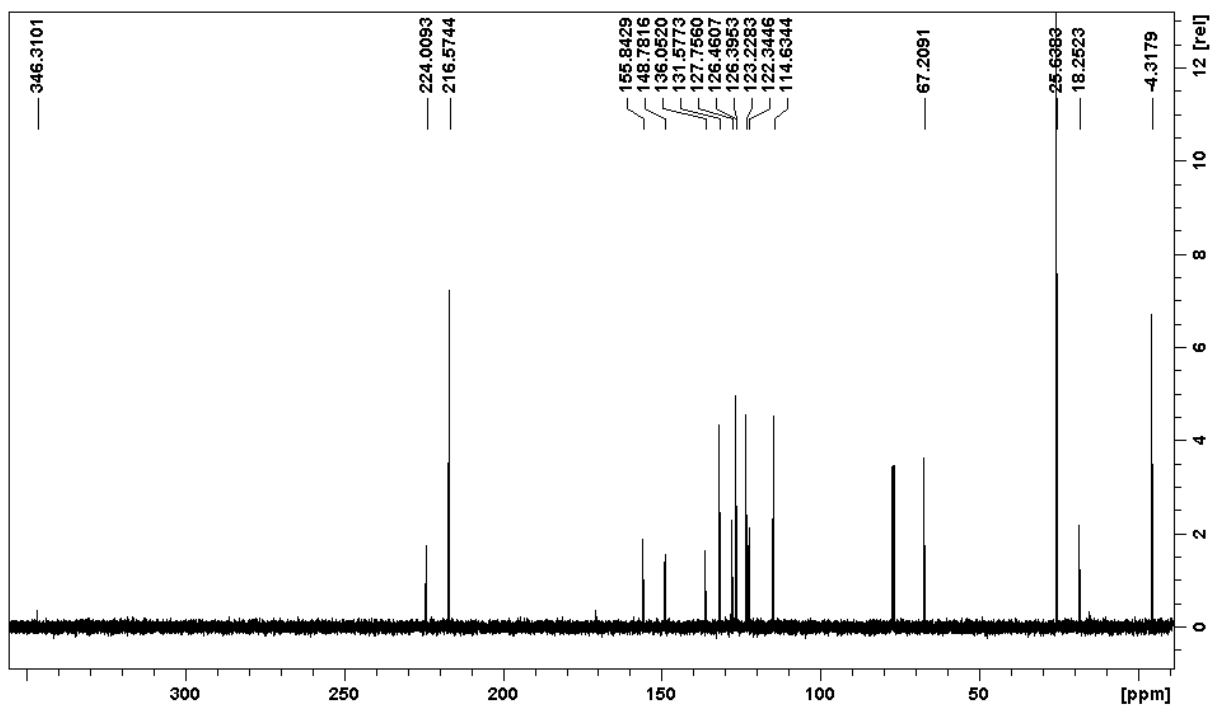
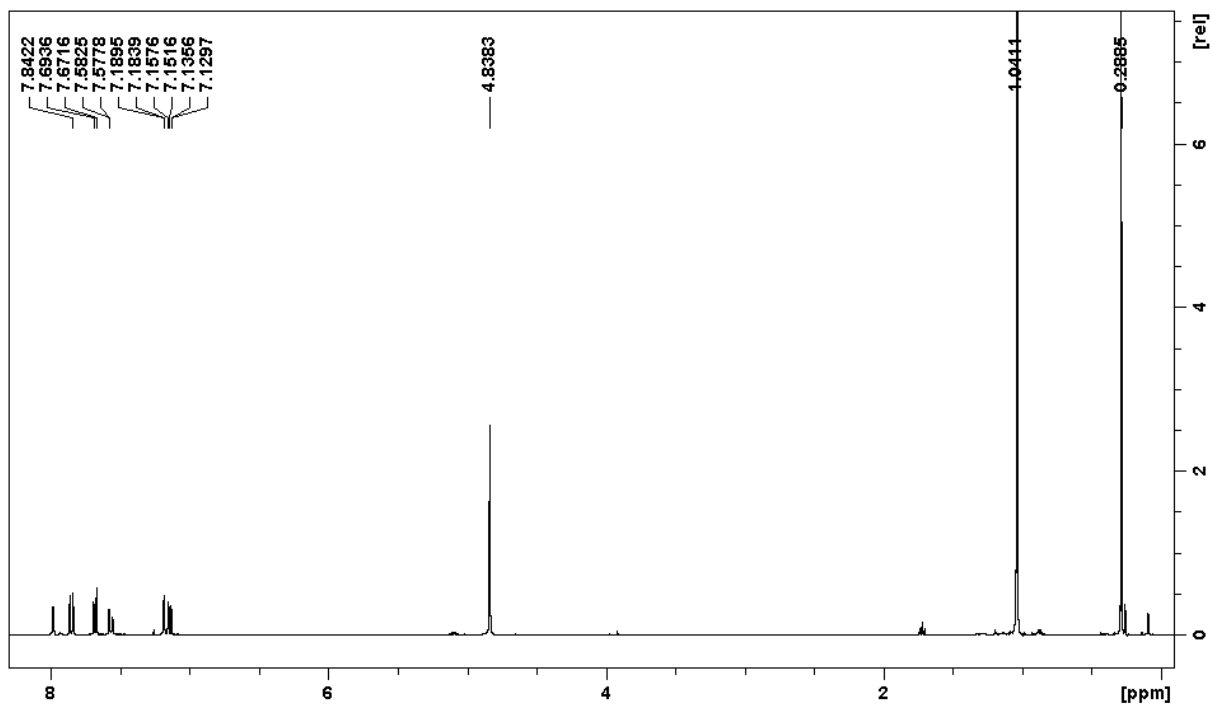
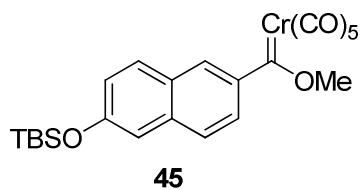
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **37**

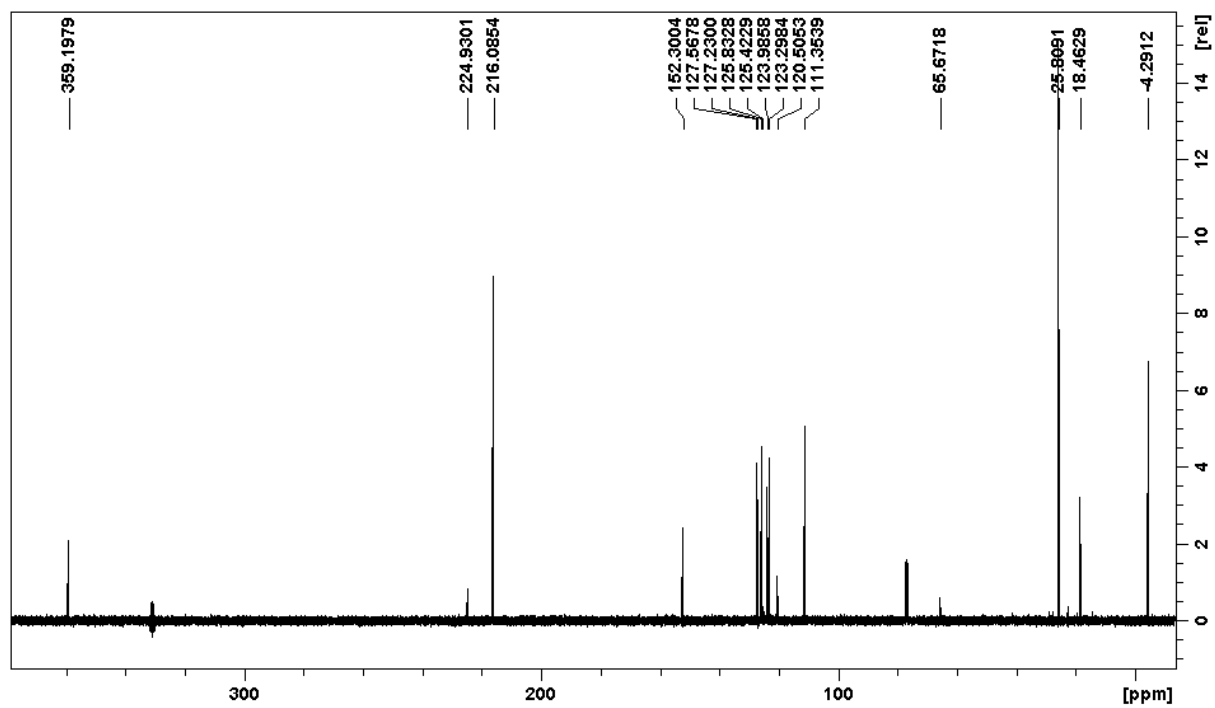
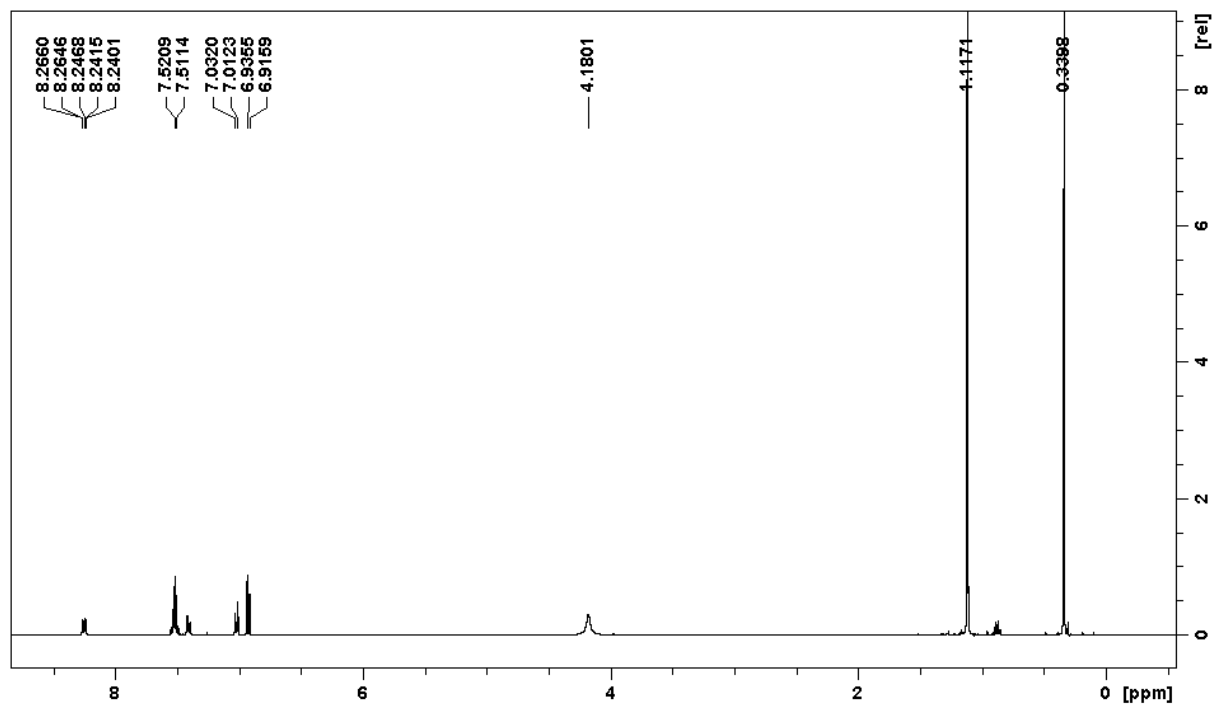
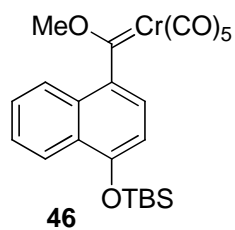
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **38**

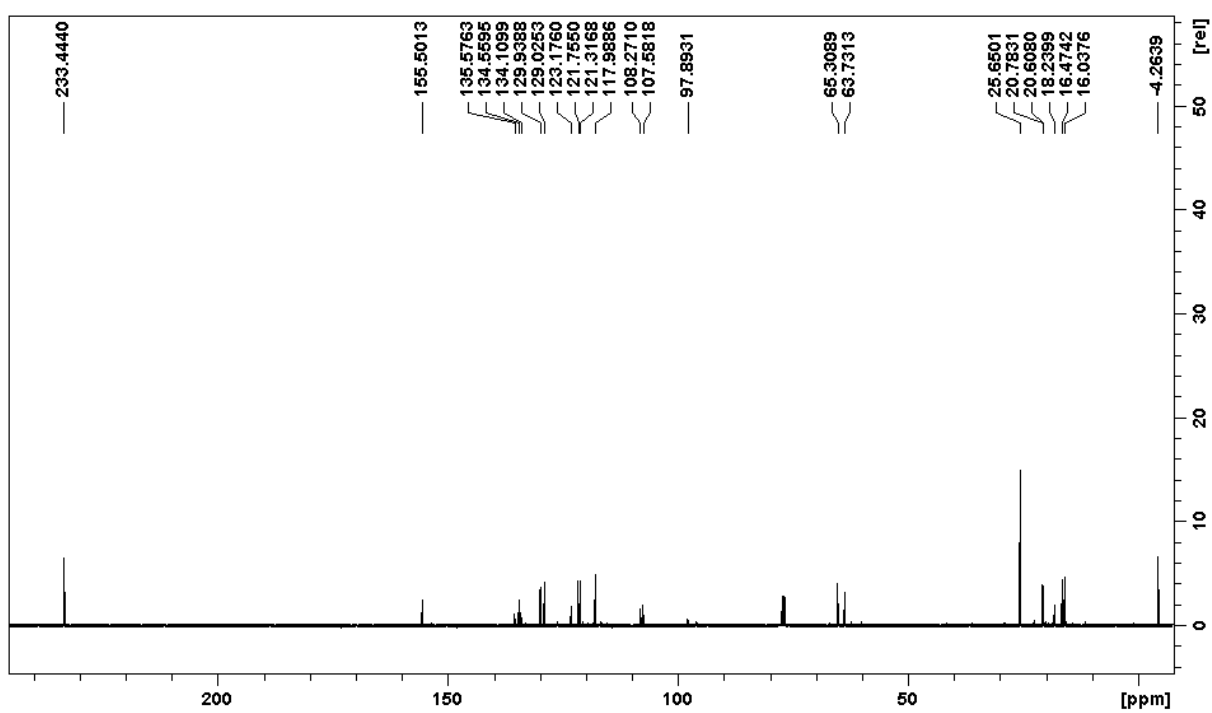
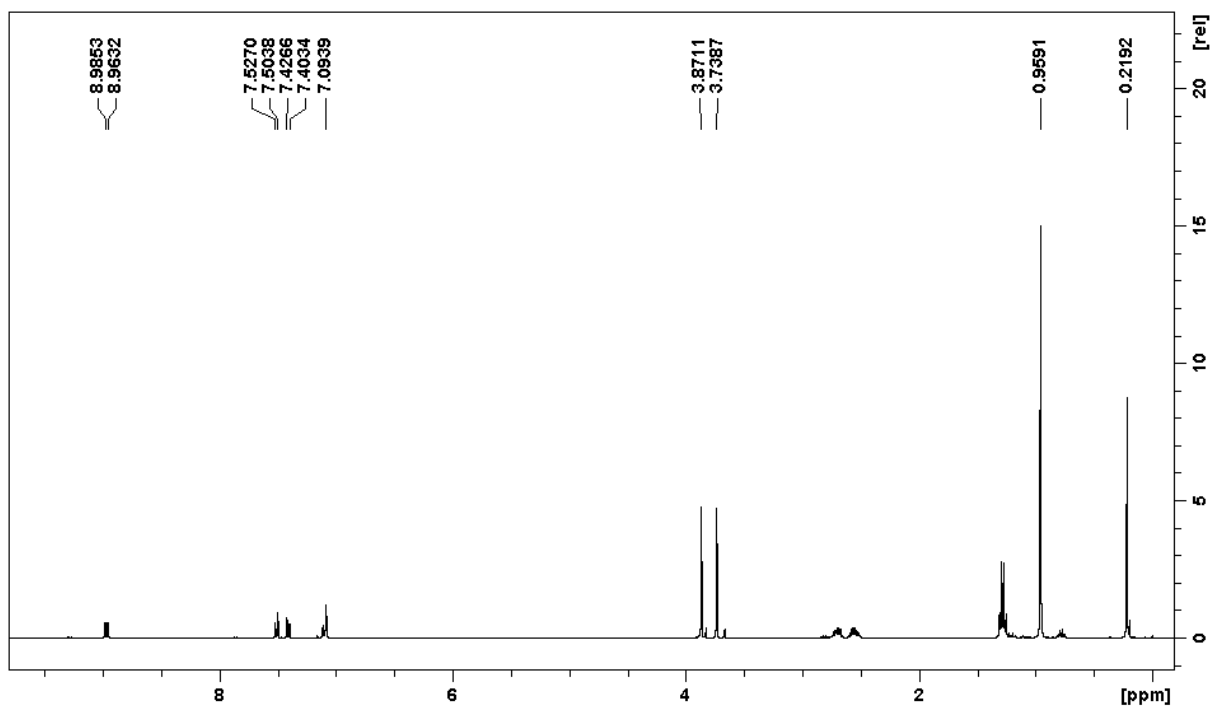
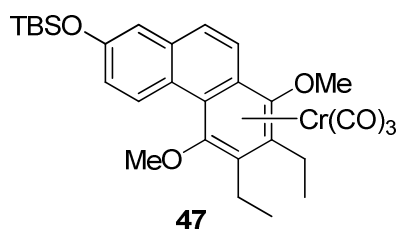
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 42

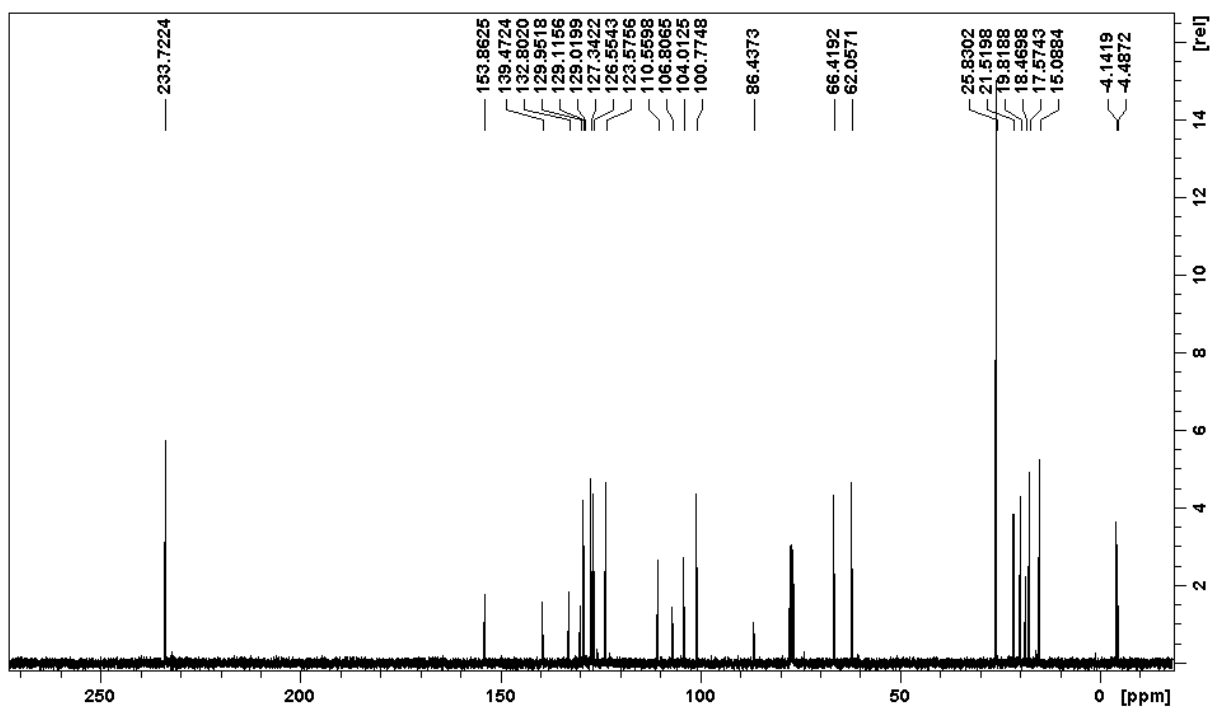
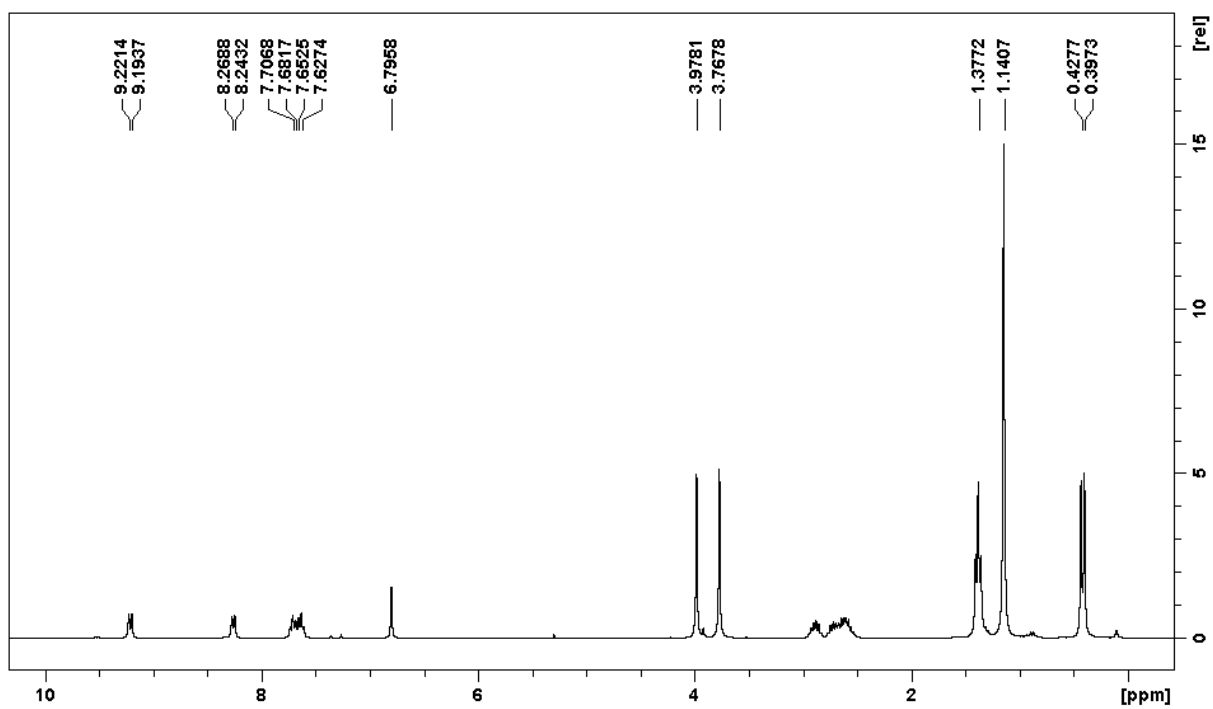
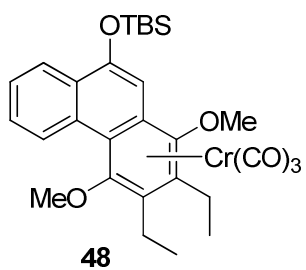
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **43****43**

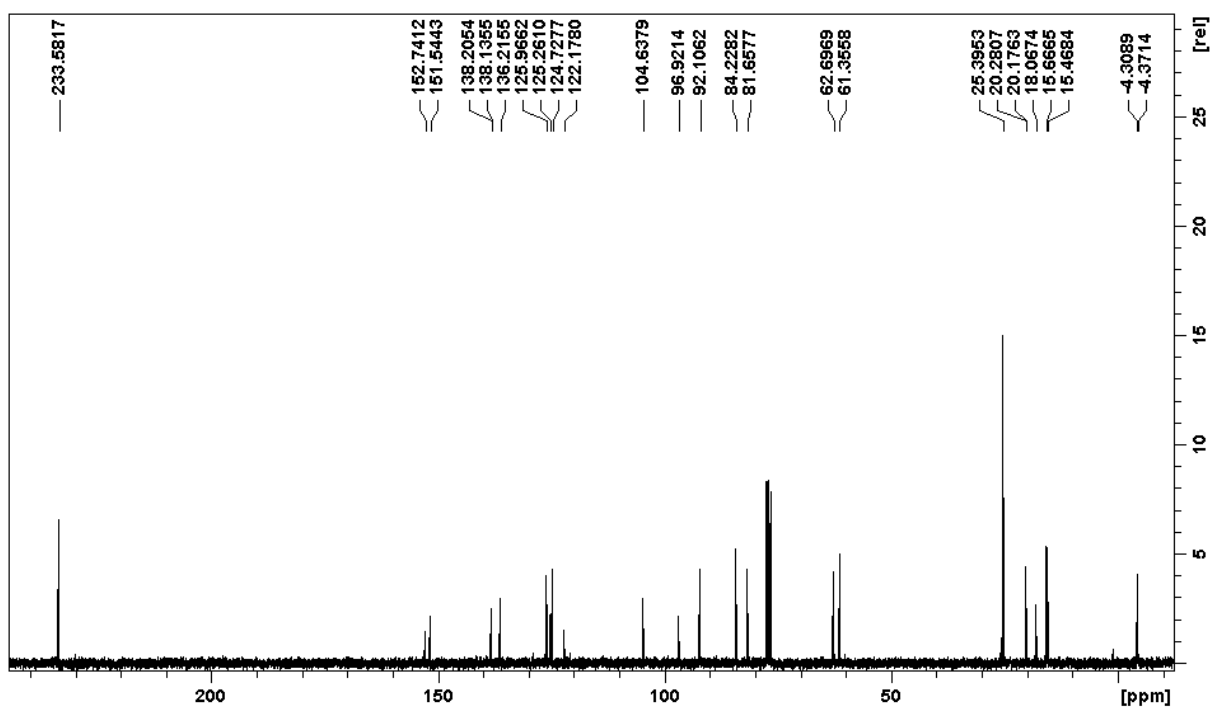
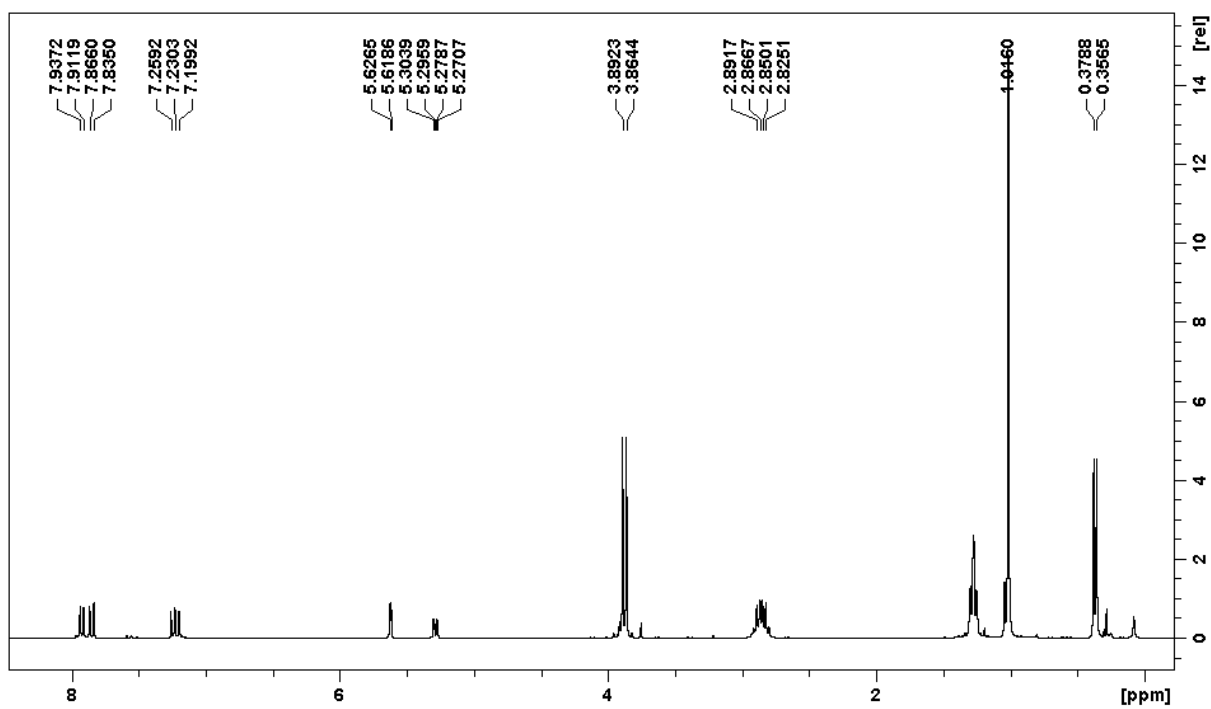
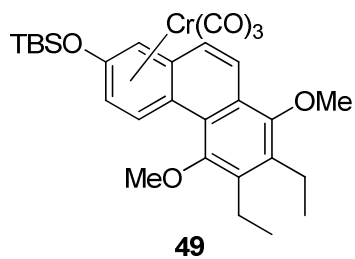
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 44

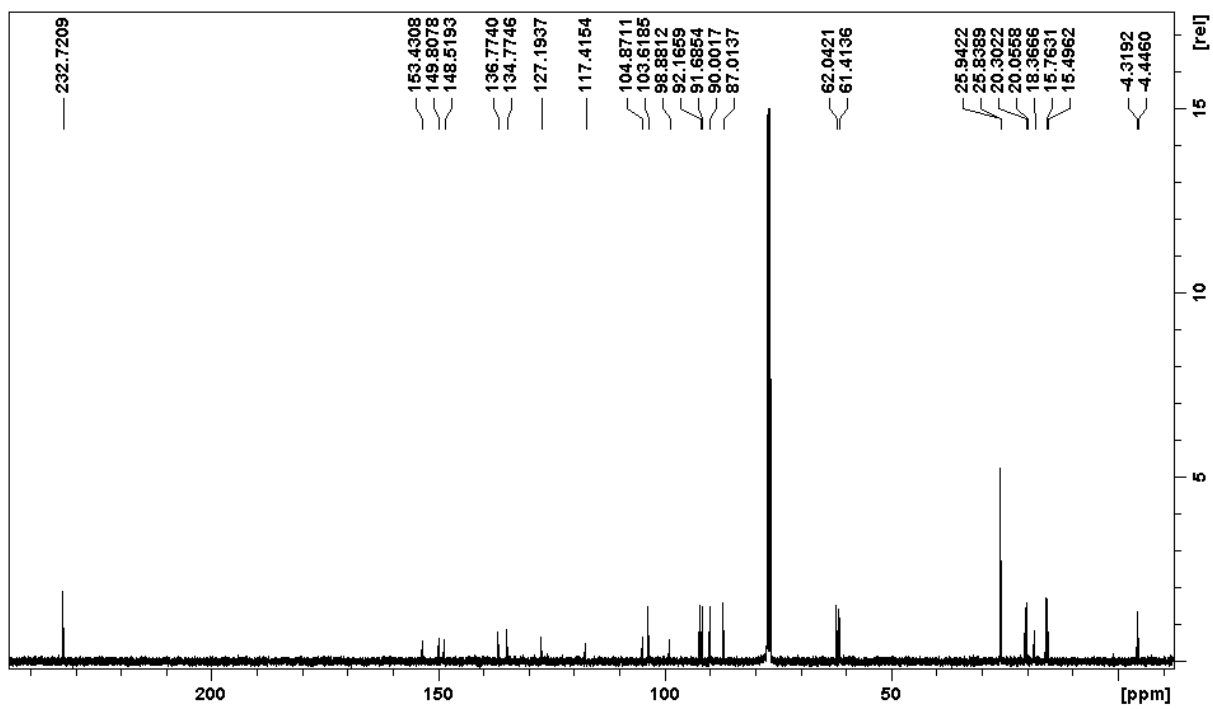
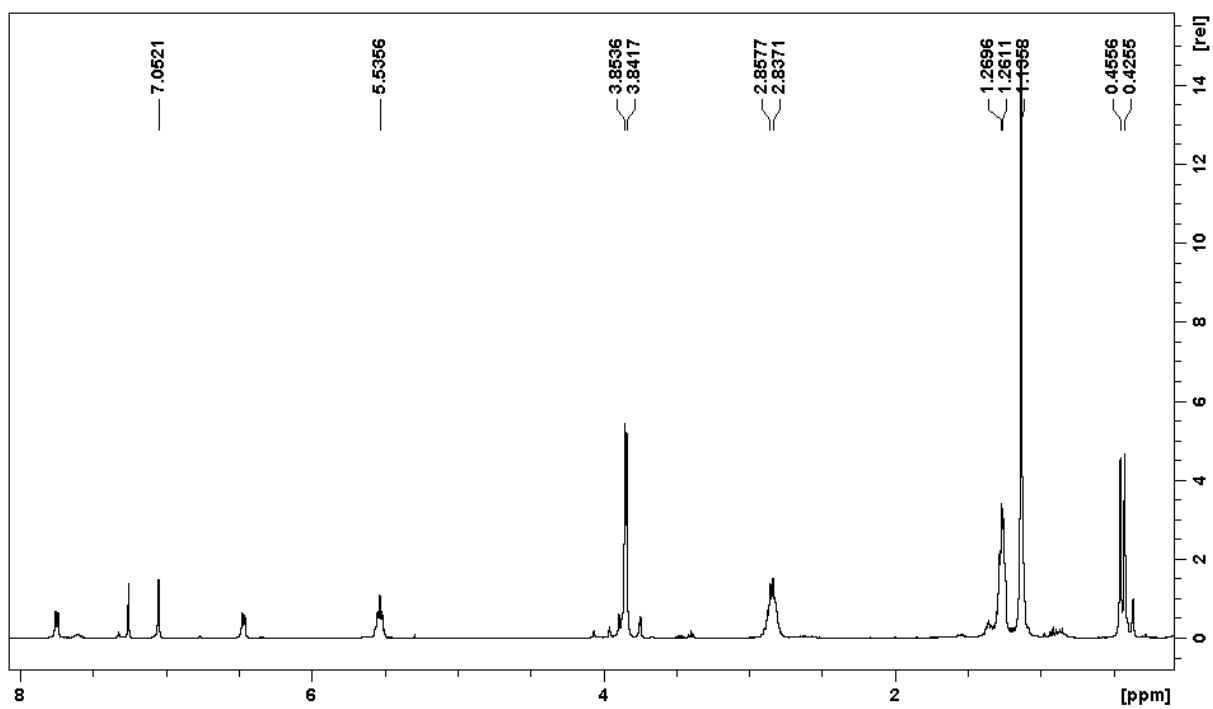
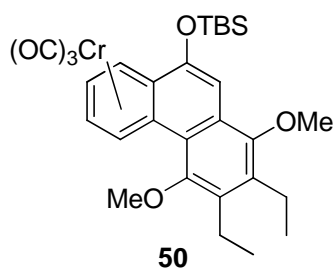
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **45**

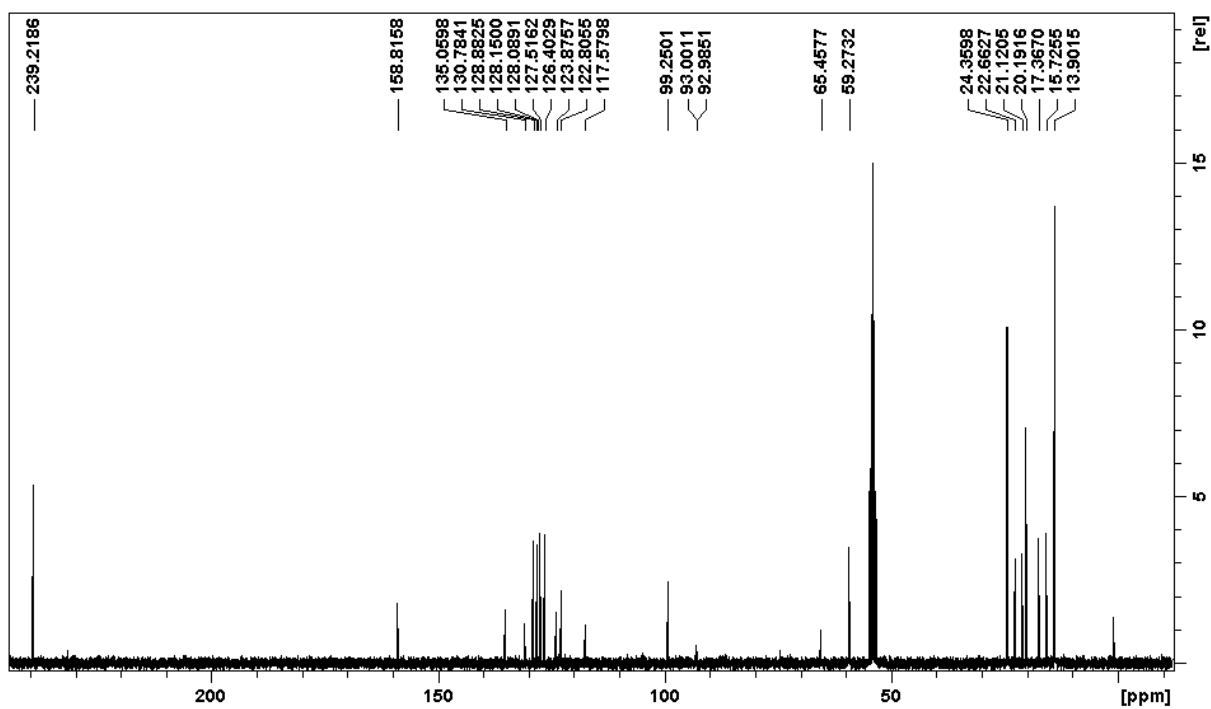
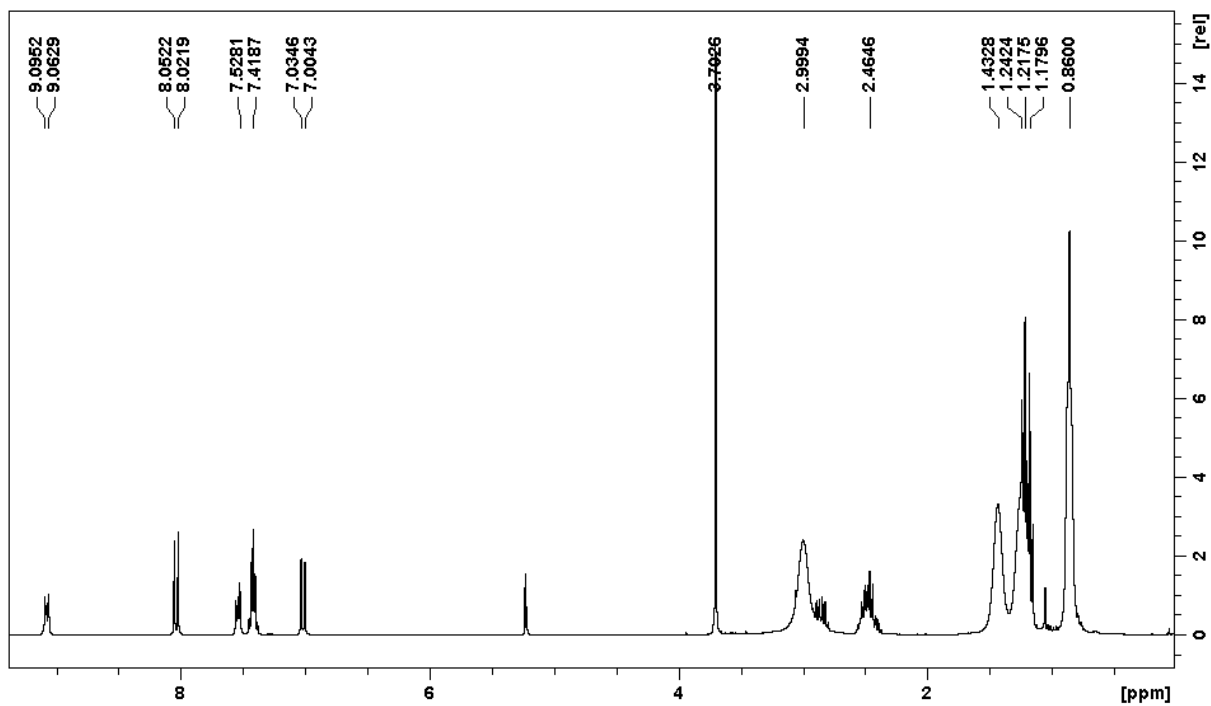
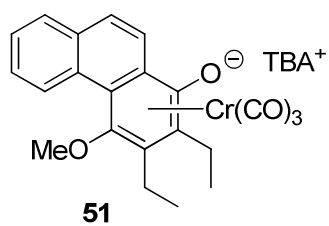
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **46**

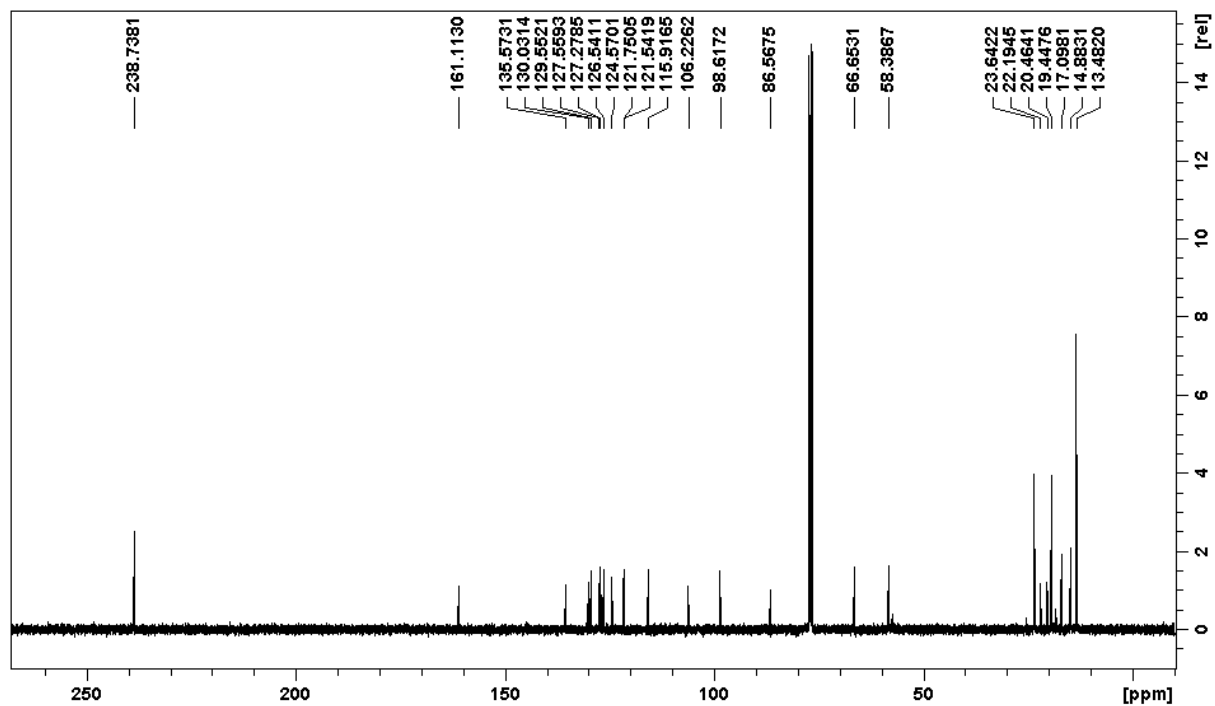
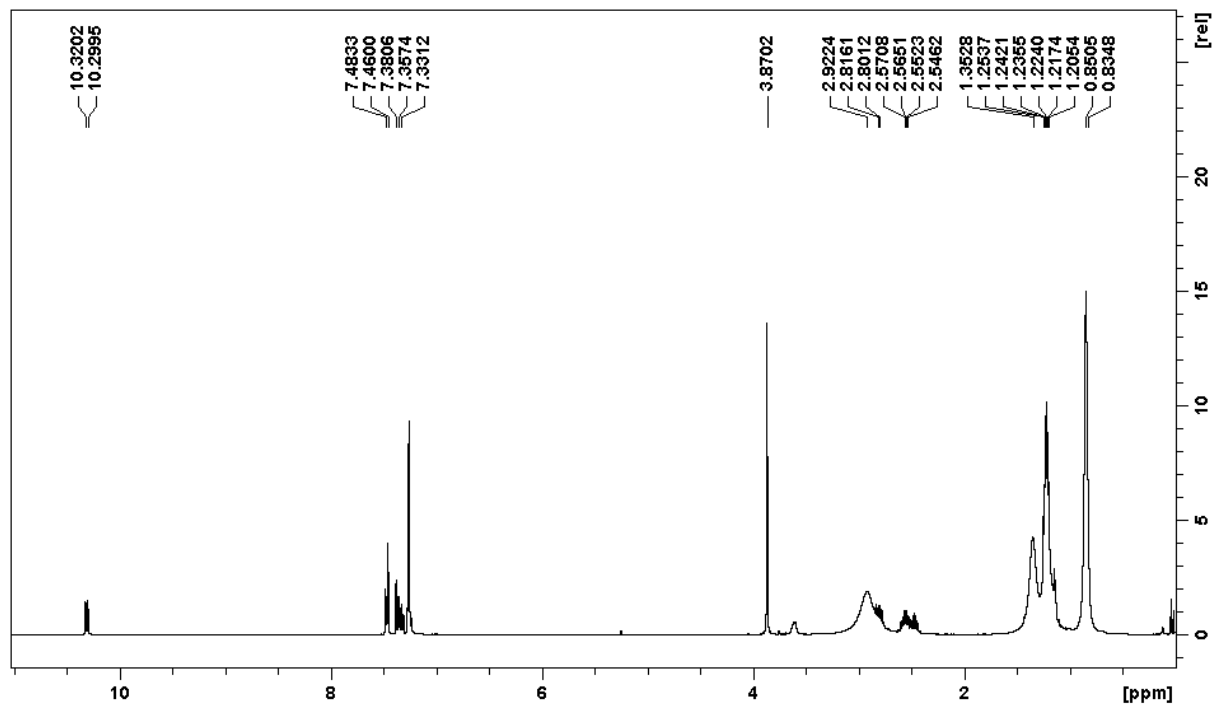
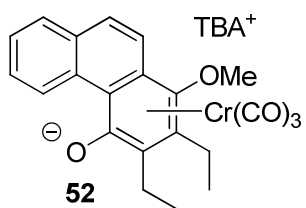
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **47**

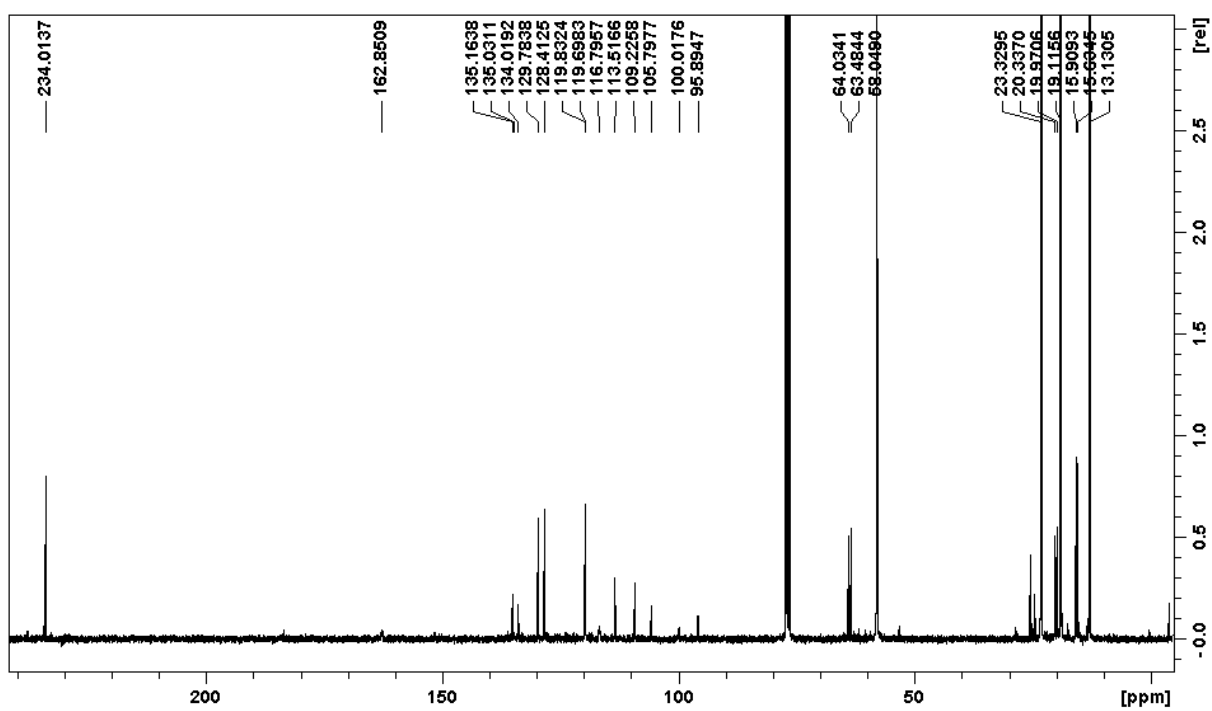
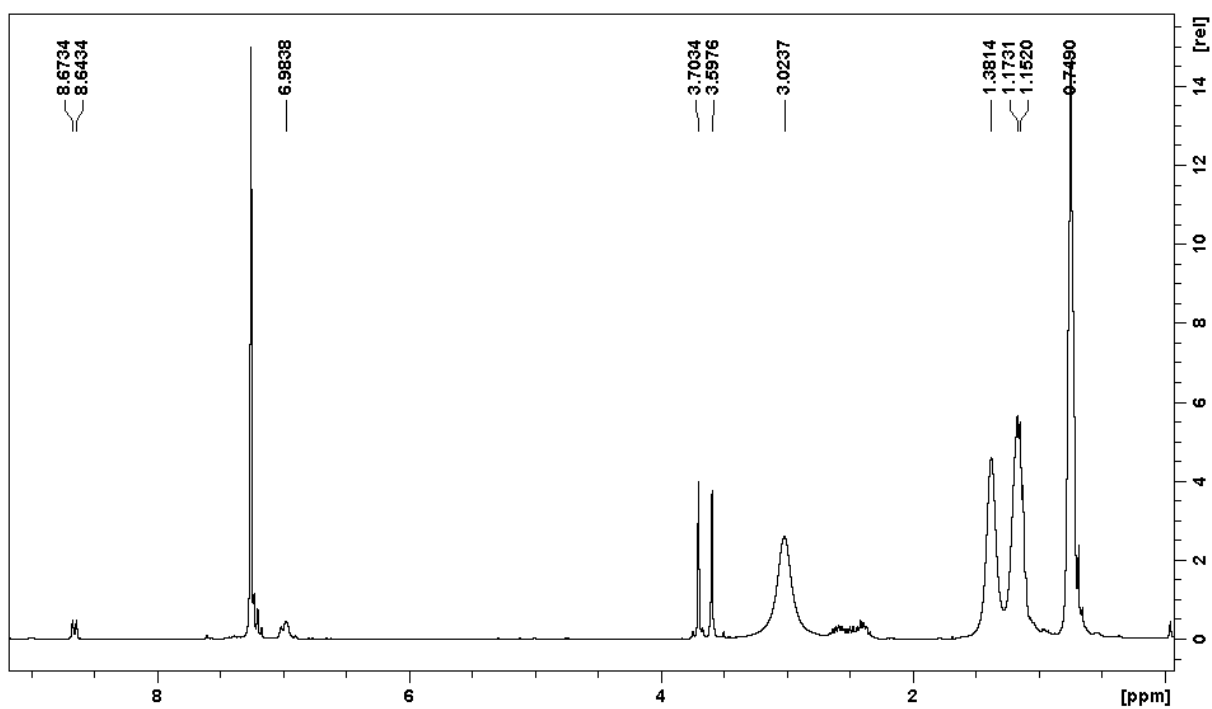
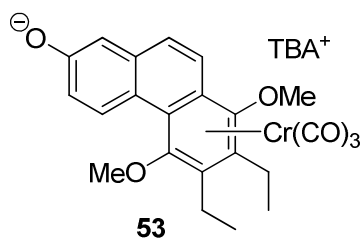
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **48**

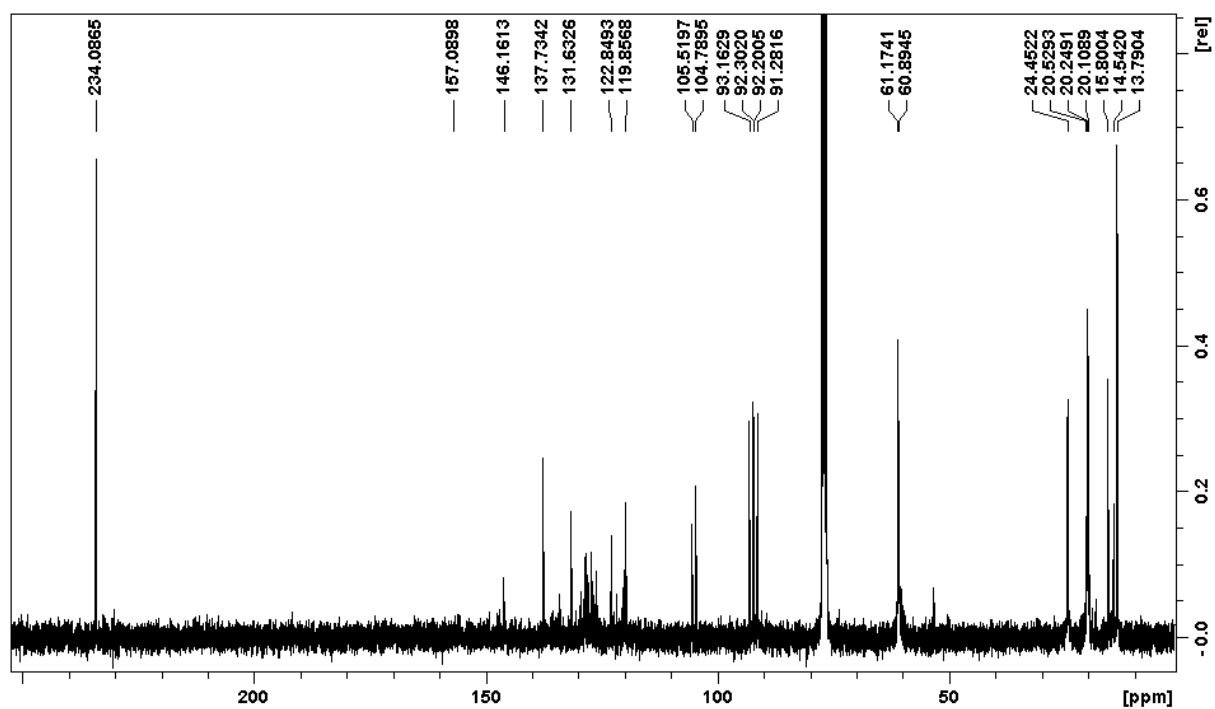
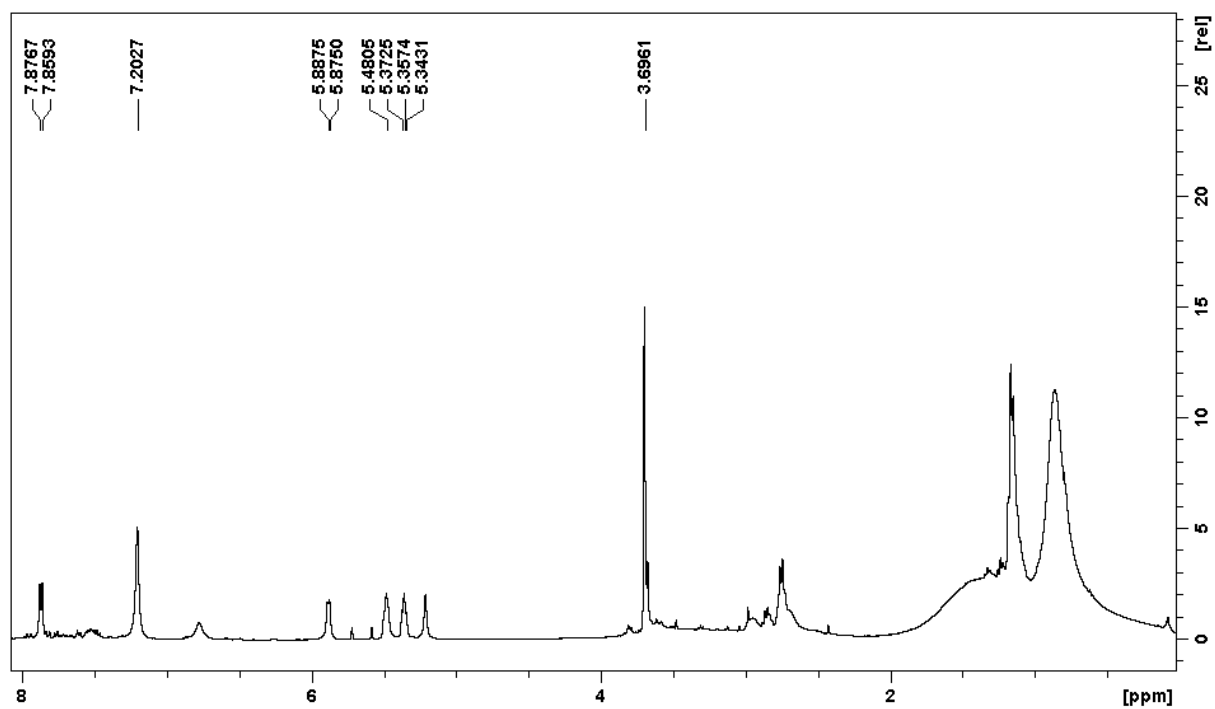
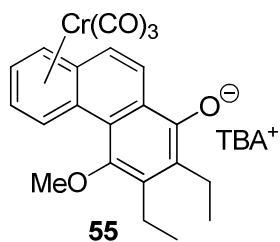
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **49**

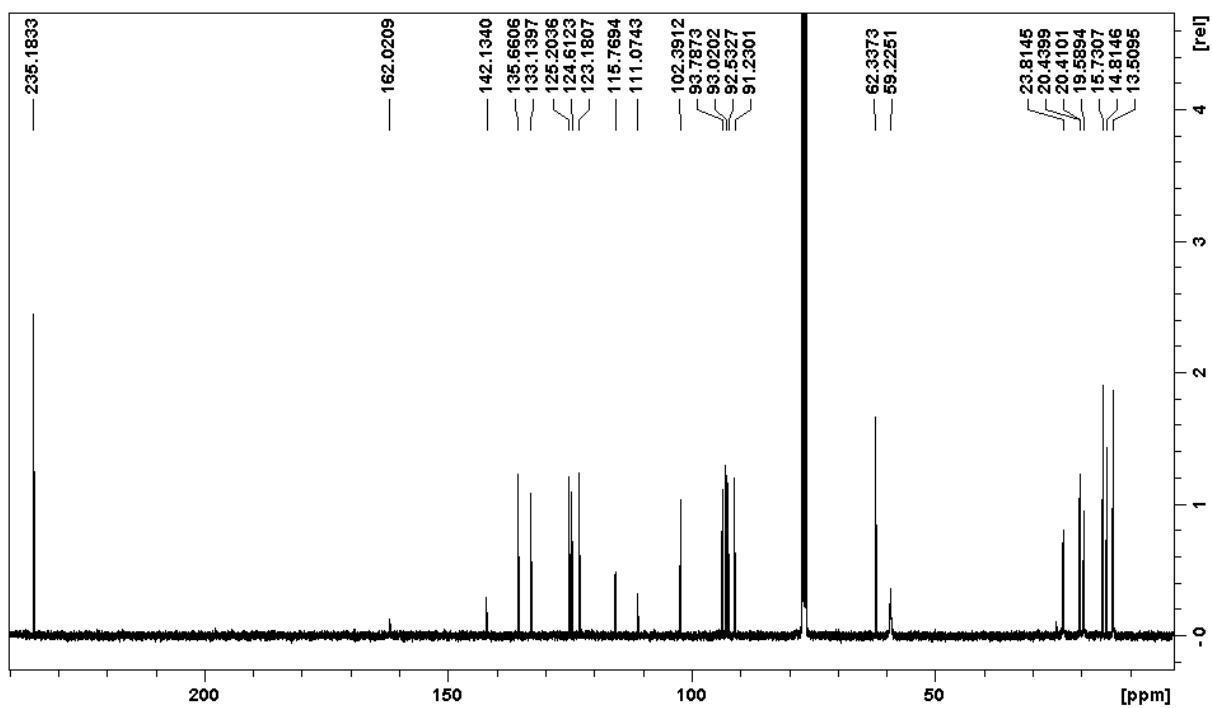
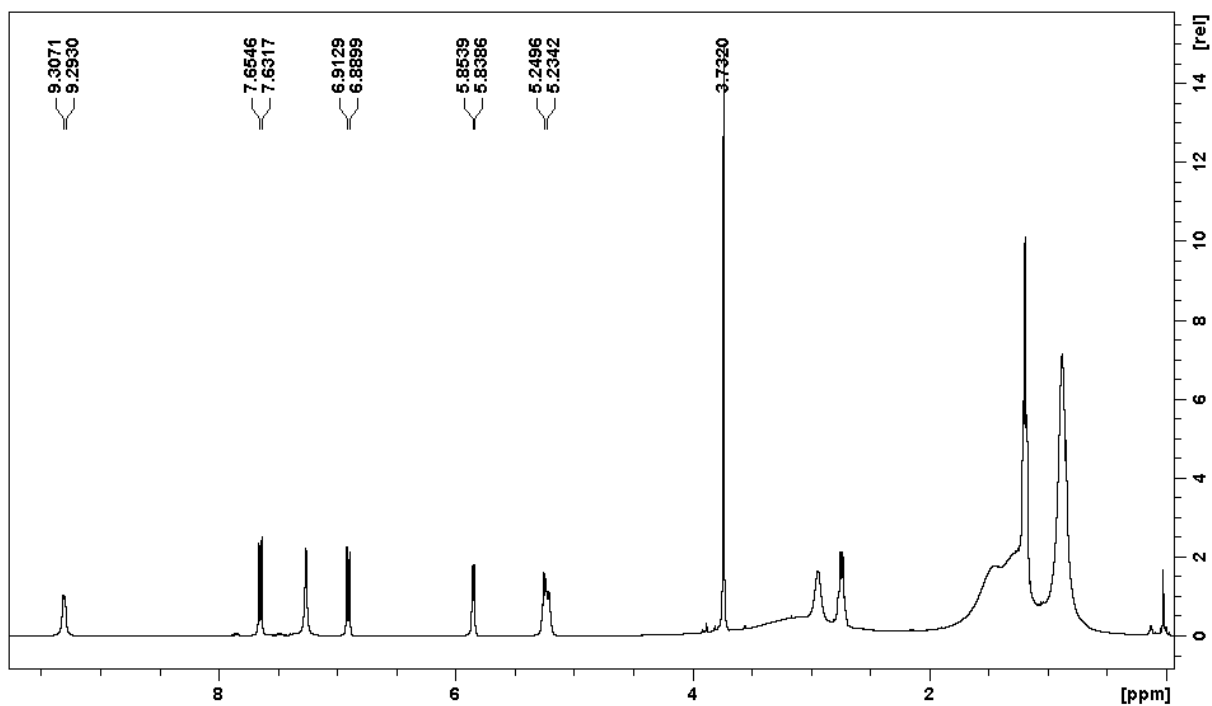
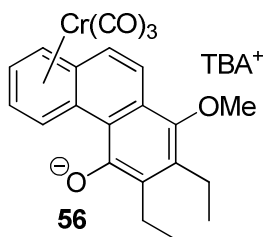
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **50**

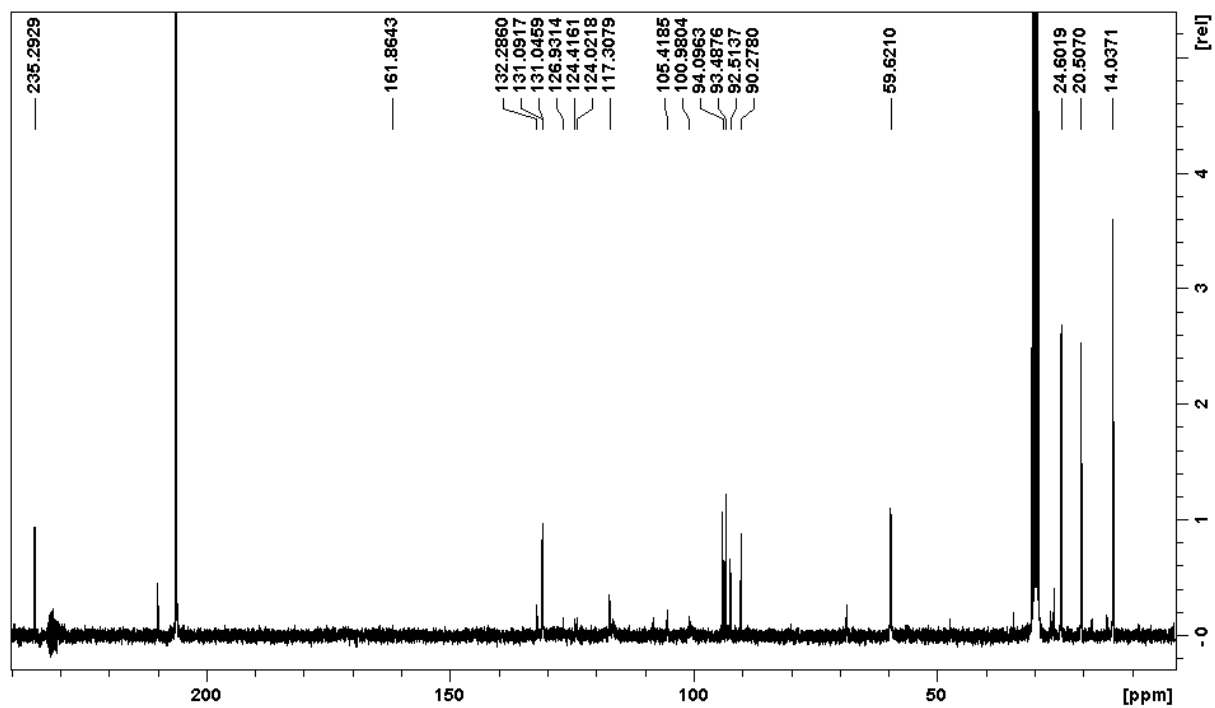
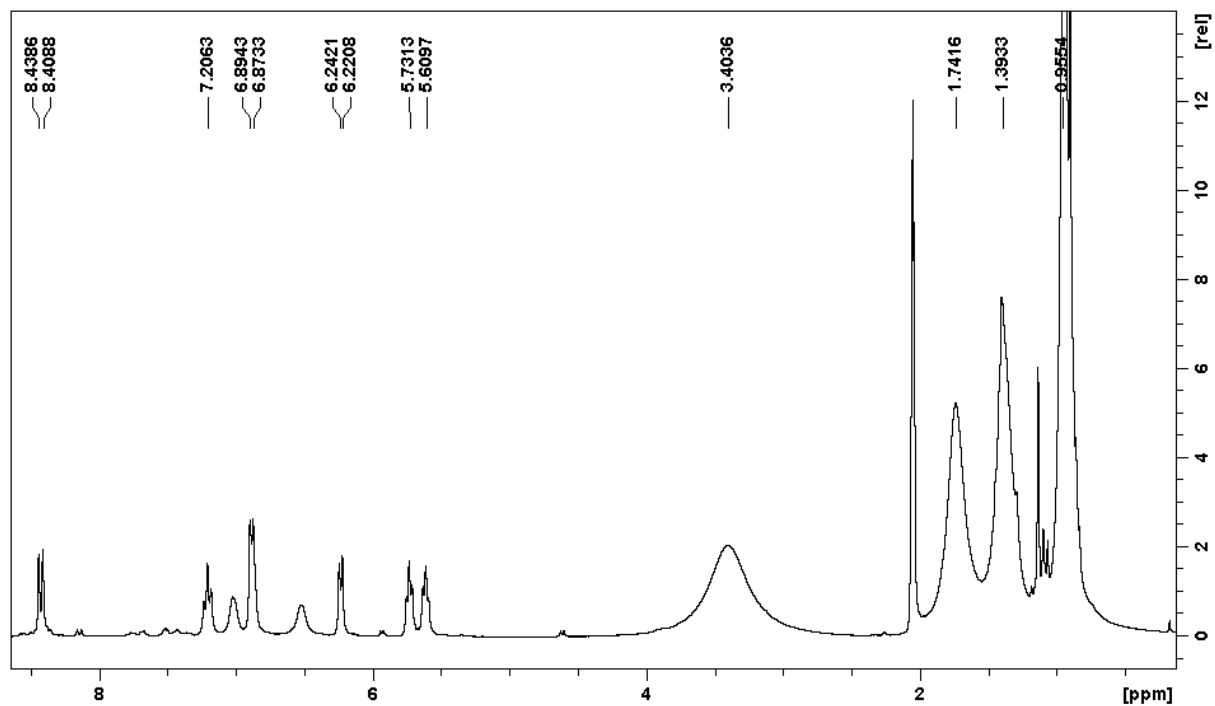
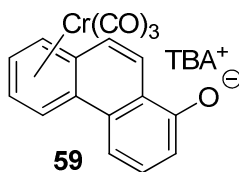
$^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **51**

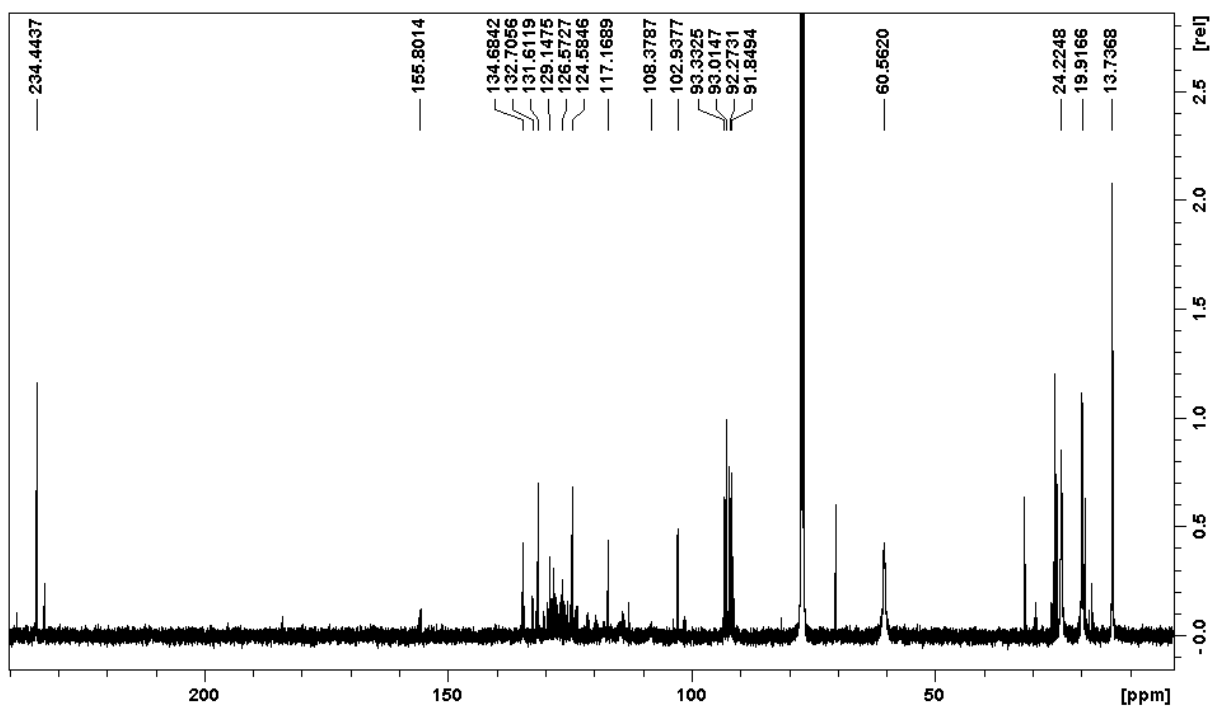
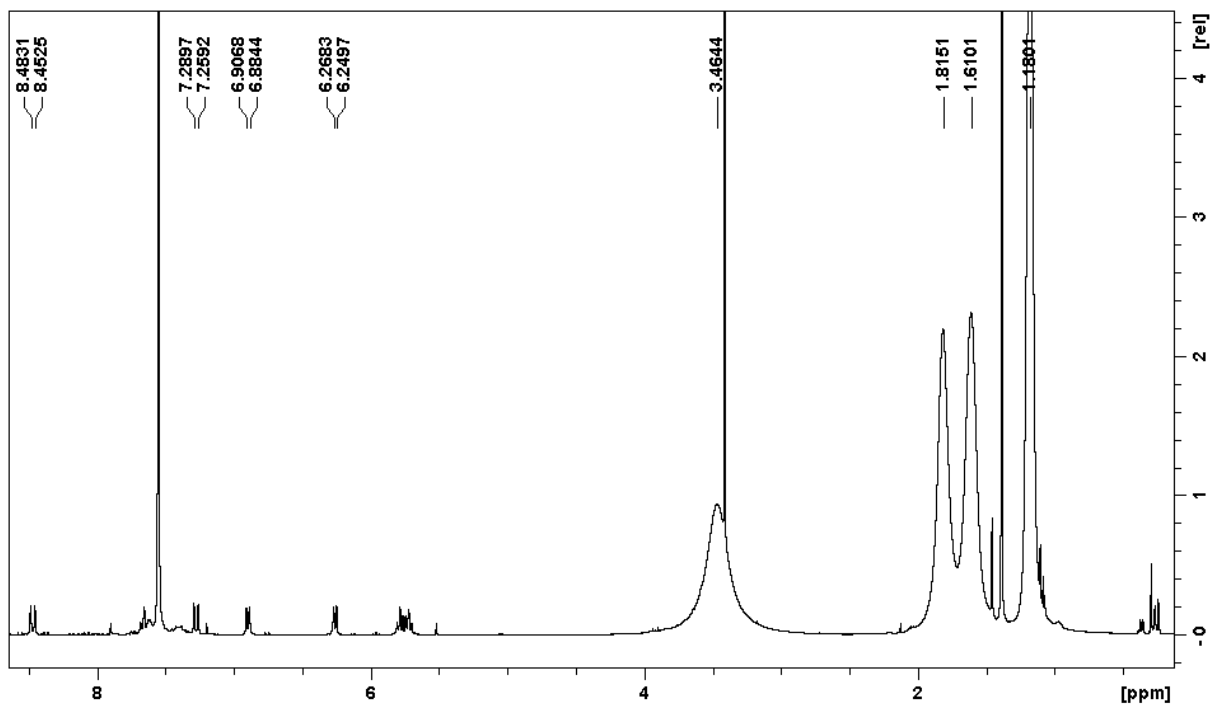
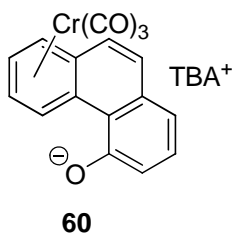
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **52**

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **53**

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **55**

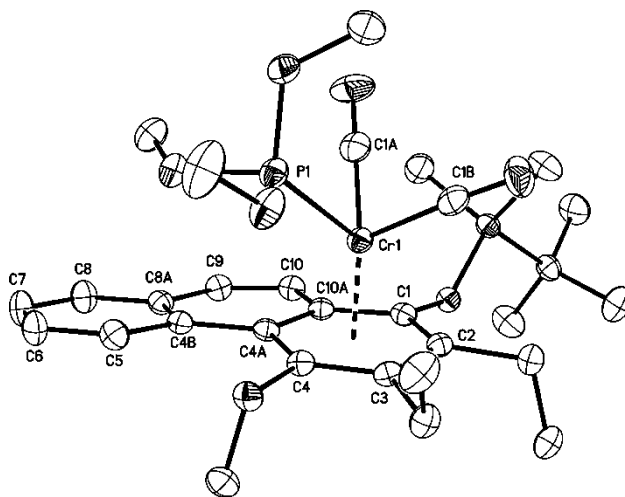
^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **56**

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **59**

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **60**

5. Röntgenstrukturdaten

5.1. Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 4



Crystal data and structure refinement for 4.

empirical formula	C ₃₀ H ₄₃ CrO ₇ PSi
M [g/mol]	626.70
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	P2 ₁ /c (no.14)
<i>a</i> [Å]	15.4755(4)
<i>b</i> [Å]	9.4598(3)
<i>c</i> [Å]	21.3731(6)
α [°]	90
β [°]	98.010(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	3098.39(15)
Z	4
crystal size [mm]	0.40x0.25x0.10
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.343

μ [mm ⁻¹]	0.503
$F(000)$	1328
θ range [°]	3.29 to 25.03
index ranges	-18 ≤ h ≤ 13 -10 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 24
total reflections	11831
unique reflections	5059
R(int)	0.0304
R for (I > 2σ(I))	0.0380
wR ² (all data)	0.0904
goodness of fit on F ²	1.037
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.324 / -0.354

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 4. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2692(1)	2348(1)	3632(1)	18(1)
C(1A)	2987(2)	4208(3)	3602(1)	26(1)
O(1A)	3157(1)	5415(2)	3596(1)	41(1)
C(1B)	2948(2)	2414(3)	4488(1)	25(1)
O(1B)	3164(1)	2421(2)	5036(1)	36(1)
P(1)	1356(1)	3169(1)	3686(1)	21(1)
O(1P)	700(1)	2129(2)	3976(1)	29(1)
C(1P)	-194(2)	2492(4)	4017(2)	45(1)
O(2P)	737(1)	3610(2)	3045(1)	24(1)
C(2P)	1024(2)	4705(3)	2655(1)	30(1)
O(3P)	1234(1)	4644(2)	4051(1)	29(1)
C(3P)	1650(2)	4900(3)	4683(1)	39(1)
C(1)	3873(2)	1484(3)	3270(1)	18(1)
O(1)	4730(1)	1893(2)	3315(1)	18(1)
Si(1)	5327(1)	3287(1)	3604(1)	19(1)
C(11)	5109(2)	4865(3)	3093(1)	32(1)
C(12)	5130(2)	3742(3)	4415(1)	31(1)
C(13)	6489(2)	2683(3)	3603(1)	23(1)
C(14)	6625(2)	2050(3)	2971(1)	35(1)
C(15)	6723(2)	1566(3)	4125(1)	38(1)
C(16)	7099(2)	3959(3)	3754(1)	34(1)
C(2)	3619(2)	539(2)	3717(1)	17(1)

C(21)	4302(2)	1(3)	4238(1)	22(1)
C(22)	4750(2)	-1316(3)	4018(1)	28(1)
C(3)	2755(2)	-41(3)	3621(1)	19(1)
C(31)	2468(2)	-1178(3)	4051(1)	24(1)
C(32)	1788(2)	-739(3)	4462(1)	33(1)
C(4)	2164(2)	425(3)	3101(1)	18(1)
O(4)	1349(1)	-207(2)	3020(1)	21(1)
C(41)	1331(2)	-1414(3)	2606(1)	28(1)
C(4A)	2398(2)	1403(2)	2637(1)	17(1)
C(4B)	1811(2)	1861(3)	2069(1)	18(1)
C(5)	912(2)	1565(3)	1951(1)	24(1)
C(6)	405(2)	2008(3)	1404(1)	28(1)
C(7)	765(2)	2776(3)	951(1)	30(1)
C(8)	1638(2)	3092(3)	1051(1)	26(1)
C(8A)	2169(2)	2658(3)	1606(1)	19(1)
C(9)	3072(2)	3051(3)	1704(1)	21(1)
C(10)	3594(2)	2733(3)	2241(1)	20(1)
C(10A)	3284(2)	1891(2)	2727(1)	17(1)

Bond lengths in [Å].

Cr(1)-C(1B)	1.818(3)	O(3P)-C(3P)	1.434(3)	C(4)-O(4)	1.386(3)
Cr(1)-C(1A)	1.821(3)	C(1)-O(1)	1.372(3)	C(4)-C(4A)	1.437(3)
Cr(1)-C(2)	2.225(2)	C(1)-C(2)	1.405(3)	O(4)-C(41)	1.442(3)
Cr(1)-P(1)	2.2275(7)	C(1)-C(10A)	1.426(3)	C(4A)-C(10A)	1.435(3)
Cr(1)-C(1)	2.236(2)	O(1)-Si(1)	1.6776(17)	C(4A)-C(4B)	1.477(3)
Cr(1)-C(4)	2.238(2)	Si(1)-C(11)	1.852(3)	C(4B)-C(5)	1.407(3)
Cr(1)-C(3)	2.263(2)	Si(1)-C(12)	1.853(3)	C(4B)-C(8A)	1.415(3)
Cr(1)-C(4A)	2.293(2)	Si(1)-C(13)	1.887(3)	C(5)-C(6)	1.379(3)
Cr(1)-C(10A)	2.293(2)	C(13)-C(14)	1.519(4)	C(6)-C(7)	1.389(4)
Cr(1)-Z(Ar)	1.753(2)	C(13)-C(16)	1.538(4)	C(7)-C(8)	1.370(4)
C(1A)-O(1A)	1.172(3)	C(13)-C(15)	1.543(4)	C(8)-C(8A)	1.407(3)
C(1B)-O(1B)	1.172(3)	C(2)-C(3)	1.434(3)	C(8A)-C(9)	1.433(3)
P(1)-O(1P)	1.5996(19)	C(2)-C(21)	1.512(3)	C(9)-C(10)	1.342(3)
P(1)-O(2P)	1.6118(17)	C(21)-C(22)	1.531(3)	C(10)-C(10A)	1.444(3)
P(1)-O(3P)	1.6219(19)	C(3)-C(4)	1.408(3)		
O(1P)-C(1P)	1.439(3)	C(3)-C(31)	1.521(3)		
O(2P)-C(2P)	1.438(3)	C(31)-C(32)	1.519(4)		

Angles in [deg].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)	88.94(12)	C(1B)-Cr(1)-C(1)	106.64(10)	C(2)-Cr(1)-C(4)	66.52(9)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	84.04(10)	C(1A)-Cr(1)-C(1)	96.89(10)	P(1)-Cr(1)-C(4)	91.94(6)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	125.76(10)	C(2)-Cr(1)-C(1)	36.71(9)	C(1)-Cr(1)-C(4)	77.62(8)
C(1B)-Cr(1)-P(1)	90.57(8)	P(1)-Cr(1)-C(1)	162.74(7)	C(1B)-Cr(1)-C(3)	92.37(10)
C(1A)-Cr(1)-P(1)	84.49(8)	C(1B)-Cr(1)-C(4)	123.46(11)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	162.46(10)
C(2)-Cr(1)-P(1)	148.98(7)	C(1A)-Cr(1)-C(4)	147.49(11)	C(2)-Cr(1)-C(3)	37.26(9)

P(1)-Cr(1)-C(3)	112.97(7)	C(15)-C(13)-Si(1)	109.57(18)	Torsion angles in [deg].	
C(1)-Cr(1)-C(3)	65.99(9)	C(1)-C(2)-C(3)	119.3(2)	C(10A)-C(1)-O(1)-Si(1)	89.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.44(8)	C(1)-C(2)-C(21)	118.8(2)	Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-6.2(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	158.99(10)	C(3)-C(2)-C(21)	121.3(2)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-73.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	111.29(10)	C(1)-C(2)-Cr(1)	72.10(13)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	48.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	79.54(8)	C(3)-C(2)-Cr(1)	72.82(13)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	167.9(2)
P(1)-Cr(1)-C(4A)	96.77(6)	C(21)-C(2)-Cr(1)	134.08(17)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	49.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.63(8)	C(2)-C(21)-C(22)	110.3(2)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	-70.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.96(8)	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(2)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	169.55(19)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.65(9)	C(4)-C(3)-C(31)	119.1(2)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	170.59(17)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	142.97(10)	C(2)-C(3)-C(31)	121.9(2)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	51.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	91.22(10)	C(4)-C(3)-Cr(1)	70.81(14)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	-69.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	66.13(8)	C(2)-C(3)-Cr(1)	69.93(13)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	-71.52(19)
P(1)-Cr(1)-C(10A)	126.31(6)	C(31)-C(3)-Cr(1)	133.12(17)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	168.87(19)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.66(8)	C(32)-C(31)-C(3)	116.1(2)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	48.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	65.11(8)	O(4)-C(4)-C(3)	116.2(2)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-171.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	77.29(9)	O(4)-C(4)-C(4A)	120.3(2)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	0.8(3)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	36.46(8)	C(3)-C(4)-C(4A)	123.2(2)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	57.48(19)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.8(2)	O(4)-C(4)-Cr(1)	132.49(16)	O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	0.2(3)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	175.8(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)	72.74(14)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	172.3(2)
O(1P)-P(1)-O(2P)	98.90(9)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	73.59(13)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-131.0(2)
O(1P)-P(1)-O(3P)	102.71(10)	C(4)-O(4)-C(41)	110.89(18)	O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	131.2(2)
O(2P)-P(1)-O(3P)	95.27(9)	C(10A)-C(4A)-C(4)	116.3(2)	C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-56.7(2)
O(1P)-P(1)-Cr(1)	116.71(7)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.8(2)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-128.43(15)
O(2P)-P(1)-Cr(1)	119.45(7)	C(4)-C(4A)-C(4B)	124.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-44.07(18)
O(3P)-P(1)-Cr(1)	119.71(7)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	71.80(13)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	150.44(12)
C(1P)-O(1P)-P(1)	122.92(17)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	69.45(13)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	101.04(15)
C(2P)-O(2P)-P(1)	118.94(16)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	131.94(16)	C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	129.7(2)
C(3P)-O(3P)-P(1)	122.14(17)	C(5)-C(4B)-C(8A)	117.1(2)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	64.71(14)
O(1)-C(1)-C(2)	119.4(2)	C(5)-C(4B)-C(4A)	124.6(2)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	29.07(13)
O(1)-C(1)-C(10A)	118.9(2)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.4(2)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	101.88(15)
C(2)-C(1)-C(10A)	121.2(2)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.5(2)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-173.75(15)
O(1)-C(1)-Cr(1)	134.56(16)	C(5)-C(6)-C(7)	120.9(2)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	20.8(2)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.19(13)	C(8)-C(7)-C(6)	119.2(2)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-129.7(2)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	73.85(13)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.0(2)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-28.65(13)
C(1)-O(1)-Si(1)	136.41(15)	C(8)-C(8A)-C(4B)	120.3(2)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-64.97(14)
O(1)-Si(1)-C(11)	111.77(11)	C(8)-C(8A)-C(9)	119.4(2)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-100.61(15)
O(1)-Si(1)-C(12)	111.94(11)	C(4B)-C(8A)-C(9)	120.3(2)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-15.3(2)
C(11)-Si(1)-C(12)	108.90(13)	C(10)-C(9)-C(8A)	121.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	69.0(3)
O(1)-Si(1)-C(13)	103.72(10)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.2(2)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-96.5(2)
C(11)-Si(1)-C(13)	109.84(12)	C(1)-C(10A)-C(4A)	120.9(2)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	113.1(3)
C(12)-Si(1)-C(13)	110.59(12)	C(1)-C(10A)-C(10)	119.7(2)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-145.9(3)
C(14)-C(13)-C(16)	109.8(2)	C(4A)-C(10A)-C(10)	119.3(2)	C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-117.2(3)
C(14)-C(13)-C(15)	109.0(2)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	69.49(13)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	177.8(2)
C(16)-C(13)-C(15)	108.1(2)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	71.74(13)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	142.2(3)
C(14)-C(13)-Si(1)	111.71(18)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	135.66(17)	C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-87.2(3)
C(16)-C(13)-Si(1)	108.60(18)				

C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	84.1(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	176.3(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-140.4(2)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-179.74(18)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.1(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	118.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.1(3)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-116.3(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	146.9(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.4(2)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-147.2(2)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-112.7(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	53.0(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-35.73(18)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-174.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	173.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	149.51(19)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	9.6(4)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	2.6(4)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.25(14)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-83.3(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-129.0(2)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-127.70(13)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	5.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-57.13(19)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	66.17(14)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-170.5(2)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	131.6(2)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.6(2)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	96.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	150.82(15)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.70(15)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	1.2(4)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-115.2(4)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-169.34(14)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-179.0(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-132.3(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	15.9(2)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.5(4)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	59.19(14)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-104.36(14)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.1(4)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-102.01(15)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	98.69(13)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.4(4)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.31(13)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-67.44(14)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.1(4)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-65.11(14)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-133.6(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-177.9(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-76.93(15)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-30.91(13)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-1.4(4)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	17.0(4)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-92.3(2)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	178.7(2)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-168.56(12)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	82.3(3)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	177.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	30.24(13)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	177.53(18)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-2.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	132.3(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-173.8(2)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	176.2(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	103.94(15)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	0.4(3)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	-2.7(4)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	67.14(14)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	56.16(18)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	4.4(4)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	38.4(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	2.6(4)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	175.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	132.4(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	176.8(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	3.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	115.4(3)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-127.5(2)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-52.2(2)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-53.2(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	130.0(2)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-0.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	145.6(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-55.8(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-172.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-112.4(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-102.9(3)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	131.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-140.7(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	60.72(16)	O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-132.4(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-177.5(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-63.74(14)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	55.4(2)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-70.0(3)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	147.43(13)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-3.8(3)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	112.1(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-27.66(13)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	179.6(2)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	20.4(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-128.4(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	51.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	178.0(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-100.43(15)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	172.3(2)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-0.1(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	25.5(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-4.3(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-129.5(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-170.91(14)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-132.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	3.5(4)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	64.63(14)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-54.95(18)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-174.5(2)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-84.20(13)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	128.5(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	56.1(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	100.70(15)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	175.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-52.6(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	27.94(13)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-0.8(4)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	129.4(2)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	128.4(2)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-94.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	74.4(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	144.4(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	10.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-100.4(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-52.0(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	99.93(15)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	139.3(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-176.5(2)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-29.11(13)
P(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-17.6(2)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	34.7(2)		

P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-176.01(11)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-41.56(16)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	72.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-103.14(15)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	134.5(2)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-112.0(3)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-66.70(14)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	31.31(13)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	144.9(3)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-134.5(2)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	67.76(14)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-178.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	144.53(18)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-101.9(3)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	113.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-125.62(15)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-12.1(3)		
C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	105.35(15)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-141.1(3)		

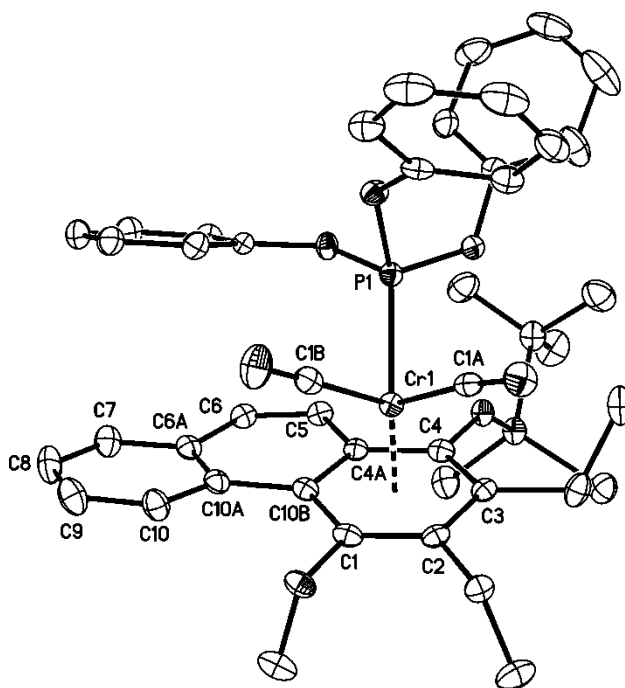
Hydrogen bonds for 4 [\AA and deg].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(41)-H(41B)...O(2P)#1	0.98	2.53	3.308(3)	136.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y-1/2,-z+1/2

5.2. Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 5



Crystal data and structure refinement for 5.

empirical formula	C ₄₅ H ₄₉ CrO ₇ PSi
M [g/mol]	812.90
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK _α 0.71073
crystal system	triclinic
space group	P-1 (no. 2)
a [Å]	9.3080(1)
b [Å]	11.1984(2)
c [Å]	21.5305(5)
α [°]	80.901(1)
β [°]	84.642(1)
γ [°]	65.482(1)

V [\AA^3]	2015.21(6)
Z	2
crystal size [mm]	0.30x0.15x0.05
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.340
μ [mm ⁻¹]	0.404
$F(000)$	856
θ range [°]	2.96 to 25.03
index ranges	-11 \leq h \leq 11 -13 \leq k \leq 13 -25 \leq l \leq 25
total reflections	17177
unique reflections	7042
R(int)	0.0326
R for (I > 2 σ (I))	0.0339
wR ² (all data)	0.0845
goodness of fit on F^2	0.994
Largest diff. peak and hole [e \AA^{-3}]	0.307 / -0.312

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	4728(1)	7238(1)	2006(1)	14(1)
C(1A)	6685(2)	6741(2)	2305(1)	16(1)
O(1A)	7940(2)	6536(2)	2467(1)	24(1)
C(1B)	5792(2)	6507(2)	1311(1)	19(1)
O(1B)	6529(2)	6069(2)	873(1)	31(1)
P(1)	4585(1)	5349(1)	2410(1)	15(1)
O(1P)	4325(2)	5154(1)	3169(1)	17(1)
C(1P)	4455(2)	3993(2)	3567(1)	19(1)
C(2P)	3660(3)	3251(2)	3470(1)	26(1)
C(3P)	3806(3)	2148(2)	3902(1)	35(1)
C(4P)	4722(3)	1809(2)	4420(1)	38(1)
C(5P)	5485(3)	2576(3)	4517(1)	45(1)
C(6P)	5354(3)	3682(3)	4088(1)	34(1)
O(2P)	3158(2)	4993(1)	2234(1)	17(1)
C(7P)	2810(2)	4824(2)	1647(1)	16(1)
C(8P)	1327(2)	4839(2)	1607(1)	18(1)

C(9P)	884(2)	4650(2)	1048(1)	23(1)
C(10P)	1909(2)	4462(2)	526(1)	24(1)
C(11P)	3383(3)	4444(2)	575(1)	22(1)
C(12P)	3855(2)	4620(2)	1133(1)	19(1)
O(3P)	5976(2)	3916(1)	2290(1)	18(1)
C(13P)	7577(2)	3458(2)	2394(1)	18(1)
C(14P)	8149(2)	3708(2)	2906(1)	21(1)
C(15P)	9763(3)	3126(2)	3000(1)	27(1)
C(16P)	10780(3)	2306(2)	2591(1)	32(1)
C(17P)	10203(3)	2074(2)	2076(1)	33(1)
C(18P)	8593(2)	2660(2)	1970(1)	24(1)
C(1)	3875(2)	9195(2)	1443(1)	17(1)
O(1)	4493(2)	9608(1)	880(1)	19(1)
C(11)	3506(3)	10942(2)	624(1)	29(1)
C(2)	4454(2)	9285(2)	2003(1)	15(1)
C(21)	5750(2)	9795(2)	1965(1)	18(1)
C(22)	5153(3)	11235(2)	2081(1)	29(1)
C(3)	3836(2)	8893(2)	2603(1)	15(1)
C(31)	4399(2)	8996(2)	3220(1)	23(1)
C(32)	5122(2)	7708(2)	3671(1)	27(1)
C(4)	2595(2)	8482(2)	2596(1)	16(1)
O(4)	1941(2)	8142(1)	3157(1)	16(1)
Si(4)	394(1)	8839(1)	3634(1)	18(1)
C(41)	781(3)	9902(2)	4116(1)	26(1)
C(42)	-1423(2)	9881(2)	3191(1)	28(1)
C(43)	185(2)	7382(2)	4148(1)	22(1)
C(44)	40(3)	6431(2)	3744(1)	31(1)
C(45)	1601(3)	6634(2)	4575(1)	35(1)
C(46)	-1325(3)	7914(3)	4569(1)	36(1)
C(4A)	2014(2)	8374(2)	2025(1)	15(1)
C(5)	706(2)	7996(2)	2043(1)	17(1)
C(6)	79(2)	7970(2)	1513(1)	18(1)
C(6A)	777(2)	8182(2)	904(1)	17(1)
C(7)	187(2)	8010(2)	366(1)	23(1)
C(8)	916(3)	8081(2)	-212(1)	30(1)
C(9)	2279(3)	8324(2)	-263(1)	29(1)
C(10)	2865(2)	8521(2)	254(1)	22(1)
C(10A)	2120(2)	8490(2)	854(1)	17(1)
C(10B)	2679(2)	8696(2)	1428(1)	15(1)

Bond lengths in [Å].

Cr(1)-C(1A)	1.818(2)	Cr(1)-C(3)	2.247(2)	C(1A)-O(1A)	1.169(2)
Cr(1)-C(1B)	1.826(2)	Cr(1)-C(10B)	2.252(2)	C(1B)-O(1B)	1.160(2)
Cr(1)-C(1)	2.190(2)	Cr(1)-C(4)	2.2998(19)	P(1)-O(1P)	1.6233(14)
Cr(1)-C(2)	2.198(2)	Cr(1)-C(4A)	2.3094(19)	P(1)-O(2P)	1.6269(14)
Cr(1)-P(1)	2.2088(6)	Cr(1)-Z(Ar)	1.740(1)	P(1)-O(3P)	1.6320(14)

O(1P)-C(1P)	1.405(2)	C(8)-C(9)	1.395(3)	O(2P)-P(1)-O(3P)	94.60(7)
C(1P)-C(2P)	1.369(3)	C(9)-C(10)	1.370(3)	O(1P)-P(1)-Cr(1)	115.12(6)
C(1P)-C(6P)	1.375(3)	C(10)-C(10A)	1.410(3)	O(2P)-P(1)-Cr(1)	120.91(6)
C(2P)-C(3P)	1.389(3)	<u>C(10A)-C(10B)</u>	<u>1.469(3)</u>	O(3P)-P(1)-Cr(1)	122.26(5)
C(3P)-C(4P)	1.375(3)			C(1P)-O(1P)-P(1)	128.06(13)
C(4P)-C(5P)	1.370(4)			C(2P)-C(1P)-C(6P)	121.2(2)
C(5P)-C(6P)	1.392(3)			C(2P)-C(1P)-O(1P)	122.7(2)
O(2P)-C(7P)	1.394(2)			C(6P)-C(1P)-O(1P)	115.97(19)
C(7P)-C(8P)	1.383(3)			C(1P)-C(2P)-C(3P)	118.8(2)
C(7P)-C(12P)	1.385(3)			C(4P)-C(3P)-C(2P)	120.8(2)
C(8P)-C(9P)	1.381(3)			C(5P)-C(4P)-C(3P)	119.7(2)
C(9P)-C(10P)	1.388(3)			C(4P)-C(5P)-C(6P)	120.2(3)
C(10P)-C(11P)	1.378(3)			C(1P)-C(6P)-C(5P)	119.3(2)
C(11P)-C(12P)	1.385(3)			C(7P)-O(2P)-P(1)	128.23(11)
O(3P)-C(13P)	1.388(2)			C(8P)-C(7P)-C(12P)	120.7(2)
C(13P)-C(14P)	1.381(3)			C(8P)-C(7P)-O(2P)	115.32(17)
C(13P)-C(18P)	1.386(3)			C(12P)-C(7P)-O(2P)	123.97(18)
C(14P)-C(15P)	1.388(3)			C(9P)-C(8P)-C(7P)	119.67(19)
C(15P)-C(16P)	1.376(3)			C(8P)-C(9P)-C(10P)	120.4(2)
C(16P)-C(17P)	1.379(3)			C(11P)-C(10P)-C(9P)	119.1(2)
C(17P)-C(18P)	1.389(3)			C(10P)-C(11P)-C(12P)	121.31(19)
C(1)-O(1)	1.389(2)			C(7P)-C(12P)-C(11P)	118.77(19)
C(1)-C(2)	1.399(3)			C(13P)-O(3P)-P(1)	127.57(13)
C(1)-C(10B)	1.443(3)			C(14P)-C(13P)-C(18P)	121.0(2)
O(1)-C(11)	1.440(2)			C(14P)-C(13P)-O(3P)	122.92(18)
C(2)-C(3)	1.444(3)			C(18P)-C(13P)-O(3P)	116.0(2)
C(2)-C(21)	1.525(3)			C(13P)-C(14P)-C(15P)	119.0(2)
C(21)-C(22)	1.526(3)			C(16P)-C(15P)-C(14P)	120.5(2)
C(3)-C(4)	1.411(3)			C(15P)-C(16P)-C(17P)	120.1(2)
C(3)-C(31)	1.512(3)			C(16P)-C(17P)-C(18P)	120.2(2)
C(31)-C(32)	1.533(3)			C(13P)-C(18P)-C(17P)	119.1(2)
C(4)-O(4)	1.372(2)			O(1)-C(1)-C(2)	117.73(17)
C(4)-C(4A)	1.431(3)			O(1)-C(1)-C(10B)	119.18(19)
O(4)-Si(4)	1.6682(13)			C(2)-C(1)-C(10B)	123.09(17)
Si(4)-C(42)	1.855(2)			O(1)-C(1)-Cr(1)	129.01(13)
Si(4)-C(41)	1.856(2)			C(2)-C(1)-Cr(1)	71.70(12)
Si(4)-C(43)	1.891(2)			C(10B)-C(1)-Cr(1)	73.38(11)
C(43)-C(44)	1.531(3)			C(1)-O(1)-C(11)	112.30(15)
C(43)-C(45)	1.532(3)			C(1)-C(2)-C(3)	120.22(18)
C(43)-C(46)	1.546(3)			C(1)-C(2)-C(21)	118.79(17)
C(4A)-C(10B)	1.433(3)			C(3)-C(2)-C(21)	120.99(19)
C(4A)-C(5)	1.440(3)			C(1)-C(2)-Cr(1)	71.12(12)
C(5)-C(6)	1.340(3)			C(3)-C(2)-Cr(1)	72.89(11)
C(6)-C(6A)	1.438(3)			C(21)-C(2)-Cr(1)	127.94(14)
C(6A)-C(7)	1.399(3)			C(2)-C(21)-C(22)	113.84(17)
C(6A)-C(10A)	1.420(3)			C(4)-C(3)-C(2)	117.39(19)
C(7)-C(8)	1.369(3)			C(4)-C(3)-C(31)	120.18(17)

Angles in [deg].

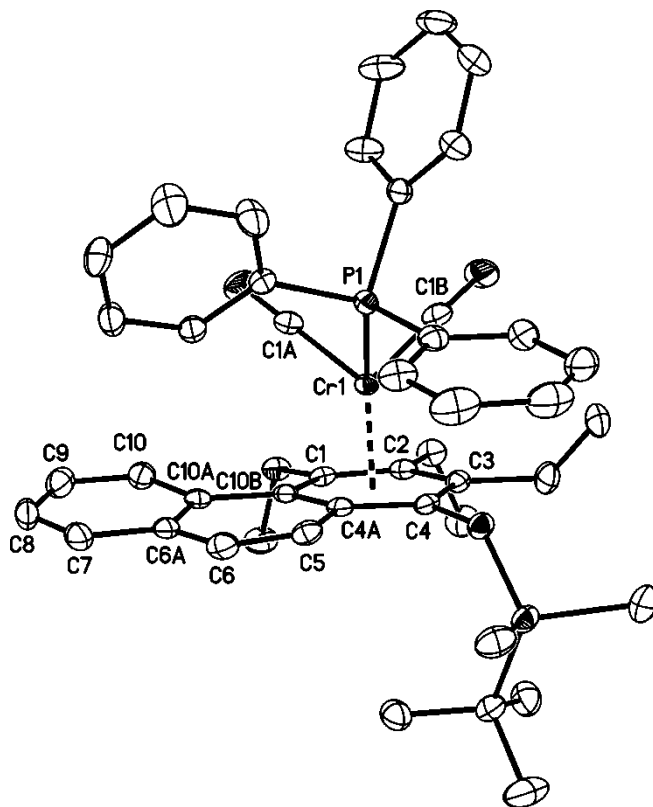
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	84.80(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	112.59(8)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	89.38(8)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	86.20(8)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	113.44(8)
C(1)-Cr(1)-C(2)	37.18(8)
C(1A)-Cr(1)-P(1)	93.23(6)
C(1B)-Cr(1)-P(1)	90.54(7)
C(1)-Cr(1)-P(1)	154.05(6)
C(2)-Cr(1)-P(1)	155.81(5)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	88.31(8)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	151.05(8)
C(1)-Cr(1)-C(3)	67.48(7)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.89(7)
P(1)-Cr(1)-C(3)	117.94(5)
C(1A)-Cr(1)-C(10B)	150.40(8)
C(1B)-Cr(1)-C(10B)	91.61(8)
C(1)-Cr(1)-C(10B)	37.87(7)
C(2)-Cr(1)-C(10B)	68.31(8)
P(1)-Cr(1)-C(10B)	116.21(5)
C(3)-Cr(1)-C(10B)	80.74(8)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	117.57(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	156.89(9)
C(1)-Cr(1)-C(4)	77.05(7)
C(2)-Cr(1)-C(4)	65.65(7)
P(1)-Cr(1)-C(4)	93.66(5)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.15(7)
C(10B)-Cr(1)-C(4)	66.20(7)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	153.52(8)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	121.00(8)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	65.69(7)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	78.22(7)
P(1)-Cr(1)-C(4A)	92.45(5)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.27(7)
C(10B)-Cr(1)-C(4A)	36.60(6)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.18(7)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	173.49(17)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	176.24(18)
O(1P)-P(1)-O(2P)	97.31(7)
O(1P)-P(1)-O(3P)	101.87(7)

C(2)-C(3)-C(31)	122.30(17)	<u>C(10A)-C(10B)-Cr(1)</u>	<u>126.97(14)</u>	P(1)-O(1P)-C(1P)-C(2P)	-53.0(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)	73.98(12)			P(1)-O(1P)-C(1P)-C(6P)	131.05(18)
C(2)-C(3)-Cr(1)	69.22(11)	Torsion Angles in [deg].			
C(31)-C(3)-Cr(1)	130.89(14)			C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-1.6(3)
C(3)-C(31)-C(32)	116.70(19)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	85.4(16)	O(1P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-177.31(18)
O(4)-C(4)-C(3)	119.20(19)	C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-1.8(16)	C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	0.4(3)
O(4)-C(4)-C(4A)	118.38(17)	C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-28.6(16)	C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	0.9(4)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.40(17)	P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	175.6(16)	C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	-1.0(4)
O(4)-C(4)-Cr(1)	130.89(14)	C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-66.5(16)	C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	1.4(3)
C(3)-C(4)-Cr(1)	69.87(11)	C(10B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	1.3(17)	O(1P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	177.4(2)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	72.28(11)	C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-88.5(16)	C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	-0.1(4)
C(4)-O(4)-Si(4)	138.57(13)	C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-82.3(16)	O(1P)-P(1)-O(2P)-C(7P)	-172.14(16)
O(4)-Si(4)-C(42)	112.00(9)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-37(3)	O(3P)-P(1)-O(2P)-C(7P)	-69.53(16)
O(4)-Si(4)-C(41)	110.80(9)	C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	76(3)	Cr(1)-P(1)-O(2P)-C(7P)	62.71(17)
C(42)-Si(4)-C(41)	107.84(11)	C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	46(3)	P(1)-O(2P)-C(7P)-C(8P)	-165.24(14)
O(4)-Si(4)-C(43)	103.93(8)	P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-130(3)	P(1)-O(2P)-C(7P)-C(12P)	16.3(3)
C(42)-Si(4)-C(43)	111.56(10)	C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	40(3)	C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	0.0(3)
C(41)-Si(4)-C(43)	110.74(10)	C(10B)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	113(3)	O(2P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-178.60(19)
C(44)-C(43)-C(45)	109.4(2)	C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	129(3)	C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	-0.8(3)
C(44)-C(43)-C(46)	109.13(18)	C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	136(3)	C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	1.1(3)
C(45)-C(43)-C(46)	108.39(18)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	72.72(9)	C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	-0.5(3)
C(44)-C(43)-Si(4)	110.59(15)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	157.54(9)	C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	0.6(3)
C(45)-C(43)-Si(4)	111.03(14)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-112.75(14)	O(2P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	179.05(19)
C(46)-C(43)-Si(4)	108.27(16)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-15.20(15)	C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	-0.4(3)
C(4)-C(4A)-C(10B)	120.43(17)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-17.07(9)	O(1P)-P(1)-O(3P)-C(13P)	-76.77(16)
C(4)-C(4A)-C(5)	120.15(17)	C(10B)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-110.40(8)	O(2P)-P(1)-O(3P)-C(13P)	-175.24(15)
C(10B)-C(4A)-C(5)	119.36(19)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-45.19(8)	Cr(1)-P(1)-O(3P)-C(13P)	53.45(17)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	71.55(11)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-81.40(8)	P(1)-O(3P)-C(13P)-C(14P)	38.8(3)
C(10B)-C(4A)-Cr(1)	69.52(11)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-170.89(9)	P(1)-O(3P)-C(13P)-C(18P)	-144.73(15)
C(5)-C(4A)-Cr(1)	134.47(15)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-86.07(9)	C(18P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-1.2(3)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.13(18)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	3.64(15)	O(3P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	175.03(17)
C(5)-C(6)-C(6A)	121.69(19)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	101.19(15)	C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	-0.3(3)
C(7)-C(6A)-C(10A)	120.18(18)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	99.32(9)	C(14P)-C(15P)-C(16P)-C(17P)	1.2(3)
C(7)-C(6A)-C(6)	119.94(19)	C(10B)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	5.99(9)	C(15P)-C(16P)-C(17P)-C(18P)	-0.5(3)
C(10A)-C(6A)-C(6)	119.8(2)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	71.20(8)	C(14P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	1.9(3)
C(8)-C(7)-C(6A)	121.3(2)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	34.99(8)	O(3P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	-174.57(18)
C(7)-C(8)-C(9)	119.0(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-51.65(9)	C(16P)-C(17P)-C(18P)-C(13P)	-1.1(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.9(2)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	33.17(9)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	63.1(2)
C(9)-C(10)-C(10A)	121.6(2)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	122.88(14)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-20.99(19)
C(10)-C(10A)-C(6A)	116.9(2)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-139.57(15)	C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	111.3(2)
C(10)-C(10A)-C(10B)	124.57(18)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-141.45(9)	P(1)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-110.97(17)
C(6A)-C(10A)-C(10B)	118.49(17)	C(10B)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	125.23(9)	C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.2(2)
C(4A)-C(10B)-C(1)	116.26(19)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-169.56(9)	C(10B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-114.4(2)
C(4A)-C(10B)-C(10A)	118.73(17)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	154.23(8)	C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	177.9(2)
C(1)-C(10B)-C(10A)	125.00(17)	O(2P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	62.56(16)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-145.7(2)
C(4A)-C(10B)-Cr(1)	73.88(11)	O(3P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-33.73(17)		
C(1)-C(10B)-Cr(1)	68.74(11)	Cr(1)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-168.23(14)		

C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-48.15(13)	C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	101.7(2)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-143.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.26(12)	C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-78.7(2)	P(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	23.40(19)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	137.77(12)	Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-170.55(15)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-111.7(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	29.89(10)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.9(3)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	140.5(2)
C(10B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	134.33(17)	C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	177.50(18)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	112.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	66.60(11)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-58.06(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	39.53(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	102.99(12)	C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-178.79(19)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-124.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	177.52(12)	C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	1.6(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-69.41(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	93.41(13)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	126.05(19)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-31.90(12)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-134.33(17)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	55.16(17)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	135.11(11)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	3.4(2)	C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-124.44(18)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-107.79(13)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-104.44(12)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-145.64(13)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-135.75(17)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-67.73(12)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	138.30(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	175.28(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-31.34(11)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	99.01(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	10.9(3)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	-97.3(2)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	128.38(17)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	66.34(12)
C(10B)-C(1)-O(1)-C(11)	82.6(2)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-52.87(13)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	103.85(12)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	174.42(16)	C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	61.97(12)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-89.15(11)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.89(17)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	26.74(11)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	135.75(17)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.1(3)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	85.99(12)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	27.95(11)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-56.00(17)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	9.9(2)	C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	96.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-1.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-29.37(11)	C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	-85.4(3)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(21)	178.51(18)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	178.75(10)	Cr(1)-C(4)-O(4)-Si(4)	-176.02(10)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	123.61(18)	C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-66.41(12)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	41.8(2)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-125.11(17)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-128.38(17)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	-78.7(2)
C(10B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	54.90(19)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-101.64(12)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	162.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	136.43(12)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-29.32(17)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	-55.03(16)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	53.77(13)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-105.4(2)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	65.84(17)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-134.14(13)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-144.68(18)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	-174.05(15)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-131.45(16)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-115.3(2)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	66.59(17)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.20(11)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	63.44(18)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	-172.55(16)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-100.94(12)	C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	178.28(18)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	-52.44(18)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-65.11(11)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	116.3(2)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	-174.54(15)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-92.13(12)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	143.05(18)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	-53.68(18)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-174.78(12)	C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	63.3(3)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	66.44(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	131.45(16)	C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-120.9(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10B)	-178.89(17)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-2.7(2)	Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-31.3(2)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10B)	-0.5(3)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	103.24(12)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-177.93(17)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10B)	-51.41(17)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	30.50(11)	C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.9(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	3.8(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	66.34(11)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	126.44(18)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-177.78(19)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	24.17(18)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	3.7(3)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	131.32(19)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-58.5(2)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	179.69(19)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-127.48(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-112.3(2)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-51.93(18)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	50.90(18)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	113.61(17)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	55.64(16)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-9.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	116.3(2)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-128.38(19)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-175.04(12)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-140.46(19)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-72.2(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-101.62(13)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	146.8(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	123.4(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-64.63(12)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-177.36(19)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	178.9(2)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	92.85(11)

C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-26.72(11)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-4.0(3)	P(1)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	54.33(13)
C(10B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-134.00(18)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	172.26(19)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-62.34(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	124.58(18)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	178.47(19)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-27.65(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-41.05(15)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-5.2(3)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-4.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	32.38(13)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-3.4(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-86.93(13)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	69.36(12)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(1)	173.91(18)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	27.73(11)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-133.16(12)	Cr(1)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-55.71(16)	P(1)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-178.33(10)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	107.28(13)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	176.07(18)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	65.01(12)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	134.00(18)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	-6.6(3)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	99.69(13)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-123.9(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	123.75(18)	C(4A)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	127.35(18)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	70.5(2)	C(4)-C(4A)-C(10B)-Cr(1)	52.32(18)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	113.9(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	143.9(2)	C(5)-C(4A)-C(10B)-Cr(1)	-130.39(18)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	31.60(17)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-179.1(2)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-175.76(17)	C(1)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	118.5(2)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-21.6(2)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(4A)	4.2(3)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	146.26(17)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-141.2(2)	Cr(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	58.39(16)	P(1)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-59.80(16)
C(10B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	111.5(3)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	4.8(3)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-176.47(17)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-114.5(2)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(10A)	-175.18(19)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-141.78(18)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	175.8(2)	Cr(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	-121.0(2)	C(4A)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-114.1(2)
C(10B)-C(4A)-C(5)-C(6)	-1.5(3)	O(1)-C(1)-C(10B)-Cr(1)	125.85(18)		
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	-91.0(3)	C(2)-C(1)-C(10B)-Cr(1)	-54.16(18)		
C(4A)-C(5)-C(6)-C(6A)	6.5(3)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	-167.41(19)		
C(5)-C(6)-C(6A)-C(7)	173.3(2)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	9.9(3)		
C(5)-C(6)-C(6A)-C(10A)	-3.0(3)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(1)	12.0(3)		
C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	2.6(3)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-170.74(19)		
C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	-173.7(2)	C(10)-C(10A)-C(10B)-Cr(1)	-76.5(2)		
C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	0.3(3)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-Cr(1)	100.8(2)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(4)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-131.99(17)		
C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	-0.2(4)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	145.73(13)		
C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	2.9(3)	C(1)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-127.35(18)		
C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-179.8(2)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-99.62(13)		

5.3. Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η^6 -1,2,3,4,4a,1a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 7



Crystal data and structure refinement for 7.

empirical formula	C ₄₅ H ₄₉ CrO ₄ PSi
M [g/mol]	764.90
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	triclinic
space group	P-1 (no. 2)
<i>a</i> [Å]	9.4311(1)
<i>b</i> [Å]	11.9278(1)
<i>c</i> [Å]	19.7424(3)
α [°]	73.265(1)
β [°]	83.572(1)
γ [°]	68.017(1)

V [Å ³]	1972.16(4)
Z	2
crystal size [mm]	0.35x0.10x0.05
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.288
μ [mm ⁻¹]	0.403
<i>F</i> (000)	808
θ range [°]	3.17 to 27.47
index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
total reflections	32884
unique reflections	8873
R(int)	0.0388
R for (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0347
wR ² (all data)	0.0911
goodness of fit on <i>F</i> ²	1.050
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.341 / -0.383

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 7. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	3471(1)	3725(1)	2073(1)	14(1)
C(1A)	3505(2)	5309(2)	1828(1)	20(1)
O(1A)	3567(2)	6313(1)	1642(1)	32(1)
C(1B)	5491(2)	3163(2)	2265(1)	21(1)
O(1B)	6812(1)	2791(1)	2360(1)	34(1)
P(1)	2974(1)	3814(1)	3237(1)	15(1)
C(1P)	1375(2)	5162(2)	3423(1)	17(1)
C(2P)	337(2)	5966(2)	2899(1)	20(1)
C(3P)	-935(2)	6942(2)	3037(1)	26(1)
C(4P)	-1159(2)	7137(2)	3701(1)	27(1)
C(5P)	-115(2)	6352(2)	4225(1)	37(1)
C(6P)	1139(2)	5369(2)	4092(1)	32(1)
C(7P)	4487(2)	3914(2)	3717(1)	19(1)
C(8P)	4936(2)	3219(2)	4408(1)	30(1)
C(9P)	6023(2)	3395(2)	4741(1)	40(1)
C(10P)	6667(2)	4274(2)	4398(1)	37(1)

C(11P)	6208(2)	4989(2)	3721(1)	35(1)
C(12P)	5136(2)	4806(2)	3383(1)	27(1)
C(13P)	2529(2)	2502(2)	3853(1)	19(1)
C(14P)	1048(2)	2620(2)	4109(1)	25(1)
C(15P)	762(2)	1603(2)	4565(1)	36(1)
C(16P)	1923(3)	451(2)	4766(1)	39(1)
C(17P)	3379(2)	315(2)	4500(1)	35(1)
C(18P)	3677(2)	1327(2)	4046(1)	27(1)
C(1)	2838(2)	4119(2)	975(1)	16(1)
O(1)	2965(1)	5052(1)	387(1)	19(1)
C(11)	2366(2)	5012(2)	-242(1)	29(1)
C(2)	4090(2)	2981(2)	1141(1)	17(1)
C(21)	5521(2)	2833(2)	685(1)	23(1)
C(22)	5685(2)	2066(2)	160(1)	32(1)
C(3)	3975(2)	1963(2)	1721(1)	17(1)
C(31)	5266(2)	697(2)	1900(1)	25(1)
C(32)	5849(2)	181(2)	2657(1)	30(1)
C(4)	2579(2)	2136(2)	2086(1)	15(1)
O(4)	2375(1)	1148(1)	2594(1)	18(1)
Si(4)	1714(1)	35(1)	2573(1)	20(1)
C(41)	65(2)	172(2)	3198(1)	30(1)
C(42)	3259(2)	-1503(2)	2938(1)	34(1)
C(43)	1134(2)	166(2)	1656(1)	23(1)
C(44)	3(2)	1476(2)	1303(1)	28(1)
C(45)	2505(2)	-178(2)	1159(1)	31(1)
C(46)	333(2)	-787(2)	1756(1)	41(1)
C(4A)	1336(2)	3316(2)	1946(1)	15(1)
C(5)	-78(2)	3434(2)	2340(1)	19(1)
C(6)	-1318(2)	4484(2)	2164(1)	22(1)
C(6A)	-1269(2)	5562(2)	1621(1)	19(1)
C(7)	-2571(2)	6678(2)	1492(1)	27(1)
C(8)	-2525(2)	7752(2)	1019(1)	30(1)
C(9)	-1162(2)	7756(2)	665(1)	29(1)
C(10)	124(2)	6674(2)	770(1)	23(1)
C(10A)	110(2)	5537(2)	1238(1)	18(1)
C(10B)	1425(2)	4348(2)	1376(1)	15(1)

Bond lengths in [Å].

Cr(1)-C(1B)	1.8115(17)	Cr(1)-C(4)	2.3367(15)	C(1P)-C(6P)	1.390(2)
Cr(1)-C(1A)	1.8224(18)	Cr(1)-Z(Ar)	1.751(1)	C(2P)-C(3P)	1.390(2)
Cr(1)-C(1)	2.1848(16)	C(1A)-O(1A)	1.169(2)	C(3P)-C(4P)	1.376(2)
Cr(1)-C(2)	2.1969(16)	C(1B)-O(1B)	1.1724(19)	C(4P)-C(5P)	1.378(3)
Cr(1)-C(10B)	2.2592(15)	P(1)-C(13P)	1.8395(17)	C(5P)-C(6P)	1.383(3)
Cr(1)-C(3)	2.2690(16)	P(1)-C(1P)	1.8431(16)	C(7P)-C(12P)	1.391(2)
Cr(1)-C(4A)	2.2966(15)	P(1)-C(7P)	1.8559(17)	C(7P)-C(8P)	1.393(2)
Cr(1)-P(1)	2.3180(5)	C(1P)-C(2P)	1.379(2)	C(8P)-C(9P)	1.384(3)

C(9P)-C(10P)	1.380(3)	C(1)-Cr(1)-C(2)	37.41(6)	C(12P)-C(7P)-C(8P)	117.90(16)
C(10P)-C(11P)	1.376(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)	155.07(7)	C(12P)-C(7P)-P(1)	117.62(13)
C(11P)-C(12P)	1.385(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)	91.42(7)	C(8P)-C(7P)-P(1)	124.32(13)
C(13P)-C(18P)	1.389(2)	C(1)-Cr(1)-C(10B)	37.95(5)	C(9P)-C(8P)-C(7P)	120.69(19)
C(13P)-C(14P)	1.401(2)	C(2)-Cr(1)-C(10B)	68.53(6)	C(10P)-C(9P)-C(8P)	120.60(19)
C(14P)-C(15P)	1.384(2)	C(1B)-Cr(1)-C(3)	87.07(6)	C(11P)-C(10P)-C(9P)	119.40(17)
C(15P)-C(16P)	1.380(3)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	145.88(7)	C(10P)-C(11P)-C(12P)	120.22(19)
C(16P)-C(17P)	1.381(3)	C(1)-Cr(1)-C(3)	66.97(6)	C(11P)-C(12P)-C(7P)	121.16(18)
C(17P)-C(18P)	1.384(3)	C(2)-Cr(1)-C(3)	37.52(6)	C(18P)-C(13P)-C(14P)	117.99(16)
C(1)-O(1)	1.3877(18)	C(10B)-Cr(1)-C(3)	80.00(6)	C(18P)-C(13P)-P(1)	119.43(13)
C(1)-C(2)	1.405(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	149.65(7)	C(14P)-C(13P)-P(1)	122.48(14)
C(1)-C(10B)	1.447(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	122.63(7)	C(15P)-C(14P)-C(13P)	120.55(18)
O(1)-C(11)	1.440(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	65.90(6)	C(16P)-C(15P)-C(14P)	120.68(18)
C(2)-C(3)	1.438(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)	78.53(5)	C(15P)-C(16P)-C(17P)	119.22(18)
C(2)-C(21)	1.518(2)	C(10B)-Cr(1)-C(4A)	36.60(5)	C(16P)-C(17P)-C(18P)	120.48(19)
C(21)-C(22)	1.530(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	65.83(5)	C(17P)-C(18P)-C(13P)	121.02(18)
C(3)-C(4)	1.402(2)	C(1B)-Cr(1)-P(1)	88.10(5)	O(1)-C(1)-C(2)	117.79(13)
C(3)-C(31)	1.516(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)	89.84(5)	O(1)-C(1)-C(10B)	118.96(14)
C(31)-C(32)	1.522(3)	C(1)-Cr(1)-P(1)	154.08(4)	C(2)-C(1)-C(10B)	123.24(15)
C(4)-O(4)	1.3702(18)	C(2)-Cr(1)-P(1)	160.94(5)	O(1)-C(1)-Cr(1)	129.68(10)
C(4)-C(4A)	1.429(2)	C(10B)-Cr(1)-P(1)	116.81(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.76(9)
O(4)-Si(4)	1.6757(11)	C(3)-Cr(1)-P(1)	123.57(4)	C(10B)-C(1)-Cr(1)	73.81(9)
Si(4)-C(41)	1.8607(18)	C(4A)-Cr(1)-P(1)	95.54(4)	C(1)-O(1)-C(11)	112.22(12)
Si(4)-C(42)	1.8657(19)	C(1B)-Cr(1)-C(4)	113.75(7)	C(1)-C(2)-C(3)	119.67(13)
Si(4)-C(43)	1.8971(18)	C(1A)-Cr(1)-C(4)	156.83(7)	C(1)-C(2)-C(21)	119.19(15)
C(43)-C(45)	1.534(2)	C(1)-Cr(1)-C(4)	76.16(6)	C(3)-C(2)-C(21)	121.10(14)
C(43)-C(44)	1.534(2)	C(2)-Cr(1)-C(4)	64.86(6)	C(1)-C(2)-Cr(1)	70.83(9)
C(43)-C(46)	1.544(2)	C(10B)-Cr(1)-C(4)	65.42(6)	C(3)-C(2)-Cr(1)	73.96(9)
C(4A)-C(10B)	1.431(2)	C(3)-Cr(1)-C(4)	35.42(5)	C(21)-C(2)-Cr(1)	129.01(11)
C(4A)-C(5)	1.446(2)	C(4A)-Cr(1)-C(4)	35.93(5)	C(2)-C(21)-C(22)	114.08(13)
C(5)-C(6)	1.342(2)	P(1)-Cr(1)-C(4)	99.75(4)	C(4)-C(3)-C(2)	117.95(14)
C(6)-C(6A)	1.430(2)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	176.71(15)	C(4)-C(3)-C(31)	120.19(15)
C(6A)-C(7)	1.412(2)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.02(15)	C(2)-C(3)-C(31)	121.67(14)
C(6A)-C(10A)	1.424(2)	C(13P)-P(1)-C(1P)	100.72(7)	C(4)-C(3)-Cr(1)	74.93(9)
C(7)-C(8)	1.363(3)	C(13P)-P(1)-C(7P)	102.23(8)	C(2)-C(3)-Cr(1)	68.52(9)
C(8)-C(9)	1.393(3)	C(1P)-P(1)-C(7P)	97.88(7)	C(31)-C(3)-Cr(1)	131.79(11)
C(9)-C(10)	1.381(2)	C(13P)-P(1)-Cr(1)	116.65(5)	C(3)-C(31)-C(32)	117.05(15)
C(10)-C(10A)	1.407(2)	C(1P)-P(1)-Cr(1)	118.64(5)	O(4)-C(4)-C(3)	119.61(14)
C(10A)-C(10B)	1.470(2)	C(7P)-P(1)-Cr(1)	117.46(5)	O(4)-C(4)-C(4A)	118.04(13)
		C(2P)-C(1P)-C(6P)	118.31(15)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.35(15)
		C(2P)-C(1P)-P(1)	119.85(12)	O(4)-C(4)-Cr(1)	135.39(11)
		C(6P)-C(1P)-P(1)	121.79(13)	C(3)-C(4)-Cr(1)	69.65(9)
		C(1P)-C(2P)-C(3P)	121.10(16)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	70.51(9)
		C(4P)-C(3P)-C(2P)	120.11(17)	C(4)-O(4)-Si(4)	133.34(10)
		C(3P)-C(4P)-C(5P)	119.24(16)	O(4)-Si(4)-C(41)	106.49(7)
		C(4P)-C(5P)-C(6P)	120.70(18)	O(4)-Si(4)-C(42)	106.54(7)
		C(5P)-C(6P)-C(1P)	120.53(17)	C(41)-Si(4)-C(42)	107.79(9)

Angles in [deg].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.41(7)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	117.19(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	85.98(7)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	88.27(7)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	108.67(7)

O(4)-Si(4)-C(43)	113.41(7)	C(10B)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-8(3)	C(1P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	95.93(16)
C(41)-Si(4)-C(43)	111.09(8)	C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	50(3)	Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-135.95(14)
C(42)-Si(4)-C(43)	111.19(9)	C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	76(3)	C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-1.6(3)
C(45)-C(43)-C(44)	108.85(15)	P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	174(3)	P(1)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-176.80(15)
C(45)-C(43)-C(46)	107.94(15)	C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	74(3)	C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	0.9(3)
C(44)-C(43)-C(46)	108.32(15)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-99.93(8)	C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	0.7(3)
C(45)-C(43)-Si(4)	112.90(12)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	172.65(8)	C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	-1.5(3)
C(44)-C(43)-Si(4)	112.58(12)	C(1)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	92.21(11)	C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	0.8(3)
C(46)-C(43)-Si(4)	106.02(13)	C(2)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-20.80(14)	C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	0.8(3)
C(4)-C(4A)-C(10B)	120.58(14)	C(10B)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	81.13(8)	P(1)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	176.27(14)
C(4)-C(4A)-C(5)	119.71(15)	C(3)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-14.71(8)	C(1P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	-160.10(14)
C(10B)-C(4A)-C(5)	119.45(14)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	49.86(7)	C(7P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	-59.51(15)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	73.57(8)	C(4)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	13.85(7)	Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(18P)	70.04(15)
C(10B)-C(4A)-Cr(1)	70.28(8)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	139.32(8)	C(1P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	23.46(16)
C(5)-C(4A)-Cr(1)	133.86(11)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	51.90(8)	C(7P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	124.06(14)
C(6)-C(5)-C(4A)	120.86(16)	C(1)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-28.54(12)	Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(14P)	-106.40(14)
C(5)-C(6)-C(6A)	121.80(15)	C(2)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-141.55(13)	C(18P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	2.7(3)
C(7)-C(6A)-C(10A)	119.87(16)	C(10B)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-39.62(7)	P(1)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	179.17(14)
C(7)-C(6A)-C(6)	119.72(15)	C(3)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-135.46(7)	C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	-1.0(3)
C(10A)-C(6A)-C(6)	120.31(15)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-70.89(7)	C(14P)-C(15P)-C(16P)-C(17P)	-0.9(3)
C(8)-C(7)-C(6A)	121.24(16)	C(4)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-106.90(7)	C(15P)-C(16P)-C(17P)-C(18P)	1.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.41(16)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	21.93(8)	C(16P)-C(17P)-C(18P)-C(13P)	0.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.77(18)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-65.49(8)	C(14P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	-2.5(3)
C(9)-C(10)-C(10A)	121.52(16)	C(1)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-145.93(11)	P(1)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	-179.05(14)
C(10)-C(10A)-C(6A)	117.09(15)	C(2)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	101.06(14)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-68.05(15)
C(10)-C(10A)-C(10B)	124.82(14)	C(10B)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-157.00(8)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	16.96(14)
C(6A)-C(10A)-C(10B)	118.06(15)	C(3)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	107.15(8)	C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-111.37(17)
C(4A)-C(10B)-C(1)	115.90(14)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	171.72(7)	C(10B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	114.47(17)
C(4A)-C(10B)-C(10A)	119.01(13)	C(4)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	135.71(7)	C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-141.74(15)
C(1)-C(10B)-C(10A)	125.08(15)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-116.78(14)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	145.55(15)
C(4A)-C(10B)-Cr(1)	73.12(9)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	139.11(14)	P(1)-Cr(1)-C(1)-O(1)	98.28(14)
C(1)-C(10B)-Cr(1)	68.24(8)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(2P)	11.80(15)	C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-177.91(15)
C(10A)-C(10B)-Cr(1)	128.82(11)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	60.46(16)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	43.32(11)
		C(7P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-43.65(16)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	128.33(10)
		Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-170.96(13)	C(10B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-134.16(13)
		C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-1.6(3)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-30.37(8)
		P(1)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	175.76(13)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.08(10)
		C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	1.5(3)	P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-150.35(9)
		C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	-0.4(3)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-66.54(9)
		C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	-0.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	177.48(9)
		C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	0.5(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-97.51(10)
		C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	0.6(3)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	134.16(13)
		P(1)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	-176.69(16)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	103.79(10)
		C(13P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	177.90(13)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	31.08(9)
		C(1P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-79.26(14)		
		Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(12P)	48.86(15)		
		C(13P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-6.90(17)		

Torsion angles in [deg].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	72(3)		
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-46(3)		
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-16(3)		
C(10B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-84(3)		
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-9(3)		
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-104(3)		
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	160(3)		
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-85(3)		
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-96(3)		
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-12(3)		
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	13(3)		

P(1)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-16.19(15)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-138.82(12)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	178.20(10)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	67.62(9)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-98.59(10)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-27.3(2)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	93.16(17)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-128.87(14)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-67.87(9)
C(10B)-C(1)-O(1)-C(11)	-85.55(17)	C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-61.25(10)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-105.87(10)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	-178.13(12)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-25.78(9)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-29.16(9)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.44(14)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	54.39(10)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-137.46(14)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(3)	2.2(2)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-90.97(10)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	85.97(9)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	57.67(13)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-9.95(15)	C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	-90.12(17)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	1.2(2)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	30.28(9)	C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	89.42(17)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(21)	179.85(14)	C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	67.62(9)	Cr(1)-C(4)-O(4)-Si(4)	179.51(8)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-124.68(14)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	103.09(10)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	-122.20(14)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	125.89(13)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-176.74(7)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	122.94(14)
C(10B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-55.46(14)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	128.87(14)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	0.29(16)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-142.37(10)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	22.92(15)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	70.57(14)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-55.69(10)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	103.94(18)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	-169.52(13)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.30(9)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	144.18(16)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	-49.47(15)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	130.18(13)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	113.89(18)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	-53.18(14)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	65.13(9)	C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-178.49(16)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	66.73(14)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	138.53(12)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-143.01(16)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	-173.22(12)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	100.29(10)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-62.85(16)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	-171.45(11)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	87.45(10)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-117.24(19)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	-51.54(15)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	174.13(9)	C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-59.0(2)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	68.51(14)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-130.18(13)	C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	126.17(17)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10B)	-173.81(13)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-101.88(9)	Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	37.6(2)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10B)	5.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.06(9)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	173.41(14)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10B)	54.35(13)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	8.34(18)	C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.6(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	0.3(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.90(8)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-131.50(14)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	179.80(14)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-29.86(16)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-6.1(2)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-131.57(14)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	56.82(16)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	178.91(15)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	131.84(13)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	112.51(19)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	48.99(14)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-48.63(14)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	140.81(17)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-55.10(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-3.27(17)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-117.31(19)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	129.92(15)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	167.64(10)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	177.64(16)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	67.64(16)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	99.83(10)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-108.96(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-137.83(17)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	62.69(9)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-147.20(17)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-178.43(16)	C(10B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	132.00(13)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-102.11(19)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	143.58(17)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	25.44(9)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	75.5(2)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-139.72(16)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-98.99(9)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	169.70(13)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	111.99(19)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-135.27(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.2(2)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-110.56(18)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	35.64(12)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.42(14)	P(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-24.59(15)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-32.17(9)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	58.32(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-44.35(12)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-69.31(9)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	177.07(15)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	110.18(17)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-106.56(10)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-0.5(2)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	69.58(10)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	129.01(8)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-126.78(15)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	31.59(9)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-132.00(13)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-56.15(13)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	108.29(11)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	112.41(19)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	126.26(14)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	137.46(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-76.69(18)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	140.16(11)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-136.58(9)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-144.50(18)

C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	178.36(18)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-175.31(13)	C(1)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	127.79(13)
C(10B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-112.3(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10B)-C(1)	54.68(12)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	99.86(10)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	141.11(18)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	178.60(14)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	62.62(9)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	16.69(17)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	4.5(2)	P(1)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-60.06(9)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	115.7(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	-125.51(14)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	28.65(9)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-172.20(15)	C(4)-C(4A)-C(10B)-Cr(1)	-55.89(13)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-5.3(2)
C(10B)-C(4A)-C(5)-C(6)	1.9(2)	C(5)-C(4A)-C(10B)-Cr(1)	130.01(14)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	81.61(10)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	92.2(2)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	175.98(13)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-27.92(9)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(6A)	-5.0(3)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-2.7(2)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-65.17(9)
C(5)-C(6)-C(6A)-C(7)	-175.08(16)	Cr(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-57.21(12)	C(4A)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-127.79(13)
C(5)-C(6)-C(6A)-C(10A)	1.3(2)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	-3.8(2)	P(1)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	172.15(8)
C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	-1.9(3)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(10A)	177.54(15)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-99.13(10)
C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	174.57(16)	Cr(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	122.99(15)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-123.55(18)
C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.2(3)	O(1)-C(1)-C(10B)-Cr(1)	-126.81(13)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-36.62(15)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.3(3)	C(2)-C(1)-C(10B)-Cr(1)	54.56(14)	C(1)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-118.23(18)
C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	-0.4(3)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	169.82(15)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-146.16(15)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-2.6(2)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	-7.9(2)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	176.60(15)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	179.74(15)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-10.4(2)	C(4A)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	113.98(17)
C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	3.6(2)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(1)	171.93(14)	P(1)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	53.92(15)
C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-172.77(15)	C(10)-C(10A)-C(10B)-Cr(1)	78.7(2)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	142.63(15)
C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-178.49(14)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-Cr(1)	-99.01(16)		
C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	5.1(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	122.47(16)		
C(4)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-1.2(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-150.60(10)		

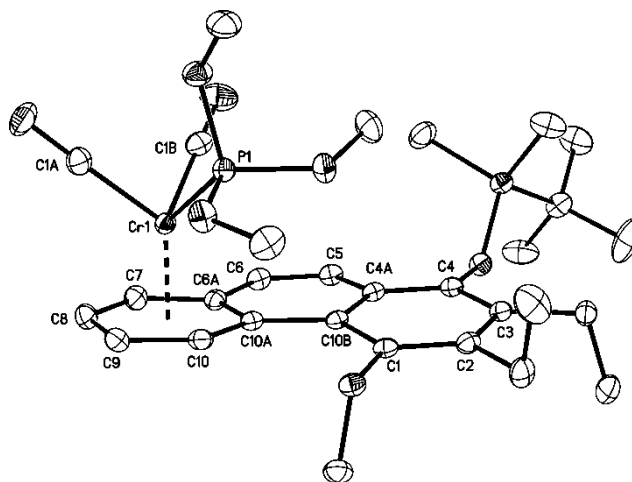
Hydrogen bonds for 7 [\AA and deg].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(21)-H(21B)...O(1)#1	0.99	2.57	3.439(2)	146.2
C(6)-H(6)...O(1B)#2	0.95	2.54	3.066(2)	114.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 x-1,y,z

5.4. Dicarbonyl(trimethylphosphit)[(η⁶-4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 8



Crystal data and structure refinement for 8.

empirical formula	C ₃₀ H ₄₃ CrO ₇ PSi
M [g/mol]	626.70
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK _α 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	P2 ₁ /c (no.14)
a [Å]	14.3749(1)
b [Å]	17.3537(1)
c [Å]	13.2375(1)
α [°]	90
β [°]	108.132(1)
γ [°]	90
V [Å ³]	3138.21(4)
Z	4
crystal size [mm]	0.40x0.20x0.10
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.326
μ [mm ⁻¹]	0.497
F (000)	1328

θ range [°]	2.98 to 27.48
index ranges	-18 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 22 -17 ≤ l ≤ 17
total reflections	64161
unique reflections	7165
R(int)	0.0390
R for (I > 2σ(I))	0.0277
wR ² (all data)	0.0793
goodness of fit on F ²	1.051
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.328 / -0.385

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 8. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	3609(1)	6017(1)	5338(1)	14(1)
C(1A)	4584(1)	6548(1)	5026(1)	21(1)
O(1A)	5219(1)	6878(1)	4849(1)	31(1)
C(1B)	4549(1)	5650(1)	6521(1)	21(1)
O(1B)	5140(1)	5394(1)	7254(1)	35(1)
P(1)	3429(1)	7082(1)	6199(1)	15(1)
O(1P)	2912(1)	7079(1)	7125(1)	20(1)
C(1P)	3336(1)	6623(1)	8067(1)	27(1)
O(2P)	4442(1)	7523(1)	6746(1)	21(1)
C(2P)	4449(1)	8269(1)	7221(1)	26(1)
O(3P)	2745(1)	7734(1)	5465(1)	21(1)
C(3P)	1972(1)	8147(1)	5709(1)	24(1)
C(1)	975(1)	5911(1)	6266(1)	14(1)
O(1)	590(1)	6478(1)	5507(1)	16(1)
C(11)	-195(1)	6181(1)	4629(1)	21(1)
C(2)	589(1)	5859(1)	7105(1)	16(1)
C(21)	-168(1)	6452(1)	7170(1)	21(1)
C(22)	311(1)	7201(1)	7678(1)	33(1)
C(3)	921(1)	5282(1)	7884(1)	16(1)
C(31)	441(1)	5154(1)	8737(1)	19(1)
C(32)	-456(1)	4630(1)	8327(1)	28(1)
C(4)	1641(1)	4774(1)	7790(1)	15(1)
O(4)	1928(1)	4174(1)	8499(1)	17(1)
Si(4)	2852(1)	4108(1)	9642(1)	17(1)
C(41)	2971(1)	5019(1)	10416(1)	30(1)

C(42)	4045(1)	3939(1)	9400(1)	31(1)
C(43)	2487(1)	3259(1)	10320(1)	23(1)
C(44)	2323(1)	2560(1)	9577(1)	34(1)
C(45)	1536(1)	3432(1)	10574(2)	48(1)
C(46)	3308(1)	3073(1)	11354(1)	34(1)
C(4A)	2030(1)	4819(1)	6935(1)	14(1)
C(5)	2695(1)	4233(1)	6810(1)	16(1)
C(6)	3079(1)	4254(1)	6002(1)	17(1)
C(6A)	2854(1)	4875(1)	5245(1)	16(1)
C(7)	3338(1)	4913(1)	4453(1)	19(1)
C(8)	3159(1)	5522(1)	3728(1)	20(1)
C(9)	2486(1)	6107(1)	3771(1)	19(1)
C(10)	2032(1)	6092(1)	4568(1)	16(1)
C(10A)	2178(1)	5467(1)	5316(1)	15(1)
C(10B)	1721(1)	5415(1)	6167(1)	13(1)

Bond lengths in [Å].

Cr(1)-C(1A)	1.8280(14)	C(4)-C(4A)	1.4126(17)	C(1B)-Cr(1)-C(9)	163.25(6)
Cr(1)-C(1B)	1.8349(15)	O(4)-Si(4)	1.6777(10)	C(10)-Cr(1)-C(9)	37.33(5)
Cr(1)-C(10)	2.1811(13)	Si(4)-C(41)	1.8619(16)	C(8)-Cr(1)-C(9)	37.50(5)
Cr(1)-C(8)	2.2004(13)	Si(4)-C(42)	1.8635(15)	C(1A)-Cr(1)-C(7)	109.70(5)
Cr(1)-C(9)	2.2027(14)	Si(4)-C(43)	1.8832(14)	C(1B)-Cr(1)-C(7)	96.45(6)
Cr(1)-C(7)	2.2170(13)	C(43)-C(44)	1.532(2)	C(10)-Cr(1)-C(7)	79.49(5)
Cr(1)-P(1)	2.2272(4)	C(43)-C(45)	1.536(2)	C(8)-Cr(1)-C(7)	36.85(5)
Cr(1)-C(6A)	2.2453(13)	C(43)-C(46)	1.539(2)	C(9)-Cr(1)-C(7)	66.79(5)
Cr(1)-C(10A)	2.2608(12)	C(4A)-C(10B)	1.4208(17)	C(1A)-Cr(1)-P(1)	85.27(4)
Cr(1)-Ar(1)	1.704(1)	C(4A)-C(5)	1.4411(17)	C(1B)-Cr(1)-P(1)	91.37(5)
C(1A)-O(1A)	1.1623(17)	C(5)-C(6)	1.3477(18)	C(10)-Cr(1)-P(1)	85.43(4)
C(1B)-O(1B)	1.1604(18)	C(6)-C(6A)	1.4386(18)	C(8)-Cr(1)-P(1)	140.66(4)
P(1)-O(2P)	1.6054(10)	C(6A)-C(7)	1.4293(17)	C(9)-Cr(1)-P(1)	104.80(4)
P(1)-O(3P)	1.6116(10)	C(6A)-C(10A)	1.4366(17)	C(7)-Cr(1)-P(1)	163.33(4)
P(1)-O(1P)	1.6196(9)	C(7)-C(8)	1.3962(19)	C(1A)-Cr(1)-C(6A)	145.47(5)
O(1P)-C(1P)	1.4419(17)	C(8)-C(9)	1.4153(19)	C(1B)-Cr(1)-C(6A)	87.41(6)
O(2P)-C(2P)	1.4373(17)	C(9)-C(10)	1.4031(18)	C(10)-Cr(1)-C(6A)	67.17(5)
O(3P)-C(3P)	1.4411(16)	C(10)-C(10A)	1.4400(18)	C(8)-Cr(1)-C(6A)	67.07(5)
C(1)-C(2)	1.3907(18)	C(10A)-C(10B)	1.4728(17)	C(9)-Cr(1)-C(6A)	79.06(5)
C(1)-O(1)	1.3911(15)			C(7)-Cr(1)-C(6A)	37.36(4)
C(1)-C(10B)	1.4118(17)			P(1)-Cr(1)-C(6A)	128.97(3)
O(1)-C(11)	1.4400(16)			C(1A)-Cr(1)-C(10A)	165.62(6)
C(2)-C(3)	1.4097(18)			C(1B)-Cr(1)-C(10A)	106.81(5)
C(2)-C(21)	1.5191(18)			C(10)-Cr(1)-C(10A)	37.78(5)
C(21)-C(22)	1.527(2)			C(8)-Cr(1)-C(10A)	80.23(5)
C(3)-C(4)	1.3934(18)			C(9)-Cr(1)-C(10A)	67.69(5)
C(3)-C(31)	1.5118(17)			C(7)-Cr(1)-C(10A)	67.54(5)
C(31)-C(32)	1.533(2)			P(1)-Cr(1)-C(10A)	96.12(3)
C(4)-O(4)	1.3766(15)			C(6A)-Cr(1)-C(10A)	37.18(4)

Angles in [deg].

C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.44(6)	C(1B)-Cr(1)-C(10)	143.27(6)
C(1A)-Cr(1)-C(10)	128.54(6)	C(1A)-Cr(1)-C(8)	89.60(6)
C(1B)-Cr(1)-C(10)	143.27(6)	C(1B)-Cr(1)-C(8)	127.39(6)
C(1A)-Cr(1)-C(8)	89.60(6)	C(10)-Cr(1)-C(8)	67.71(5)
C(1B)-Cr(1)-C(8)	127.39(6)	C(1A)-Cr(1)-C(9)	98.08(6)
C(10)-Cr(1)-C(8)	67.71(5)		
C(1A)-Cr(1)-C(9)	98.08(6)		

O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.43(14)	C(7)-C(6A)-Cr(1)	70.25(7)	C(9)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-131.34(6)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.81(13)	C(10A)-C(6A)-Cr(1)	72.00(7)	C(7)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	171.25(14)
O(2P)-P(1)-O(3P)	103.53(5)	C(6)-C(6A)-Cr(1)	128.55(9)	C(6A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	140.88(6)
O(2P)-P(1)-O(1P)	103.01(5)	C(8)-C(7)-C(6A)	120.77(12)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	160.16(5)
O(3P)-P(1)-O(1P)	96.97(5)	C(8)-C(7)-Cr(1)	70.93(8)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	84.36(6)
O(2P)-P(1)-Cr(1)	113.12(4)	C(6A)-C(7)-Cr(1)	72.40(7)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	171.68(6)
O(3P)-P(1)-Cr(1)	114.88(4)	C(7)-C(8)-C(9)	119.83(12)	C(10)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-44.97(5)
O(1P)-P(1)-Cr(1)	122.62(4)	C(7)-C(8)-Cr(1)	72.22(8)	C(8)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	0.79(7)
C(1P)-O(1P)-P(1)	119.07(9)	C(9)-C(8)-Cr(1)	71.34(8)	C(9)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-12.76(6)
C(2P)-O(2P)-P(1)	120.60(9)	C(10)-C(9)-C(8)	120.00(12)	C(7)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-70.17(14)
C(3P)-O(3P)-P(1)	125.57(9)	C(10)-C(9)-Cr(1)	70.50(7)	C(6A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-100.54(6)
C(2)-C(1)-O(1)	117.06(11)	C(8)-C(9)-Cr(1)	71.16(8)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-81.26(5)
C(2)-C(1)-C(10B)	122.48(12)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.97(12)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-158.54(6)
O(1)-C(1)-C(10B)	120.46(11)	C(9)-C(10)-Cr(1)	72.17(8)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-71.22(6)
C(1)-O(1)-C(11)	111.39(10)	C(10A)-C(10)-Cr(1)	74.11(7)	C(10)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	72.14(6)
C(1)-C(2)-C(3)	120.14(11)	C(6A)-C(10A)-C(10)	116.73(11)	C(8)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	117.89(7)
C(1)-C(2)-C(21)	118.13(12)	C(6A)-C(10A)-C(10B)	118.61(11)	C(9)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	104.34(6)
C(3)-C(2)-C(21)	121.70(11)	C(10)-C(10A)-C(10B)	124.61(11)	C(7)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	46.94(14)
C(2)-C(21)-C(22)	111.65(12)	C(6A)-C(10A)-Cr(1)	70.82(7)	C(6A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	16.56(7)
C(4)-C(3)-C(2)	118.41(11)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	68.11(7)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	35.84(6)
C(4)-C(3)-C(31)	119.89(12)	C(10B)-C(10A)-Cr(1)	129.56(9)	O(2P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-68.13(11)
C(2)-C(3)-C(31)	121.39(11)	C(1)-C(10B)-C(4A)	117.09(11)	O(3P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-173.80(10)
C(3)-C(31)-C(32)	110.58(11)	C(1)-C(10B)-C(10A)	124.47(11)	Cr(1)-P(1)-O(1P)-C(1P)	60.65(11)
O(4)-C(4)-C(3)	119.45(11)	<u>C(4A)-C(10B)-C(10A)</u>	<u>118.43(11)</u>	O(3P)-P(1)-O(2P)-C(2P)	47.29(11)
O(4)-C(4)-C(4A)	118.57(11)			O(1P)-P(1)-O(2P)-C(2P)	-53.29(11)
C(3)-C(4)-C(4A)	121.78(12)			Cr(1)-P(1)-O(2P)-C(2P)	172.27(9)
C(4)-O(4)-Si(4)	130.62(8)			O(2P)-P(1)-O(3P)-C(3P)	-103.21(11)
O(4)-Si(4)-C(41)	110.51(6)			O(1P)-P(1)-O(3P)-C(3P)	2.01(12)
O(4)-Si(4)-C(42)	111.63(6)			Cr(1)-P(1)-O(3P)-C(3P)	132.95(10)
C(41)-Si(4)-C(42)	107.28(8)			C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	-93.40(13)
O(4)-Si(4)-C(43)	102.87(6)			C(10B)-C(1)-O(1)-C(11)	86.37(13)
C(41)-Si(4)-C(43)	113.14(7)			O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	177.88(11)
C(42)-Si(4)-C(43)	111.46(7)			C(10B)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.89(19)
C(44)-C(43)-C(45)	108.97(14)			O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-3.83(17)
C(44)-C(43)-C(46)	109.08(13)			C(10B)-C(1)-C(2)-C(21)	176.41(12)
C(45)-C(43)-C(46)	109.53(14)			C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-81.99(15)
C(44)-C(43)-Si(4)	108.90(10)			C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	96.27(15)
C(45)-C(43)-Si(4)	110.53(10)			C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.33(19)
C(46)-C(43)-Si(4)	109.79(10)			C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.90(12)
C(4)-C(4A)-C(10B)	119.98(11)			C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-173.20(12)
C(4)-C(4A)-C(5)	119.71(11)			C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	8.57(19)
C(10B)-C(4A)-C(5)	120.20(11)			C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-88.88(15)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.52(12)			C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	84.56(16)
C(5)-C(6)-C(6A)	120.87(12)			C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-175.60(11)
C(7)-C(6A)-C(10A)	120.59(12)			C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.97(18)
C(7)-C(6A)-C(6)	119.32(12)			C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.85(19)
C(10A)-C(6A)-C(6)	120.04(11)			C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	172.79(12)

Torsion angles in [deg].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	0(5)
C(10)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	172(100)
C(8)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-128(5)
C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-164(5)
C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-96(5)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	91(5)
C(6A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-82(5)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-172(100)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-109(3)
C(10)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	81(3)
C(8)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-22(3)
C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	1(3)
C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	0(3)
P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	166(3)
C(6A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	37(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	69(3)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-34.22(6)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	53.10(6)
C(10)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-163.55(5)
C(8)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-117.79(7)

C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	-93.77(13)	C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	-177.89(12)	C(10)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-132.95(12)
C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	91.31(14)	Cr(1)-C(6A)-C(7)-C(8)	-53.99(11)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-29.37(8)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	40.75(13)	C(10A)-C(6A)-C(7)-Cr(1)	53.58(11)	P(1)-Cr(1)-C(9)-C(8)	165.88(7)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	-78.56(12)	C(6)-C(6A)-C(7)-Cr(1)	-123.90(11)	C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-66.43(8)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	161.81(11)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-60.65(9)	C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-103.50(8)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	55.84(11)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-150.24(8)	C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	-4.2(2)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	175.09(10)	C(10)-Cr(1)-C(7)-C(8)	66.69(8)	Cr(1)-C(9)-C(10)-C(10A)	-57.33(11)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	-63.90(12)	C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	29.86(8)	C(8)-C(9)-C(10)-Cr(1)	53.13(11)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	-63.84(13)	P(1)-Cr(1)-C(7)-C(8)	92.26(14)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	41.57(11)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	55.41(14)	C(6A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	132.65(12)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-152.02(10)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	176.42(13)	C(10A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	104.21(9)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-28.79(8)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	175.22(10)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	166.69(8)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-65.32(8)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	-65.53(12)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	77.11(8)	P(1)-Cr(1)-C(10)-C(9)	121.82(8)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	55.48(13)	C(10)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-65.96(8)	C(6A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-102.28(9)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10B)	177.65(11)	C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-132.65(12)	C(10A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-132.06(11)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10B)	2.85(19)	C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-102.80(8)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	173.62(8)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	1.41(18)	P(1)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-40.39(17)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-19.96(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-173.38(12)	C(10A)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-28.44(7)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	103.27(8)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	179.73(12)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.5(2)	C(9)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	132.06(11)
C(10B)-C(4A)-C(5)-C(6)	3.50(19)	Cr(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-55.17(12)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	66.74(7)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(6A)	1.3(2)	C(6A)-C(7)-C(8)-Cr(1)	54.67(11)	P(1)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-106.12(7)
C(5)-C(6)-C(6A)-C(7)	174.77(12)	C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	124.85(9)	C(6A)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	29.78(7)
C(5)-C(6)-C(6A)-C(10A)	-2.72(19)	C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(7)	38.38(10)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-0.88(18)
C(5)-C(6)-C(6A)-Cr(1)	87.53(15)	C(10)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-102.60(9)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	176.58(11)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-22.48(13)	C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-131.27(12)	Cr(1)-C(6A)-C(10A)-C(10)	51.90(10)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-104.16(9)	P(1)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-153.12(6)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-178.11(11)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	103.02(8)	C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-28.98(7)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-0.65(18)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	28.61(8)	C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-65.37(8)	Cr(1)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-125.33(11)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	65.90(8)	C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-103.88(9)	C(7)-C(6A)-C(10A)-Cr(1)	-52.78(11)
P(1)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	166.17(6)	C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(9)	169.65(8)	C(6)-C(6A)-C(10A)-Cr(1)	124.68(12)
C(10A)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	133.25(11)	C(10)-Cr(1)-C(8)-C(9)	28.67(8)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	3.20(18)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-155.73(10)	C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	131.27(12)	Cr(1)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-53.23(10)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	122.59(8)	P(1)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-21.85(11)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-179.75(12)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-30.23(7)	C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	102.29(8)	Cr(1)-C(10)-C(10A)-C(10B)	123.82(12)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-104.64(8)	C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	65.90(8)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	56.43(11)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-67.35(8)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	110.3(2)
C(7)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-133.25(11)	Cr(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-52.82(11)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-61.55(9)
P(1)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	32.92(9)	C(7)-C(8)-C(9)-Cr(1)	55.59(12)	C(10)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	130.76(11)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	89.81(14)	C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-148.39(8)	C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	64.72(8)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	8.12(12)	C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(10)	103.3(2)	C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	101.64(8)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-144.70(12)	C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	132.95(12)	C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	28.57(7)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	140.90(12)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	103.58(9)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-154.85(7)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	178.18(12)	P(1)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-61.17(8)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-20.5(2)
C(7)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	112.29(14)	C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	66.52(8)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	167.69(8)
P(1)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-81.55(12)	C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	29.45(7)	C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-66.04(8)
C(10A)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-114.46(14)	C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	78.66(9)	C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-29.12(7)
C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	-0.41(19)	C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-29.7(2)	C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-102.19(8)

P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	74.39(7)	C(6A)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	111.73(14)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-173.40(12)
C(6A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-130.76(11)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(4A)	3.76(18)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(1)	9.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-138.0(2)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-175.99(11)	Cr(1)-C(10A)-C(10B)-C(1)	98.60(14)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	50.18(13)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(10A)	-177.55(12)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	5.28(17)
C(10)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-117.51(14)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	2.70(19)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	-171.72(12)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	176.45(12)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-4.16(17)	<u>Cr(1)-C(10A)-C(10B)-C(4A)</u>	<u>-82.73(14)</u>
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-146.63(13)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(1)	172.05(11)		
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	140.30(13)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	177.06(11)		
P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-43.12(11)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	-6.72(17)		

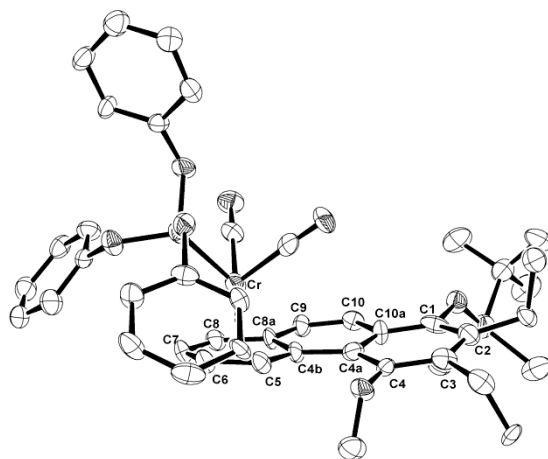
Hydrogen bonds for 7 [\AA and deg].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(41)-H(41C)...O(1B)#1	0.98	2.52	3.4916(19)	171.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+2

5.5. Dicarbonyl(triphenylphosphit)[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 9



Crystal data and structure refinement for 9.

empirical formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{CrO}_7\text{PSi}$
M [g/mol]	812.90

T [K]	123(2)
λ [Å]	Mo K_{α} 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	P2 $_1$ /c (no.14)
a [Å]	26.672(5)
b [Å]	11.080(2)
c [Å]	14.165(5)
α [°]	90
β [°]	98.120(9)
γ [°]	90
V [Å ³]	4144.2(18)
Z	4
crystal size [mm]	0.16x0.08x 0.04
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.303
μ [mm ⁻¹]	0.393
$F(000)$	1712
θ range [°]	2.40 to 25.00
index ranges	-28 \leq h \leq 31 -12 \leq k \leq 13 -15 \leq l \leq 15
total reflections	16905
unique reflections	6279
R(int)	0.2538
R for (I > 2 σ (I))	0.1050
wR ² (all data)	0.2803
goodness of fit on F^2	0.935
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.391 / -0.276

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 9. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3543(5)	6970(15)	3841(8)	58(4)
C(2)	3378(5)	5841(12)	4173(9)	56(4)
C(3)	3062(5)	5896(12)	4881(9)	53(4)

C(4)	2871(5)	7016(11)	5188(8)	46(3)
C(4A)	3002(4)	8133(12)	4791(8)	47(3)
C(4B)	2785(5)	9281(10)	4968(8)	42(3)
C(5)	2359(4)	9414(10)	5479(8)	45(3)
C(6)	2154(5)	10534(11)	5606(8)	49(3)
C(7)	2354(5)	11572(11)	5275(8)	52(3)
C(8)	2753(5)	11476(11)	4753(8)	49(3)
C(8A)	2963(4)	10354(10)	4563(8)	40(3)
C(9)	3361(5)	10236(12)	3998(8)	49(3)
C(10)	3541(4)	9151(12)	3755(8)	46(3)
C(10A)	3359(4)	8078(11)	4141(9)	46(3)
C(11)	4772(5)	8223(13)	3756(10)	84(5)
C(12)	4773(5)	5630(14)	3863(9)	90(5)
C(13)	4541(6)	6805(15)	1902(10)	77(5)
C(14)	4328(6)	7965(14)	1370(10)	89(5)
C(15)	5126(6)	6778(14)	1827(10)	98(6)
C(16)	4282(6)	5706(15)	1458(10)	98(6)
C(17)	3501(5)	4668(11)	3717(8)	50(3)
C(18)	3078(5)	4275(12)	2933(9)	74(4)
C(19)	2943(5)	4742(12)	5398(9)	64(4)
C(20)	3362(5)	4268(10)	6097(8)	54(4)
C(21)	2782(5)	7216(12)	6784(9)	69(4)
C(22)	1954(5)	8901(13)	3469(9)	53(4)
C(23)	2217(5)	10950(12)	2939(9)	53(4)
C(24)	641(5)	10887(12)	2135(8)	41(3)
C(25)	408(5)	9833(12)	1773(8)	52(3)
C(26)	-64(6)	9874(13)	1252(9)	64(4)
C(27)	-288(6)	10945(15)	1087(9)	65(4)
C(28)	-67(5)	12004(14)	1472(9)	60(4)
C(29)	412(5)	11948(12)	1980(8)	51(3)
C(30)	897(5)	9428(13)	4925(8)	49(4)
C(31)	634(5)	10085(11)	5511(8)	53(4)
C(32)	626(5)	9674(13)	6420(9)	61(4)
C(33)	891(5)	8599(14)	6714(9)	61(4)
C(34)	1147(4)	7985(10)	6090(8)	41(3)
C(35)	1138(5)	8337(12)	5204(9)	52(4)
C(36)	1307(5)	13081(11)	4197(9)	45(3)
C(37)	1321(5)	13613(13)	5059(10)	65(4)
C(38)	1506(5)	14785(16)	5202(10)	72(5)
C(39)	1724(5)	15376(13)	4453(11)	68(4)
C(40)	1710(5)	14754(13)	3582(10)	57(4)
C(41)	1504(5)	13633(13)	3446(9)	56(4)
Cr	2145(1)	10323(2)	4073(1)	52(1)
O(1)	3844(3)	6942(7)	3143(5)	56(2)
O(2)	2545(3)	6988(7)	5838(5)	52(2)
O(3)	1829(3)	7948(8)	3108(6)	67(3)
O(4)	2298(3)	11406(8)	2207(6)	70(3)

O(5)	1146(3)	10819(7)	2567(5)	54(2)
O(6)	895(3)	9841(7)	3961(5)	51(2)
O(7)	1070(3)	11945(8)	4109(5)	52(2)
P	1334(1)	10757(3)	3712(2)	50(1)
Si	4470(2)	6905(4)	3184(3)	68(1)

Bond lengths in [Å].

C(1)-O(1)	1.361(12)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-C(27)	1.335(17)
C(1)-C(10A)	1.410(16)	C(13)-C(16)	1.494(19)	C(26)-H(26A)	0.9500
C(1)-C(2)	1.427(16)	C(13)-C(14)	1.555(17)	C(27)-C(28)	1.390(17)
C(2)-C(3)	1.399(15)	C(13)-C(15)	1.580(18)	C(27)-H(27A)	0.9500
C(2)-C(17)	1.508(15)	C(13)-Si	1.856(14)	C(28)-C(29)	1.375(16)
C(3)-C(4)	1.432(16)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9500
C(3)-C(19)	1.530(16)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9500
C(4)-O(2)	1.353(13)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(30)-C(31)	1.371(15)
C(4)-C(4A)	1.424(15)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(30)-C(35)	1.399(16)
C(4A)-C(10A)	1.417(14)	C(15)-H(15B)	0.9800	C(30)-O(6)	1.440(12)
C(4A)-C(4B)	1.434(15)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(31)-C(32)	1.369(15)
C(4B)-C(8A)	1.429(14)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9500
C(4B)-C(5)	1.439(14)	C(16)-H(16B)	0.9800	C(32)-C(33)	1.418(17)
C(4B)-Cr	2.289(12)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.377(15)	C(17)-C(18)	1.530(16)	C(33)-C(34)	1.372(15)
C(5)-Cr	2.233(11)	C(17)-H(17A)	0.9900	C(33)-H(33A)	0.9500
C(5)-H(5A)	0.9500	C(17)-H(17B)	0.9900	C(34)-C(35)	1.311(14)
C(6)-C(7)	1.377(15)	C(18)-H(18C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9500
C(6)-Cr	2.180(11)	C(18)-H(18B)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9500	C(18)-H(18A)	0.9800	C(36)-C(37)	1.352(16)
C(7)-C(8)	1.383(15)	C(19)-C(20)	1.481(16)	C(36)-C(41)	1.391(15)
C(7)-Cr	2.204(12)	C(19)-H(19A)	0.9900	C(36)-O(7)	1.407(13)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(19)-H(19B)	0.9900	C(37)-C(38)	1.395(17)
C(8)-C(8A)	1.405(14)	C(20)-H(20A)	0.9800	C(37)-H(37A)	0.9500
C(8)-Cr	2.179(12)	C(20)-H(20B)	0.9800	C(38)-C(39)	1.437(17)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(20)-H(20C)	0.9800	C(38)-H(38A)	0.9500
C(8A)-C(9)	1.423(14)	C(21)-O(2)	1.421(13)	C(39)-C(40)	1.409(16)
C(8A)-Cr	2.194(12)	C(21)-H(21A)	0.9800	C(39)-H(39A)	0.9500
C(9)-C(10)	1.358(14)	C(21)-H(21B)	0.9800	C(40)-C(41)	1.361(16)
C(9)-H(9A)	0.9500	C(21)-H(21C)	0.9800	C(40)-H(40A)	0.9500
C(10)-C(10A)	1.423(15)	C(22)-O(3)	1.199(14)	C(41)-H(41A)	0.9500
C(10)-H(10A)	0.9500	C(22)-Cr	1.830(15)	Cr-P	2.204(4)
C(11)-Si	1.804(13)	C(23)-O(4)	1.201(13)	O(1)-Si	1.662(9)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(23)-Cr	1.786(13)	O(5)-P	1.630(8)
C(11)-H(11B)	0.9800	C(24)-C(29)	1.328(15)	O(6)-P	1.625(8)
C(11)-H(11C)	0.9800	C(24)-C(25)	1.386(15)	O(7)-P	1.630(8)
C(12)-Si	1.832(14)	C(24)-O(5)	1.401(13)		
C(12)-H(12C)	0.9800	C(25)-C(26)	1.367(16)		
C(12)-H(12B)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9500		

Angles in [deg].

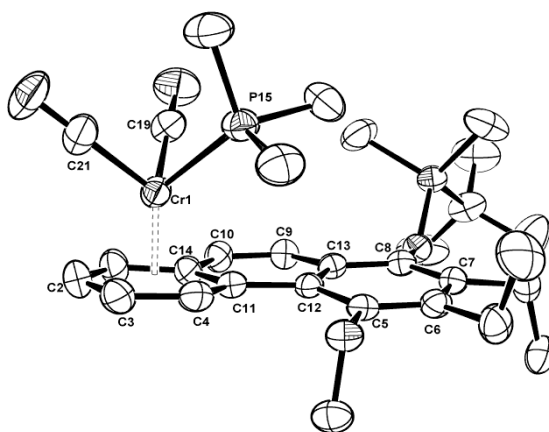
O(1)-C(1)-C(10A)	120.3(12)	C(8)-C(8A)-C(9)	122.5(11)	H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
O(1)-C(1)-C(2)	117.4(13)	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.7(10)	C(13)-C(16)-H(16A)	109.5
C(10A)-C(1)-C(2)	121.9(12)	C(9)-C(8A)-C(4B)	117.8(10)	H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	116.2(12)	C(8)-C(8A)-Cr	70.7(7)	H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(3)-C(2)-C(17)	122.4(12)	C(9)-C(8A)-Cr	127.5(8)	C(2)-C(17)-C(18)	111.9(11)
C(1)-C(2)-C(17)	121.2(12)	C(4B)-C(8A)-Cr	75.1(7)	C(2)-C(17)-H(17A)	109.2
C(2)-C(3)-C(4)	122.2(12)	C(10)-C(9)-C(8A)	122.9(11)	C(18)-C(17)-H(17A)	109.2
C(2)-C(3)-C(19)	119.6(12)	C(10)-C(9)-H(9A)	118.5	C(2)-C(17)-H(17B)	109.2
C(4)-C(3)-C(19)	118.1(11)	C(8A)-C(9)-H(9A)	118.5	C(18)-C(17)-H(17B)	109.2
O(2)-C(4)-C(4A)	120.4(11)	C(9)-C(10)-C(10A)	119.3(11)	H(17A)-C(17)-H(17B)	107.9
O(2)-C(4)-C(3)	118.5(11)	C(9)-C(10)-H(10A)	120.3	C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
C(4A)-C(4)-C(3)	121.0(12)	C(10A)-C(10)-H(10A)	120.3	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
C(10A)-C(4A)-C(4)	116.4(12)	C(1)-C(10A)-C(4A)	121.8(12)	H(18C)-C(18)-H(18B)	109.5
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.5(11)	C(1)-C(10A)-C(10)	117.4(11)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(4)-C(4A)-C(4B)	125.0(11)	C(4A)-C(10A)-C(10)	120.8(11)	H(18C)-C(18)-H(18A)	109.5
C(8A)-C(4B)-C(4A)	120.2(11)	Si-C(11)-H(11A)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18A)	109.5
C(8A)-C(4B)-C(5)	116.6(10)	Si-C(11)-H(11B)	109.5	C(20)-C(19)-C(3)	115.3(11)
C(4A)-C(4B)-C(5)	123.1(10)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(20)-C(19)-H(19A)	108.4
C(8A)-C(4B)-Cr	67.8(7)	Si-C(11)-H(11C)	109.5	C(3)-C(19)-H(19A)	108.4
C(4A)-C(4B)-Cr	129.7(8)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(20)-C(19)-H(19B)	108.4
C(5)-C(4B)-Cr	69.3(7)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(3)-C(19)-H(19B)	108.4
C(6)-C(5)-C(4B)	120.9(11)	Si-C(12)-H(12C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.5
C(6)-C(5)-Cr	69.7(7)	Si-C(12)-H(12B)	109.5	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(4B)-C(5)-Cr	73.6(6)	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	119.6	Si-C(12)-H(12A)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(4B)-C(5)-H(5A)	119.6	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
Cr-C(5)-H(5A)	129.6	H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(7)-C(6)-C(5)	122.0(12)	C(16)-C(13)-C(14)	110.8(14)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(7)-C(6)-Cr	72.7(7)	C(16)-C(13)-C(15)	111.0(13)	O(2)-C(21)-H(21A)	109.5
C(5)-C(6)-Cr	73.9(7)	C(14)-C(13)-C(15)	106.3(12)	O(2)-C(21)-H(21B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	119.0	C(16)-C(13)-Si	110.8(11)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	119.0	C(14)-C(13)-Si	110.1(10)	O(2)-C(21)-H(21C)	109.5
Cr-C(6)-H(6A)	126.4	C(15)-C(13)-Si	107.8(10)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	118.7(11)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(7)-Cr	70.7(7)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	O(3)-C(22)-Cr	177.3(11)
C(8)-C(7)-Cr	70.6(7)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	O(4)-C(23)-Cr	175.3(11)
C(6)-C(7)-H(7A)	120.6	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	C(29)-C(24)-C(25)	120.9(13)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.6	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(29)-C(24)-O(5)	120.7(12)
Cr-C(7)-H(7A)	130.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(25)-C(24)-O(5)	117.9(12)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.9(11)	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5	C(26)-C(25)-C(24)	120.1(13)
C(7)-C(8)-Cr	72.6(7)	C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(25)-H(25A)	120.0
C(8A)-C(8)-Cr	71.8(7)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	120.0
C(7)-C(8)-H(8A)	119.1	C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	C(27)-C(26)-C(25)	118.7(15)
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.1	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(27)-C(26)-H(26A)	120.6
Cr-C(8)-H(8A)	129.0	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(26)-H(26A)	120.6
		C(13)-C(16)-H(16C)	109.5	C(26)-C(27)-C(28)	121.8(15)
		C(13)-C(16)-H(16B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27A)	119.1

C(28)-C(27)-H(27A)	119.1	C(22)-Cr-C(6)	121.4(5)	C(11)-Si-C(13)	112.7(7)
C(29)-C(28)-C(27)	118.6(14)	C(8)-Cr-C(6)	66.0(4)	C(12)-Si-C(13)	111.6(7)
C(29)-C(28)-H(28A)	120.7	C(23)-Cr-C(8A)	92.8(5)	Torsion angles in [deg].	
C(27)-C(28)-H(28A)	120.7	C(22)-Cr-C(8A)	111.1(5)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.1(11)
C(24)-C(29)-C(28)	119.8(14)	C(8)-Cr-C(8A)	37.5(4)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-6.0(19)
C(24)-C(29)-H(29A)	120.1	C(6)-Cr-C(8A)	79.2(4)	O(1)-C(1)-C(2)-C(17)	-4.4(18)
C(28)-C(29)-H(29A)	120.1	C(23)-Cr-C(7)	113.7(5)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(17)	168.7(12)
C(31)-C(30)-C(35)	122.8(11)	C(22)-Cr-C(7)	157.7(5)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	6.4(19)
C(31)-C(30)-O(6)	118.2(12)	C(8)-Cr-C(7)	36.8(4)	C(17)-C(2)-C(3)-C(4)	-168.2(12)
C(35)-C(30)-O(6)	118.8(11)	C(6)-Cr-C(7)	36.6(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(19)	-169.5(11)
C(32)-C(31)-C(30)	118.1(13)	C(8A)-Cr-C(7)	67.3(4)	C(17)-C(2)-C(3)-C(19)	15.9(19)
C(32)-C(31)-H(31A)	121.0	C(23)-Cr-P	86.1(4)	C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	176.3(11)
C(30)-C(31)-H(31A)	121.0	C(22)-Cr-P	83.1(4)	C(19)-C(3)-C(4)-O(2)	-7.7(17)
C(31)-C(32)-C(33)	118.8(12)	C(8)-Cr-P	128.2(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.1(18)
C(31)-C(32)-H(32A)	120.6	C(6)-Cr-P	94.6(3)	C(19)-C(3)-C(4)-C(4A)	174.8(11)
C(33)-C(32)-H(32A)	120.6	C(8A)-Cr-P	165.7(3)	O(2)-C(4)-C(4A)-C(10A)	177.8(11)
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(11)	C(7)-Cr-P	100.1(4)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-4.8(16)
C(34)-C(33)-H(33A)	120.0	C(23)-Cr-C(5)	158.7(5)	O(2)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-5.0(18)
C(32)-C(33)-H(33A)	120.0	C(22)-Cr-C(5)	92.8(5)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	172.4(12)
C(35)-C(34)-C(33)	121.7(13)	C(8)-Cr-C(5)	77.9(4)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-5.7(17)
C(35)-C(34)-H(34A)	119.1	C(6)-Cr-C(5)	36.4(4)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	177.2(11)
C(33)-C(34)-H(34A)	119.1	C(8A)-Cr-C(5)	66.9(4)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	169.0(11)
C(34)-C(35)-C(30)	118.2(11)	C(7)-Cr-C(5)	65.8(4)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-8.2(18)
C(34)-C(35)-H(35A)	120.9	P-Cr-C(5)	115.1(3)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr	79.4(14)
C(30)-C(35)-H(35A)	120.9	C(23)-Cr-C(4B)	121.8(5)	C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr	-97.7(13)
C(37)-C(36)-C(41)	122.2(13)	C(22)-Cr-C(4B)	87.8(5)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-3.1(17)
C(37)-C(36)-O(7)	115.1(12)	C(8)-Cr-C(4B)	66.5(4)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-178.0(11)
C(41)-C(36)-O(7)	122.7(11)	C(6)-Cr-C(4B)	66.4(4)	Cr-C(4B)-C(5)-C(6)	-53.4(10)
C(36)-C(37)-C(38)	120.1(14)	C(8A)-Cr-C(4B)	37.1(4)	C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr	50.2(9)
C(36)-C(37)-H(37A)	120.0	C(7)-Cr-C(4B)	78.6(4)	C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr	-124.6(11)
C(38)-C(37)-H(37A)	120.0	P-Cr-C(4B)	150.4(3)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.8(18)
C(37)-C(38)-C(39)	119.2(13)	C(5)-Cr-C(4B)	37.1(4)	Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-56.9(11)
C(37)-C(38)-H(38A)	120.4	C(1)-O(1)-Si	131.9(8)	C(4B)-C(5)-C(6)-Cr	55.1(10)
C(39)-C(38)-H(38A)	120.4	C(4)-O(2)-C(21)	113.2(10)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	3.8(19)
C(40)-C(39)-C(38)	117.5(14)	C(24)-O(5)-P	125.4(7)	Cr-C(6)-C(7)-C(8)	-53.7(10)
C(40)-C(39)-H(39A)	121.3	C(30)-O(6)-P	119.9(7)	C(5)-C(6)-C(7)-Cr	57.5(11)
C(38)-C(39)-H(39A)	121.3	C(36)-O(7)-P	122.8(7)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.8(19)
C(41)-C(40)-C(39)	122.0(13)	O(6)-P-O(7)	94.0(4)	Cr-C(7)-C(8)-C(8A)	-54.5(11)
C(41)-C(40)-H(40A)	119.0	O(6)-P-O(5)	96.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)-Cr	53.7(11)
C(39)-C(40)-H(40A)	119.0	O(7)-P-O(5)	102.8(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	177.7(11)
C(40)-C(41)-C(36)	118.8(12)	O(6)-P-Cr	121.8(3)	Cr-C(8)-C(8A)-C(9)	122.8(11)
C(40)-C(41)-H(41A)	120.6	O(7)-P-Cr	123.6(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-4.2(18)
C(36)-C(41)-H(41A)	120.6	O(5)-P-Cr	113.2(3)	Cr-C(8)-C(8A)-C(4B)	-59.1(10)
C(23)-Cr-C(22)	88.4(6)	O(1)-Si-C(11)	112.2(6)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	54.9(11)
C(23)-Cr-C(8)	90.1(5)	O(1)-Si-C(12)	113.9(6)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-179.0(11)
C(22)-Cr-C(8)	148.4(5)	C(11)-Si-C(12)	104.7(8)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	6.0(16)
C(23)-Cr-C(6)	150.0(5)	O(1)-Si-C(13)	102.0(6)		

Cr-C(4B)-C(8A)-C(8)	56.9(10)	O(7)-C(36)-C(41)-C(40)	177.5(11)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(23)	-144.1(7)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-0.8(16)	O(4)-C(23)-Cr-C(22)	-134(15)	C(8)-C(8A)-Cr-C(22)	175.8(7)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-175.8(11)	O(4)-C(23)-Cr-C(8)	15(15)	C(9)-C(8A)-Cr-C(22)	59.1(12)
Cr-C(4B)-C(8A)-C(9)	-124.9(10)	O(4)-C(23)-Cr-C(6)	50(15)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(22)	-54.7(8)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr	124.1(10)	O(4)-C(23)-Cr-C(8A)	-23(15)	C(9)-C(8A)-Cr-C(8)	-116.7(13)
C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr	-50.9(9)	O(4)-C(23)-Cr-C(7)	44(15)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(8)	129.5(10)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-175.2(12)	O(4)-C(23)-Cr-P	143(15)	C(8)-C(8A)-Cr-C(6)	-64.5(7)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	6.6(18)	O(4)-C(23)-Cr-C(5)	-40(15)	C(9)-C(8A)-Cr-C(6)	178.8(11)
Cr-C(8A)-C(9)-C(10)	-85.5(15)	O(4)-C(23)-Cr-C(4B)	-47(15)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(6)	65.0(7)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-5.5(19)	O(3)-C(22)-Cr-C(23)	171(100)	C(8)-C(8A)-Cr-C(7)	-28.2(7)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	173.1(11)	O(3)-C(22)-Cr-C(8)	84(23)	C(9)-C(8A)-Cr-C(7)	-144.9(12)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.2(19)	O(3)-C(22)-Cr-C(6)	-11(23)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(7)	101.3(7)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-6.1(17)	O(3)-C(22)-Cr-C(8A)	79(23)	C(8)-C(8A)-Cr-P	0.9(17)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-179.0(12)	O(3)-C(22)-Cr-C(7)	-3(24)	C(9)-C(8A)-Cr-P	-115.8(13)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	5.2(17)	O(3)-C(22)-Cr-P	-102(23)	C(4B)-C(8A)-Cr-P	130.4(12)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-172.2(12)	O(3)-C(22)-Cr-C(5)	13(23)	C(8)-C(8A)-Cr-C(5)	-100.4(7)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-175.7(11)	O(3)-C(22)-Cr-C(4B)	49(23)	C(9)-C(8A)-Cr-C(5)	142.9(11)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	6.9(17)	C(7)-C(8)-Cr-C(23)	132.1(8)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(5)	29.1(6)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	177.7(11)	C(8A)-C(8)-Cr-C(23)	-94.6(8)	C(8)-C(8A)-Cr-C(4B)	-129.5(10)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-1.4(18)	C(7)-C(8)-Cr-C(22)	-140.8(10)	C(9)-C(8A)-Cr-C(4B)	113.8(13)
C(3)-C(2)-C(17)-C(18)	80.9(15)	C(8A)-C(8)-Cr-C(22)	-7.5(13)	C(6)-C(7)-Cr-C(23)	174.4(8)
C(1)-C(2)-C(17)-C(18)	-93.4(15)	C(7)-C(8)-Cr-C(6)	-29.3(7)	C(8)-C(7)-Cr-C(23)	-54.1(9)
C(2)-C(3)-C(19)-C(20)	73.7(16)	C(8A)-C(8)-Cr-C(6)	104.0(8)	C(6)-C(7)-Cr-C(22)	-12.2(17)
C(4)-C(3)-C(19)-C(20)	-102.4(14)	C(7)-C(8)-Cr-C(8A)	-133.3(11)	C(8)-C(7)-Cr-C(22)	119.3(13)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.2(17)	C(8A)-C(8)-Cr-C(7)	133.3(11)	C(6)-C(7)-Cr-C(8)	-131.5(12)
O(5)-C(24)-C(25)-C(26)	-172.6(9)	C(7)-C(8)-Cr-P	47.0(8)	C(8)-C(7)-Cr-C(6)	131.5(12)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.1(17)	C(8A)-C(8)-Cr-P	-179.7(5)	C(6)-C(7)-Cr-C(8A)	-102.8(8)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-3.4(19)	C(7)-C(8)-Cr-C(5)	-65.6(7)	C(8)-C(7)-Cr-C(8A)	28.7(7)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	4.6(18)	C(8A)-C(8)-Cr-C(5)	67.7(7)	C(6)-C(7)-Cr-P	84.2(8)
C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	1.5(17)	C(7)-C(8)-Cr-C(4B)	-102.8(8)	C(8)-C(7)-Cr-P	-144.3(7)
O(5)-C(24)-C(29)-C(28)	173.7(9)	C(8A)-C(8)-Cr-C(4B)	30.5(6)	C(6)-C(7)-Cr-C(5)	-29.0(7)
C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	-3.6(17)	C(7)-C(6)-Cr-C(23)	-10.3(15)	C(8)-C(7)-Cr-C(5)	102.5(8)
C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	2.7(19)	C(5)-C(6)-Cr-C(23)	-142.2(11)	C(6)-C(7)-Cr-C(4B)	-65.7(8)
O(6)-C(30)-C(31)-C(32)	178.4(10)	C(7)-C(6)-Cr-C(22)	174.6(8)	C(8)-C(7)-Cr-C(4B)	65.8(7)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	0.4(19)	C(5)-C(6)-Cr-C(22)	42.7(9)	C(6)-C(5)-Cr-C(23)	122.6(14)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0(2)	C(7)-C(6)-Cr-C(8)	29.4(7)	C(4B)-C(5)-Cr-C(23)	-10.1(16)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-3(2)	C(5)-C(6)-Cr-C(8)	-102.5(8)	C(6)-C(5)-Cr-C(22)	-144.6(8)
C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	5.9(19)	C(7)-C(6)-Cr-C(8A)	66.3(8)	C(4B)-C(5)-Cr-C(22)	82.7(7)
C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	-6(2)	C(5)-C(6)-Cr-C(8A)	-65.5(7)	C(6)-C(5)-Cr-C(8)	65.9(8)
O(6)-C(30)-C(35)-C(34)	178.4(10)	C(5)-C(6)-Cr-C(7)	-131.9(11)	C(4B)-C(5)-Cr-C(8)	-66.9(7)
C(41)-C(36)-C(37)-C(38)	4(2)	C(7)-C(6)-Cr-P	-100.7(7)	C(4B)-C(5)-Cr-C(6)	-132.8(10)
O(7)-C(36)-C(37)-C(38)	-174.3(12)	C(5)-C(6)-Cr-P	127.5(7)	C(6)-C(5)-Cr-C(8A)	103.6(8)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-6(2)	C(7)-C(6)-Cr-C(5)	131.9(11)	C(4B)-C(5)-Cr-C(8A)	-29.1(6)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	3.8(19)	C(7)-C(6)-Cr-C(4B)	103.0(8)	C(6)-C(5)-Cr-C(7)	29.1(7)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-0.5(19)	C(5)-C(6)-Cr-C(4B)	-28.9(7)	C(4B)-C(5)-Cr-C(7)	-103.6(7)
C(39)-C(40)-C(41)-C(36)	-1(2)	C(8)-C(8A)-Cr-C(23)	86.4(8)	C(6)-C(5)-Cr-P	-60.9(8)
C(37)-C(36)-C(41)-C(40)	-1(2)	C(9)-C(8A)-Cr-C(23)	-30.3(11)	C(4B)-C(5)-Cr-P	166.3(5)

C(6)-C(5)-Cr-C(4B)	132.8(10)	C(29)-C(24)-O(5)-P	88.0(12)	C(8A)-Cr-P-O(7)	-13.4(14)
C(8A)-C(4B)-Cr-C(23)	43.6(9)	C(25)-C(24)-O(5)-P	-99.6(11)	C(7)-Cr-P-O(7)	13.7(5)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(23)	-67.9(12)	C(31)-C(30)-O(6)-P	90.8(12)	C(5)-Cr-P-O(7)	81.6(5)
C(5)-C(4B)-Cr-C(23)	175.7(7)	C(35)-C(30)-O(6)-P	-93.3(12)	C(4B)-Cr-P-O(7)	98.3(7)
C(8A)-C(4B)-Cr-C(22)	130.4(7)	C(37)-C(36)-O(7)-P	-128.7(10)	C(23)-Cr-P-O(5)	25.5(5)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(22)	18.9(11)	C(41)-C(36)-O(7)-P	52.7(15)	C(22)-Cr-P-O(5)	-63.4(5)
C(5)-C(4B)-Cr-C(22)	-97.5(7)	C(30)-O(6)-P-O(7)	-79.2(9)	C(8)-Cr-P-O(5)	112.5(5)
C(8A)-C(4B)-Cr-C(8)	-30.8(6)	C(30)-O(6)-P-O(5)	177.3(9)	C(6)-Cr-P-O(5)	175.4(5)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(8)	-142.3(12)	C(30)-O(6)-P-Cr	54.9(9)	C(8A)-Cr-P-O(5)	111.8(13)
C(5)-C(4B)-Cr-C(8)	101.3(7)	C(36)-O(7)-P-O(6)	172.4(8)	C(7)-Cr-P-O(5)	138.9(5)
C(8A)-C(4B)-Cr-C(6)	-103.7(7)	C(36)-O(7)-P-O(5)	-90.1(9)	C(5)-Cr-P-O(5)	-153.2(5)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(6)	144.8(12)	C(36)-O(7)-P-Cr	39.5(9)	C(4B)-Cr-P-O(5)	-136.5(7)
C(5)-C(4B)-Cr-C(6)	28.3(6)	C(24)-O(5)-P-O(6)	40.7(10)	C(1)-O(1)-Si-C(11)	-61.8(13)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(8A)	-111.5(13)	C(24)-O(5)-P-O(7)	-54.9(10)	C(1)-O(1)-Si-C(12)	56.9(13)
C(5)-C(4B)-Cr-C(8A)	132.1(9)	C(24)-O(5)-P-Cr	169.4(8)	C(1)-O(1)-Si-C(13)	177.3(12)
C(8A)-C(4B)-Cr-C(7)	-67.4(7)	C(23)-Cr-P-O(6)	139.6(5)	C(16)-C(13)-Si-O(1)	-59.1(12)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(7)	-178.9(12)	C(22)-Cr-P-O(6)	50.8(5)	C(14)-C(13)-Si-O(1)	63.8(12)
C(5)-C(4B)-Cr-C(7)	64.7(7)	C(8)-Cr-P-O(6)	-133.3(5)	C(15)-C(13)-Si-O(1)	179.3(10)
C(8A)-C(4B)-Cr-P	-157.7(6)	C(6)-Cr-P-O(6)	-70.4(5)	C(16)-C(13)-Si-C(11)	-179.6(11)
C(4A)-C(4B)-Cr-P	90.8(12)	C(8A)-Cr-P-O(6)	-134.0(13)	C(14)-C(13)-Si-C(11)	-56.7(13)
C(5)-C(4B)-Cr-P	-25.6(10)	C(7)-Cr-P-O(6)	-106.9(5)	C(15)-C(13)-Si-C(11)	58.7(12)
C(8A)-C(4B)-Cr-C(5)	-132.1(9)	C(5)-Cr-P-O(6)	-39.1(5)	C(16)-C(13)-Si-C(12)	62.9(14)
C(4A)-C(4B)-Cr-C(5)	116.4(13)	C(4B)-Cr-P-O(6)	-22.3(8)	C(14)-C(13)-Si-C(12)	-174.2(11)
C(10A)-C(1)-O(1)-Si	95.6(14)	C(23)-Cr-P-O(7)	-99.7(5)	C(15)-C(13)-Si-C(12)	-58.7(13)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	-91.1(13)	C(22)-Cr-P-O(7)	171.4(5)		
C(4A)-C(4)-O(2)-C(21)	-84.0(13)	C(8)-Cr-P-O(7)	-12.7(6)		
C(3)-C(4)-O(2)-C(21)	98.6(13)	C(6)-Cr-P-O(7)	50.3(5)		

5.6. Dicarbonyl(trimethylphosphan)[(η⁶-4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 10



Crystal data and structure refinement for 10.

empirical formula	C ₃₀ H ₄₃ CrO ₄ PSi
M [g/mol]	578.70
T [K]	223(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	P2 ₁ /c (no.14)
a [Å]	14.813(1)
b [Å]	17.070(1)
c [Å]	13.084(1)
α [°]	90
β [°]	108.11(1)
γ [°]	90
V [Å ³]	3144.5(4)
Z	4
crystal size [mm]	0.40x0.30x 0.20
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.222
μ [mm ⁻¹]	0.484
$F(000)$	1232
ϑ range [°]	1.87 to 30.42
index ranges	-21 \leq h \leq 20 -23 \leq k \leq 23 -18 \leq l \leq 18
total reflections	21961
unique reflections	9291
R(int)	0.066
R for ($I > 2\sigma(I)$)	0.0622
wR ² (all data)	0.1791
goodness of fit on F^2	0.998
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.406 / -0.804

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 Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	1406(1)	3965(1)	4690(1)	33(1)
C(1)	1630(2)	5096(2)	5505(2)	42(1)
C(2)	1815(2)	4509(2)	6272(3)	48(1)
C(3)	2497(2)	3924(2)	6281(2)	43(1)
C(4)	2950(2)	3920(2)	5494(2)	37(1)
C(5)	4016(2)	4073(1)	3809(2)	29(1)
C(6)	4402(2)	4110(2)	2967(2)	32(1)
C(7)	4071(2)	4666(2)	2150(2)	32(1)
C(8)	3357(2)	5178(2)	2200(2)	30(1)
C(9)	2286(2)	5737(2)	3126(2)	33(1)
C(10)	1897(2)	5725(2)	3924(2)	36(1)
C(11)	2796(2)	4528(2)	4702(2)	31(1)
C(12)	3261(2)	4567(1)	3858(2)	27(1)
C(13)	2962(2)	5146(1)	3046(2)	28(1)
C(14)	2126(2)	5124(2)	4728(2)	34(1)
P(15)	1531(1)	2940(1)	3585(1)	38(1)
C(16)	555(2)	2241(2)	3242(3)	60(1)
C(17)	1590(3)	3208(2)	2254(3)	54(1)
C(18)	2533(2)	2265(2)	4042(3)	52(1)
C(19)	437(2)	4335(2)	3565(3)	43(1)
O(20)	-174(2)	4581(2)	2839(2)	66(1)
C(21)	527(2)	3400(2)	5090(3)	46(1)
O(22)	-66(2)	3070(2)	5333(2)	66(1)
O(23)	4400(1)	3528(1)	4613(2)	33(1)
C(24)	5161(2)	3856(2)	5477(2)	41(1)
C(25)	5153(2)	3513(2)	2938(3)	44(1)
C(26)	4720(3)	2773(2)	2361(3)	73(1)
C(27)	4560(2)	4791(2)	1298(2)	41(1)
C(28)	5400(2)	5345(2)	1698(3)	57(1)
O(29)	3073(1)	5768(1)	1449(2)	34(1)
Si(30)	2200(1)	5807(1)	278(1)	35(1)
C(31)	2156(3)	4885(2)	-492(3)	64(1)
C(32)	1024(2)	5925(2)	475(3)	61(1)
C(33)	2531(2)	6697(2)	-368(3)	50(1)
C(34)	1750(3)	6889(2)	-1415(3)	78(1)
C(35)	3499(3)	6585(3)	-551(4)	100(2)
C(36)	2614(3)	7400(2)	395(3)	81(1)

Bond lengths in [Å].

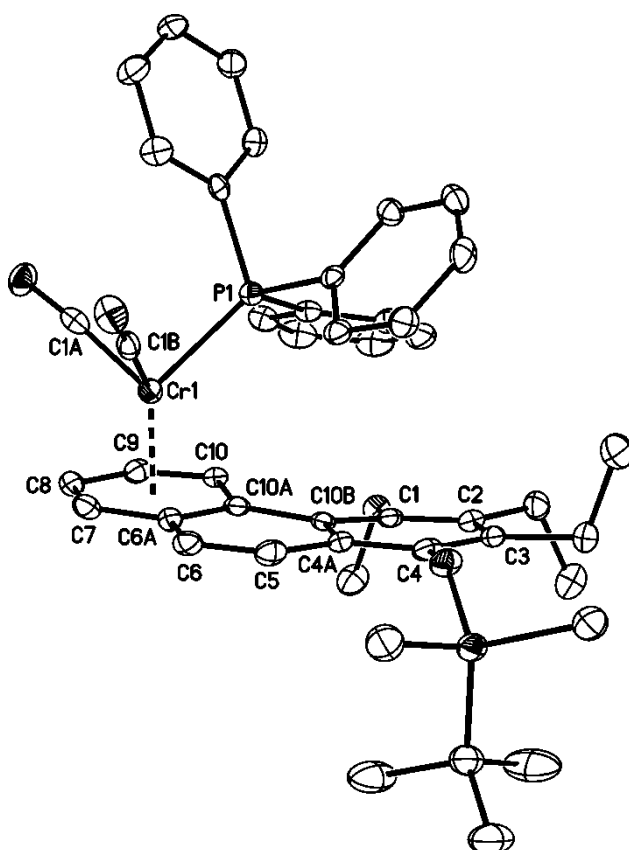
Cr(1)-C(19)	1.820(3)	C(18)-H(18B)	0.9700	C(19)-Cr(1)-C(21)	87.77(14)
Cr(1)-C(21)	1.822(3)	C(18)-H(18C)	0.9700	C(19)-Cr(1)-C(2)	122.51(13)
Cr(1)-C(2)	2.176(3)	C(19)-O(20)	1.168(4)	C(21)-Cr(1)-C(2)	88.01(14)
Cr(1)-C(1)	2.181(3)	C(21)-O(22)	1.168(3)	C(19)-Cr(1)-C(1)	92.86(13)
Cr(1)-C(4)	2.201(3)	O(23)-C(24)	1.438(3)	C(21)-Cr(1)-C(1)	109.95(13)
Cr(1)-C(3)	2.204(3)	C(24)-H(24A)	0.9700	C(2)-Cr(1)-C(1)	37.04(11)
Cr(1)-C(14)	2.241(3)	C(24)-H(24B)	0.9700	C(19)-Cr(1)-C(4)	147.08(12)
Cr(1)-C(11)	2.269(3)	C(24)-H(24C)	0.9700	C(21)-Cr(1)-C(4)	125.00(13)
Cr(1)-P(15)	2.3135(9)	C(25)-C(26)	1.508(5)	C(2)-Cr(1)-C(4)	67.63(12)
C(1)-C(2)	1.384(4)	C(25)-H(25A)	0.9800	C(1)-Cr(1)-C(4)	79.59(11)
C(1)-C(14)	1.429(4)	C(25)-H(25B)	0.9800	C(19)-Cr(1)-C(3)	159.56(13)
C(1)-H(1)	0.9400	C(26)-H(26A)	0.9700	C(21)-Cr(1)-C(3)	95.31(13)
C(2)-C(3)	1.417(4)	C(26)-H(26B)	0.9700	C(2)-Cr(1)-C(3)	37.76(12)
C(2)-H(2)	0.9400	C(26)-H(26C)	0.9700	C(1)-Cr(1)-C(3)	67.07(12)
C(3)-C(4)	1.392(4)	C(27)-C(28)	1.520(4)	C(4)-Cr(1)-C(3)	36.84(11)
C(3)-H(3)	0.9400	C(27)-H(27A)	0.9800	C(19)-Cr(1)-C(14)	87.82(12)
C(4)-C(11)	1.433(4)	C(27)-H(27B)	0.9800	C(21)-Cr(1)-C(14)	146.93(13)
C(4)-H(4)	0.9400	C(28)-H(28A)	0.9700	C(2)-Cr(1)-C(14)	67.17(11)
C(5)-O(23)	1.387(3)	C(28)-H(28B)	0.9700	C(1)-Cr(1)-C(14)	37.67(10)
C(5)-C(6)	1.391(4)	C(28)-H(28C)	0.9700	C(4)-Cr(1)-C(14)	66.62(10)
C(5)-C(12)	1.419(3)	O(29)-Si(30)	1.670(2)	C(3)-Cr(1)-C(14)	78.58(11)
C(6)-C(7)	1.400(4)	Si(30)-C(32)	1.850(3)	C(19)-Cr(1)-C(11)	110.17(12)
C(6)-C(25)	1.518(4)	Si(30)-C(31)	1.859(3)	C(21)-Cr(1)-C(11)	161.86(13)
C(7)-C(8)	1.389(4)	Si(30)-C(33)	1.875(3)	C(2)-Cr(1)-C(11)	80.12(11)
C(7)-C(27)	1.521(4)	C(31)-H(31A)	0.9700	C(1)-Cr(1)-C(11)	67.75(10)
C(8)-O(29)	1.379(3)	C(31)-H(31B)	0.9700	C(4)-Cr(1)-C(11)	37.37(10)
C(8)-C(13)	1.405(4)	C(31)-H(31C)	0.9700	C(3)-Cr(1)-C(11)	66.96(11)
C(9)-C(10)	1.340(4)	C(32)-H(32A)	0.9700	C(14)-Cr(1)-C(11)	36.93(10)
C(9)-C(13)	1.446(4)	C(32)-H(32B)	0.9700	C(19)-Cr(1)-P(15)	87.33(10)
C(9)-H(9)	0.9400	C(32)-H(32C)	0.9700	C(21)-Cr(1)-P(15)	89.03(11)
C(10)-C(14)	1.434(4)	C(33)-C(34)	1.529(5)	C(2)-Cr(1)-P(15)	149.83(9)
C(10)-H(10)	0.9400	C(33)-C(35)	1.537(5)	C(1)-Cr(1)-P(15)	161.01(8)
C(11)-C(14)	1.429(4)	C(33)-C(36)	1.541(5)	C(4)-Cr(1)-P(15)	89.96(8)
C(11)-C(12)	1.473(4)	C(34)-H(34A)	0.9700	C(3)-Cr(1)-P(15)	112.88(9)
C(12)-C(13)	1.418(4)	C(34)-H(34B)	0.9700	C(14)-Cr(1)-P(15)	123.46(8)
P(15)-C(16)	1.820(3)	C(34)-H(34C)	0.9700	C(11)-Cr(1)-P(15)	94.36(7)
P(15)-C(18)	1.826(3)	C(35)-H(35A)	0.9700	C(2)-C(1)-C(14)	120.7(3)
P(15)-C(17)	1.828(3)	C(35)-H(35B)	0.9700	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.30(17)
C(16)-H(16A)	0.9700	C(35)-H(35C)	0.9700	C(14)-C(1)-Cr(1)	73.46(16)
C(16)-H(16B)	0.9700	C(36)-H(36A)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1)	119.7
C(16)-H(16C)	0.9700	C(36)-H(36B)	0.9700	C(14)-C(1)-H(1)	119.7
C(17)-H(17A)	0.9700	C(36)-H(36C)	0.9700	Cr(1)-C(1)-H(1)	127.7
C(17)-H(17B)	0.9700			C(1)-C(2)-C(3)	119.7(3)
C(17)-H(17C)	0.9700			C(1)-C(2)-Cr(1)	71.67(18)
C(18)-H(18A)	0.9700			C(3)-C(2)-Cr(1)	72.18(18)

Angles in [deg].

C(1)-C(2)-H(2)	120.2	C(1)-C(14)-C(10)	119.3(2)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2)	120.2	C(11)-C(14)-Cr(1)	72.58(15)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
Cr(1)-C(2)-H(2)	128.1	C(1)-C(14)-Cr(1)	68.87(16)	C(28)-C(27)-C(7)	111.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(3)	C(10)-C(14)-Cr(1)	127.9(2)	C(28)-C(27)-H(27A)	109.4
C(4)-C(3)-Cr(1)	71.49(17)	C(16)-P(15)-C(18)	99.77(16)	C(7)-C(27)-H(27A)	109.4
C(2)-C(3)-Cr(1)	70.06(18)	C(16)-P(15)-C(17)	101.44(17)	C(28)-C(27)-H(27B)	109.4
C(4)-C(3)-H(3)	119.9	C(18)-P(15)-C(17)	101.27(17)	C(7)-C(27)-H(27B)	109.4
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(16)-P(15)-Cr(1)	115.97(13)	H(27A)-C(27)-H(27B)	108.0
Cr(1)-C(3)-H(3)	131.4	C(18)-P(15)-Cr(1)	119.17(12)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
C(3)-C(4)-C(11)	121.7(3)	C(17)-P(15)-Cr(1)	116.28(11)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5
C(3)-C(4)-Cr(1)	71.67(17)	P(15)-C(16)-H(16A)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(11)-C(4)-Cr(1)	73.86(16)	P(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	119.1	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(11)-C(4)-H(4)	119.1	P(15)-C(16)-H(16C)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
Cr(1)-C(4)-H(4)	127.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(8)-O(29)-Si(30)	131.39(17)
O(23)-C(5)-C(6)	117.3(2)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	O(29)-Si(30)-C(32)	111.70(15)
O(23)-C(5)-C(12)	120.4(2)	P(15)-C(17)-H(17A)	109.5	O(29)-Si(30)-C(31)	110.45(13)
C(6)-C(5)-C(12)	122.3(2)	P(15)-C(17)-H(17B)	109.5	C(32)-Si(30)-C(31)	106.95(17)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(2)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	O(29)-Si(30)-C(33)	102.11(12)
C(5)-C(6)-C(25)	118.3(2)	P(15)-C(17)-H(17C)	109.5	C(32)-Si(30)-C(33)	111.37(16)
C(7)-C(6)-C(25)	121.4(3)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(31)-Si(30)-C(33)	114.33(18)
C(8)-C(7)-C(6)	118.7(3)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	Si(30)-C(31)-H(31A)	109.5
C(8)-C(7)-C(27)	119.3(2)	P(15)-C(18)-H(18A)	109.5	Si(30)-C(31)-H(31B)	109.5
C(6)-C(7)-C(27)	121.4(2)	P(15)-C(18)-H(18B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
O(29)-C(8)-C(7)	119.6(2)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	Si(30)-C(31)-H(31C)	109.5
O(29)-C(8)-C(13)	118.7(2)	P(15)-C(18)-H(18C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
C(7)-C(8)-C(13)	121.6(2)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(10)-C(9)-C(13)	121.3(3)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	Si(30)-C(32)-H(32A)	109.5
C(10)-C(9)-H(9)	119.3	O(20)-C(19)-Cr(1)	178.8(3)	Si(30)-C(32)-H(32B)	109.5
C(13)-C(9)-H(9)	119.3	O(22)-C(21)-Cr(1)	176.7(3)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(9)-C(10)-C(14)	121.4(3)	C(5)-O(23)-C(24)	111.77(19)	Si(30)-C(32)-H(32C)	109.5
C(9)-C(10)-H(10)	119.3	O(23)-C(24)-H(24A)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
C(14)-C(10)-H(10)	119.3	O(23)-C(24)-H(24B)	109.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(14)-C(11)-C(4)	117.0(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(34)-C(33)-C(35)	111.7(3)
C(14)-C(11)-C(12)	118.4(2)	O(23)-C(24)-H(24C)	109.5	C(34)-C(33)-C(36)	107.4(3)
C(4)-C(11)-C(12)	124.6(2)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	C(35)-C(33)-C(36)	107.9(3)
C(14)-C(11)-Cr(1)	70.49(15)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(34)-C(33)-Si(30)	110.3(2)
C(4)-C(11)-Cr(1)	68.77(15)	C(26)-C(25)-C(6)	111.9(3)	C(35)-C(33)-Si(30)	110.8(2)
C(12)-C(11)-Cr(1)	130.41(18)	C(26)-C(25)-H(25A)	109.2	C(36)-C(33)-Si(30)	108.6(3)
C(13)-C(12)-C(5)	116.6(2)	C(6)-C(25)-H(25A)	109.2	C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(2)	C(26)-C(25)-H(25B)	109.2	C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
C(5)-C(12)-C(11)	124.5(2)	C(6)-C(25)-H(25B)	109.2	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(8)-C(13)-C(12)	120.5(2)	H(25A)-C(25)-H(25B)	107.9	C(33)-C(34)-H(34C)	109.5
C(8)-C(13)-C(9)	119.8(2)	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
C(12)-C(13)-C(9)	119.6(2)	C(25)-C(26)-H(26B)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(11)-C(14)-C(1)	120.5(3)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(33)-C(35)-H(35A)	109.5
C(11)-C(14)-C(10)	120.0(3)	C(25)-C(26)-H(26C)	109.5	C(33)-C(35)-H(35B)	109.5

H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	C(33)-C(36)-H(36A)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
C(33)-C(35)-H(35C)	109.5	C(33)-C(36)-H(36B)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5		
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5	C(33)-C(36)-H(36C)	109.5		

5.7. Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(η 6-4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 11



Crystal data and structure refinement for 11.

empirical formula	C ₄₅ H ₄₉ CrO ₄ PSi
M [g/mol]	764.90
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	triclinic
space group	P-1 (no.2)
<i>a</i> [Å]	8.9334(3)

b [Å]	14.0088(5)
c [Å]	17.0355(8)
α [°]	88.580(2)
β [°]	75.167(2)
γ [°]	73.085(2)
V [Å ³]	1968.88(13)
Z	2
crystal size [mm]	0.30x0.10x 0.05
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.290
μ [mm ⁻¹]	0.404
$F(000)$	808
θ range [°]	2.98 to 25.03
index ranges	-10 \leq h \leq 10 -16 \leq k \leq 16 -18 \leq l \leq 20
total reflections	16563
unique reflections	6924
R(int)	0.0434
R for ($I > 2\sigma(I)$)	0.0368
wR^2 (all data)	0.0756
goodness of fit on F^2	0.903
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.311 / -0.420

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for 11. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	6024(1)	4661(1)	1444(1)	16(1)
C(1A)	5235(3)	6002(2)	1398(2)	18(1)
O(1A)	4714(2)	6862(1)	1312(1)	27(1)
C(1B)	3975(3)	4607(2)	1517(2)	19(1)
O(1B)	2654(2)	4590(1)	1547(1)	28(1)
P(1)	5381(1)	4832(1)	2852(1)	15(1)
C(1P)	4443(2)	3940(2)	3441(2)	15(1)
C(2P)	3823(3)	4050(2)	4281(2)	19(1)
C(3P)	3126(3)	3363(2)	4705(2)	22(1)

C(4P)	3044(3)	2548(2)	4285(2)	25(1)
C(5P)	3651(3)	2431(2)	3456(2)	21(1)
C(6P)	4337(2)	3125(2)	3030(2)	18(1)
C(7P)	7109(3)	4774(2)	3266(2)	17(1)
C(8P)	7979(3)	5444(2)	2964(2)	23(1)
C(9P)	9342(3)	5435(2)	3206(2)	31(1)
C(10P)	9855(3)	4759(2)	3759(2)	32(1)
C(11P)	9007(3)	4093(2)	4061(2)	29(1)
C(12P)	7641(3)	4095(2)	3810(2)	21(1)
C(13P)	3949(3)	6027(2)	3356(2)	16(1)
C(14P)	2584(3)	6477(2)	3083(2)	23(1)
C(15P)	1456(3)	7346(2)	3472(2)	28(1)
C(16P)	1689(3)	7782(2)	4134(2)	26(1)
C(17P)	3047(3)	7357(2)	4402(2)	25(1)
C(18P)	4172(3)	6479(2)	4016(2)	21(1)
C(1)	9119(3)	1978(2)	2344(2)	15(1)
O(1)	10154(2)	2544(1)	2390(1)	20(1)
C(11)	11622(3)	2297(2)	1745(2)	28(1)
C(2)	9065(3)	1224(2)	2880(2)	18(1)
C(21)	9975(3)	1109(2)	3537(2)	24(1)
C(22)	11654(3)	341(2)	3309(2)	32(1)
C(3)	8128(3)	580(2)	2826(2)	18(1)
C(31)	7982(3)	-230(2)	3416(2)	23(1)
C(32)	6483(3)	79(2)	4127(2)	36(1)
C(4)	7298(3)	727(2)	2230(2)	18(1)
O(4)	6317(2)	138(1)	2185(1)	21(1)
Si(4)	6421(1)	-951(1)	1771(1)	20(1)
C(41)	4864(3)	-673(2)	1182(2)	29(1)
C(42)	5829(3)	-1733(2)	2618(2)	27(1)
C(43)	8483(3)	-1578(2)	1084(2)	26(1)
C(44)	8406(3)	-2568(2)	726(2)	37(1)
C(45)	9819(3)	-1838(2)	1533(2)	52(1)
C(46)	8907(3)	-928(2)	372(2)	47(1)
C(4A)	7280(3)	1525(2)	1708(2)	16(1)
C(5)	6355(3)	1672(2)	1120(2)	20(1)
C(6)	6264(3)	2439(2)	631(2)	19(1)
C(6A)	7074(3)	3180(2)	698(2)	17(1)
C(7)	6915(3)	4011(2)	200(2)	20(1)
C(8)	7659(3)	4748(2)	267(2)	21(1)
C(9)	8538(3)	4673(2)	860(2)	19(1)
C(10)	8618(2)	3897(2)	1384(2)	17(1)
C(10A)	7965(3)	3088(2)	1294(2)	16(1)
C(10B)	8146(3)	2204(2)	1789(2)	15(1)

Bond lengths in [Å].

Cr(1)-C(1A) | 1.812(2)

Cr(1)-C(1B) | 1.826(2)

Cr(1)-C(8) | 2.182(3)

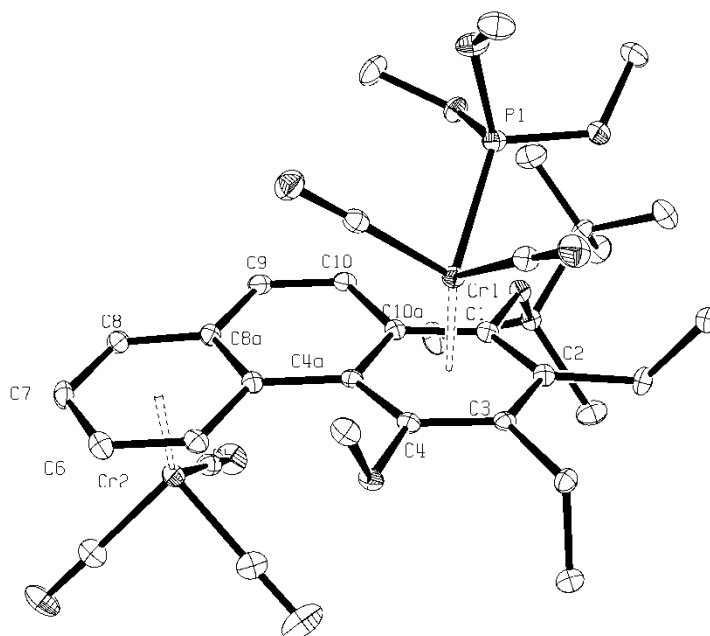
Cr(1)-C(7)	2.183(2)	C(43)-C(46)	1.533(4)	C(9)-Cr(1)-C(10A)	65.63(8)	
Cr(1)-C(9)	2.216(2)	C(43)-C(44)	1.555(3)	C(10)-Cr(1)-C(10A)	36.73(7)	
Cr(1)-C(10)	2.229(2)	C(4A)-C(10B)	1.419(3)	C(6A)-Cr(1)-C(10A)	35.83(8)	
Cr(1)-C(6A)	2.277(2)	C(4A)-C(5)	1.430(3)	P(1)-Cr(1)-C(10A)	97.17(7)	
Cr(1)-P(1)	2.3195(8)	C(5)-C(6)	1.340(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	175.1(2)	
Cr(1)-C(10A)	2.346(2)	C(6)-C(6A)	1.449(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.2(2)	
Cr(1)-Ar(1)	1.736(1)	C(6A)-C(7)	1.419(3)	C(7P)-P(1)-C(1P)	103.78(11)	
C(1A)-O(1A)	1.179(2)	C(6A)-C(10A)	1.424(3)	C(7P)-P(1)-C(13P)	99.95(10)	
C(1B)-O(1B)	1.176(2)	C(7)-C(8)	1.401(3)	C(1P)-P(1)-C(13P)	100.09(10)	
P(1)-C(7P)	1.835(2)	C(8)-C(9)	1.414(3)	C(7P)-P(1)-Cr(1)	114.29(8)	
P(1)-C(1P)	1.840(2)	C(9)-C(10)	1.387(3)	C(1P)-P(1)-Cr(1)	118.05(8)	
P(1)-C(13P)	1.855(2)	C(10)-C(10A)	1.445(3)	C(13P)-P(1)-Cr(1)	117.97(9)	
C(1P)-C(2P)	1.391(3)	C(10A)-C(10B)	1.474(3)	C(2P)-C(1P)-C(6P)	118.5(2)	
C(1P)-C(6P)	1.392(3)	Angels in [deg].			C(2P)-C(1P)-P(1)	122.67(17)
C(2P)-C(3P)	1.385(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)	86.99(9)	C(6P)-C(1P)-P(1)	118.8(2)	
C(3P)-C(4P)	1.392(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8)	84.64(10)	C(3P)-C(2P)-C(1P)	121.1(2)	
C(4P)-C(5P)	1.371(4)	C(1B)-Cr(1)-C(8)	120.78(11)	C(2P)-C(3P)-C(4P)	119.6(3)	
C(5P)-C(6P)	1.390(3)	C(1A)-Cr(1)-C(7)	107.87(11)	C(5P)-C(4P)-C(3P)	119.8(2)	
C(7P)-C(12P)	1.382(3)	C(1B)-Cr(1)-C(7)	92.38(10)	C(4P)-C(5P)-C(6P)	120.6(2)	
C(7P)-C(8P)	1.396(3)	C(8)-Cr(1)-C(7)	37.46(8)	C(5P)-C(6P)-C(1P)	120.4(3)	
C(8P)-C(9P)	1.378(3)	C(1A)-Cr(1)-C(9)	92.30(9)	C(12P)-C(7P)-C(8P)	118.9(2)	
C(9P)-C(10P)	1.386(4)	C(1B)-Cr(1)-C(9)	158.06(11)	C(12P)-C(7P)-P(1)	125.17(18)	
C(10P)-C(11P)	1.377(4)	C(8)-Cr(1)-C(9)	37.49(9)	C(8P)-C(7P)-P(1)	115.9(2)	
C(11P)-C(12P)	1.392(3)	C(7)-Cr(1)-C(9)	66.97(9)	C(9P)-C(8P)-C(7P)	120.7(3)	
C(13P)-C(14P)	1.389(3)	C(1A)-Cr(1)-C(10)	122.66(9)	C(8P)-C(9P)-C(10P)	120.0(3)	
C(13P)-C(18P)	1.389(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10)	150.34(9)	C(11P)-C(10P)-C(9P)	119.8(2)	
C(14P)-C(15P)	1.385(3)	C(8)-Cr(1)-C(10)	66.86(9)	C(10P)-C(11P)-C(12P)	120.2(3)	
C(15P)-C(16P)	1.384(3)	C(7)-Cr(1)-C(10)	78.70(9)	C(7P)-C(12P)-C(11P)	120.4(2)	
C(16P)-C(17P)	1.373(3)	C(9)-Cr(1)-C(10)	36.36(8)	C(14P)-C(13P)-C(18P)	118.4(2)	
C(17P)-C(18P)	1.392(3)	C(1A)-Cr(1)-C(6A)	144.65(11)	C(14P)-C(13P)-P(1)	119.51(17)	
C(1)-C(2)	1.383(3)	C(1B)-Cr(1)-C(6A)	90.17(8)	C(18P)-C(13P)-P(1)	122.07(18)	
C(1)-O(1)	1.399(2)	C(8)-Cr(1)-C(6A)	66.79(8)	C(15P)-C(14P)-C(13P)	120.7(2)	
C(1)-C(10B)	1.413(3)	C(7)-Cr(1)-C(6A)	37.02(9)	C(16P)-C(15P)-C(14P)	120.1(2)	
O(1)-C(11)	1.437(3)	C(9)-Cr(1)-C(6A)	77.80(8)	C(17P)-C(16P)-C(15P)	119.9(2)	
C(2)-C(3)	1.417(3)	C(10)-Cr(1)-C(6A)	65.66(8)	C(16P)-C(17P)-C(18P)	119.9(2)	
C(2)-C(21)	1.523(3)	C(1A)-Cr(1)-P(1)	90.08(8)	C(13P)-C(18P)-C(17P)	120.9(2)	
C(21)-C(22)	1.530(3)	C(1B)-Cr(1)-P(1)	89.05(8)	C(2)-C(1)-O(1)	116.9(2)	
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(8)-Cr(1)-P(1)	149.23(7)	C(2)-C(1)-C(10B)	122.7(2)	
C(3)-C(31)	1.510(3)	C(7)-Cr(1)-P(1)	162.04(7)	O(1)-C(1)-C(10B)	120.4(2)	
C(31)-C(32)	1.519(3)	C(9)-Cr(1)-P(1)	112.88(7)	C(1)-O(1)-C(11)	113.65(16)	
C(4)-O(4)	1.383(3)	C(10)-Cr(1)-P(1)	91.30(7)	C(1)-C(2)-C(3)	119.6(2)	
C(4)-C(4A)	1.409(3)	C(6A)-Cr(1)-P(1)	125.13(7)	C(1)-C(2)-C(21)	119.9(2)	
O(4)-Si(4)	1.6647(14)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)	157.88(9)	C(3)-C(2)-C(21)	120.6(2)	
Si(4)-C(42)	1.852(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)	113.89(8)	C(2)-C(21)-C(22)	114.1(2)	
Si(4)-C(41)	1.863(3)	C(8)-Cr(1)-C(10A)	78.45(9)	C(4)-C(3)-C(2)	118.4(2)	
Si(4)-C(43)	1.882(2)	C(7)-Cr(1)-C(10A)	65.94(9)	C(4)-C(3)-C(31)	120.0(2)	
C(43)-C(45)	1.530(4)			C(2)-C(3)-C(31)	121.5(2)	

C(3)-C(31)-C(32)	113.60(19)	C(1)-C(10B)-C(10A)	125.01(19)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	60.7(2)
C(3)-C(4)-O(4)	119.7(2)	C(4A)-C(10B)-C(10A)	118.1(2)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-42.2(2)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.3(2)	Torsion angles of 11 in			
O(4)-C(4)-C(4A)	117.7(2)	[deg].			
C(4)-O(4)-Si(4)	140.30(14)	<hr/>			
O(4)-Si(4)-C(42)	107.04(10)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-72(2)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-171.62(16)
O(4)-Si(4)-C(41)	106.30(9)	C(8)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	49(2)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-119.63(18)
C(42)-Si(4)-C(41)	108.46(12)	C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	19(2)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	137.41(17)
O(4)-Si(4)-C(43)	112.43(9)	C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	86(2)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(6P)	8.0(2)
C(42)-Si(4)-C(43)	112.12(11)	C(10)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	107(2)	C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	0.4(3)
C(41)-Si(4)-C(43)	110.23(12)	C(6A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	14(2)	P(1)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-179.96(16)
C(45)-C(43)-C(46)	109.9(2)	P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-161(2)	C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	0.1(3)
C(45)-C(43)-C(44)	108.1(2)	C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	89(2)	C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	-0.1(3)
C(46)-C(43)-C(44)	107.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	45(6)	C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	-0.5(4)
C(45)-C(43)-Si(4)	112.88(19)	C(8)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-36(6)	C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	1.1(3)
C(46)-C(43)-Si(4)	110.73(17)	C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-62(6)	C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	-1.0(3)
C(44)-C(43)-Si(4)	107.21(16)	C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-43(6)	P(1)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	179.33(17)
C(4)-C(4A)-C(10B)	119.5(2)	C(10)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-133(6)	C(1P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	8.1(2)
C(4)-C(4A)-C(5)	120.5(2)	C(6A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-99(6)	C(13P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	111.2(2)
C(10B)-C(4A)-C(5)	120.0(2)	P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	136(6)	Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-121.83(19)
C(6)-C(5)-C(4A)	122.4(2)	C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-127(6)	C(1P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-175.34(17)
C(5)-C(6)-C(6A)	120.6(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-100.62(10)	C(13P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-72.27(19)
C(7)-C(6A)-C(10A)	120.6(2)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	172.38(10)	Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(8P)	54.72(17)
C(7)-C(6A)-C(6)	120.1(2)	C(8)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-21.02(15)	C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-0.3(3)
C(10A)-C(6A)-C(6)	119.2(2)	C(7)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	77.6(2)	P(1)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-177.07(17)
C(7)-C(6A)-Cr(1)	67.88(12)	C(9)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-8.10(10)	C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	-0.5(4)
C(10A)-C(6A)-Cr(1)	74.72(12)	C(10)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	22.05(10)	C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	0.5(4)
C(6)-C(6A)-Cr(1)	127.76(16)	C(6A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	82.84(10)	C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	0.2(4)
C(8)-C(7)-C(6A)	121.1(2)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	58.42(10)	C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	1.0(3)
C(8)-C(7)-Cr(1)	71.21(14)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	136.92(10)	P(1)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	177.46(17)
C(6A)-C(7)-Cr(1)	75.10(15)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	49.93(10)	C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	-1.0(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.1(2)	C(8)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-143.48(14)	C(7P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	166.4(2)
C(7)-C(8)-Cr(1)	71.33(15)	C(7)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-44.9(2)	C(1P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	-87.5(2)
C(9)-C(8)-Cr(1)	72.59(15)	C(9)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-130.55(10)	Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(14P)	41.9(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(2)	C(10)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-100.40(9)	C(7P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	-15.3(2)
C(10)-C(9)-Cr(1)	72.29(14)	C(6A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-39.62(11)	C(1P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	90.8(2)
C(8)-C(9)-Cr(1)	69.91(13)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-64.03(9)	Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(18P)	-139.75(18)
C(9)-C(10)-C(10A)	121.8(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	16.40(10)	C(18P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-1.3(4)
C(9)-C(10)-Cr(1)	71.35(13)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-70.59(10)	P(1)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	177.05(19)
C(10A)-C(10)-Cr(1)	76.07(12)	C(8)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	96.00(14)	C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	0.8(4)
C(6A)-C(10A)-C(10)	116.8(2)	C(7)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-165.4(2)	C(14P)-C(15P)-C(16P)-C(17P)	0.4(4)
C(6A)-C(10A)-C(10B)	119.46(19)	C(9)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	108.92(10)	C(15P)-C(16P)-C(17P)-C(18P)	-1.0(4)
C(10)-C(10A)-C(10B)	123.8(2)	C(10)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	139.07(9)	C(14P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	0.8(4)
C(6A)-C(10A)-Cr(1)	69.45(12)	C(6A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-160.14(10)	P(1)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	-177.56(19)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	67.21(11)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	175.45(10)	C(16P)-C(17P)-C(18P)-C(13P)	0.4(4)
C(10B)-C(10A)-Cr(1)	133.71(16)			C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	104.2(2)
C(1)-C(10B)-C(4A)	116.9(2)			C(10B)-C(1)-O(1)-C(11)	-77.8(2)

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.55(17)	C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	141.52(16)	C(10)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-28.16(11)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(3)	6.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-133.44(16)	C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-100.44(14)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	6.0(3)	C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	102.82(15)	P(1)-Cr(1)-C(8)-C(9)	19.78(19)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(21)	-171.84(19)	C(7)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	132.8(2)	C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-64.81(12)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-95.9(3)	C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	65.05(15)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-2.1(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	85.7(3)	C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	28.80(14)	Cr(1)-C(8)-C(9)-C(10)	53.89(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.3(3)	P(1)-Cr(1)-C(6A)-C(10A)	-44.47(15)	C(7)-C(8)-C(9)-Cr(1)	-56.03(18)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	178.67(19)	C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-103.1(3)	C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	148.94(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-177.7(2)	C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-18.0(3)	C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-123.4(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	0.7(3)	C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-141.8(3)	C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-132.95(19)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-82.6(3)	C(7)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-111.8(3)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-102.60(15)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	95.3(3)	C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	-179.5(3)	C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-65.33(14)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-177.12(18)	C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	144.2(3)	P(1)-Cr(1)-C(9)-C(10)	57.88(14)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	0.9(3)	P(1)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	70.9(2)	C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-29.68(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-3.6(3)	C(10A)-Cr(1)-C(6A)-C(6)	115.4(3)	C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-78.11(14)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	174.4(2)	C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	1.4(3)	C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(8)	9.5(3)
C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	-87.2(3)	C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	178.6(2)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	30.35(12)
C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	99.0(3)	Cr(1)-C(6A)-C(7)-C(8)	56.67(19)	C(10)-Cr(1)-C(9)-C(8)	132.95(19)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	118.5(3)	C(10A)-C(6A)-C(7)-Cr(1)	-55.23(19)	C(6A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	67.62(13)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	-125.8(3)	C(6)-C(6A)-C(7)-Cr(1)	121.9(2)	P(1)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-169.17(10)
C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	-5.1(3)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	54.38(16)	C(10A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	103.27(14)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	62.2(2)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(8)	141.99(15)	C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	6.7(3)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	-58.5(2)	C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-30.38(13)	Cr(1)-C(9)-C(10)-C(10A)	59.46(19)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	-179.39(18)	C(10)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-66.54(14)	C(8)-C(9)-C(10)-Cr(1)	-52.80(19)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	-61.5(2)	C(6A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-130.9(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-37.76(19)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	177.88(18)	P(1)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-123.7(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(9)	140.9(2)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	56.9(2)	C(10A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-102.84(15)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(9)	28.98(13)
O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	-178.87(17)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-174.73(13)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(9)	66.33(15)
C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	60.5(2)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	-87.13(14)	C(6A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	102.89(16)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	-60.5(2)	C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	130.9(2)	P(1)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-128.69(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10B)	0.3(3)	C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	100.51(15)	C(10A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	131.0(2)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10B)	173.94(18)	C(10)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	64.35(14)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-168.80(15)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-177.6(2)	P(1)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	7.2(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	9.9(3)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	-4.0(3)	C(10A)-Cr(1)-C(7)-C(6A)	28.04(12)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-102.05(16)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	177.8(2)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.9(3)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-64.70(15)
C(10B)-C(4A)-C(5)-C(6)	-0.1(3)	Cr(1)-C(7)-C(8)-C(9)	56.64(18)	C(9)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-131.0(2)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(6A)	-2.0(4)	C(6A)-C(7)-C(8)-Cr(1)	-58.5(2)	C(6A)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	-28.14(14)
C(5)-C(6)-C(6A)-C(7)	-177.4(2)	C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-129.00(15)	P(1)-Cr(1)-C(10)-C(10A)	100.28(14)
C(5)-C(6)-C(6A)-C(10A)	-0.3(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-45.74(17)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	2.8(3)
C(5)-C(6)-C(6A)-Cr(1)	-93.2(3)	C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	130.13(19)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-174.35(19)
C(1A)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	8.7(2)	C(10)-Cr(1)-C(8)-C(7)	101.97(14)	Cr(1)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-49.28(17)
C(1B)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	93.73(15)	C(6A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	29.69(13)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-178.4(2)
C(8)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-30.02(13)	P(1)-Cr(1)-C(8)-C(7)	149.92(12)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	4.4(3)
C(9)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-67.79(14)	C(10A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	65.32(14)	Cr(1)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	129.48(19)
C(10)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-104.04(15)	C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	100.87(13)	C(7)-C(6A)-C(10A)-Cr(1)	52.08(18)
P(1)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-177.31(11)	C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-175.87(12)	C(6)-C(6A)-C(10A)-Cr(1)	-125.1(2)
C(10A)-Cr(1)-C(6A)-C(7)	-132.8(2)	C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-130.13(19)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-6.9(3)

Cr(1)-C(10)-C(10A)-C(6A)	50.33(18)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	174.4(2)
Cr(1)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-128.4(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-57.22(18)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-107.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	52.58(17)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-66.16(15)
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-28.91(14)
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-103.36(16)
C(10)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	-132.8(2)
P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(6A)	144.73(13)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	25.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-174.65(16)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	66.61(16)
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	103.86(17)
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	29.41(15)
C(6A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	132.8(2)
P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-82.51(15)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	141.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-59.0(2)
C(8)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-177.8(2)
C(7)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-140.5(2)
C(9)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	145.0(2)
C(10)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	115.6(3)
C(6A)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	-111.6(3)
P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10B)	33.1(2)
C(2)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-9.7(3)
O(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	172.52(18)
C(2)-C(1)-C(10B)-C(10A)	170.2(2)
O(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	-7.6(3)
C(4)-C(4A)-C(10B)-C(1)	6.1(3)
C(5)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-175.95(19)
C(4)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	-173.8(2)
C(5)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	4.2(3)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(1)	173.8(2)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-7.5(3)
Cr(1)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-97.2(3)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	-6.3(3)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	172.4(2)
Cr(1)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	82.7(3)

5.8. Pentacarbonyl-trimethylphosphit[[$(\eta^6-1,2,3,4,4a,10a:\eta^6-4b,5,6,7,8,8a)-1$ -*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]bischrom 12



Crystal data and structure refinement for 12

empirical formula	$C_{33}H_{43}Cr_2O_{10}PSi$
M [g/mol]	762.73
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK_{α} 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$ (No.14)
a [Å]	21.8178(4)
b [Å]	8.9275(3)
c [Å]	20.3375(6)
α [°]	90
β [°]	115.094(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	3587.41(17)

Z	4
crystal size [mm]	0.20x0.08x0.03
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.412
μ [mm ⁻¹]	0.737
$F(000)$	1592
θ range [°]	2.94 to 25.03
index ranges	-24 ≤ h ≤ 25
	-10 ≤ k ≤ 10
	-20 ≤ l ≤ 24
total reflections	19962
unique reflections	6316
R(int)	0.0692
R for (I > 2σ(I))	0.0473
wR ² (all data)	0.1119
goodness of fit on F^2	1.028
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.361 / -0.575

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 12. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7183(1)	3415(1)	5817(1)	18(1)
C(1A)	7252(2)	1518(5)	6167(2)	22(1)
O(1A)	7310(1)	299(3)	6400(1)	32(1)
C(1B)	6791(2)	3951(4)	6415(2)	24(1)
O(1B)	6574(1)	4303(3)	6830(1)	33(1)
P(1)	6165(1)	2811(1)	4942(1)	21(1)
O(1P)	5659(1)	4201(3)	4650(1)	27(1)
C(1P)	4987(2)	4038(5)	4075(2)	35(1)
O(2P)	6094(1)	2145(3)	4175(1)	24(1)
C(2P)	6209(2)	604(4)	4094(2)	35(1)
O(3P)	5704(1)	1529(3)	5076(1)	27(1)
C(3P)	5561(2)	1536(5)	5702(2)	33(1)
Cr(2)	9693(1)	1683(1)	5939(1)	20(1)
C(2A)	9910(2)	3636(5)	6242(2)	30(1)
O(2A)	10038(2)	4863(4)	6433(2)	50(1)
C(2B)	9576(2)	2281(4)	5022(2)	25(1)
O(2B)	9501(1)	2672(3)	4454(2)	38(1)
C(2C)	10587(2)	1327(5)	6155(2)	27(1)

O(2C)	11147(1)	1092(4)	6276(1)	40(1)
C(1)	7383(2)	4739(4)	4984(2)	18(1)
O(1)	6966(1)	4999(3)	4268(1)	18(1)
Si(1)	7099(1)	5743(1)	3583(1)	20(1)
C(11)	7454(2)	7656(5)	3828(2)	34(1)
C(12)	7697(2)	4627(5)	3346(2)	36(1)
C(13)	6223(2)	5744(4)	2828(2)	23(1)
C(14)	5953(2)	4143(5)	2645(2)	36(1)
C(15)	6245(2)	6471(5)	2152(2)	35(1)
C(16)	5742(2)	6655(5)	3049(2)	39(1)
C(2)	7404(2)	5759(4)	5516(2)	18(1)
C(21)	7013(2)	7222(4)	5310(2)	21(1)
C(22)	6370(2)	7318(4)	5430(2)	25(1)
C(3)	7842(2)	5416(4)	6257(2)	17(1)
C(31)	7926(2)	6531(4)	6855(2)	20(1)
C(32)	8514(2)	7590(4)	6981(2)	29(1)
C(4)	8250(2)	4132(4)	6436(2)	17(1)
O(4)	8704(1)	3961(3)	7161(1)	18(1)
C(41)	8481(2)	3035(4)	7597(2)	24(1)
C(4A)	8248(2)	3103(4)	5901(2)	16(1)
C(4B)	8699(2)	1783(4)	6037(2)	17(1)
C(5)	9254(2)	1478(4)	6727(2)	20(1)
C(6)	9684(2)	252(4)	6824(2)	23(1)
C(7)	9600(2)	-677(4)	6228(2)	24(1)
C(8)	9081(2)	-391(4)	5552(2)	22(1)
C(8A)	8624(2)	837(4)	5443(2)	18(1)
C(9)	8104(2)	1127(4)	4723(2)	21(1)
C(10)	7703(2)	2324(4)	4597(2)	19(1)
C(10A)	7776(2)	3396(4)	5157(2)	16(1)

Bond length in [Å].

Cr(1)-C(1A)	1.818(4)	O(1P)-C(1P)	1.444(4)	C(1)-O(1)	1.370(4)
Cr(1)-C(1B)	1.823(4)	O(2P)-C(2P)	1.421(5)	C(1)-C(2)	1.401(5)
Cr(1)-C(4)	2.220(3)	O(3P)-C(3P)	1.435(4)	C(1)-C(10A)	1.428(5)
Cr(1)-C(10A)	2.225(3)	Cr(2)-C(2C)	1.834(4)	O(1)-Si(1)	1.674(2)
Cr(1)-C(3)	2.229(3)	Cr(2)-C(2A)	1.842(4)	Si(1)-C(11)	1.854(4)
Cr(1)-P(1)	2.2457(10)	Cr(2)-C(2B)	1.850(4)	Si(1)-C(12)	1.862(4)
Cr(1)-C(1)	2.257(3)	Cr(2)-C(5)	2.196(3)	Si(1)-C(13)	1.876(4)
Cr(1)-C(4A)	2.273(3)	Cr(2)-C(6)	2.214(4)	C(13)-C(14)	1.530(5)
Cr(1)-C(2)	2.288(4)	Cr(2)-C(7)	2.220(4)	C(13)-C(16)	1.537(5)
Cr(1)-Z(Ar1)	1.742(2)	Cr(2)-C(8)	2.223(4)	C(13)-C(15)	1.540(5)
C(1A)-O(1A)	1.172(4)	Cr(2)-C(8A)	2.245(3)	C(2)-C(3)	1.434(5)
C(1B)-O(1B)	1.173(4)	Cr(2)-C(4B)	2.263(3)	C(2)-C(21)	1.519(5)
P(1)-O(1P)	1.598(3)	Cr(2)-Z(Ar2)	1.720(2)	C(21)-C(22)	1.526(5)
P(1)-O(2P)	1.614(3)	C(2A)-O(2A)	1.156(5)	C(3)-C(4)	1.402(5)
P(1)-O(3P)	1.620(3)	C(2B)-O(2B)	1.150(4)	C(3)-C(31)	1.521(5)
		C(2C)-O(2C)	1.159(4)	C(31)-C(32)	1.525(5)

C(4)-O(4)	1.391(4)	C(4)-Cr(1)-C(2)	66.34(12)	C(2B)-Cr(2)-C(4B)	110.46(13)
C(4)-C(4A)	1.423(5)	C(10A)-Cr(1)-C(2)	66.62(12)	C(5)-Cr(2)-C(4B)	37.60(12)
O(4)-C(41)	1.441(4)	C(3)-Cr(1)-C(2)	36.98(12)	C(6)-Cr(2)-C(4B)	67.12(12)
C(4A)-C(10A)	1.449(5)	P(1)-Cr(1)-C(2)	104.91(9)	C(7)-Cr(2)-C(4B)	79.31(13)
C(4A)-C(4B)	1.484(5)	C(1)-Cr(1)-C(2)	35.91(12)	C(8)-Cr(2)-C(4B)	66.98(13)
C(4B)-C(8A)	1.425(5)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	78.92(12)	C(8A)-Cr(2)-C(4B)	36.84(12)
C(4B)-C(5)	1.438(5)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.6(3)	O(2A)-C(2A)-Cr(2)	179.1(4)
C(5)-C(6)	1.399(5)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	176.2(3)	O(2B)-C(2B)-Cr(2)	179.1(4)
C(6)-C(7)	1.414(5)	O(1P)-P(1)-O(2P)	99.15(13)	O(2C)-C(2C)-Cr(2)	178.5(3)
C(7)-C(8)	1.385(5)	O(1P)-P(1)-O(3P)	103.42(14)	O(1)-C(1)-C(2)	120.0(3)
C(8)-C(8A)	1.434(5)	O(2P)-P(1)-O(3P)	95.18(13)	O(1)-C(1)-C(10A)	117.6(3)
C(8A)-C(9)	1.445(5)	O(1P)-P(1)-Cr(1)	113.75(10)	C(2)-C(1)-C(10A)	122.4(3)
C(9)-C(10)	1.335(5)	O(2P)-P(1)-Cr(1)	120.74(9)	O(1)-C(1)-Cr(1)	129.3(2)
C(10)-C(10A)	1.443(5)	O(3P)-P(1)-Cr(1)	120.80(10)	C(2)-C(1)-Cr(1)	73.28(19)

Angles in [deg].

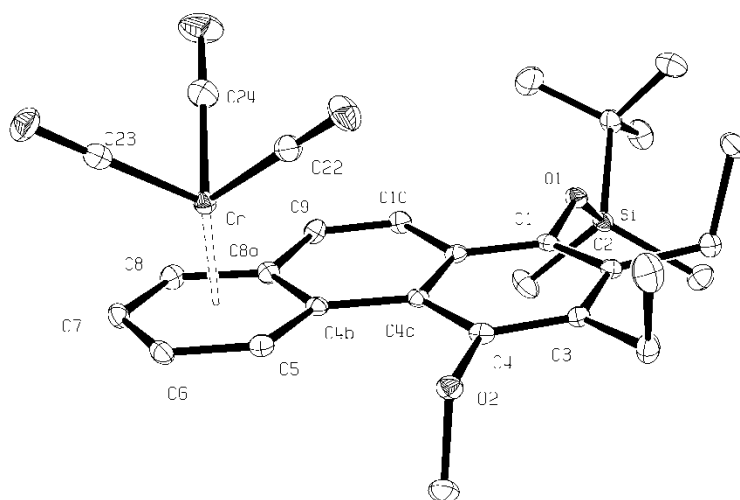
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	88.14(16)	C(1P)-O(1P)-P(1)	121.7(2)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	70.23(19)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	98.89(14)	C(2P)-O(2P)-P(1)	121.3(2)	C(1)-O(1)-Si(1)	132.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	102.84(14)	C(3P)-O(3P)-P(1)	122.0(2)	O(1)-Si(1)-C(11)	110.02(16)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	104.91(14)	C(2C)-Cr(2)-C(2A)	89.34(18)	O(1)-Si(1)-C(12)	112.98(16)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	164.19(15)	C(2C)-Cr(2)-C(2B)	88.31(15)	C(11)-Si(1)-C(12)	107.64(19)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	66.81(12)	C(2A)-Cr(2)-C(2B)	88.33(17)	O(1)-Si(1)-C(13)	101.89(14)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	131.12(14)	C(2C)-Cr(2)-C(5)	123.94(14)	C(11)-Si(1)-C(13)	112.58(18)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	85.81(14)	C(2A)-Cr(2)-C(5)	87.95(15)	C(12)-Si(1)-C(13)	111.76(18)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.74(12)	C(2B)-Cr(2)-C(5)	147.47(14)	C(14)-C(13)-C(16)	109.0(3)
C(10A)-Cr(1)-C(3)	78.89(12)	C(2C)-Cr(2)-C(6)	94.60(15)	C(14)-C(13)-C(15)	109.3(3)
C(1A)-Cr(1)-P(1)	88.63(11)	C(2A)-Cr(2)-C(6)	111.31(16)	C(16)-C(13)-C(15)	108.8(3)
C(1B)-Cr(1)-P(1)	90.26(11)	C(2B)-Cr(2)-C(6)	160.14(16)	C(14)-C(13)-Si(1)	110.6(3)
C(4)-Cr(1)-P(1)	165.02(9)	C(5)-Cr(2)-C(6)	36.99(13)	C(16)-C(13)-Si(1)	110.2(3)
C(10A)-Cr(1)-P(1)	98.80(9)	C(2C)-Cr(2)-C(7)	88.84(16)	C(15)-C(13)-Si(1)	108.9(2)
C(3)-Cr(1)-P(1)	139.77(9)	C(2A)-Cr(2)-C(7)	148.06(16)	C(1)-C(2)-C(3)	117.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	140.56(14)	C(2B)-Cr(2)-C(7)	123.48(16)	C(1)-C(2)-C(21)	121.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	131.19(15)	C(5)-Cr(2)-C(7)	67.02(14)	C(3)-C(2)-C(21)	121.3(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)	77.54(12)	C(6)-Cr(2)-C(7)	37.20(13)	C(1)-C(2)-Cr(1)	70.8(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1)	37.15(12)	C(2C)-Cr(2)-C(8)	111.02(16)	C(3)-C(2)-Cr(1)	69.26(19)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.42(12)	C(2A)-Cr(2)-C(8)	159.50(15)	C(21)-C(2)-Cr(1)	134.7(2)
P(1)-Cr(1)-C(1)	88.41(9)	C(2B)-Cr(2)-C(8)	94.47(15)	C(2)-C(21)-C(22)	116.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	86.85(14)	C(5)-Cr(2)-C(8)	78.79(13)	C(4)-C(3)-C(2)	121.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	137.42(14)	C(6)-Cr(2)-C(8)	66.14(14)	C(4)-C(3)-C(31)	118.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.90(12)	C(7)-Cr(2)-C(8)	36.31(13)	C(2)-C(3)-C(31)	120.1(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)	37.56(12)	C(2C)-Cr(2)-C(8A)	147.76(16)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.29(19)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.65(12)	C(2A)-Cr(2)-C(8A)	122.60(15)	C(2)-C(3)-Cr(1)	73.8(2)
P(1)-Cr(1)-C(4A)	131.80(9)	C(2B)-Cr(2)-C(8A)	88.36(14)	C(31)-C(3)-Cr(1)	133.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.62(12)	C(5)-Cr(2)-C(8A)	66.87(12)	C(3)-C(31)-C(32)	110.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	164.75(13)	C(6)-Cr(2)-C(8A)	78.72(13)	O(4)-C(4)-C(3)	116.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	98.60(15)	C(7)-Cr(2)-C(8A)	66.70(13)	O(4)-C(4)-C(4A)	120.6(3)
		C(8)-Cr(2)-C(8A)	37.45(12)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.3(3)
		C(2C)-Cr(2)-C(4B)	161.13(14)	O(4)-C(4)-Cr(1)	132.2(2)
		C(2A)-Cr(2)-C(4B)	93.01(15)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.97(18)

C(10A)-C(1)-O(1)-Si(1)	-83.6(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.1(5)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-116.7(4)
Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-169.80(17)	C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-173.8(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	139.7(3)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-57.0(3)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	55.7(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-154.6(2)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	63.3(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	175.5(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-64.5(2)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	-176.6(3)	C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-0.4(5)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.9(2)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-62.3(3)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-130.9(3)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	86.0(4)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	179.9(3)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-53.6(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.4(2)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	58.6(3)	C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	130.6(3)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	132.9(3)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	58.2(3)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	34.2(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.40(19)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-59.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	118.1(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	72.5(2)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	179.2(3)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-65.9(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	162.6(2)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	177.5(3)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-156.47(16)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-30.02(19)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	59.7(3)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-102.5(2)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-132.9(3)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-61.6(3)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.61(19)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-46.9(5)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.0(3)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-131.6(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-67.5(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	0.3(5)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	165.9(2)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-103.5(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	52.8(3)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-110.3(2)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	96.2(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-5.1(5)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	131.6(3)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-88.8(4)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	176.2(3)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.69(19)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	6.6(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-131.3(3)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-24.8(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-177.8(3)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	126.2(3)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.15(18)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-3.0(5)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-52.5(3)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	103.0(2)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	52.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	86.6(6)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-77.8(4)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	0.4(5)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-157.9(2)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	6.0(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	175.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	101.7(2)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-112.1(4)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-129.4(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	27.92(19)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-178.0(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	129.8(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	130.9(3)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	91.5(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-55.4(3)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-65.36(19)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	145.5(4)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-109.3(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	65.2(2)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-140.7(4)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-25.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-44.4(6)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	116.3(4)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	131.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	71.1(2)	C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	83.0(4)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.49(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.22(18)	C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-90.6(4)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	165.33(16)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-103.0(2)	Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	173.7(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	100.6(2)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	163.69(17)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	174.3(3)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-130.9(3)	C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	0.8(4)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	119.6(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.71(19)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-128.9(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-156.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-158.4(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.7(5)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-131.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-42.9(4)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-174.2(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-102.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-143.3(4)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	56.1(3)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	34.3(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	142.9(4)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-56.8(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-30.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-114.1(4)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	129.6(3)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-65.9(2)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	49.6(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-44.2(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	10.9(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	115.0(4)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	45.9(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	94.7(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-179.8(4)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-146.7(4)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	120.3(4)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	105.1(4)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.3(4)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-108.7(4)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-79.2(4)	P(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-163.6(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	148.7(4)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	11.9(5)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	175.8(3)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-74.4(3)

C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-139.1(3)	C(2B)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	14.0(4)	C(8A)-Cr(2)-C(8)-C(7)	-132.7(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-174.6(3)	C(6)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	-131.7(3)	C(4B)-Cr(2)-C(8)-C(7)	-103.8(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	178.6(3)	C(7)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	-102.7(2)	C(2C)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	-171.3(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-3.2(4)	C(8)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	-66.7(2)	C(2A)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	15.8(5)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	83.6(4)	C(8A)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	-29.4(2)	C(2B)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	-81.4(2)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-7.3(5)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	3.2(5)	C(5)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	66.4(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	170.9(3)	Cr(2)-C(5)-C(6)-C(7)	-54.0(3)	C(6)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	103.0(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-102.3(4)	C(4B)-C(5)-C(6)-Cr(2)	57.2(3)	C(7)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	132.7(3)
C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	-94.5(4)	C(2C)-Cr(2)-C(6)-C(5)	145.5(2)	C(4B)-Cr(2)-C(8)-C(8A)	28.94(19)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	83.7(4)	C(2A)-Cr(2)-C(6)-C(5)	54.4(3)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	1.7(5)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	170.57(16)	C(2B)-Cr(2)-C(6)-C(5)	-116.7(4)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	176.1(3)
C(2C)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	-117.2(5)	C(7)-Cr(2)-C(6)-C(5)	-132.5(3)	Cr(2)-C(4B)-C(8A)-C(8)	53.9(3)
C(2A)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	146.0(2)	C(8)-Cr(2)-C(6)-C(5)	-103.5(2)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-176.2(3)
C(2B)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	56.7(2)	C(8A)-Cr(2)-C(6)-C(5)	-66.4(2)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-1.8(5)
C(5)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	-131.3(3)	C(4B)-Cr(2)-C(6)-C(5)	-29.6(2)	Cr(2)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-124.1(3)
C(6)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	-102.1(2)	C(2C)-Cr(2)-C(6)-C(7)	-82.0(2)	C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr(2)	-52.2(3)
C(7)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	-65.2(2)	C(2A)-Cr(2)-C(6)-C(7)	-173.1(2)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr(2)	122.3(3)
C(8)-Cr(2)-C(4B)-C(8A)	-29.4(2)	C(2B)-Cr(2)-C(6)-C(7)	15.8(5)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-0.1(5)
C(2C)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	14.1(6)	C(5)-Cr(2)-C(6)-C(7)	132.5(3)	Cr(2)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-54.7(3)
C(2A)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	-82.7(2)	C(8)-Cr(2)-C(6)-C(7)	28.99(19)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	177.8(3)
C(2B)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	-172.0(2)	C(8A)-Cr(2)-C(6)-C(7)	66.2(2)	Cr(2)-C(8)-C(8A)-C(9)	123.2(3)
C(6)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	29.2(2)	C(4B)-Cr(2)-C(6)-C(7)	102.9(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(2)	54.6(3)
C(7)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	66.0(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.5(5)	C(2C)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	147.4(3)
C(8)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	101.9(2)	Cr(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-55.1(3)	C(2A)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	-41.5(3)
C(8A)-Cr(2)-C(4B)-C(5)	131.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)-Cr(2)	53.6(3)	C(2B)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	-128.4(2)
C(2C)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	130.5(5)	C(2C)-Cr(2)-C(7)-C(8)	-129.3(2)	C(5)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	29.9(2)
C(2A)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	33.7(3)	C(2A)-Cr(2)-C(7)-C(8)	143.8(3)	C(6)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	66.7(2)
C(2B)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	-55.6(3)	C(2B)-Cr(2)-C(7)-C(8)	-42.1(3)	C(7)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	103.8(2)
C(5)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	116.4(4)	C(5)-Cr(2)-C(7)-C(8)	102.7(2)	C(8)-Cr(2)-C(8A)-C(4B)	132.0(3)
C(6)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	145.6(3)	C(6)-Cr(2)-C(7)-C(8)	131.5(3)	C(2C)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	15.3(4)
C(7)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	-177.5(3)	C(8A)-Cr(2)-C(7)-C(8)	29.1(2)	C(2A)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	-173.5(2)
C(8)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	-141.7(3)	C(4B)-Cr(2)-C(7)-C(8)	65.5(2)	C(2B)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	99.5(2)
C(8A)-Cr(2)-C(4B)-C(4A)	-112.3(4)	C(2C)-Cr(2)-C(7)-C(6)	99.2(2)	C(5)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	-102.1(2)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-3.3(5)	C(2A)-Cr(2)-C(7)-C(6)	12.3(4)	C(6)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	-65.3(2)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-177.4(3)	C(2B)-Cr(2)-C(7)-C(6)	-173.6(2)	C(7)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	-28.3(2)
Cr(2)-C(4B)-C(5)-C(6)	-56.5(3)	C(5)-Cr(2)-C(7)-C(6)	-28.79(19)	C(4B)-Cr(2)-C(8A)-C(8)	-132.0(3)
C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr(2)	53.2(3)	C(8)-Cr(2)-C(7)-C(6)	-131.5(3)	C(2C)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	-97.0(4)
C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr(2)	-120.9(3)	C(8A)-Cr(2)-C(7)-C(6)	-102.4(2)	C(2A)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	74.1(4)
C(2C)-Cr(2)-C(5)-C(6)	-42.9(3)	C(4B)-Cr(2)-C(7)-C(6)	-66.1(2)	C(2B)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	-12.8(3)
C(2A)-Cr(2)-C(5)-C(6)	-130.7(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.0(5)	C(5)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	145.5(3)
C(2B)-Cr(2)-C(5)-C(6)	145.6(3)	Cr(2)-C(7)-C(8)-C(8A)	-54.8(3)	C(6)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	-177.7(3)
C(7)-Cr(2)-C(5)-C(6)	28.9(2)	C(6)-C(7)-C(8)-Cr(2)	54.7(3)	C(7)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	-140.6(3)
C(8)-Cr(2)-C(5)-C(6)	65.0(2)	C(2C)-Cr(2)-C(8)-C(7)	56.0(2)	C(8)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	-112.3(4)
C(8A)-Cr(2)-C(5)-C(6)	102.3(2)	C(2A)-Cr(2)-C(8)-C(7)	-116.9(4)	C(4B)-Cr(2)-C(8A)-C(9)	115.6(4)
C(4B)-Cr(2)-C(5)-C(6)	131.7(3)	C(2B)-Cr(2)-C(8)-C(7)	145.9(2)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	2.7(5)
C(2C)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	-174.6(2)	C(5)-Cr(2)-C(8)-C(7)	-66.3(2)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-175.2(3)
C(2A)-Cr(2)-C(5)-C(4B)	97.6(2)	C(6)-Cr(2)-C(8)-C(7)	-29.7(2)	Cr(2)-C(8A)-C(9)-C(10)	-88.1(4)

C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	1.7(5)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-174.3(3)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-179.3(3)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-3.3(5)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	7.4(4)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-40.1(3)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	175.5(3)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-121.8(3)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-115.5(4)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	121.6(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-52.4(3)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	114.8(4)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	177.2(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	129.2(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-142.6(3)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-4.1(5)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	166.4(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-63.9(2)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-57.9(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-48.8(6)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	80.9(6)
O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-124.9(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-100.2(2)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	29.52(19)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	53.8(3)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-63.7(2)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	66.0(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	173.6(3)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	75.47(19)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-154.84(18)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-6.9(5)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-129.7(3)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	129.7(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-96.6(4)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-27.05(19)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	102.6(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	5.3(4)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	50.9(3)		
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-173.0(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-164.4(5)		
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	57.7(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	144.3(3)		

5.9. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethyl-silyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom 3



Crystal data and structure refinement for 3.

empirical formula	C ₂₈ H ₃₄ CrO ₅ Si
M [g/mol]	530.66
T [K]	100(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	monoclinic

space group	P2 ₁ /c (no.14)
<i>a</i> [Å]	11.2558(6)
<i>b</i> [Å]	19.8382(12)
<i>c</i> [Å]	12.4432(6)
α [°]	90
β [°]	104.681(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2687.8(3)
<i>Z</i>	4
crystal size [mm]	0.24x0.20x0.04
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.311
μ [mm ⁻¹]	0.505
<i>F</i> (000)	1120
θ range [°]	3.00 to 27.49
index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
total reflections	32675
unique reflections	6118
R(int)	0.0851
R for (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0402
<i>wR</i> ² (all data)	0.0859
goodness of fit on <i>F</i> ²	0.905
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.315 / -0.418

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 4. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	1720(1)	1112(1)	450(1)	19(1)
C(1)	6122(2)	2185(1)	2548(2)	17(1)
C(2)	6024(2)	2885(1)	2476(2)	17(1)
C(3)	5114(2)	3163(1)	1587(2)	18(1)
C(4)	4341(2)	2743(1)	828(2)	18(1)
C(5)	2448(2)	1781(1)	-640(2)	19(1)
C(6)	1658(2)	1322(1)	-1304(2)	20(1)

C(7)	1827(2)	627(1)	-1117(2)	21(1)
C(8)	2802(2)	400(1)	-281(2)	22(1)
C(9)	4627(2)	614(1)	1289(2)	22(1)
C(10)	5389(2)	1038(1)	1966(2)	20(1)
C(11)	8618(2)	1193(1)	5082(2)	25(1)
C(12)	7750(3)	588(2)	4996(3)	42(1)
C(13)	9954(3)	954(2)	5491(2)	37(1)
C(14)	8355(3)	1691(2)	5929(2)	37(1)
C(15)	8554(3)	1007(2)	2596(2)	36(1)
C(16)	9535(2)	2285(2)	3737(3)	31(1)
C(17)	6845(2)	3311(1)	3360(2)	21(1)
C(18)	6358(2)	3370(2)	4402(2)	28(1)
C(19)	4894(2)	3916(1)	1477(2)	25(1)
C(20)	3825(3)	4125(2)	1951(3)	34(1)
C(21)	3950(3)	3133(2)	-1017(2)	26(1)
C(22)	1493(2)	1850(1)	1283(2)	25(1)
C(23)	63(2)	949(1)	110(2)	24(1)
C(24)	1847(2)	560(1)	1660(2)	31(1)
C(4A)	4367(2)	2032(1)	939(2)	15(1)
C(4B)	3496(2)	1569(1)	215(2)	17(1)
C(8A)	3660(2)	859(1)	392(2)	18(1)
C(10A)	5301(2)	1756(1)	1820(2)	17(1)
O(1)	6961(1)	1900(1)	3438(1)	20(1)
O(2)	3493(1)	3055(1)	-38(1)	21(1)
O(3)	1360(2)	2316(1)	1797(1)	35(1)
O(4)	-981(2)	836(1)	-100(1)	33(1)
O(5)	1915(2)	208(1)	2415(2)	56(1)
Si	8393(1)	1610(1)	3689(1)	20(1)

Bond lengths [Å].

Cr-C(23)	1.833(2)	C(4)-O(2)	1.390(3)	C(11)-C(12)	1.534(4)
Cr-C(24)	1.838(3)	C(4)-C(4A)	1.417(3)	C(11)-C(13)	1.535(3)
Cr-C(22)	1.848(3)	C(5)-C(6)	1.389(3)	C(11)-Si	1.879(2)
Cr-C(5)	2.200(2)	C(5)-C(4B)	1.436(3)	C(12)-H(12A)	1.02(3)
Cr-C(7)	2.205(2)	C(5)-H(5)	0.94(2)	C(12)-H(12B)	0.89(3)
Cr-C(6)	2.207(2)	C(6)-C(7)	1.403(3)	C(12)-H(12C)	1.01(3)
Cr-C(8)	2.207(2)	C(6)-H(6)	0.92(2)	C(13)-H(13A)	0.97(3)
Cr-C(8A)	2.259(2)	C(7)-C(8)	1.382(3)	C(13)-H(13B)	0.97(3)
Cr-C(4B)	2.281(2)	C(7)-H(7)	0.95(2)	C(13)-H(13C)	0.94(2)
C(1)-O(1)	1.381(2)	C(8)-C(8A)	1.433(3)	C(14)-H(14A)	0.95(3)
C(1)-C(2)	1.393(3)	C(8)-H(8)	0.90(2)	C(14)-H(14B)	0.98(3)
C(1)-C(10A)	1.407(3)	C(9)-C(10)	1.336(3)	C(14)-H(14C)	1.03(3)
C(2)-C(3)	1.416(3)	C(9)-C(8A)	1.432(3)	C(15)-Si	1.855(3)
C(2)-C(17)	1.505(3)	C(9)-H(9)	0.93(2)	C(15)-H(15A)	0.94(3)
C(3)-C(4)	1.388(3)	C(10)-C(10A)	1.437(3)	C(15)-H(15B)	0.94(3)
C(3)-C(19)	1.515(3)	C(10)-H(10)	0.88(2)	C(15)-H(15C)	0.93(3)
		C(11)-C(14)	1.528(4)	C(16)-Si	1.846(3)

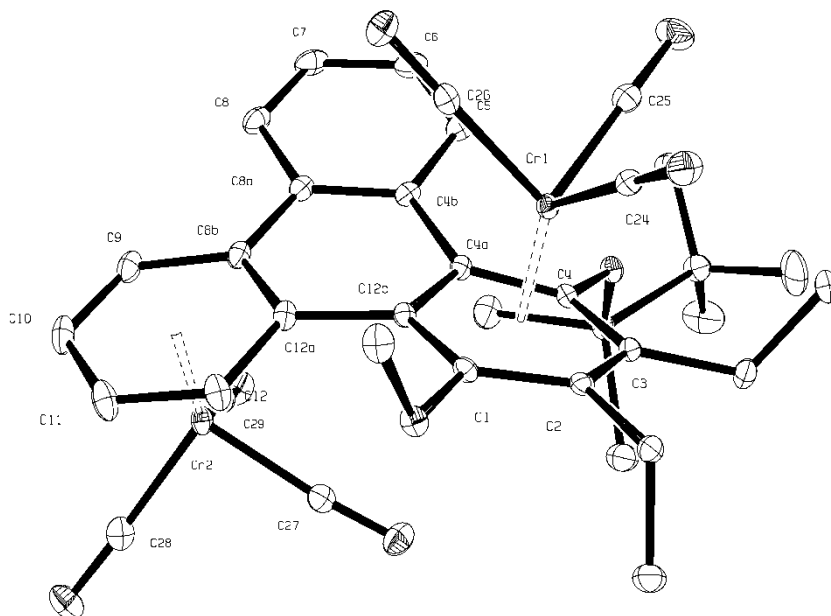
C(16)-H(16A)	0.95(3)	C(7)-Cr-C(8)	36.52(8)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.4(2)
C(16)-H(16B)	0.93(3)	C(6)-Cr-C(8)	66.12(9)	C(7)-C(8)-Cr	71.69(13)
C(16)-H(16C)	1.01(3)	C(23)-Cr-C(8A)	152.61(9)	C(8A)-C(8)-Cr	73.29(12)
C(17)-C(18)	1.535(3)	C(24)-Cr-C(8A)	91.07(9)	C(7)-C(8)-H(8)	123.1(14)
C(17)-H(17A)	0.99(2)	C(22)-Cr-C(8A)	117.77(9)	C(8A)-C(8)-H(8)	115.3(14)
C(17)-H(17B)	0.97(2)	C(5)-Cr-C(8A)	66.42(8)	Cr-C(8)-H(8)	123.1(13)
C(18)-H(18A)	1.00(3)	C(7)-Cr-C(8A)	66.71(8)	C(10)-C(9)-C(8A)	121.2(2)
C(18)-H(18B)	0.98(2)	C(6)-Cr-C(8A)	78.36(8)	C(10)-C(9)-H(9)	121.7(14)
C(18)-H(18C)	0.97(3)	C(8)-Cr-C(8A)	37.42(8)	C(8A)-C(9)-H(9)	117.0(14)
C(19)-C(20)	1.525(3)	C(23)-Cr-C(4B)	156.04(9)	C(9)-C(10)-C(10A)	122.1(2)
C(19)-H(19A)	0.99(2)	C(24)-Cr-C(4B)	116.96(10)	C(9)-C(10)-H(10)	121.8(15)
C(19)-H(19B)	0.97(2)	C(22)-Cr-C(4B)	90.42(9)	C(10A)-C(10)-H(10)	116.1(15)
C(20)-H(20A)	0.93(3)	C(5)-Cr-C(4B)	37.34(8)	C(14)-C(11)-C(12)	108.8(2)
C(20)-H(20B)	0.97(3)	C(7)-Cr-C(4B)	79.25(8)	C(14)-C(11)-C(13)	108.4(2)
C(20)-H(20C)	0.95(2)	C(6)-Cr-C(4B)	66.82(8)	C(12)-C(11)-C(13)	109.6(2)
C(21)-O(2)	1.445(3)	C(8)-Cr-C(4B)	66.95(8)	C(14)-C(11)-Si	110.27(18)
C(21)-H(21A)	1.01(2)	C(8A)-Cr-C(4B)	36.73(8)	C(12)-C(11)-Si	110.22(18)
C(21)-H(21B)	0.98(3)	O(1)-C(1)-C(2)	119.13(19)	C(13)-C(11)-Si	109.51(17)
C(21)-H(21C)	1.00(2)	O(1)-C(1)-C(10A)	118.19(19)	C(11)-C(12)-H(12A)	107.9(17)
C(22)-O(3)	1.156(3)	C(2)-C(1)-C(10A)	122.2(2)	C(11)-C(12)-H(12B)	110.6(18)
C(23)-O(4)	1.159(3)	C(1)-C(2)-C(3)	118.0(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	110(2)
C(24)-O(5)	1.157(3)	C(1)-C(2)-C(17)	119.3(2)	C(11)-C(12)-H(12C)	108.6(16)
C(4A)-C(10A)	1.423(3)	C(3)-C(2)-C(17)	122.7(2)	H(12A)-C(12)-H(12C)	108(2)
C(4A)-C(4B)	1.473(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(2)	H(12B)-C(12)-H(12C)	112(2)
C(4B)-C(8A)	1.430(3)	C(4)-C(3)-C(19)	118.1(2)	C(11)-C(13)-H(13A)	111.9(14)
O(1)-Si	1.6648(15)	C(2)-C(3)-C(19)	121.6(2)	C(11)-C(13)-H(13B)	107.1(15)

Angles in [deg].

C(23)-Cr-C(24)	87.00(10)	C(3)-C(4)-O(2)	116.72(19)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109(2)
C(23)-Cr-C(22)	89.58(10)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.5(2)	C(11)-C(13)-H(13C)	112.7(16)
C(24)-Cr-C(22)	90.34(11)	O(2)-C(4)-C(4A)	120.73(19)	H(13A)-C(13)-H(13C)	106(2)
C(23)-Cr-C(5)	118.70(9)	C(6)-C(5)-C(4B)	122.0(2)	H(13B)-C(13)-H(13C)	110(2)
C(24)-Cr-C(5)	154.29(10)	C(6)-C(5)-Cr	71.88(13)	C(11)-C(14)-H(14A)	111.6(15)
C(22)-Cr-C(5)	89.64(9)	C(4B)-C(5)-Cr	74.39(12)	C(11)-C(14)-H(14B)	113.1(14)
C(23)-Cr-C(7)	89.94(9)	C(6)-C(5)-H(5)	119.6(13)	H(14A)-C(14)-H(14B)	106(2)
C(24)-Cr-C(7)	117.02(10)	C(4B)-C(5)-H(5)	118.4(13)	C(11)-C(14)-H(14C)	107.7(17)
C(22)-Cr-C(7)	152.57(10)	Cr-C(5)-H(5)	126.2(12)	H(14A)-C(14)-H(14C)	108(2)
C(5)-Cr-C(7)	66.75(9)	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(2)	H(14B)-C(14)-H(14C)	110(2)
C(23)-Cr-C(6)	91.70(9)	C(5)-C(6)-Cr	71.36(13)	Si-C(15)-H(15A)	107.8(17)
C(24)-Cr-C(6)	154.11(10)	C(7)-C(6)-Cr	71.41(13)	Si-C(15)-H(15B)	112.4(16)
C(22)-Cr-C(6)	115.52(10)	C(5)-C(6)-H(6)	119.7(14)	H(15A)-C(15)-H(15B)	111(2)
C(5)-Cr-C(6)	36.76(8)	C(7)-C(6)-H(6)	119.7(14)	Si-C(15)-H(15C)	109.0(18)
C(7)-Cr-C(6)	37.09(9)	Cr-C(6)-H(6)	126.2(12)	H(15A)-C(15)-H(15C)	113(2)
C(23)-Cr-C(8)	115.26(10)	C(8)-C(7)-C(6)	119.6(2)	H(15B)-C(15)-H(15C)	104(2)
C(24)-Cr-C(8)	91.13(10)	C(8)-C(7)-Cr	71.79(13)	Si-C(16)-H(16A)	107.8(15)
C(22)-Cr-C(8)	155.17(10)	C(6)-C(7)-Cr	71.50(13)	Si-C(16)-H(16B)	112.8(16)
C(5)-Cr-C(8)	78.54(9)	C(8)-C(7)-H(7)	118.5(13)	H(16A)-C(16)-H(16B)	112(2)
		C(6)-C(7)-H(7)	121.8(13)	Si-C(16)-H(16C)	106.3(17)
		Cr-C(7)-H(7)	125.7(12)	H(16A)-C(16)-H(16C)	113(2)

C(1)-C(2)-C(17)-C(18)	-81.3(3)	C(7)-Cr-C(4B)-C(8A)	-65.26(13)	C(8)-Cr-C(8A)-C(9)	-113.1(3)
C(3)-C(2)-C(17)-C(18)	96.3(3)	C(6)-Cr-C(4B)-C(8A)	-101.95(14)	C(4B)-Cr-C(8A)-C(9)	114.5(2)
C(4)-C(3)-C(19)-C(20)	78.5(3)	C(8)-Cr-C(4B)-C(8A)	-29.19(13)	C(23)-Cr-C(8A)-C(8)	4.9(3)
C(2)-C(3)-C(19)-C(20)	-97.3(3)	C(23)-Cr-C(4B)-C(5)	1.0(3)	C(24)-Cr-C(8A)-C(8)	90.45(15)
C(23)-Cr-C(22)-O(3)	-134(16)	C(24)-Cr-C(4B)-C(5)	-179.45(14)	C(22)-Cr-C(8A)-C(8)	-178.60(14)
C(24)-Cr-C(22)-O(3)	139(16)	C(22)-Cr-C(4B)-C(5)	-88.86(14)	C(5)-Cr-C(8A)-C(8)	-102.35(15)
C(5)-Cr-C(22)-O(3)	-15(16)	C(7)-Cr-C(4B)-C(5)	65.57(14)	C(7)-Cr-C(8A)-C(8)	-28.67(13)
C(7)-Cr-C(22)-O(3)	-45(16)	C(6)-Cr-C(4B)-C(5)	28.88(13)	C(6)-Cr-C(8A)-C(8)	-65.73(14)
C(6)-Cr-C(22)-O(3)	-42(16)	C(8)-Cr-C(4B)-C(5)	101.65(14)	C(4B)-Cr-C(8A)-C(8)	-132.40(19)
C(8)-Cr-C(22)-O(3)	46(16)	C(8A)-Cr-C(4B)-C(5)	130.84(19)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	175.52(16)
C(8A)-Cr-C(22)-O(3)	48(16)	C(23)-Cr-C(4B)-C(4A)	118.4(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	3.2(3)
C(4B)-Cr-C(22)-O(3)	22(16)	C(24)-Cr-C(4B)-C(4A)	-62.1(2)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-3.7(3)
C(24)-Cr-C(23)-O(4)	-33(14)	C(22)-Cr-C(4B)-C(4A)	28.5(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-176.12(18)
C(22)-Cr-C(23)-O(4)	-123(14)	C(5)-Cr-C(4B)-C(4A)	117.3(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	1.7(3)
C(5)-Cr-C(23)-O(4)	147(14)	C(7)-Cr-C(4B)-C(4A)	-177.1(2)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-177.93(17)
C(7)-Cr-C(23)-O(4)	84(14)	C(6)-Cr-C(4B)-C(4A)	146.2(2)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-179.03(17)
C(6)-Cr-C(23)-O(4)	121(14)	C(8)-Cr-C(4B)-C(4A)	-141.0(2)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	1.3(3)
C(8)-Cr-C(23)-O(4)	57(14)	C(8A)-Cr-C(4B)-C(4A)	-111.8(2)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-179.81(19)
C(8A)-Cr-C(23)-O(4)	53(14)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-175.01(17)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	0.9(3)
C(4B)-Cr-C(23)-O(4)	147(14)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	2.5(3)	C(2)-C(1)-O(1)-Si	-95.8(2)
C(23)-Cr-C(24)-O(5)	32(18)	Cr-C(4B)-C(8A)-C(9)	-123.00(18)	C(10A)-C(1)-O(1)-Si	91.5(2)
C(22)-Cr-C(24)-O(5)	121(18)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	0.6(3)	C(3)-C(4)-O(2)-C(21)	93.0(2)
C(5)-Cr-C(24)-O(5)	-149(18)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	178.13(17)	C(4A)-C(4)-O(2)-C(21)	-89.4(2)
C(7)-Cr-C(24)-O(5)	-57(18)	Cr-C(4B)-C(8A)-C(8)	52.64(16)	C(1)-O(1)-Si-C(16)	69.3(2)
C(6)-Cr-C(24)-O(5)	-56(18)	C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr	-52.00(15)	C(1)-O(1)-Si-C(15)	-50.8(2)
C(8)-Cr-C(24)-O(5)	-83(18)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr	125.49(16)	C(1)-O(1)-Si-C(11)	-170.8(2)
C(8A)-Cr-C(24)-O(5)	-121(18)	C(10)-C(9)-C(8A)-C(4B)	-0.3(3)	C(14)-C(11)-Si-O(1)	-55.36(19)
C(4B)-Cr-C(24)-O(5)	-148(18)	C(10)-C(9)-C(8A)-C(8)	-175.9(2)	C(12)-C(11)-Si-O(1)	64.8(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-5.3(3)	C(10)-C(9)-C(8A)-Cr	-90.0(2)	C(13)-C(11)-Si-O(1)	-174.61(18)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(10A)	177.18(16)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.3(3)	C(14)-C(11)-Si-C(16)	65.7(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	174.34(18)	Cr-C(8)-C(8A)-C(4B)	-54.11(17)	C(12)-C(11)-Si-C(16)	-174.1(2)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-3.2(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	176.95(19)	C(13)-C(11)-Si-C(16)	-53.6(2)
C(6)-C(5)-C(4B)-C(8A)	-3.0(3)	Cr-C(8)-C(8A)-C(9)	121.51(18)	C(14)-C(11)-Si-C(15)	-174.48(19)
Cr-C(5)-C(4B)-C(8A)	53.25(15)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	55.44(18)	C(12)-C(11)-Si-C(15)	-54.3(2)
C(6)-C(5)-C(4B)-C(4A)	179.65(19)	C(23)-Cr-C(8A)-C(4B)	137.30(19)	C(13)-C(11)-Si-C(15)	66.3(2)
Cr-C(5)-C(4B)-C(4A)	-124.09(18)	C(24)-Cr-C(8A)-C(4B)	-137.15(14)		
C(6)-C(5)-C(4B)-Cr	-56.26(17)	C(22)-Cr-C(8A)-C(4B)	-46.21(16)		
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	177.41(18)	C(5)-Cr-C(8A)-C(4B)	30.05(12)		
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-3.0(3)	C(7)-Cr-C(8A)-C(4B)	103.72(14)		
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-5.3(3)	C(6)-Cr-C(8A)-C(4B)	66.66(13)		
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	174.31(18)	C(8)-Cr-C(8A)-C(4B)	132.40(19)		
C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr	-94.4(2)	C(23)-Cr-C(8A)-C(9)	-108.2(3)		
C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr	85.2(2)	C(24)-Cr-C(8A)-C(9)	-22.6(2)		
C(23)-Cr-C(4B)-C(8A)	-129.8(2)	C(22)-Cr-C(8A)-C(9)	68.3(2)		
C(24)-Cr-C(4B)-C(8A)	49.71(16)	C(5)-Cr-C(8A)-C(9)	144.6(2)		
C(22)-Cr-C(4B)-C(8A)	140.31(14)	C(7)-Cr-C(8A)-C(9)	-141.8(2)		
C(5)-Cr-C(4B)-C(8A)	-130.84(19)	C(6)-Cr-C(8A)-C(9)	-178.8(2)		

5.10. Hexacarbonyl[(η^6 : η^6 -[1,2,3,4,4a,12b:8b,9,10,11,12,12a])-1-tert-butyl-2,3-diethyl-4-methoxy-triphenyl]bischrom 18



Crystal data and structure refinement for 3.

empirical formula	$C_{35}H_{36}Cr_2O_8Si$
M [g/mol]	716.73
T [K]	123(2)
λ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073
crystal system	Triclinic
space group	P1 (no.14)
a [Å]	8.0461(3)
b [Å]	10.9062(2)
c [Å]	19.5740(6)
α [°]	105.7040(15)
β [°]	94.8208(15)
γ [°]	90.4919(17)
V [Å ³]	1646.82(9)

Z	2
crystal size [mm]	0.36x0.28x0.16
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.445
μ [mm ⁻¹]	0.747
$F(000)$	744
θ range [°]	2.67 to 30.00
index ranges	-11 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 15 -27 ≤ l ≤ 27
total reflections	24253
unique reflections	9526
R(int)	0.0478
R for (I > 2σ(I))	0.0358
wR ² (all data)	0.0875
goodness of fit on F^2	0.995
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.390 / -0.524

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 4. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7639(2)	9634(1)	1444(1)	15(1)
C(2)	7911(2)	8894(1)	1934(1)	16(1)
C(3)	7729(2)	9451(1)	2664(1)	16(1)
C(4)	7122(2)	10704(1)	2876(1)	15(1)
C(4A)	6601(2)	11392(1)	2372(1)	15(1)
C(4B)	5579(2)	12546(1)	2546(1)	17(1)
C(5)	4632(2)	12839(2)	3135(1)	21(1)
C(6)	3658(2)	13898(2)	3277(1)	27(1)
C(7)	3584(2)	14690(2)	2830(1)	29(1)
C(8)	4442(2)	14392(2)	2233(1)	25(1)
C(8A)	5444(2)	13321(1)	2076(1)	18(1)
C(8B)	6317(2)	12988(1)	1427(1)	19(1)
C(9)	6501(2)	13897(2)	1020(1)	23(1)
C(10)	7357(3)	13619(2)	415(1)	28(1)
C(11)	8104(3)	12428(2)	194(1)	26(1)
C(12)	7971(2)	11523(2)	578(1)	22(1)
C(12A)	7044(2)	11780(1)	1192(1)	18(1)
C(12B)	7062(2)	10895(1)	1653(1)	15(1)

C(13)	6667(3)	8596(2)	232(1)	24(1)
C(14)	8536(2)	7559(1)	1669(1)	18(1)
C(15)	10438(2)	7552(2)	1695(1)	25(1)
C(16)	8194(2)	8740(2)	3217(1)	21(1)
C(17)	6768(3)	7967(2)	3382(1)	32(1)
C(18)	10470(3)	11767(2)	4082(1)	32(1)
C(19)	8208(3)	13897(2)	4037(1)	33(1)
C(20)	7510(3)	12239(2)	5048(1)	25(1)
C(21)	7441(4)	10872(2)	5108(1)	49(1)
C(22)	8705(3)	13041(2)	5658(1)	48(1)
C(23)	5756(3)	12779(2)	5112(1)	42(1)
C(24)	4712(2)	7830(2)	1592(1)	19(1)
C(25)	3835(2)	9607(2)	2657(1)	21(1)
C(26)	3625(2)	9912(1)	1395(1)	18(1)
C(27)	10340(2)	12436(2)	1840(1)	22(1)
C(28)	10851(3)	13923(2)	987(1)	24(1)
C(29)	9222(2)	14652(2)	2134(1)	20(1)
Cr(1)	5323(1)	9509(1)	1978(1)	14(1)
Cr(2)	9011(1)	13306(1)	1315(1)	18(1)
O(1)	8039(2)	9071(1)	756(1)	18(1)
O(2)	6972(2)	11222(1)	3583(1)	18(1)
O(3)	4352(2)	6757(1)	1333(1)	27(1)
O(4)	2921(2)	9667(1)	3087(1)	34(1)
O(5)	2544(2)	10140(1)	1023(1)	28(1)
O(6)	11061(2)	11900(1)	2195(1)	31(1)
O(7)	11959(2)	14290(1)	749(1)	34(1)
O(8)	9347(2)	15464(1)	2656(1)	28(1)
Si	8291(1)	12278(1)	4176(1)	19(1)

Bond lengths [Å].

C(1)-O(1)	1.3871(18)	C(4B)-C(5)	1.401(2)	C(10)-C(11)	1.410(3)
C(1)-C(2)	1.416(2)	C(4B)-C(8A)	1.407(2)	C(10)-Cr(2)	2.2199(19)
C(1)-C(12B)	1.419(2)	C(5)-C(6)	1.380(2)	C(10)-H(10A)	0.9500
C(1)-Cr(1)	2.2329(16)	C(5)-H(5A)	0.9500	C(11)-C(12)	1.401(2)
C(2)-C(3)	1.414(2)	C(6)-C(7)	1.385(3)	C(11)-Cr(2)	2.2009(18)
C(2)-C(14)	1.513(2)	C(6)-H(6A)	0.9500	C(11)-H(11A)	0.9500
C(2)-Cr(1)	2.1949(17)	C(7)-C(8)	1.371(3)	C(12)-C(12A)	1.433(2)
C(3)-C(4)	1.421(2)	C(7)-H(7A)	0.9500	C(12)-Cr(2)	2.1936(17)
C(3)-C(16)	1.518(2)	C(8)-C(8A)	1.405(2)	C(12)-H(12A)	0.9500
C(3)-Cr(1)	2.2728(17)	C(8)-H(8A)	0.9500	C(12A)-C(12B)	1.489(2)
C(4)-O(2)	1.3616(19)	C(8A)-C(8B)	1.465(2)	C(12A)-Cr(2)	2.2374(17)
C(4)-C(4A)	1.431(2)	C(8B)-C(12A)	1.421(2)	C(12B)-Cr(1)	2.2982(15)
C(4)-Cr(1)	2.2773(17)	C(8B)-C(9)	1.443(2)	C(13)-O(1)	1.432(2)
C(4A)-C(12B)	1.445(2)	C(8B)-Cr(2)	2.2308(18)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(4A)-C(4B)	1.486(2)	C(9)-C(10)	1.385(3)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(4A)-Cr(1)	2.2007(15)	C(9)-Cr(2)	2.2031(19)	C(13)-H(13A)	0.9800
		C(9)-H(9A)	0.9500	C(14)-C(15)	1.527(2)

		Angles in [deg].			
C(14)-H(14A)	0.9900	O(1)-C(1)-C(2)	115.95(13)	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.12(16)
C(14)-H(14B)	0.9900	O(1)-C(1)-C(12B)	122.08(14)	C(8)-C(8A)-C(8B)	121.08(15)
C(15)-H(15C)	0.9800	C(2)-C(1)-C(12B)	121.92(14)	C(4B)-C(8A)-C(8B)	119.79(14)
C(15)-H(15B)	0.9800	O(1)-C(1)-Cr(1)	131.42(11)	C(12A)-C(8B)-C(9)	118.31(16)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(2)-C(1)-Cr(1)	69.90(9)	C(12A)-C(8B)-C(8A)	121.04(14)
C(16)-C(17)	1.524(3)	C(12B)-C(1)-Cr(1)	74.27(9)	C(9)-C(8B)-C(8A)	120.62(14)
C(16)-H(16A)	0.9900	C(3)-C(2)-C(1)	119.48(13)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)	71.70(10)
C(16)-H(16B)	0.9900	C(3)-C(2)-C(14)	121.64(14)	C(9)-C(8B)-Cr(2)	69.98(10)
C(17)-H(17A)	0.9800	C(1)-C(2)-C(14)	118.65(14)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)	128.24(12)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(3)-C(2)-Cr(1)	74.57(10)	C(10)-C(9)-C(8B)	121.78(16)
C(17)-H(17C)	0.9800	C(1)-C(2)-Cr(1)	72.82(10)	C(10)-C(9)-Cr(2)	72.42(12)
C(18)-Si	1.853(2)	C(14)-C(2)-Cr(1)	128.44(12)	C(8B)-C(9)-Cr(2)	72.06(10)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(2)-C(3)-C(4)	118.76(14)	C(10)-C(9)-H(9A)	119.1
C(18)-H(18B)	0.9800	C(2)-C(3)-C(16)	121.10(14)	C(8B)-C(9)-H(9A)	119.1
C(18)-H(18C)	0.9800	C(4)-C(3)-C(16)	120.13(14)	Cr(2)-C(9)-H(9A)	128.8
C(19)-Si	1.8584(18)	C(2)-C(3)-Cr(1)	68.58(10)	C(9)-C(10)-C(11)	119.57(16)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.98(10)	C(9)-C(10)-Cr(2)	71.10(11)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(16)-C(3)-Cr(1)	132.31(12)	C(11)-C(10)-Cr(2)	70.68(11)
C(19)-H(19A)	0.9800	O(2)-C(4)-C(3)	117.54(14)	C(9)-C(10)-H(10A)	120.2
C(20)-C(21)	1.528(3)	O(2)-C(4)-C(4A)	120.20(13)	C(11)-C(10)-H(10A)	120.2
C(20)-C(22)	1.531(3)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.19(14)	Cr(2)-C(10)-H(10A)	130.6
C(20)-C(23)	1.535(3)	O(2)-C(4)-Cr(1)	132.10(12)	C(12)-C(11)-C(10)	120.50(17)
C(20)-Si	1.8779(18)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.63(10)	C(12)-C(11)-Cr(2)	71.12(10)
C(21)-H(21A)	0.9800	C(4A)-C(4)-Cr(1)	68.48(9)	C(10)-C(11)-Cr(2)	72.14(11)
C(21)-H(21B)	0.9800	C(4)-C(4A)-C(12B)	117.16(14)	C(12)-C(11)-H(11A)	119.8
C(21)-H(21C)	0.9800	C(4)-C(4A)-C(4B)	123.44(14)	C(10)-C(11)-H(11A)	119.8
C(22)-H(22A)	0.9800	C(12B)-C(4A)-C(4B)	119.37(14)	Cr(2)-C(11)-H(11A)	129.4
C(22)-H(22B)	0.9800	C(4)-C(4A)-Cr(1)	74.30(9)	C(11)-C(12)-C(12A)	120.63(16)
C(22)-H(22C)	0.9800	C(12B)-C(4A)-Cr(1)	74.97(9)	C(11)-C(12)-Cr(2)	71.69(10)
C(23)-H(23C)	0.9800	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	118.81(12)	C(12A)-C(12)-Cr(2)	72.80(9)
C(23)-H(23B)	0.9800	C(5)-C(4B)-C(8A)	118.24(15)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.7
C(23)-H(23A)	0.9800	C(5)-C(4B)-C(4A)	122.30(14)	C(12A)-C(12)-H(12A)	119.7
C(24)-O(3)	1.1658(19)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.25(14)	Cr(2)-C(12)-H(12A)	128.0
C(24)-Cr(1)	1.8268(16)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.40(16)	C(8B)-C(12A)-C(12)	119.16(14)
C(25)-O(4)	1.152(2)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.3	C(8B)-C(12A)-C(12B)	119.10(14)
C(25)-Cr(1)	1.8452(18)	C(4B)-C(5)-H(5A)	119.3	C(12)-C(12A)-C(12B)	120.99(14)
C(26)-O(5)	1.159(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.14(17)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)	71.20(9)
C(26)-Cr(1)	1.8390(19)	C(5)-C(6)-H(6A)	119.9	C(12)-C(12A)-Cr(2)	69.48(9)
C(27)-O(6)	1.149(2)	C(7)-C(6)-H(6A)	119.9	C(12B)-C(12A)-Cr(2)	123.08(12)
C(27)-Cr(2)	1.8599(19)	C(8)-C(7)-C(6)	119.55(16)	C(1)-C(12B)-C(4A)	118.68(14)
C(28)-O(7)	1.155(2)	C(8)-C(7)-H(7A)	120.2	C(1)-C(12B)-C(12A)	123.41(14)
C(28)-Cr(2)	1.853(2)	C(6)-C(7)-H(7A)	120.2	C(4A)-C(12B)-C(12A)	117.69(13)
C(29)-O(8)	1.153(2)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.42(17)	C(1)-C(12B)-Cr(1)	69.26(9)
C(29)-Cr(2)	1.8514(17)	C(7)-C(8)-H(8A)	119.3	C(4A)-C(12B)-Cr(1)	67.64(9)
O(2)-Si	1.6877(12)	C(8A)-C(8)-H(8A)	119.3	C(12A)-C(12B)-Cr(1)	140.55(13)
				O(1)-C(13)-H(13C)	109.5
				O(1)-C(13)-H(13B)	109.5

H(13C)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(4)	66.08(6)
O(1)-C(13)-H(13A)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(4A)-Cr(1)-C(4)	37.22(6)
H(13C)-C(13)-H(13A)	109.5	C(20)-C(21)-H(21C)	109.5	C(1)-Cr(1)-C(4)	76.66(6)
H(13B)-C(13)-H(13A)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(3)-Cr(1)-C(4)	36.39(5)
C(2)-C(14)-C(15)	111.77(14)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(12B)	133.51(7)
C(2)-C(14)-H(14A)	109.3	C(20)-C(22)-H(22A)	109.5	C(26)-Cr(1)-C(12B)	88.72(7)
C(15)-C(14)-H(14A)	109.3	C(20)-C(22)-H(22B)	109.5	C(25)-Cr(1)-C(12B)	136.79(6)
C(2)-C(14)-H(14B)	109.3	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(12B)	66.91(6)
C(15)-C(14)-H(14B)	109.3	C(20)-C(22)-H(22C)	109.5	C(4A)-Cr(1)-C(12B)	37.39(6)
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	C(1)-Cr(1)-C(12B)	36.47(5)
C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(3)-Cr(1)-C(12B)	77.59(6)
C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(20)-C(23)-H(23C)	109.5	C(4)-Cr(1)-C(12B)	64.87(6)
H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5	C(20)-C(23)-H(23B)	109.5	C(29)-Cr(2)-C(28)	90.63(8)
C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	H(23C)-C(23)-H(23B)	109.5	C(29)-Cr(2)-C(27)	85.53(7)
H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5	C(20)-C(23)-H(23A)	109.5	C(28)-Cr(2)-C(27)	92.19(8)
H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5	H(23C)-C(23)-H(23A)	109.5	C(29)-Cr(2)-C(12)	157.19(7)
C(3)-C(16)-C(17)	114.99(16)	H(23B)-C(23)-H(23A)	109.5	C(28)-Cr(2)-C(12)	112.14(7)
C(3)-C(16)-H(16A)	108.5	O(3)-C(24)-Cr(1)	178.23(15)	C(27)-Cr(2)-C(12)	92.10(7)
C(17)-C(16)-H(16A)	108.5	O(4)-C(25)-Cr(1)	179.20(16)	C(29)-Cr(2)-C(11)	152.60(7)
C(3)-C(16)-H(16B)	108.5	O(5)-C(26)-Cr(1)	178.61(14)	C(28)-Cr(2)-C(11)	87.64(8)
C(17)-C(16)-H(16B)	108.5	O(6)-C(27)-Cr(2)	174.75(16)	C(27)-Cr(2)-C(11)	121.86(7)
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.5	O(7)-C(28)-Cr(2)	176.67(17)	C(12)-Cr(2)-C(11)	37.19(6)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5	O(8)-C(29)-Cr(2)	177.88(14)	C(29)-Cr(2)-C(9)	90.92(7)
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(26)	88.31(7)	C(28)-Cr(2)-C(9)	119.38(7)
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(25)	89.48(7)	C(27)-Cr(2)-C(9)	148.30(7)
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-Cr(1)-C(25)	88.62(8)	C(12)-Cr(2)-C(9)	79.25(7)
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(2)	86.43(7)	C(11)-Cr(2)-C(9)	66.50(7)
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-Cr(1)-C(2)	139.36(7)	C(29)-Cr(2)-C(10)	115.59(7)
Si-C(18)-H(18A)	109.5	C(25)-Cr(1)-C(2)	131.54(7)	C(28)-Cr(2)-C(10)	91.10(8)
Si-C(18)-H(18B)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(4A)	167.40(7)	C(27)-Cr(2)-C(10)	158.59(7)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(26)-Cr(1)-C(4A)	99.00(6)	C(12)-Cr(2)-C(10)	67.13(6)
Si-C(18)-H(18C)	109.5	C(25)-Cr(1)-C(4A)	100.88(7)	C(11)-Cr(2)-C(10)	37.18(7)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(4A)	81.33(6)	C(9)-Cr(2)-C(10)	36.48(7)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(1)	100.75(7)	C(29)-Cr(2)-C(8B)	92.00(7)
Si-C(19)-H(19C)	109.5	C(26)-Cr(1)-C(1)	105.15(7)	C(28)-Cr(2)-C(8B)	157.21(7)
Si-C(19)-H(19B)	109.5	C(25)-Cr(1)-C(1)	162.94(7)	C(27)-Cr(2)-C(8B)	110.58(7)
H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(1)	37.28(6)	C(12)-Cr(2)-C(8B)	67.59(7)
Si-C(19)-H(19A)	109.5	C(4A)-Cr(1)-C(1)	67.51(6)	C(11)-Cr(2)-C(8B)	79.71(7)
H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5	C(24)-Cr(1)-C(3)	103.76(7)	C(9)-Cr(2)-C(8B)	37.97(6)
H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5	C(26)-Cr(1)-C(3)	165.82(6)	C(10)-Cr(2)-C(8B)	67.42(7)
C(21)-C(20)-C(22)	108.79(18)	C(25)-Cr(1)-C(3)	98.76(7)	C(29)-Cr(2)-C(12A)	119.48(7)
C(21)-C(20)-C(23)	108.78(18)	C(2)-Cr(1)-C(3)	36.85(6)	C(28)-Cr(2)-C(12A)	149.70(7)
C(22)-C(20)-C(23)	109.25(17)	C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.81(6)	C(27)-Cr(2)-C(12A)	87.23(7)
C(21)-C(20)-Si	110.29(12)	C(1)-Cr(1)-C(3)	65.70(6)	C(12)-Cr(2)-C(12A)	37.72(6)
C(22)-C(20)-Si	109.03(14)	C(24)-Cr(1)-C(4)	138.08(7)	C(11)-Cr(2)-C(12A)	67.38(6)
C(23)-C(20)-Si	110.66(13)	C(26)-Cr(1)-C(4)	133.21(6)	C(9)-Cr(2)-C(12A)	67.24(6)
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5	C(25)-Cr(1)-C(4)	86.60(7)	C(10)-Cr(2)-C(12A)	79.39(6)

C(8B)-Cr(2)-C(12A)	37.09(6)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	165.66(16)	O(1)-C(1)-C(12B)-C(4A)	177.27(15)
C(1)-O(1)-C(13)	116.43(13)	C(12B)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-16.5(2)	C(2)-C(1)-C(12B)-C(4A)	-5.5(3)
C(4)-O(2)-Si	127.62(11)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-104.74(16)	Cr(1)-C(1)-C(12B)-C(4A)	47.87(14)
O(2)-Si-C(18)	110.03(8)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-3.5(3)	O(1)-C(1)-C(12B)-C(12A)	-8.3(3)
O(2)-Si-C(19)	112.37(8)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-178.34(17)	C(2)-C(1)-C(12B)-C(12A)	168.91(16)
C(18)-Si-C(19)	106.71(9)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	0.8(3)	Cr(1)-C(1)-C(12B)-C(12A)	-137.68(17)
O(2)-Si-C(20)	102.06(8)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	2.1(3)	O(1)-C(1)-C(12B)-Cr(1)	129.40(16)
C(18)-Si-C(20)	113.73(9)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-2.2(3)	C(2)-C(1)-C(12B)-Cr(1)	-53.41(15)
C(19)-Si-C(20)	112.05(9)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-0.6(3)	C(4)-C(4A)-C(12B)-C(1)	14.5(2)

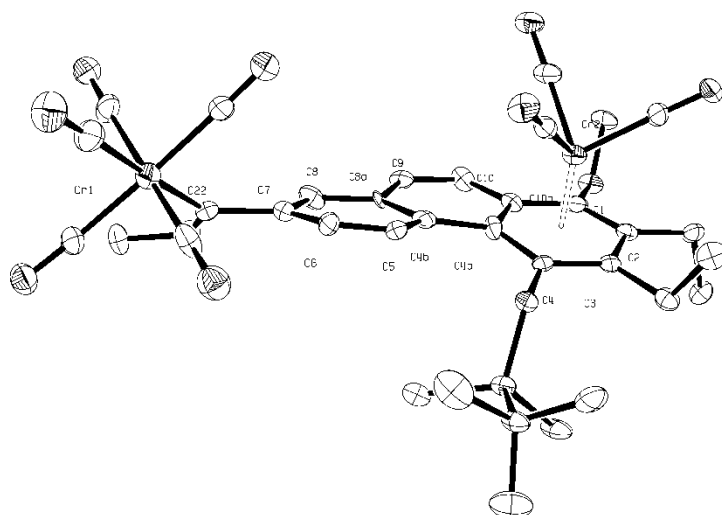
Torsion angles in [deg].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	172.39(15)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8B)	-175.40(16)	C(4B)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	21.7(2)
C(12B)-C(1)-C(2)-C(3)	-5.0(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8B)	-0.4(2)	Cr(1)-C(4A)-C(12B)-C(12A)	136.64(15)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-60.35(14)	C(8)-C(8A)-C(8B)-C(12A)	-166.96(17)	C(4)-C(4A)-C(12B)-Cr(1)	63.08(13)
O(1)-C(1)-C(2)-C(14)	-2.3(2)	C(4B)-C(8A)-C(8B)-C(12A)	11.8(3)	C(4B)-C(4A)-C(12B)-Cr(1)	-114.93(15)
C(12B)-C(1)-C(2)-C(14)	-179.69(15)	C(8)-C(8A)-C(8B)-C(9)	14.9(3)	C(8B)-C(12A)-C(12B)-C(1)	174.94(16)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(14)	124.93(15)	C(4B)-C(8A)-C(8B)-C(9)	-166.38(17)	C(12)-C(12A)-C(12B)-C(1)	-15.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-127.26(14)	C(8)-C(8A)-C(8B)-Cr(2)	102.60(19)	Cr(2)-C(12A)-C(12B)-C(1)	-99.50(18)
C(12B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	55.38(15)	C(4B)-C(8A)-C(8B)-Cr(2)	-78.68(19)	C(8B)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	-10.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	5.9(2)	C(12A)-C(8B)-C(9)-C(10)	0.1(3)	C(12)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	159.45(16)
C(14)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.50(15)	C(8A)-C(8B)-C(9)-C(10)	178.31(17)	Cr(2)-C(12A)-C(12B)-C(4A)	75.00(19)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-53.53(14)	Cr(2)-C(8B)-C(9)-C(10)	54.96(17)	C(8B)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	77.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(16)	-173.11(16)	C(12A)-C(8B)-C(9)-Cr(2)	-54.84(15)	C(12)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	-112.75(19)
C(14)-C(2)-C(3)-C(16)	1.5(3)	C(8A)-C(8B)-C(9)-Cr(2)	123.35(16)	Cr(2)-C(12A)-C(12B)-Cr(1)	162.80(10)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(16)	127.43(15)	C(8B)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.4(3)	C(3)-C(2)-C(14)-C(15)	-87.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	59.46(14)	Cr(2)-C(9)-C(10)-C(11)	53.39(17)	C(1)-C(2)-C(14)-C(15)	86.87(19)
C(14)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-125.98(16)	C(8B)-C(9)-C(10)-Cr(2)	-54.80(17)	Cr(1)-C(2)-C(14)-C(15)	177.10(12)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	-179.49(15)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.7(3)	C(2)-C(3)-C(16)-C(17)	-92.2(2)
C(16)-C(3)-C(4)-O(2)	-0.4(2)	Cr(2)-C(10)-C(11)-C(12)	54.25(17)	C(4)-C(3)-C(16)-C(17)	88.7(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(2)	128.58(15)	C(9)-C(10)-C(11)-Cr(2)	-53.59(17)	Cr(1)-C(3)-C(16)-C(17)	-3.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	3.7(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(12A)	1.4(3)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(26)	93(6)
C(16)-C(3)-C(4)-C(4A)	-177.29(16)	Cr(2)-C(11)-C(12)-C(12A)	56.09(16)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(25)	-179(100)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-48.27(15)	C(10)-C(11)-C(12)-Cr(2)	-54.72(17)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(2)	-47(6)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	51.93(14)	C(9)-C(8B)-C(12A)-C(12)	1.9(3)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(4A)	-33(6)
C(16)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-129.02(15)	C(8A)-C(8B)-C(12A)-C(12)	-176.32(16)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(1)	-13(6)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(12B)	169.36(15)	Cr(2)-C(8B)-C(12A)-C(12)	-52.13(15)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(3)	-80(6)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(12B)	-13.9(2)	C(9)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	172.06(16)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(4)	-94(6)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(12B)	-63.45(13)	C(8A)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	-6.1(3)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(12B)	6(6)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-12.7(2)	Cr(2)-C(8B)-C(12A)-C(12B)	118.07(16)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(24)	10(6)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	164.06(16)	C(9)-C(8B)-C(12A)-Cr(2)	54.00(15)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(25)	-80(6)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	114.47(16)	C(8A)-C(8B)-C(12A)-Cr(2)	-124.18(16)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(2)	92(6)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-127.19(15)	C(11)-C(12)-C(12A)-C(8B)	-2.6(3)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(4A)	179(100)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	49.58(15)	Cr(2)-C(12)-C(12A)-C(8B)	52.93(15)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(1)	110(6)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-19.6(3)	C(11)-C(12)-C(12A)-C(12B)	-172.64(17)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(3)	158(6)
C(12B)-C(4A)-C(4B)-C(5)	158.31(16)	Cr(2)-C(12)-C(12A)-C(12B)	-117.07(16)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(4)	-164(6)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	70.03(19)	C(11)-C(12)-C(12A)-Cr(2)	-55.56(16)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(12B)	143(6)

O(4)-C(25)-Cr(1)-C(24)	103(11)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	-145.69(13)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(12B)	64.25(9)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(26)	-169(100)	C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	124.50(14)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(12B)	178.93(16)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(2)	18(11)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	-119.91(16)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(24)	-86.56(17)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(4A)	-70(11)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(12B)	-124.50(14)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(24)	24.33(14)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(1)	-25(11)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(12B)	115.59(16)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(24)	161.57(11)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(3)	-1(11)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(24)	38.09(15)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(26)	83.76(16)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(4)	-36(11)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(24)	-69.27(11)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(26)	-165.35(10)
O(4)-C(25)-Cr(1)-C(12B)	-82(11)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(24)	157.26(10)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(26)	-28.11(13)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(24)	-118.72(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(26)	-53.07(15)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(25)	-1.14(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(24)	112.98(10)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(26)	-160.44(10)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(25)	109.76(10)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(24)	-0.31(15)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(26)	66.10(11)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(25)	-113.00(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(26)	158.06(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(25)	164.06(19)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(2)	-139.99(15)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(26)	29.76(14)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(25)	56.7(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(2)	-29.10(9)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(26)	-83.53(17)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(25)	-76.8(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(2)	108.14(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(25)	-32.58(13)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(2)	107.36(17)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	111.87(18)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(25)	-160.88(10)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(2)	-133.47(14)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	-137.24(14)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(25)	85.83(16)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	-146.71(15)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-177.87(15)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	64.30(9)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	105.93(10)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-66.97(9)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	-63.99(9)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	-27.54(9)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(1)	70.27(10)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	-177.28(15)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(3)	138.45(15)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(3)	-110.89(17)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(1)	128.30(13)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3)	31.09(9)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(3)	137.24(14)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(1)	-113.29(18)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-102.38(10)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(12B)	145.42(16)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3)	-128.30(13)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4)	175.26(15)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(12B)	-103.68(10)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(3)	118.41(18)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4)	67.89(9)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(12B)	33.55(9)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4)	28.76(8)	C(12B)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-65.58(10)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(24)	-31.58(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-99.54(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(12B)	-119.17(18)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(24)	-166.87(11)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(4)	147.17(16)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(12B)	133.47(14)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(24)	86.22(19)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(12B)	100.33(10)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(24)	64.30(10)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(26)	-118.03(10)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(12B)	-27.97(9)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(24)	-163.54(10)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(26)	106.68(10)
C(14)-C(2)-Cr(1)-C(12B)	-141.25(16)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(24)	-48.85(16)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(26)	-0.23(18)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(24)	-75.5(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(26)	-83.4(3)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(25)	155.35(11)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(24)	49.0(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(26)	48.8(3)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(25)	20.06(15)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(24)	164.6(3)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(26)	163.5(2)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(25)	-86.8(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(26)	159.66(10)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(25)	155.93(9)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(2)	28.55(10)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(26)	-75.84(10)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(25)	-71.91(10)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(2)	-106.74(11)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(26)	39.75(13)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(25)	42.78(16)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(2)	146.35(19)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(25)	69.33(11)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(2)	132.16(13)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(4A)	135.29(15)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(25)	-166.16(10)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(2)	-113.15(18)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(4A)	-106.9(2)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(25)	-50.57(13)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	-105.83(10)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(1)	-135.29(15)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	-61.49(10)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	26.33(9)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(1)	117.8(2)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	63.01(10)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	141.01(16)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(3)	65.71(10)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	178.60(13)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-31.44(8)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(3)	-69.58(10)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	-97.59(10)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(1)	100.72(10)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(3)	-176.49(18)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	26.91(9)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-144.59(16)	C(1)-C(12B)-Cr(1)-C(4)	101.88(11)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	142.50(14)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4)	-132.16(13)	C(4A)-C(12B)-Cr(1)-C(4)	-33.41(9)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	-25.78(9)	C(16)-C(3)-Cr(1)-C(4)	114.69(18)	C(12A)-C(12B)-Cr(1)-C(4)	-140.32(19)
C(12B)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	98.72(10)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(12B)	-67.91(9)	O(8)-C(29)-Cr(2)-C(28)	-133(4)

O(8)-C(29)-Cr(2)-C(27)	-41(4)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(8B)	-66.32(12)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(9)	130.71(15)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(12)	44(5)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(8B)	66.03(11)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(9)	-113.76(17)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(11)	141(4)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(12A)	-29.70(11)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(10)	102.67(11)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(9)	107(4)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(12A)	102.65(12)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(10)	-28.04(10)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(10)	135(4)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(29)	134.82(11)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(10)	-141.81(15)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(8B)	69(4)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(29)	-92.08(10)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(12A)	-130.71(15)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(12A)	43(4)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(28)	43.58(12)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(12A)	115.53(17)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(29)	-141(3)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(28)	176.69(10)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(29)	47.08(12)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(27)	133(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(27)	-142.21(13)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(29)	179.68(10)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(12)	40(3)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(27)	-9.11(18)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(29)	-65.97(15)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(11)	11(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(12)	-65.89(10)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(28)	-140.04(15)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(9)	-50(3)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(12)	67.21(10)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(28)	-7.44(19)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(10)	-26(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(11)	-29.18(10)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(28)	106.91(17)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(8B)	-45(3)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(11)	103.92(11)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(27)	130.36(10)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(12A)	45(3)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(10)	133.10(15)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(27)	-97.04(11)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(29)	68.0(17)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(8B)	-133.10(15)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(27)	17.31(14)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(28)	158.4(17)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(12A)	-103.38(11)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(12)	-132.60(15)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(12)	-89.3(17)	C(8B)-C(9)-Cr(2)-C(12A)	29.72(9)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(12)	114.35(17)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(11)	-113.0(17)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(29)	-51.85(12)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(11)	-103.30(11)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(9)	-16.5(18)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(29)	175.87(11)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(11)	29.30(11)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(10)	-102.9(17)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(28)	-143.07(11)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(11)	143.66(15)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(8B)	-22.5(17)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(28)	84.65(11)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(9)	-30.38(10)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(12A)	-51.9(17)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(27)	118.1(2)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(9)	102.22(11)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(29)	130.90(18)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(27)	-14.2(3)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(9)	-143.42(15)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(29)	-0.7(2)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(12)	103.28(11)	C(8B)-C(12A)-Cr(2)-C(10)	-66.43(10)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(28)	-52.42(14)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(12)	-29.00(11)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(10)	66.17(11)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(28)	175.95(10)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(11)	132.28(16)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(10)	-179.47(14)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(27)	-145.64(13)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(9)	-132.28(16)	C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(8B)	132.60(15)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(27)	82.73(11)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(8B)	29.11(10)	C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(8B)	-113.05(17)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(11)	-131.62(17)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(8B)	-103.17(11)	C(2)-C(1)-O(1)-C(13)	104.18(17)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(9)	65.08(12)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(12A)	65.88(10)	C(12B)-C(1)-O(1)-C(13)	-78.47(19)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(9)	-66.54(10)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(12A)	-66.40(11)	Cr(1)-C(1)-O(1)-C(13)	18.79(19)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(10)	29.00(12)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(29)	-140.37(10)	C(3)-C(4)-O(2)-Si	100.49(16)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(10)	-102.63(11)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(29)	88.93(11)	C(4A)-C(4)-O(2)-Si	-82.59(19)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(8B)	102.92(13)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(29)	-24.84(14)	Cr(1)-C(4)-O(2)-Si	-169.95(7)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(8B)	-28.70(10)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(28)	123.23(17)	C(4)-O(2)-Si-C(18)	-46.73(15)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(12A)	131.62(17)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(28)	-7.5(2)	C(4)-O(2)-Si-C(19)	72.02(15)
C(12)-C(11)-Cr(2)-C(29)	-140.47(16)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(28)	-121.24(19)	C(4)-O(2)-Si-C(20)	-167.79(13)
C(10)-C(11)-Cr(2)-C(29)	-8.1(2)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(27)	-54.39(11)	C(21)-C(20)-Si-O(2)	54.14(17)
C(12)-C(11)-Cr(2)-C(28)	132.72(13)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(27)	174.90(10)	C(22)-C(20)-Si-O(2)	173.53(13)
C(10)-C(11)-Cr(2)-C(28)	-94.93(12)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(27)	61.14(15)	C(23)-C(20)-Si-O(2)	-66.28(15)
C(12)-C(11)-Cr(2)-C(27)	41.60(15)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(12)	29.15(9)	C(21)-C(20)-Si-C(18)	-64.32(18)
C(10)-C(11)-Cr(2)-C(27)	173.96(11)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(12)	-101.56(11)	C(22)-C(20)-Si-C(18)	55.07(16)
C(10)-C(11)-Cr(2)-C(12)	132.35(18)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(12)	144.68(15)	C(23)-C(20)-Si-C(18)	175.27(14)
C(12)-C(11)-Cr(2)-C(9)	-103.69(13)	C(12A)-C(8B)-Cr(2)-C(11)	65.93(10)	C(21)-C(20)-Si-C(19)	174.56(16)
C(10)-C(11)-Cr(2)-C(9)	28.67(11)	C(9)-C(8B)-Cr(2)-C(11)	-64.78(10)	C(22)-C(20)-Si-C(19)	-66.05(16)
C(12)-C(11)-Cr(2)-C(10)	-132.35(18)	C(8A)-C(8B)-Cr(2)-C(11)	-178.54(14)	C(23)-C(20)-Si-C(19)	54.14(17)

5.11. Pentacarbonyl[(7-(tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren]chrom)-yl)methoxycarben]chrom 22



Crystal data and structure refinement for 22.

empirical formula	$C_{35}H_{36}Cr_2O_{11}Si$
M [g/mol]	764.73
T [K]	100(2)
λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
crystal system	triclinic
space group	P-1
a [Å]	8.146(2)
b [Å]	10.500(2)
c [Å]	21.384(4)
α [°]	83.750(10)
β [°]	79.670(10)
γ [°]	87.540(10)
V [Å ³]	1788.2(6)
Z	2
crystal size [mm]	0.10x0.08x0.01

ρ (calcd), [g/cm]	1.420
μ [mm ⁻¹]	0.699
$F(000)$	792
θ range [°]	2.88 to 25.29
index ranges	-9 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 25
total reflections	13497
unique reflections	5185
R(int)	0.2239
R for (I > 2σ(I))	0.0760
wR ² (all data)	0.1488
goodness of fit on F^2	0.800
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.383 / -0.387

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 22. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	-2592(2)	7251(2)	5517(1)	45(1)
Cr(2)	2039(2)	5654(2)	1735(1)	34(1)
Si	-386(4)	10049(3)	1891(2)	35(1)
O(1)	-191(7)	8445(6)	1889(3)	29(2)
O(2)	6152(7)	6238(6)	1312(4)	34(2)
O(3)	900(9)	8409(7)	5116(4)	46(2)
O(4)	-5787(10)	6324(8)	6356(4)	72(3)
O(5)	-3115(10)	9454(8)	6351(4)	56(3)
O(6)	-597(9)	5597(7)	6397(4)	54(3)
O(7)	-2663(11)	4968(8)	4754(4)	63(3)
O(8)	-4713(10)	8767(8)	4661(4)	63(3)
O(9)	3180(8)	3263(7)	2449(4)	50(2)
O(10)	1798(10)	4023(7)	693(4)	47(2)
O(11)	-1388(9)	4938(7)	2431(4)	51(3)
C(1)	4482(14)	6658(9)	1479(6)	37(3)
C(2)	3556(13)	6998(9)	975(6)	29(3)
C(3)	1971(12)	7594(9)	1135(5)	28(3)
C(4)	1280(13)	7779(9)	1777(5)	32(3)
C(4A)	2184(13)	7314(10)	2281(5)	31(3)
C(4B)	1454(14)	7348(9)	2958(6)	36(3)

C(5)	-304(13)	7558(9)	3214(5)	31(3)
C(6)	-866(13)	7629(9)	3835(6)	33(3)
C(7)	189(15)	7597(10)	4268(6)	40(3)
C(8)	1950(14)	7332(9)	4053(6)	42(3)
C(8A)	2519(14)	7168(9)	3414(5)	28(3)
C(9)	4212(12)	6760(9)	3227(6)	33(3)
C(10)	4803(13)	6556(10)	2619(6)	39(3)
C(10A)	3832(12)	6823(9)	2119(5)	27(3)
C(11)	115(14)	10569(10)	2619(5)	53(4)
C(12)	1151(12)	10842(9)	1236(6)	49(4)
C(13)	-2610(13)	10402(9)	1802(6)	39(3)
C(14)	-3749(13)	9925(11)	2434(6)	70(5)
C(15)	-2834(13)	11847(10)	1653(6)	66(4)
C(16)	-3067(14)	9724(10)	1257(6)	58(4)
C(17)	6430(11)	4888(9)	1345(5)	40(3)
C(18)	4341(12)	6823(9)	306(5)	36(3)
C(19)	5325(11)	8026(9)	-4(5)	37(3)
C(20)	957(12)	8016(9)	599(5)	36(3)
C(21)	-109(12)	7024(10)	398(5)	50(4)
C(22)	-365(14)	7821(10)	4965(6)	38(3)
C(23)	969(16)	8745(11)	5756(6)	64(4)
C(24)	-4562(15)	6653(11)	6033(7)	57(4)
C(25)	-2782(14)	8640(12)	6024(6)	48(4)
C(26)	-1337(15)	6212(11)	6083(6)	50(4)
C(27)	-2565(16)	5832(12)	5033(6)	48(4)
C(28)	-3866(15)	8190(12)	4983(6)	49(4)
C(29)	2747(13)	4190(10)	2162(6)	43(4)
C(30)	-57(14)	5221(10)	2149(6)	36(3)
C(31)	1823(14)	4635(11)	1102(6)	41(4)

Bond lengths [Å]

Cr(1)-C(28)	1.855(13)	Si-O(1)	1.685(6)	O(11)-C(30)	1.175(11)
Cr(1)-C(24)	1.868(12)	Si-C(11)	1.823(12)	C(1)-C(10A)	1.403(14)
Cr(1)-C(25)	1.896(14)	Si-C(12)	1.851(10)	C(1)-C(2)	1.430(14)
Cr(1)-C(27)	1.901(14)	Si-C(13)	1.872(11)	C(2)-C(3)	1.412(13)
Cr(1)-C(26)	1.941(12)	O(1)-C(4)	1.358(11)	C(2)-C(18)	1.486(14)
Cr(1)-C(22)	2.053(11)	O(2)-C(1)	1.408(11)	C(3)-C(4)	1.418(14)
Cr(2)-C(29)	1.827(11)	O(2)-C(17)	1.421(10)	C(3)-C(20)	1.545(14)
Cr(2)-C(30)	1.828(12)	O(3)-C(22)	1.329(13)	C(4)-C(4A)	1.444(14)
Cr(2)-C(31)	1.850(14)	O(3)-C(23)	1.462(13)	C(4A)-C(10A)	1.414(13)
Cr(2)-C(4A)	2.220(11)	O(4)-C(24)	1.150(12)	C(4A)-C(4B)	1.466(14)
Cr(2)-C(1)	2.245(11)	O(5)-C(25)	1.155(13)	C(4B)-C(8A)	1.410(14)
Cr(2)-C(2)	2.256(10)	O(6)-C(26)	1.117(11)	C(4B)-C(5)	1.455(13)
Cr(2)-C(10A)	2.263(11)	O(7)-C(27)	1.152(13)	C(5)-C(6)	1.334(14)
Cr(2)-C(3)	2.290(9)	O(8)-C(28)	1.167(12)	C(5)-H(5)	0.9500
Cr(2)-C(4)	2.296(10)	O(9)-C(29)	1.168(10)	C(6)-C(7)	1.368(14)
		O(10)-C(31)	1.144(13)	C(6)-H(6)	0.9500

		Angles [deg]			
C(7)-C(8)	1.451(14)	C(28)-Cr(1)-C(24)	89.0(5)	C(31)-Cr(2)-C(4)	127.4(5)
C(7)-C(22)	1.517(16)	C(28)-Cr(1)-C(25)	89.1(5)	C(4A)-Cr(2)-C(4)	37.2(4)
C(8)-C(8A)	1.389(14)	C(24)-Cr(1)-C(25)	86.9(5)	C(1)-Cr(2)-C(4)	76.5(4)
C(8)-H(8)	0.9500	C(28)-Cr(1)-C(27)	89.7(5)	C(2)-Cr(2)-C(4)	65.6(4)
C(8A)-C(9)	1.427(13)	C(24)-Cr(1)-C(27)	89.2(6)	C(10A)-Cr(2)-C(4)	65.4(4)
C(9)-C(10)	1.339(14)	C(25)-Cr(1)-C(27)	175.9(6)	C(3)-Cr(2)-C(4)	36.0(4)
C(9)-H(9)	0.9500	C(28)-Cr(1)-C(26)	177.4(6)	O(1)-Si-C(11)	111.5(4)
C(10)-C(10A)	1.438(14)	C(24)-Cr(1)-C(26)	88.9(5)	O(1)-Si-C(12)	110.0(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(25)-Cr(1)-C(26)	92.1(5)	C(11)-Si-C(12)	104.8(5)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(27)-Cr(1)-C(26)	88.9(5)	O(1)-Si-C(13)	103.7(4)
C(11)-H(11B)	0.9800	C(28)-Cr(1)-C(22)	93.7(5)	C(11)-Si-C(13)	113.0(6)
C(11)-H(11C)	0.9800	C(24)-Cr(1)-C(22)	177.0(5)	C(12)-Si-C(13)	113.9(5)
C(12)-H(12A)	0.9800	C(25)-Cr(1)-C(22)	94.6(5)	C(4)-O(1)-Si	125.1(6)
C(12)-H(12B)	0.9800	C(27)-Cr(1)-C(22)	89.4(5)	C(1)-O(2)-C(17)	116.0(7)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(26)-Cr(1)-C(22)	88.4(5)	C(22)-O(3)-C(23)	124.3(9)
C(13)-C(15)	1.526(13)	C(29)-Cr(2)-C(30)	85.8(4)	C(10A)-C(1)-O(2)	119.5(10)
C(13)-C(16)	1.538(15)	C(29)-Cr(2)-C(31)	85.8(5)	C(10A)-C(1)-C(2)	122.5(10)
C(13)-C(14)	1.543(14)	C(30)-Cr(2)-C(31)	89.7(5)	O(2)-C(1)-C(2)	117.8(10)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(29)-Cr(2)-C(4A)	110.1(5)	C(10A)-C(1)-Cr(2)	72.6(6)
C(14)-H(14B)	0.9800	C(30)-Cr(2)-C(4A)	94.5(4)	O(2)-C(1)-Cr(2)	133.8(7)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(31)-Cr(2)-C(4A)	163.8(5)	C(2)-C(1)-Cr(2)	71.9(6)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(29)-Cr(2)-C(1)	98.6(4)	C(3)-C(2)-C(1)	117.5(10)
C(15)-H(15B)	0.9800	C(30)-Cr(2)-C(1)	160.4(5)	C(3)-C(2)-C(18)	122.8(10)
C(15)-H(15C)	0.9800	C(31)-Cr(2)-C(1)	109.6(5)	C(1)-C(2)-C(18)	119.5(9)
C(16)-H(16A)	0.9800	C(4A)-Cr(2)-C(1)	66.0(4)	C(3)-C(2)-Cr(2)	73.2(6)
C(16)-H(16B)	0.9800	C(29)-Cr(2)-C(2)	128.0(4)	C(1)-C(2)-Cr(2)	71.0(6)
C(16)-H(16C)	0.9800	C(30)-Cr(2)-C(2)	145.7(4)	C(18)-C(2)-Cr(2)	130.9(7)
C(17)-H(17A)	0.9800	C(31)-Cr(2)-C(2)	88.1(4)	C(2)-C(3)-C(4)	121.3(10)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(4A)-Cr(2)-C(2)	79.6(4)	C(2)-C(3)-C(20)	119.0(10)
C(17)-H(17C)	0.9800	C(1)-Cr(2)-C(2)	37.0(3)	C(4)-C(3)-C(20)	119.6(9)
C(18)-C(19)	1.547(11)	C(29)-Cr(2)-C(10A)	90.7(4)	C(2)-C(3)-Cr(2)	70.6(6)
C(18)-H(18A)	0.9900	C(30)-Cr(2)-C(10A)	125.2(5)	C(4)-C(3)-Cr(2)	72.2(6)
C(18)-H(18B)	0.9900	C(31)-Cr(2)-C(10A)	144.7(5)	C(20)-C(3)-Cr(2)	129.1(7)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(4A)-Cr(2)-C(10A)	36.8(3)	O(1)-C(4)-C(3)	118.0(10)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(1)-Cr(2)-C(10A)	36.3(4)	O(1)-C(4)-C(4A)	122.3(10)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(2)-Cr(2)-C(10A)	66.7(4)	C(3)-C(4)-C(4A)	119.6(10)
C(20)-C(21)	1.528(14)	C(29)-Cr(2)-C(3)	163.2(4)	O(1)-C(4)-Cr(2)	135.1(7)
C(20)-H(20A)	0.9900	C(30)-Cr(2)-C(3)	110.6(4)	C(3)-C(4)-Cr(2)	71.8(6)
C(20)-H(20B)	0.9900	C(31)-Cr(2)-C(3)	97.4(5)	C(4A)-C(4)-Cr(2)	68.5(6)
C(21)-H(21A)	0.9800	C(4A)-Cr(2)-C(3)	66.5(4)	C(10A)-C(4A)-C(4)	119.1(10)
C(21)-H(21B)	0.9800	C(1)-Cr(2)-C(3)	64.8(4)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.8(11)
C(21)-H(21C)	0.9800	C(2)-Cr(2)-C(3)	36.2(3)	C(4)-C(4A)-C(4B)	122.0(10)
C(23)-H(23A)	0.9800	C(10A)-Cr(2)-C(3)	77.1(4)	C(10A)-C(4A)-Cr(2)	73.3(6)
C(23)-H(23B)	0.9800	C(29)-Cr(2)-C(4)	146.4(5)	C(4)-C(4A)-Cr(2)	74.2(7)
C(23)-H(23C)	0.9800	C(30)-Cr(2)-C(4)	89.3(4)	C(4B)-C(4A)-Cr(2)	124.1(7)
				C(8A)-C(4B)-C(5)	115.5(11)
				C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.6(10)

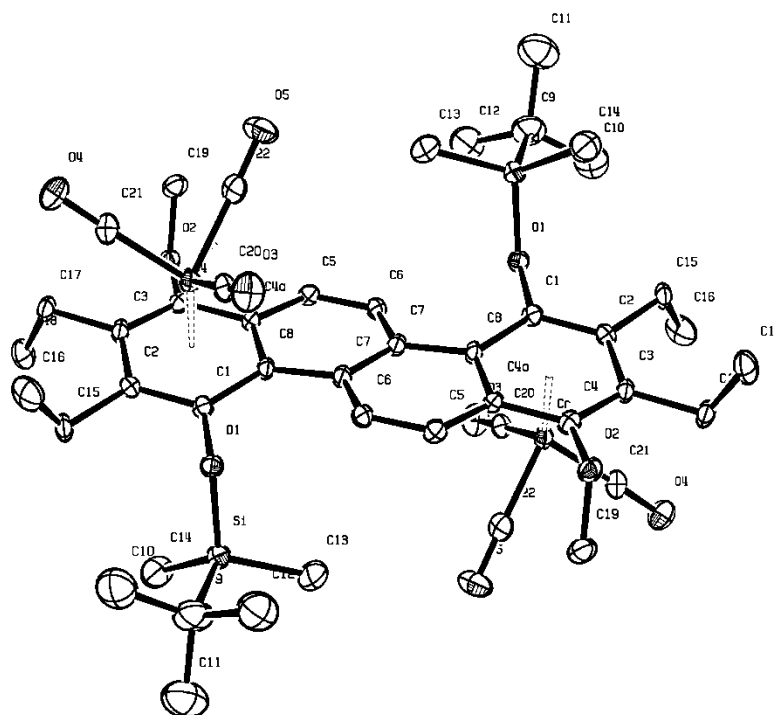
C(5)-C(4B)-C(4A)	125.9(11)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	O(3)-C(22)-C(7)	104.8(10)
C(6)-C(5)-C(4B)	122.4(11)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	O(3)-C(22)-Cr(1)	130.2(9)
C(6)-C(5)-H(5)	118.8	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(22)-Cr(1)	124.9(9)
C(4B)-C(5)-H(5)	118.8	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	O(3)-C(23)-H(23A)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	122.1(11)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	O(3)-C(23)-H(23B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	119.0	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	119.0	C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	O(3)-C(23)-H(23C)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	118.4(11)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(6)-C(7)-C(22)	124.1(11)	C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(8)-C(7)-C(22)	117.5(11)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	O(4)-C(24)-Cr(1)	177.8(12)
C(8A)-C(8)-C(7)	119.3(11)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	O(5)-C(25)-Cr(1)	171.2(11)
C(8A)-C(8)-H(8)	120.4	C(13)-C(16)-H(16A)	109.5	O(6)-C(26)-Cr(1)	178.2(12)
C(7)-C(8)-H(8)	120.4	C(13)-C(16)-H(16B)	109.5	O(7)-C(27)-Cr(1)	175.3(12)
C(8)-C(8A)-C(4B)	121.7(11)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	O(8)-C(28)-Cr(1)	177.8(12)
C(8)-C(8A)-C(9)	118.3(11)	C(13)-C(16)-H(16C)	109.5	O(9)-C(29)-Cr(2)	178.4(10)
C(4B)-C(8A)-C(9)	119.9(11)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	O(11)-C(30)-Cr(2)	178.2(11)
C(10)-C(9)-C(8A)	120.5(11)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	O(10)-C(31)-Cr(2)	175.4(11)
C(10)-C(9)-H(9)	119.8	O(2)-C(17)-H(17A)	109.5		
C(8A)-C(9)-H(9)	119.8	O(2)-C(17)-H(17B)	109.5		
C(9)-C(10)-C(10A)	122.6(10)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5		
C(9)-C(10)-H(10)	118.7	O(2)-C(17)-H(17C)	109.5		
C(10A)-C(10)-H(10)	118.7	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5		
C(1)-C(10A)-C(4A)	119.4(11)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5		
C(1)-C(10A)-C(10)	122.3(10)	C(2)-C(18)-C(19)	110.2(9)		
C(4A)-C(10A)-C(10)	118.2(10)	C(2)-C(18)-H(18A)	109.6		
C(1)-C(10A)-Cr(2)	71.2(7)	C(19)-C(18)-H(18A)	109.6		
C(4A)-C(10A)-Cr(2)	70.0(6)	C(2)-C(18)-H(18B)	109.6		
C(10)-C(10A)-Cr(2)	133.2(7)	C(19)-C(18)-H(18B)	109.6		
Si-C(11)-H(11A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.1		
Si-C(11)-H(11B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5		
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5		
Si-C(11)-H(11C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5		
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5		
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5		
Si-C(12)-H(12A)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5		
Si-C(12)-H(12B)	109.5	C(21)-C(20)-C(3)	118.3(8)		
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(21)-C(20)-H(20A)	107.7		
Si-C(12)-H(12C)	109.5	C(3)-C(20)-H(20A)	107.7		
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(20)-H(20B)	107.7		
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(3)-C(20)-H(20B)	107.7		
C(15)-C(13)-C(16)	109.1(10)	H(20A)-C(20)-H(20B)	107.1		
C(15)-C(13)-C(14)	110.6(9)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5		
C(16)-C(13)-C(14)	109.1(9)	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5		
C(15)-C(13)-Si	108.3(7)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5		
C(16)-C(13)-Si	111.2(8)	C(20)-C(21)-H(21C)	109.5		
C(14)-C(13)-Si	108.6(8)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5		
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5		

Torsion angles [deg]	
C(11)-Si-O(1)-C(4)	-76.0(9)
C(12)-Si-O(1)-C(4)	39.9(9)
C(13)-Si-O(1)-C(4)	162.1(9)
C(17)-O(2)-C(1)-C(10A)	88.8(12)
C(17)-O(2)-C(1)-C(2)	-96.1(11)
C(17)-O(2)-C(1)-Cr(2)	-4.9(15)
C(29)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	-79.4(7)
C(30)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	22.4(15)
C(31)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	-168.0(6)
C(4A)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	28.8(6)
C(2)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	134.0(9)
C(3)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	103.0(7)
C(4)-Cr(2)-C(1)-C(10A)	66.7(6)
C(29)-Cr(2)-C(1)-O(2)	35.0(12)
C(30)-Cr(2)-C(1)-O(2)	136.8(13)
C(31)-Cr(2)-C(1)-O(2)	-53.6(12)
C(4A)-Cr(2)-C(1)-O(2)	143.2(13)
C(2)-Cr(2)-C(1)-O(2)	-111.6(14)
C(10A)-Cr(2)-C(1)-O(2)	114.4(14)
C(3)-Cr(2)-C(1)-O(2)	-142.6(13)
C(4)-Cr(2)-C(1)-O(2)	-178.9(12)
C(29)-Cr(2)-C(1)-C(2)	146.6(7)
C(30)-Cr(2)-C(1)-C(2)	-111.6(14)
C(31)-Cr(2)-C(1)-C(2)	58.0(7)
C(4A)-Cr(2)-C(1)-C(2)	-105.2(7)
C(10A)-Cr(2)-C(1)-C(2)	-134.0(9)
C(3)-Cr(2)-C(1)-C(2)	-31.0(6)

C(4)-Cr(2)-C(1)-C(2)	-67.3(6)	C(30)-Cr(2)-C(3)-C(4)	57.3(8)	O(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-169.3(9)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	4.0(15)	C(31)-Cr(2)-C(3)-C(4)	149.7(7)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	7.7(15)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-171.0(8)	C(4A)-Cr(2)-C(3)-C(4)	-28.6(6)	Cr(2)-C(4)-C(4A)-C(10A)	60.0(9)
Cr(2)-C(1)-C(2)-C(3)	58.5(8)	C(1)-Cr(2)-C(3)-C(4)	-102.0(7)	O(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	10.0(16)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(18)	178.6(9)	C(2)-Cr(2)-C(3)-C(4)	-133.7(10)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-173.0(9)
O(2)-C(1)-C(2)-C(18)	3.7(14)	C(10A)-Cr(2)-C(3)-C(4)	-65.8(6)	Cr(2)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-120.7(10)
Cr(2)-C(1)-C(2)-C(18)	-126.9(9)	C(29)-Cr(2)-C(3)-C(20)	135.6(16)	O(1)-C(4)-C(4A)-Cr(2)	130.7(9)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(2)	-54.4(9)	C(30)-Cr(2)-C(3)-C(20)	-56.8(11)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(2)	-52.4(9)
O(2)-C(1)-C(2)-Cr(2)	130.6(9)	C(31)-Cr(2)-C(3)-C(20)	35.6(10)	C(29)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	62.2(7)
C(29)-Cr(2)-C(2)-C(3)	-171.6(7)	C(4A)-Cr(2)-C(3)-C(20)	-142.7(10)	C(30)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	149.4(7)
C(30)-Cr(2)-C(2)-C(3)	18.5(12)	C(1)-Cr(2)-C(3)-C(20)	143.9(11)	C(31)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	-106.2(17)
C(31)-Cr(2)-C(2)-C(3)	105.2(7)	C(2)-Cr(2)-C(3)-C(20)	112.1(12)	C(1)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	-28.5(6)
C(4A)-Cr(2)-C(2)-C(3)	-64.1(7)	C(10A)-Cr(2)-C(3)-C(20)	-179.9(10)	C(2)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	-64.7(6)
C(1)-Cr(2)-C(2)-C(3)	-127.8(10)	C(4)-Cr(2)-C(3)-C(20)	-114.1(12)	C(3)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	-100.1(6)
C(10A)-Cr(2)-C(2)-C(3)	-100.2(7)	Si-O(1)-C(4)-C(3)	-88.3(11)	C(4)-Cr(2)-C(4A)-C(10A)	-127.8(9)
C(4)-Cr(2)-C(2)-C(3)	-27.8(7)	Si-O(1)-C(4)-C(4A)	88.7(10)	C(29)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	-170.0(6)
C(29)-Cr(2)-C(2)-C(1)	-43.7(9)	Si-O(1)-C(4)-Cr(2)	180.0(6)	C(30)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	-82.8(7)
C(30)-Cr(2)-C(2)-C(1)	146.4(8)	C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	175.1(8)	C(31)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	21.6(19)
C(31)-Cr(2)-C(2)-C(1)	-127.0(7)	C(20)-C(3)-C(4)-O(1)	-6.7(14)	C(1)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	99.3(6)
C(4A)-Cr(2)-C(2)-C(1)	63.7(6)	Cr(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-132.0(9)	C(2)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	63.1(6)
C(10A)-Cr(2)-C(2)-C(1)	27.6(6)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-2.0(15)	C(10A)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	127.8(9)
C(3)-Cr(2)-C(2)-C(1)	127.8(10)	C(20)-C(3)-C(4)-C(4A)	176.3(9)	C(3)-Cr(2)-C(4A)-C(4)	27.7(5)
C(4)-Cr(2)-C(2)-C(1)	100.0(7)	Cr(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	50.9(8)	C(29)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	-51.7(10)
C(29)-Cr(2)-C(2)-C(18)	69.3(12)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(2)	-52.9(8)	C(30)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	35.5(10)
C(30)-Cr(2)-C(2)-C(18)	-100.6(12)	C(20)-C(3)-C(4)-Cr(2)	125.4(9)	C(31)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	140.0(16)
C(31)-Cr(2)-C(2)-C(18)	-13.9(10)	C(29)-Cr(2)-C(4)-O(1)	-97.7(13)	C(1)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	-142.3(11)
C(4A)-Cr(2)-C(2)-C(18)	176.7(10)	C(30)-Cr(2)-C(4)-O(1)	-16.4(12)	C(2)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	-178.6(10)
C(1)-Cr(2)-C(2)-C(18)	113.0(12)	C(31)-Cr(2)-C(4)-O(1)	72.6(12)	C(10A)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	-113.9(12)
C(10A)-Cr(2)-C(2)-C(18)	140.6(11)	C(4A)-Cr(2)-C(4)-O(1)	-114.8(13)	C(3)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	146.0(10)
C(3)-Cr(2)-C(2)-C(18)	-119.1(13)	C(1)-Cr(2)-C(4)-O(1)	177.1(12)	C(4)-Cr(2)-C(4A)-C(4B)	118.3(12)
C(4)-Cr(2)-C(2)-C(18)	-146.9(11)	C(2)-Cr(2)-C(4)-O(1)	139.6(12)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	14.1(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.7(14)	C(10A)-Cr(2)-C(4)-O(1)	-146.2(12)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-165.2(9)
C(18)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.1(9)	C(3)-Cr(2)-C(4)-O(1)	111.6(14)	Cr(2)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	102.7(10)
Cr(2)-C(2)-C(3)-C(4)	53.6(8)	C(29)-Cr(2)-C(4)-C(3)	150.6(8)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-166.1(9)
C(1)-C(2)-C(3)-C(20)	178.0(9)	C(30)-Cr(2)-C(4)-C(3)	-128.0(7)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	14.6(16)
C(18)-C(2)-C(3)-C(20)	3.6(14)	C(31)-Cr(2)-C(4)-C(3)	-39.0(8)	Cr(2)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-77.5(12)
Cr(2)-C(2)-C(3)-C(20)	-124.7(8)	C(4A)-Cr(2)-C(4)-C(3)	133.6(9)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	2.6(14)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(2)	-57.3(8)	C(1)-Cr(2)-C(4)-C(3)	65.5(7)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-177.1(10)
C(18)-C(2)-C(3)-Cr(2)	128.2(10)	C(2)-Cr(2)-C(4)-C(3)	27.9(6)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	4.6(16)
C(29)-Cr(2)-C(3)-C(2)	24(2)	C(10A)-Cr(2)-C(4)-C(3)	102.2(7)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-7.2(15)
C(30)-Cr(2)-C(3)-C(2)	-169.0(7)	C(29)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	17.1(10)	C(5)-C(6)-C(7)-C(22)	173.0(10)
C(31)-Cr(2)-C(3)-C(2)	-76.5(7)	C(30)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	98.4(7)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	2.5(15)
C(4A)-Cr(2)-C(3)-C(2)	105.2(7)	C(31)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	-172.6(7)	C(22)-C(7)-C(8)-C(8A)	-177.7(9)
C(1)-Cr(2)-C(3)-C(2)	31.7(6)	C(1)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	-68.0(6)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	4.8(15)
C(10A)-Cr(2)-C(3)-C(2)	68.0(7)	C(2)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	-105.6(7)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-172.7(9)
C(4)-Cr(2)-C(3)-C(2)	133.7(10)	C(10A)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	-31.3(6)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-7.2(14)
C(29)-Cr(2)-C(3)-C(4)	-110.2(17)	C(3)-Cr(2)-C(4)-C(4A)	-133.6(9)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	172.6(9)

C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	170.3(8)	C(11)-Si-C(13)-C(15)	71.1(9)	C(25)-Cr(1)-C(27)-O(7)	8(20)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-9.9(14)	C(12)-Si-C(13)-C(15)	-48.4(11)	C(26)-Cr(1)-C(27)-O(7)	112(14)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	178.2(10)	O(1)-Si-C(13)-C(16)	-48.1(8)	C(22)-Cr(1)-C(27)-O(7)	-159(14)
C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	0.6(14)	C(11)-Si-C(13)-C(16)	-169.0(7)	C(24)-Cr(1)-C(28)-O(8)	3(32)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	4.9(16)	C(12)-Si-C(13)-C(16)	71.5(8)	C(25)-Cr(1)-C(28)-O(8)	-84(32)
O(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	176.5(8)	O(1)-Si-C(13)-C(14)	72.0(8)	C(27)-Cr(1)-C(28)-O(8)	92(32)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	1.6(15)	C(11)-Si-C(13)-C(14)	-49.0(9)	C(26)-Cr(1)-C(28)-O(8)	34(40)
Cr(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-52.6(8)	C(12)-Si-C(13)-C(14)	-168.5(8)	C(22)-Cr(1)-C(28)-O(8)	-179(100)
O(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-1.1(15)	C(3)-C(2)-C(18)-C(19)	86.9(12)	C(30)-Cr(2)-C(29)-O(9)	-52(37)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-176.0(9)	C(1)-C(2)-C(18)-C(19)	-87.4(11)	C(31)-Cr(2)-C(29)-O(9)	-142(37)
Cr(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	129.8(9)	Cr(2)-C(2)-C(18)-C(19)	-177.1(7)	C(4A)-Cr(2)-C(29)-O(9)	41(38)
O(2)-C(1)-C(10A)-Cr(2)	-130.9(9)	C(2)-C(3)-C(20)-C(21)	84.4(12)	C(1)-Cr(2)-C(29)-O(9)	109(37)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(2)	54.2(9)	C(4)-C(3)-C(20)-C(21)	-93.9(12)	C(2)-Cr(2)-C(29)-O(9)	134(37)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-7.4(15)	Cr(2)-C(3)-C(20)-C(21)	-3.4(14)	C(10A)-Cr(2)-C(29)-O(9)	73(37)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	173.3(9)	C(23)-O(3)-C(22)-C(7)	-176.0(9)	C(3)-Cr(2)-C(29)-O(9)	116(37)
Cr(2)-C(4A)-C(10A)-C(1)	53.1(9)	C(23)-O(3)-C(22)-Cr(1)	2.3(15)	C(4)-Cr(2)-C(29)-O(9)	31(38)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	170.3(9)	C(6)-C(7)-C(22)-O(3)	-146.0(10)	C(29)-Cr(2)-C(30)-O(11)	50(31)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-9.0(14)	C(8)-C(7)-C(22)-O(3)	34.1(12)	C(31)-Cr(2)-C(30)-O(11)	135(31)
Cr(2)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-129.2(8)	C(6)-C(7)-C(22)-Cr(1)	35.5(14)	C(4A)-Cr(2)-C(30)-O(11)	-60(31)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(2)	-60.5(9)	C(8)-C(7)-C(22)-Cr(1)	-144.4(8)	C(1)-Cr(2)-C(30)-O(11)	-54(32)
C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(2)	120.1(9)	C(28)-Cr(1)-C(22)-O(3)	123.0(10)	C(2)-Cr(2)-C(30)-O(11)	-138(31)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	177.2(10)	C(24)-Cr(1)-C(22)-O(3)	-85(12)	C(10A)-Cr(2)-C(30)-O(11)	-38(31)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-0.4(15)	C(25)-Cr(1)-C(22)-O(3)	33.6(10)	C(3)-Cr(2)-C(30)-O(11)	-127(31)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(2)	-88.8(13)	C(27)-Cr(1)-C(22)-O(3)	-147.3(10)	C(4)-Cr(2)-C(30)-O(11)	-97(31)
C(29)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	103.6(6)	C(26)-Cr(1)-C(22)-O(3)	-58.4(10)	C(29)-Cr(2)-C(31)-O(10)	-90(14)
C(30)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	-171.0(6)	C(28)-Cr(1)-C(22)-C(7)	-58.9(9)	C(30)-Cr(2)-C(31)-O(10)	-176(14)
C(31)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	19.8(10)	C(24)-Cr(1)-C(22)-C(7)	93(12)	C(4A)-Cr(2)-C(31)-O(10)	79(14)
C(4A)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	-132.6(9)	C(25)-Cr(1)-C(22)-C(7)	-148.4(9)	C(1)-Cr(2)-C(31)-O(10)	8(14)
C(2)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	-28.1(5)	C(27)-Cr(1)-C(22)-C(7)	30.7(9)	C(2)-Cr(2)-C(31)-O(10)	38(14)
C(3)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	-64.7(6)	C(26)-Cr(1)-C(22)-C(7)	119.7(9)	C(10A)-Cr(2)-C(31)-O(10)	-5(14)
C(4)-Cr(2)-C(10A)-C(1)	-100.9(7)	C(28)-Cr(1)-C(24)-O(4)	-65(35)	C(3)-Cr(2)-C(31)-O(10)	73(14)
C(29)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	-123.8(7)	C(25)-Cr(1)-C(24)-O(4)	24(35)	C(4)-Cr(2)-C(31)-O(10)	95(14)
C(30)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	-38.4(8)	C(27)-Cr(1)-C(24)-O(4)	-155(35)		
C(31)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	152.4(8)	C(26)-Cr(1)-C(24)-O(4)	116(35)		
C(1)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	132.6(9)	C(22)-Cr(1)-C(24)-O(4)	143(30)		
C(2)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	104.4(7)	C(28)-Cr(1)-C(25)-O(5)	65(7)		
C(3)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	67.9(6)	C(24)-Cr(1)-C(25)-O(5)	-24(7)		
C(4)-Cr(2)-C(10A)-C(4A)	31.7(6)	C(27)-Cr(1)-C(25)-O(5)	-9(14)		
C(29)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	-13.4(11)	C(26)-Cr(1)-C(25)-O(5)	-112(7)		
C(30)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	72.0(12)	C(22)-Cr(1)-C(25)-O(5)	159(7)		
C(31)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	-97.3(12)	C(28)-Cr(1)-C(26)-O(6)	87(40)		
C(4A)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	110.4(13)	C(24)-Cr(1)-C(26)-O(6)	118(39)		
C(1)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	-117.0(13)	C(25)-Cr(1)-C(26)-O(6)	-155(39)		
C(2)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	-145.2(12)	C(27)-Cr(1)-C(26)-O(6)	29(39)		
C(3)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	178.2(11)	C(22)-Cr(1)-C(26)-O(6)	-60(39)		
C(4)-Cr(2)-C(10A)-C(10)	142.1(12)	C(28)-Cr(1)-C(27)-O(7)	-65(14)		
O(1)-Si-C(13)-C(15)	-167.9(8)	C(24)-Cr(1)-C(27)-O(7)	23(14)		

5.12. *anti*-Hexacarbonyl[(μ -[η^6 -1,2,3,4,4a,12a: η^6 -6a,7,8,9,10,10a])-bis(4,10-*tert*-butyldimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysene]bischrom 23-*anti*



Crystal data and structure refinement for 23-*anti*.

empirical formula	$C_{46}H_{60}Cr_2O_{10}Si_2$
M [g/mol]	933.12
T [K]	100(2)
λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
crystal system	triclinic
space group	P-1
a [Å]	8.3646(6)
b [Å]	10.5112(8)
c [Å]	14.2646(8)
α [°]	110.234(4)
β [°]	98.291(4)

γ [°]	92.808(5)
V [Å ³]	1157.85(14)
Z	1
crystal size [mm]	0.60x0.32x0.04
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.338
μ [mm ⁻¹]	0.576
$F(000)$	492
θ range [°]	3.05 to 28.00
index ranges	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18
total reflections	14476
unique reflections	5556
R(int)	0.0606
R for (I > 2σ(I))	0.0562
wR ² (all data)	0.1417
goodness of fit on F^2	1.035
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.991 / -0.806

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 23-anti. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3014(3)	3251(3)	2788(2)	13(1)
C(2)	3024(4)	2957(3)	1742(2)	14(1)
C(3)	4410(4)	3447(3)	1431(2)	14(1)
C(4)	5774(4)	4128(3)	2165(2)	14(1)
C(4A)	5764(4)	4440(3)	3221(2)	13(1)
C(5)	7215(4)	5041(3)	3951(2)	14(1)
C(6)	7192(4)	5410(3)	4953(2)	14(1)
C(7)	4285(4)	4671(3)	4658(2)	14(1)
C(8)	4326(3)	4113(3)	3563(2)	13(1)
C(9)	-673(5)	701(4)	3044(3)	38(1)
C(10)	-1641(5)	888(5)	2105(3)	47(1)
C(11)	-975(6)	-773(4)	2968(4)	52(1)
C(12)	-1321(5)	1622(4)	3971(3)	41(1)
C(13)	2695(5)	1258(4)	4424(3)	37(1)
C(14)	2521(5)	-96(4)	2191(3)	32(1)

C(15)	1605(4)	2081(3)	960(2)	17(1)
C(16)	263(4)	2850(4)	645(3)	31(1)
C(17)	4505(4)	3141(3)	322(2)	17(1)
C(18)	5239(4)	1814(3)	-141(2)	25(1)
C(19)	7565(4)	5761(3)	1890(2)	21(1)
C(20)	1874(4)	5915(3)	3179(2)	19(1)
C(21)	2683(4)	5711(3)	1456(2)	21(1)
C(22)	4585(4)	7007(3)	3052(2)	20(1)
O(1)	1718(2)	2694(2)	3050(1)	16(1)
O(2)	7195(2)	4393(2)	1849(1)	17(1)
O(3)	813(3)	6342(2)	3593(2)	28(1)
O(4)	2161(3)	6019(2)	775(2)	30(1)
O(5)	5152(3)	8133(2)	3365(2)	31(1)
Si	1572(1)	1147(1)	3176(1)	20(1)
Cr	3575(1)	5255(1)	2530(1)	14(1)

Bond lengths [Å]

C(1)-O(1)	1.365(3)
C(1)-C(2)	1.417(4)
C(1)-C(8)	1.451(4)
C(1)-Cr	2.298(3)
C(2)-C(3)	1.433(4)
C(2)-C(15)	1.517(4)
C(2)-Cr	2.275(3)
C(3)-C(4)	1.403(4)
C(3)-C(17)	1.516(4)
C(3)-Cr	2.223(3)
C(4)-O(2)	1.379(3)
C(4)-C(4A)	1.428(4)
C(4)-Cr	2.263(3)
C(4A)-C(8)	1.430(4)
C(4A)-C(5)	1.436(4)
C(4A)-Cr	2.297(3)
C(5)-C(6)	1.348(4)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)#1	1.436(4)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(7)#1	1.405(6)
C(7)-C(6)#1	1.436(4)
C(7)-C(8)	1.474(4)
C(8)-Cr	2.244(3)
C(9)-C(11)	1.520(6)
C(9)-C(12)	1.534(5)
C(9)-C(10)	1.541(6)
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-H(11A)	0.9600
C(11)-H(11B)	0.9600
C(11)-H(11C)	0.9600
C(12)-H(12A)	0.9600
C(12)-H(12B)	0.9600
C(12)-H(12C)	0.9600
C(13)-Si	1.852(4)
C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-Si	1.861(3)
C(14)-H(14C)	0.9600
C(14)-H(14B)	0.9600
C(14)-H(14A)	0.9600
C(15)-C(16)	1.521(5)

C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-H(16C)	0.9600
C(16)-H(16B)	0.9600
C(16)-H(16A)	0.9600
C(17)-C(18)	1.524(4)
C(17)-H(17A)	0.9700
C(17)-H(17B)	0.9700
C(18)-H(18A)	0.9600
C(18)-H(18B)	0.9600
C(18)-H(18C)	0.9600
C(19)-O(2)	1.436(4)
C(19)-H(19A)	0.9600
C(19)-H(19B)	0.9600
C(19)-H(19C)	0.9600
C(20)-O(3)	1.159(4)
C(20)-Cr	1.842(3)
C(21)-O(4)	1.161(4)
C(21)-Cr	1.830(3)
C(22)-O(5)	1.159(4)
C(22)-Cr	1.838(3)
O(1)-Si	1.697(2)

C(3)-C(4)-Cr	70.24(17)
C(4A)-C(4)-Cr	73.02(17)
C(4)-C(4A)-C(8)	120.5(2)
C(4)-C(4A)-C(5)	120.4(3)
C(8)-C(4A)-C(5)	119.1(2)
C(4)-C(4A)-Cr	70.47(17)
C(8)-C(4A)-Cr	69.62(16)
C(5)-C(4A)-Cr	135.4(2)
C(6)-C(5)-C(4A)	120.7(3)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(4A)-C(5)-H(5)	119.6
C(5)-C(6)-C(7)#1	122.1(3)
C(5)-C(6)-H(6)	118.9
C(7)#1-C(6)-H(6)	118.9
C(7)#1-C(7)-C(6)#1	118.9(3)
C(7)#1-C(7)-C(8)	119.5(3)
C(6)#1-C(7)-C(8)	121.6(2)
C(4A)-C(8)-C(1)	116.6(2)
C(4A)-C(8)-C(7)	118.2(2)
C(1)-C(8)-C(7)	125.3(3)
C(4A)-C(8)-Cr	73.67(16)
C(1)-C(8)-Cr	73.42(16)
C(7)-C(8)-Cr	122.4(2)
C(11)-C(9)-C(12)	108.8(3)
C(11)-C(9)-C(10)	109.5(3)
C(12)-C(9)-C(10)	107.0(4)
C(11)-C(9)-Si	108.7(3)
C(12)-C(9)-Si	110.6(3)
C(10)-C(9)-Si	112.1(3)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(9)-C(11)-H(11A)	109.5
C(9)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(9)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5

Angles [deg].

O(1)-C(1)-C(2)	117.6(2)
O(1)-C(1)-C(8)	120.6(2)
C(2)-C(1)-C(8)	121.8(3)
O(1)-C(1)-Cr	134.1(2)
C(2)-C(1)-Cr	71.05(16)
C(8)-C(1)-Cr	69.34(16)
C(1)-C(2)-C(3)	119.4(2)
C(1)-C(2)-C(15)	119.9(3)
C(3)-C(2)-C(15)	120.6(2)
C(1)-C(2)-Cr	72.84(16)
C(3)-C(2)-Cr	69.50(15)
C(15)-C(2)-Cr	132.0(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.2(2)
C(4)-C(3)-C(17)	118.8(3)
C(2)-C(3)-C(17)	121.8(2)
C(4)-C(3)-Cr	73.33(16)
C(2)-C(3)-Cr	73.38(16)
C(17)-C(3)-Cr	129.2(2)
O(2)-C(4)-C(3)	118.9(2)
O(2)-C(4)-C(4A)	119.5(2)
C(3)-C(4)-C(4A)	121.4(3)
O(2)-C(4)-Cr	135.1(2)

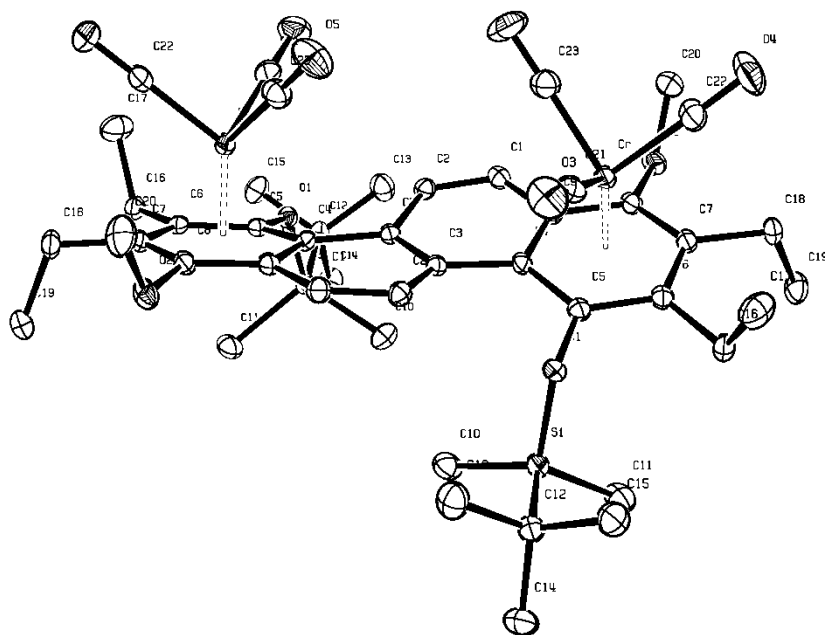
Si-C(13)-H(13A)	109.5	O(1)-Si-C(13)	110.34(14)	Cr-C(1)-C(2)-C(3)	53.5(2)
Si-C(13)-H(13B)	109.5	O(1)-Si-C(14)	109.94(14)	O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	1.5(4)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(13)-Si-C(14)	106.94(18)	C(8)-C(1)-C(2)-C(15)	-178.4(3)
Si-C(13)-H(13C)	109.5	O(1)-Si-C(9)	104.05(15)	Cr-C(1)-C(2)-C(15)	-129.1(3)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(13)-Si-C(9)	112.21(18)	O(1)-C(1)-C(2)-Cr	130.6(3)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(14)-Si-C(9)	113.37(18)	C(8)-C(1)-C(2)-Cr	-49.3(3)
Si-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-Cr-C(22)	85.27(14)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	4.3(4)
Si-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-Cr-C(20)	89.44(14)	C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	-173.1(3)
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5	C(22)-Cr-C(20)	87.69(14)	Cr-C(2)-C(3)-C(4)	59.4(2)
Si-C(14)-H(14A)	109.5	C(21)-Cr-C(3)	88.24(12)	C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	178.7(3)
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5	C(22)-Cr-C(3)	127.00(13)	C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	1.3(4)
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5	C(20)-Cr-C(3)	144.85(12)	Cr-C(2)-C(3)-C(17)	-126.2(3)
C(2)-C(15)-C(16)	115.6(3)	C(21)-Cr-C(8)	163.79(12)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr	-55.1(2)
C(2)-C(15)-H(15A)	108.4	C(22)-Cr-C(8)	110.83(12)	C(15)-C(2)-C(3)-Cr	127.5(3)
C(16)-C(15)-H(15A)	108.4	C(20)-Cr-C(8)	93.04(12)	C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	169.2(3)
C(2)-C(15)-H(15B)	108.4	C(3)-Cr-C(8)	80.52(10)	C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-5.4(4)
C(16)-C(15)-H(15B)	108.4	C(21)-Cr-C(4)	110.01(12)	Cr-C(3)-C(4)-O(2)	-131.4(3)
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.4	C(22)-Cr-C(4)	98.72(12)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-5.1(4)
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(20)-Cr-C(4)	159.86(12)	C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	-179.7(3)
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(3)-Cr-C(4)	36.42(10)	Cr-C(3)-C(4)-C(4A)	54.3(3)
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5	C(8)-Cr-C(4)	66.83(10)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr	-59.4(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(21)-Cr-C(2)	96.66(12)	C(17)-C(3)-C(4)-Cr	126.0(3)
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5	C(22)-Cr-C(2)	163.55(13)	O(2)-C(4)-C(4A)-C(8)	-176.9(3)
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-Cr-C(2)	108.63(12)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8)	-2.7(4)
C(3)-C(17)-C(18)	112.1(3)	C(3)-Cr-C(2)	37.12(10)	Cr-C(4)-C(4A)-C(8)	50.4(2)
C(3)-C(17)-H(17A)	109.2	C(8)-Cr-C(2)	67.38(10)	O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	0.8(4)
C(18)-C(17)-H(17A)	109.2	C(4)-Cr-C(2)	65.21(11)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	175.1(3)
C(3)-C(17)-H(17B)	109.2	C(21)-Cr-C(4A)	145.59(12)	Cr-C(4)-C(4A)-C(5)	-131.9(3)
C(18)-C(17)-H(17B)	109.2	C(22)-Cr-C(4A)	92.06(12)	O(2)-C(4)-C(4A)-Cr	132.7(3)
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.9	C(20)-Cr-C(4A)	124.78(12)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr	-53.1(3)
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(3)-Cr-C(4A)	66.21(10)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	176.2(3)
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	C(8)-Cr-C(4A)	36.70(10)	C(8)-C(4A)-C(5)-C(6)	-6.1(4)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(4)-Cr-C(4A)	36.50(9)	Cr-C(4A)-C(5)-C(6)	83.7(4)
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	C(2)-Cr-C(4A)	77.10(10)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)#1	-5.2(5)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(21)-Cr-C(1)	126.99(12)	C(4)-C(4A)-C(8)-C(1)	10.6(4)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(22)-Cr-C(1)	147.41(12)	C(5)-C(4A)-C(8)-C(1)	-167.1(3)
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5	C(20)-Cr-C(1)	88.10(12)	Cr-C(4A)-C(8)-C(1)	61.4(2)
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5	C(3)-Cr-C(1)	65.93(10)	C(4)-C(4A)-C(8)-C(7)	-169.3(3)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(8)-Cr-C(1)	37.25(10)	C(5)-C(4A)-C(8)-C(7)	13.0(4)
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5	C(4)-Cr-C(1)	76.19(10)	Cr-C(4A)-C(8)-C(7)	-118.5(3)
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	C(2)-Cr-C(1)	36.11(9)	C(4)-C(4A)-C(8)-Cr	-50.8(2)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(4A)-Cr-C(1)	64.48(10)	C(5)-C(4A)-C(8)-Cr	131.5(3)
O(3)-C(20)-Cr	179.3(3)			O(1)-C(1)-C(8)-C(4A)	168.6(3)
O(4)-C(21)-Cr	178.0(3)			C(2)-C(1)-C(8)-C(4A)	-11.5(4)
O(5)-C(22)-Cr	176.7(3)			Cr-C(1)-C(8)-C(4A)	-61.5(2)
C(1)-O(1)-Si	125.44(19)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.9(3)	O(1)-C(1)-C(8)-C(7)	-11.6(4)
C(4)-O(2)-C(19)	116.5(2)	C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	4.2(4)	C(2)-C(1)-C(8)-C(7)	168.4(3)

Torsion angles [deg]

Cr-C(1)-C(8)-C(7)	118.3(3)	O(5)-C(22)-Cr-C(4A)	-174(5)	C(4A)-C(8)-Cr-C(2)	98.87(17)
O(1)-C(1)-C(8)-Cr	-129.9(3)	O(5)-C(22)-Cr-C(1)	-132(5)	C(1)-C(8)-Cr-C(2)	-26.11(16)
C(2)-C(1)-C(8)-Cr	50.1(3)	O(3)-C(20)-Cr-C(21)	-98(27)	C(7)-C(8)-Cr-C(2)	-147.7(3)
C(7)#1-C(7)-C(8)-C(4A)	-9.2(5)	O(3)-C(20)-Cr-C(22)	-13(27)	C(1)-C(8)-Cr-C(4A)	-125.0(2)
C(6)#1-C(7)-C(8)-C(4A)	169.2(3)	O(3)-C(20)-Cr-C(3)	176(100)	C(7)-C(8)-Cr-C(4A)	113.4(3)
C(7)#1-C(7)-C(8)-C(1)	171.0(3)	O(3)-C(20)-Cr-C(8)	98(27)	C(4A)-C(8)-Cr-C(1)	125.0(2)
C(6)#1-C(7)-C(8)-C(1)	-10.7(5)	O(3)-C(20)-Cr-C(4)	97(27)	C(7)-C(8)-Cr-C(1)	-121.6(3)
C(7)#1-C(7)-C(8)-Cr	-97.0(4)	O(3)-C(20)-Cr-C(2)	165(100)	O(2)-C(4)-Cr-C(21)	54.7(3)
C(6)#1-C(7)-C(8)-Cr	81.3(3)	O(3)-C(20)-Cr-C(4A)	78(27)	C(3)-C(4)-Cr-C(21)	-56.7(2)
C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	92.0(4)	O(3)-C(20)-Cr-C(1)	135(27)	C(4A)-C(4)-Cr-C(21)	169.70(17)
C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	-90.6(4)	C(4)-C(3)-Cr-C(21)	128.19(19)	O(2)-C(4)-Cr-C(22)	-33.4(3)
Cr-C(2)-C(15)-C(16)	-1.4(4)	C(2)-C(3)-Cr-C(21)	-103.46(18)	C(3)-C(4)-Cr-C(22)	-144.84(18)
C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	85.5(3)	C(17)-C(3)-Cr-C(21)	14.4(3)	C(4A)-C(4)-Cr-C(22)	81.59(18)
C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	-89.0(4)	C(4)-C(3)-Cr-C(22)	45.5(2)	O(2)-C(4)-Cr-C(20)	-140.8(3)
Cr-C(3)-C(17)-C(18)	176.9(2)	C(2)-C(3)-Cr-C(22)	173.81(18)	C(3)-C(4)-Cr-C(20)	107.7(3)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	88.9(3)	C(17)-C(3)-Cr-C(22)	-68.4(3)	C(4A)-C(4)-Cr-C(20)	-25.9(4)
C(8)-C(1)-O(1)-Si	-91.1(3)	C(4)-C(3)-Cr-C(20)	-145.3(2)	O(2)-C(4)-Cr-C(3)	111.5(3)
Cr-C(1)-O(1)-Si	178.77(14)	C(2)-C(3)-Cr-C(20)	-16.9(3)	C(4A)-C(4)-Cr-C(3)	-133.6(2)
C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	102.0(3)	C(17)-C(3)-Cr-C(20)	100.9(3)	O(2)-C(4)-Cr-C(8)	-142.4(3)
C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	-83.6(3)	C(4)-C(3)-Cr-C(8)	-63.54(17)	C(3)-C(4)-Cr-C(8)	106.16(18)
Cr-C(4)-O(2)-C(19)	11.6(4)	C(2)-C(3)-Cr-C(8)	64.81(17)	C(4A)-C(4)-Cr-C(8)	-27.41(15)
C(1)-O(1)-Si-C(13)	80.3(2)	C(17)-C(3)-Cr-C(8)	-177.4(3)	O(2)-C(4)-Cr-C(2)	142.9(3)
C(1)-O(1)-Si-C(14)	-37.4(3)	C(2)-C(3)-Cr-C(4)	128.4(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(2)	31.42(16)
C(1)-O(1)-Si-C(9)	-159.1(2)	C(17)-C(3)-Cr-C(4)	-113.8(3)	C(4A)-C(4)-Cr-C(2)	-102.15(18)
C(11)-C(9)-Si-O(1)	170.6(3)	C(4)-C(3)-Cr-C(2)	-128.4(2)	O(2)-C(4)-Cr-C(4A)	-115.0(3)
C(12)-C(9)-Si-O(1)	-70.0(3)	C(17)-C(3)-Cr-C(2)	117.8(3)	C(3)-C(4)-Cr-C(4A)	133.6(2)
C(10)-C(9)-Si-O(1)	49.3(3)	C(4)-C(3)-Cr-C(4A)	-28.10(16)	O(2)-C(4)-Cr-C(1)	179.5(3)
C(11)-C(9)-Si-C(13)	-70.1(3)	C(2)-C(3)-Cr-C(4A)	100.26(18)	C(3)-C(4)-Cr-C(1)	68.01(17)
C(12)-C(9)-Si-C(13)	49.3(3)	C(17)-C(3)-Cr-C(4A)	-141.9(3)	C(4A)-C(4)-Cr-C(1)	-65.56(16)
C(10)-C(9)-Si-C(13)	168.6(3)	C(4)-C(3)-Cr-C(1)	-99.51(18)	C(1)-C(2)-Cr-C(21)	-150.21(19)
C(11)-C(9)-Si-C(14)	51.2(3)	C(2)-C(3)-Cr-C(1)	28.84(16)	C(3)-C(2)-Cr-C(21)	78.15(19)
C(12)-C(9)-Si-C(14)	170.6(3)	C(17)-C(3)-Cr-C(1)	146.7(3)	C(15)-C(2)-Cr-C(21)	-35.1(3)
C(10)-C(9)-Si-C(14)	-70.1(3)	C(4A)-C(8)-Cr-C(21)	109.3(4)	C(1)-C(2)-Cr-C(22)	113.9(4)
O(4)-C(21)-Cr-C(22)	42(8)	C(1)-C(8)-Cr-C(21)	-15.7(5)	C(3)-C(2)-Cr-C(22)	-17.7(5)
O(4)-C(21)-Cr-C(20)	129(8)	C(7)-C(8)-Cr-C(21)	-137.3(4)	C(15)-C(2)-Cr-C(22)	-131.0(4)
O(4)-C(21)-Cr-C(3)	-86(8)	C(4A)-C(8)-Cr-C(22)	-63.51(18)	C(1)-C(2)-Cr-C(20)	-58.5(2)
O(4)-C(21)-Cr-C(8)	-132(8)	C(1)-C(8)-Cr-C(22)	171.51(17)	C(3)-C(2)-Cr-C(20)	169.81(17)
O(4)-C(21)-Cr-C(4)	-56(8)	C(7)-C(8)-Cr-C(22)	49.9(3)	C(15)-C(2)-Cr-C(20)	56.6(3)
O(4)-C(21)-Cr-C(2)	-122(8)	C(4A)-C(8)-Cr-C(20)	-152.19(16)	C(1)-C(2)-Cr-C(3)	131.6(3)
O(4)-C(21)-Cr-C(4A)	-45(8)	C(1)-C(8)-Cr-C(20)	82.83(17)	C(15)-C(2)-Cr-C(3)	-113.3(3)
O(4)-C(21)-Cr-C(1)	-143(8)	C(7)-C(8)-Cr-C(20)	-38.8(2)	C(1)-C(2)-Cr-C(8)	26.87(17)
O(5)-C(22)-Cr-C(21)	41(5)	C(4A)-C(8)-Cr-C(3)	62.60(16)	C(3)-C(2)-Cr-C(8)	-104.77(18)
O(5)-C(22)-Cr-C(20)	-49(5)	C(1)-C(8)-Cr-C(3)	-62.38(16)	C(15)-C(2)-Cr-C(8)	142.0(3)
O(5)-C(22)-Cr-C(3)	125(5)	C(7)-C(8)-Cr-C(3)	176.0(2)	C(1)-C(2)-Cr-C(4)	100.78(19)
O(5)-C(22)-Cr-C(8)	-141(5)	C(4A)-C(8)-Cr-C(4)	27.27(15)	C(3)-C(2)-Cr-C(4)	-30.85(16)
O(5)-C(22)-Cr-C(4)	150(5)	C(1)-C(8)-Cr-C(4)	-97.70(17)	C(15)-C(2)-Cr-C(4)	-144.1(3)
O(5)-C(22)-Cr-C(2)	138(5)	C(7)-C(8)-Cr-C(4)	140.7(3)	C(1)-C(2)-Cr-C(4A)	64.16(17)

C(3)-C(2)-Cr-C(4A)	-67.48(17)	C(5)-C(4A)-Cr-C(8)	-111.2(3)	C(8)-C(1)-Cr-C(20)	-97.55(17)
C(15)-C(2)-Cr-C(4A)	179.3(3)	C(8)-C(4A)-Cr-C(4)	-134.9(2)	O(1)-C(1)-Cr-C(3)	-140.1(3)
C(3)-C(2)-Cr-C(1)	-131.6(3)	C(5)-C(4A)-Cr-C(4)	113.9(3)	C(2)-C(1)-Cr-C(3)	-29.60(17)
C(15)-C(2)-Cr-C(1)	115.1(3)	C(4)-C(4A)-Cr-C(2)	65.58(17)	C(8)-C(1)-Cr-C(3)	106.83(18)
C(4)-C(4A)-Cr-C(21)	-17.3(3)	C(8)-C(4A)-Cr-C(2)	-69.33(16)	O(1)-C(1)-Cr-C(8)	113.1(3)
C(8)-C(4A)-Cr-C(21)	-152.2(2)	C(5)-C(4A)-Cr-C(2)	179.5(3)	C(2)-C(1)-Cr-C(8)	-136.4(3)
C(5)-C(4A)-Cr-C(21)	96.6(3)	C(4)-C(4A)-Cr-C(1)	101.57(18)	O(1)-C(1)-Cr-C(4)	-177.2(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(22)	-101.92(18)	C(8)-C(4A)-Cr-C(1)	-33.34(15)	C(2)-C(1)-Cr-C(4)	-66.69(18)
C(8)-C(4A)-Cr-C(22)	123.17(17)	C(5)-C(4A)-Cr-C(1)	-144.5(3)	C(8)-C(1)-Cr-C(4)	69.74(16)
C(5)-C(4A)-Cr-C(22)	12.0(3)	O(1)-C(1)-Cr-C(21)	-72.3(3)	O(1)-C(1)-Cr-C(2)	-110.5(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(20)	169.46(17)	C(2)-C(1)-Cr-C(21)	38.2(2)	C(8)-C(1)-Cr-C(2)	136.4(3)
C(8)-C(4A)-Cr-C(20)	34.6(2)	C(8)-C(1)-Cr-C(21)	174.58(18)	O(1)-C(1)-Cr-C(4A)	145.9(3)
C(5)-C(4A)-Cr-C(20)	-76.6(3)	O(1)-C(1)-Cr-C(22)	98.2(3)	C(2)-C(1)-Cr-C(4A)	-103.57(19)
C(4)-C(4A)-Cr-C(3)	28.04(16)	C(2)-C(1)-Cr-C(22)	-151.3(2)	C(8)-C(1)-Cr-C(4A)	32.87(15)
C(8)-C(4A)-Cr-C(3)	-106.87(17)	C(8)-C(1)-Cr-C(22)	-14.8(3)		
C(5)-C(4A)-Cr-C(3)	141.9(3)	O(1)-C(1)-Cr-C(20)	15.5(3)		
C(4)-C(4A)-Cr-C(8)	134.9(2)	C(2)-C(1)-Cr-C(20)	126.02(19)		

5.13. *syn*-Hexacarbonyl[(μ - η^6 -1,2,3,4,4a,12a: η^6 -6a,7,8,9,10,10a)]-bis(4,10-*tert*-butyldimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetraethyl-1,7-dimethoxychrysene]bischrom 23-*syn*



Crystal data and structure refinement for 23-syn.

empirical formula	$C_{35}H_{36}Cr_2O_{11}Si$
M [g/mol]	764.73
T [K]	123(2)
λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
a [Å]	18.9740(3)
b [Å]	9.5132(2)
c [Å]	26.9542(6)
α [°]	90
β [°]	108.9305(9)
γ [°]	90
V [Å ³]	4602.17(16)
Z	4
crystal size [mm]	0.38x0.38x0.15
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.347
μ [mm ⁻¹]	0.580
$F(000)$	1968
θ range [°]	3.10 to 29.00
index ranges	$-20 \leq h \leq 25$ $-12 \leq k \leq 12$ $-36 \leq l \leq 36$
total reflections	20937
unique reflections	5990
$R(\text{int})$	0.0583
R for ($I > 2\sigma(I)$)	0.0377
wR^2 (all data)	0.0909
goodness of fit on F^2	0.946
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.413 / -0.505

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 23-syn. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6049(1)	653(2)	2117(1)	16(1)
C(2)	5307(1)	488(2)	1905(1)	15(1)
C(3)	4839(1)	280(2)	2229(1)	13(1)
C(4)	4021(1)	227(2)	1995(1)	13(1)
C(5)	3625(1)	-90(2)	1459(1)	14(1)
C(6)	2843(1)	61(2)	1238(1)	15(1)
C(7)	2426(1)	452(2)	1571(1)	15(1)
C(8)	2793(1)	632(2)	2108(1)	15(1)
C(9)	3581(1)	514(2)	2330(1)	14(1)
C(10)	4908(1)	-2933(2)	1658(1)	23(1)
C(11)	3337(1)	-3383(2)	970(1)	27(1)
C(12)	4479(1)	-2212(2)	462(1)	18(1)
C(13)	5201(1)	-1348(2)	576(1)	27(1)
C(14)	4623(1)	-3714(2)	306(1)	27(1)
C(15)	3868(1)	-1536(2)	3(1)	25(1)
C(16)	2461(1)	-235(2)	661(1)	17(1)
C(17)	2358(1)	1035(2)	300(1)	31(1)
C(18)	1581(1)	519(2)	1356(1)	19(1)
C(19)	1234(1)	-920(2)	1382(1)	24(1)
C(20)	2195(1)	2185(2)	2555(1)	28(1)
C(21)	3839(1)	2738(2)	1240(1)	21(1)
C(22)	2561(1)	3350(2)	1347(1)	25(1)
C(23)	3762(1)	3496(2)	2122(1)	23(1)
Cr	3309(1)	2088(1)	1654(1)	15(1)
O(1)	4001(1)	-563(1)	1137(1)	14(1)
O(2)	2384(1)	785(1)	2446(1)	19(1)
O(3)	4180(1)	3132(2)	980(1)	33(1)
O(4)	2089(1)	4155(2)	1165(1)	44(1)
O(5)	4060(1)	4386(2)	2402(1)	37(1)
Si	4183(1)	-2278(1)	1061(1)	15(1)

Bond lengths [Å].

C(1)-C(2)	1.346(2)
C(1)-C(9)#1	1.433(3)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.447(2)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(3)#1	1.389(3)
C(3)-C(4)	1.474(2)
C(4)-C(5)	1.428(2)
C(4)-C(9)	1.441(2)
C(4)-Cr	2.2365(17)
C(5)-O(1)	1.3664(19)
C(5)-C(6)	1.416(2)
C(5)-Cr	2.2666(16)
C(6)-C(7)	1.426(2)
C(6)-C(16)	1.514(3)
C(6)-Cr	2.2623(17)
C(7)-C(8)	1.397(3)
C(7)-C(18)	1.519(2)
C(7)-Cr	2.2434(16)
C(8)-O(2)	1.3847(19)
C(8)-C(9)	1.423(2)
C(8)-Cr	2.2679(16)
C(9)-C(1)#1	1.433(3)
C(9)-Cr	2.2844(18)
C(10)-Si	1.852(2)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-Si	1.8668(18)
C(11)-H(11C)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(12)-C(15)	1.535(3)
C(12)-C(14)	1.539(2)
C(12)-C(13)	1.542(2)
C(12)-Si	1.8756(19)
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800

C(16)-C(17)	1.524(3)
C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900
C(17)-H(17C)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800
C(18)-C(19)	1.531(2)
C(18)-H(18A)	0.9900
C(18)-H(18B)	0.9900
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-O(2)	1.434(2)
C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-O(3)	1.159(2)
C(21)-Cr	1.8362(19)
C(22)-O(4)	1.159(2)
C(22)-Cr	1.838(2)
C(23)-O(5)	1.153(2)
C(23)-Cr	1.849(2)
O(1)-Si	1.6940(12)

C(5)-C(6)-C(7)	118.76(17)
C(5)-C(6)-C(16)	120.07(15)
C(7)-C(6)-C(16)	121.15(15)
C(5)-C(6)-Cr	71.95(10)
C(7)-C(6)-Cr	70.83(10)
C(16)-C(6)-Cr	130.39(12)
C(8)-C(7)-C(6)	119.49(15)
C(8)-C(7)-C(18)	120.02(15)
C(6)-C(7)-C(18)	120.17(16)
C(8)-C(7)-Cr	72.92(10)
C(6)-C(7)-Cr	72.28(9)
C(18)-C(7)-Cr	132.05(12)
O(2)-C(8)-C(7)	119.80(14)
O(2)-C(8)-C(9)	117.88(16)
C(7)-C(8)-C(9)	121.97(15)
O(2)-C(8)-Cr	136.31(11)
C(7)-C(8)-Cr	71.01(10)
C(9)-C(8)-Cr	72.42(9)
C(8)-C(9)-C(1)#1	121.67(15)
C(8)-C(9)-C(4)	119.60(16)
C(1)#1-C(9)-C(4)	118.72(15)
C(8)-C(9)-Cr	71.16(10)
C(1)#1-C(9)-Cr	132.58(12)
C(4)-C(9)-Cr	69.62(10)
Si-C(10)-H(10A)	109.5
Si-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
Si-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
Si-C(11)-H(11C)	109.5
Si-C(11)-H(11B)	109.5
H(11C)-C(11)-H(11B)	109.5
Si-C(11)-H(11A)	109.5
H(11C)-C(11)-H(11A)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11A)	109.5
C(15)-C(12)-C(14)	108.84(16)
C(15)-C(12)-C(13)	109.14(16)
C(14)-C(12)-C(13)	108.93(14)
C(15)-C(12)-Si	110.44(12)
C(14)-C(12)-Si	109.53(13)
C(13)-C(12)-Si	109.94(13)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.5
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5

Angles [deg]

C(2)-C(1)-C(9)#1	121.59(15)
C(2)-C(1)-H(1)	119.2
C(9)#1-C(1)-H(1)	119.2
C(1)-C(2)-C(3)	121.42(17)
C(1)-C(2)-H(2)	119.3
C(3)-C(2)-H(2)	119.3
C(3)#1-C(3)-C(2)	119.24(18)
C(3)#1-C(3)-C(4)	119.51(18)
C(2)-C(3)-C(4)	120.89(15)
C(5)-C(4)-C(9)	116.91(14)
C(5)-C(4)-C(3)	125.09(14)
C(9)-C(4)-C(3)	118.00(16)
C(5)-C(4)-Cr	72.66(9)
C(9)-C(4)-Cr	73.23(9)
C(3)-C(4)-Cr	124.10(11)
O(1)-C(5)-C(6)	117.25(16)
O(1)-C(5)-C(4)	120.08(14)
C(6)-C(5)-C(4)	122.67(15)
O(1)-C(5)-Cr	132.91(11)
C(6)-C(5)-Cr	71.61(9)
C(4)-C(5)-Cr	70.37(9)

H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-Cr-C(23)	86.88(8)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3)#1	1.4(2)
C(12)-C(14)-H(14A)	109.5	C(22)-Cr-C(23)	87.36(9)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	174.54(15)
C(12)-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-Cr-C(4)	98.00(7)	C(3)#1-C(3)-C(4)-C(5)	-165.36(12)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(22)-Cr-C(4)	167.87(7)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	21.5(2)
C(12)-C(14)-H(14C)	109.5	C(23)-Cr-C(4)	102.01(8)	C(3)#1-C(3)-C(4)-C(9)	14.58(17)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-Cr-C(7)	135.35(8)	C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-158.52(15)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(22)-Cr-C(7)	88.05(7)	C(3)#1-C(3)-C(4)-Cr	102.59(11)
C(12)-C(15)-H(15C)	109.5	C(23)-Cr-C(7)	137.51(7)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr	-70.51(19)
C(12)-C(15)-H(15B)	109.5	C(4)-Cr-C(7)	79.84(6)	C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	-170.88(14)
H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5	C(21)-Cr-C(6)	100.85(7)	C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	9.1(2)
C(12)-C(15)-H(15A)	109.5	C(22)-Cr-C(6)	102.32(8)	Cr-C(4)-C(5)-O(1)	128.96(14)
H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5	C(23)-Cr-C(6)	167.49(8)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	9.0(2)
H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5	C(4)-Cr-C(6)	67.38(6)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-171.10(16)
C(6)-C(16)-C(17)	115.33(15)	C(7)-Cr-C(6)	36.89(6)	Cr-C(4)-C(5)-C(6)	-51.20(15)
C(6)-C(16)-H(16A)	108.4	C(21)-Cr-C(5)	85.86(7)	C(9)-C(4)-C(5)-Cr	60.16(13)
C(17)-C(16)-H(16A)	108.4	C(22)-Cr-C(5)	135.79(8)	C(3)-C(4)-C(5)-Cr	-119.90(16)
C(6)-C(16)-H(16B)	108.4	C(23)-Cr-C(5)	136.14(7)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	175.47(14)
C(17)-C(16)-H(16B)	108.4	C(4)-Cr-C(5)	36.97(6)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-4.4(2)
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.5	C(7)-Cr-C(5)	65.67(6)	Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-55.05(14)
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5	C(6)-Cr-C(5)	36.44(6)	O(1)-C(5)-C(6)-C(16)	-2.7(2)
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5	C(21)-Cr-C(8)	161.91(7)	C(4)-C(5)-C(6)-C(16)	177.45(15)
H(17C)-C(17)-H(17B)	109.5	C(22)-Cr-C(8)	103.68(7)	Cr-C(5)-C(6)-C(16)	126.78(15)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5	C(23)-Cr-C(8)	105.16(8)	O(1)-C(5)-C(6)-Cr	-129.48(14)
H(17C)-C(17)-H(17A)	109.5	C(4)-Cr-C(8)	66.66(6)	C(4)-C(5)-C(6)-Cr	50.67(15)
H(17B)-C(17)-H(17A)	109.5	C(7)-Cr-C(8)	36.07(6)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.1(2)
C(7)-C(18)-C(19)	111.19(14)	C(6)-Cr-C(8)	65.12(6)	C(16)-C(6)-C(7)-C(8)	176.08(15)
C(7)-C(18)-H(18A)	109.4	C(5)-Cr-C(8)	76.11(6)	Cr-C(6)-C(7)-C(8)	-57.66(14)
C(19)-C(18)-H(18A)	109.4	C(21)-Cr-C(9)	132.79(7)	C(5)-C(6)-C(7)-C(18)	-175.53(15)
C(7)-C(18)-H(18B)	109.4	C(22)-Cr-C(9)	136.80(7)	C(16)-C(6)-C(7)-C(18)	2.6(2)
C(19)-C(18)-H(18B)	109.4	C(23)-Cr-C(9)	89.80(8)	Cr-C(6)-C(7)-C(18)	128.87(15)
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.0	C(4)-Cr-C(9)	37.16(6)	C(5)-C(6)-C(7)-Cr	55.59(14)
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5	C(7)-Cr-C(9)	65.98(6)	C(16)-C(6)-C(7)-Cr	-126.26(15)
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5	C(6)-Cr-C(9)	77.73(6)	C(6)-C(7)-C(8)-O(2)	-169.49(15)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(5)-Cr-C(9)	65.00(6)	C(18)-C(7)-C(8)-O(2)	4.0(2)
C(18)-C(19)-H(19C)	109.5	C(8)-Cr-C(9)	36.42(6)	Cr-C(7)-C(8)-O(2)	133.17(15)
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	C(5)-O(1)-Si	124.18(10)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	3.6(2)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(8)-O(2)-C(20)	117.58(14)	C(18)-C(7)-C(8)-C(9)	177.06(15)
O(2)-C(20)-H(20A)	109.5	O(1)-Si-C(10)	110.04(8)	Cr-C(7)-C(8)-C(9)	-53.76(15)
O(2)-C(20)-H(20B)	109.5	O(1)-Si-C(11)	111.02(7)	C(6)-C(7)-C(8)-Cr	57.34(14)
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(10)-Si-C(11)	106.87(9)	C(18)-C(7)-C(8)-Cr	-129.18(15)
O(2)-C(20)-H(20C)	109.5	O(1)-Si-C(12)	101.56(7)	O(2)-C(8)-C(9)-C(1)#1	-4.7(2)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	C(10)-Si-C(12)	114.41(8)	C(7)-C(8)-C(9)-C(1)#1	-177.86(16)
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(11)-Si-C(12)	112.93(9)	Cr-C(8)-C(9)-C(1)#1	129.01(16)
O(3)-C(21)-Cr	179.05(17)			O(2)-C(8)-C(9)-C(4)	174.44(14)
O(4)-C(22)-Cr	178.5(2)			C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	1.2(2)
O(5)-C(23)-Cr	177.50(17)			Cr-C(8)-C(9)-C(4)	-51.89(14)
C(21)-Cr-C(22)	90.10(8)			O(2)-C(8)-C(9)-Cr	-133.67(14)

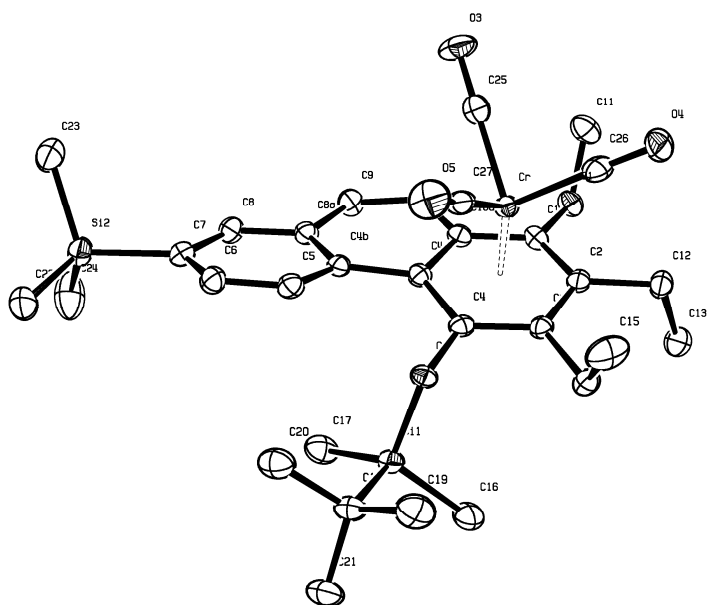
Torsion angles [deg]

C(9)#1-C(1)-C(2)-C(3)	5.2(3)
-----------------------	--------

C(7)-C(8)-C(9)-Cr	53.13(15)	C(3)-C(4)-Cr-C(23)	-39.50(15)	C(16)-C(6)-Cr-C(4)	-141.26(16)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-7.3(2)	C(5)-C(4)-Cr-C(7)	62.74(10)	C(5)-C(6)-Cr-C(7)	-130.47(15)
C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	172.80(14)	C(9)-C(4)-Cr-C(7)	-63.37(10)	C(16)-C(6)-Cr-C(7)	115.04(19)
Cr-C(4)-C(9)-C(8)	52.60(14)	C(3)-C(4)-Cr-C(7)	-176.20(15)	C(7)-C(6)-Cr-C(5)	130.47(15)
C(5)-C(4)-C(9)-C(1)#1	171.87(15)	C(5)-C(4)-Cr-C(6)	26.41(9)	C(16)-C(6)-Cr-C(5)	-114.49(19)
C(3)-C(4)-C(9)-C(1)#1	-8.1(2)	C(9)-C(4)-Cr-C(6)	-99.70(10)	C(5)-C(6)-Cr-C(8)	-100.52(11)
Cr-C(4)-C(9)-C(1)#1	-128.27(15)	C(3)-C(4)-Cr-C(6)	147.46(15)	C(7)-C(6)-Cr-C(8)	29.95(10)
C(5)-C(4)-C(9)-Cr	-59.86(13)	C(9)-C(4)-Cr-C(5)	-126.11(14)	C(16)-C(6)-Cr-C(8)	144.99(16)
C(3)-C(4)-C(9)-Cr	120.19(14)	C(3)-C(4)-Cr-C(5)	121.05(17)	C(5)-C(6)-Cr-C(9)	-64.31(10)
C(5)-C(6)-C(16)-C(17)	-92.5(2)	C(5)-C(4)-Cr-C(8)	97.95(10)	C(7)-C(6)-Cr-C(9)	66.16(10)
C(7)-C(6)-C(16)-C(17)	89.4(2)	C(9)-C(4)-Cr-C(8)	-28.16(10)	C(16)-C(6)-Cr-C(9)	-178.80(16)
Cr-C(6)-C(16)-C(17)	-1.2(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(8)	-141.00(16)	O(1)-C(5)-Cr-C(21)	-4.09(17)
C(8)-C(7)-C(18)-C(19)	-87.0(2)	C(5)-C(4)-Cr-C(9)	126.11(14)	C(6)-C(5)-Cr-C(21)	-114.57(11)
C(6)-C(7)-C(18)-C(19)	86.4(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(9)	-112.84(18)	C(4)-C(5)-Cr-C(21)	109.17(10)
Cr-C(7)-C(18)-C(19)	179.26(14)	C(8)-C(7)-Cr-C(21)	155.19(11)	O(1)-C(5)-Cr-C(22)	81.77(19)
O(3)-C(21)-Cr-C(22)	-164(100)	C(6)-C(7)-Cr-C(21)	25.48(15)	C(6)-C(5)-Cr-C(22)	-28.70(15)
O(3)-C(21)-Cr-C(23)	109(12)	C(18)-C(7)-Cr-C(21)	-89.49(18)	C(4)-C(5)-Cr-C(22)	-164.97(11)
O(3)-C(21)-Cr-C(4)	7(12)	C(8)-C(7)-Cr-C(22)	-116.65(11)	O(1)-C(5)-Cr-C(23)	-85.23(19)
O(3)-C(21)-Cr-C(7)	-77(12)	C(6)-C(7)-Cr-C(22)	113.64(12)	C(6)-C(5)-Cr-C(23)	164.29(12)
O(3)-C(21)-Cr-C(6)	-62(12)	C(18)-C(7)-Cr-C(22)	-1.33(18)	C(4)-C(5)-Cr-C(23)	28.03(14)
O(3)-C(21)-Cr-C(5)	-28(12)	C(8)-C(7)-Cr-C(23)	-32.70(15)	O(1)-C(5)-Cr-C(4)	-113.26(19)
O(3)-C(21)-Cr-C(8)	-24(12)	C(6)-C(7)-Cr-C(23)	-162.40(12)	C(6)-C(5)-Cr-C(4)	136.27(14)
O(3)-C(21)-Cr-C(9)	22(12)	C(18)-C(7)-Cr-C(23)	82.6(2)	O(1)-C(5)-Cr-C(7)	140.55(18)
O(4)-C(22)-Cr-C(21)	-131(6)	C(8)-C(7)-Cr-C(4)	64.04(10)	C(6)-C(5)-Cr-C(7)	30.07(10)
O(4)-C(22)-Cr-C(23)	-44(6)	C(6)-C(7)-Cr-C(4)	-65.66(11)	C(4)-C(5)-Cr-C(7)	-106.19(11)
O(4)-C(22)-Cr-C(4)	97(6)	C(18)-C(7)-Cr-C(4)	179.37(18)	O(1)-C(5)-Cr-C(6)	110.5(2)
O(4)-C(22)-Cr-C(7)	94(6)	C(8)-C(7)-Cr-C(6)	129.70(15)	C(4)-C(5)-Cr-C(6)	-136.27(14)
O(4)-C(22)-Cr-C(6)	128(6)	C(18)-C(7)-Cr-C(6)	-115.0(2)	O(1)-C(5)-Cr-C(8)	177.23(18)
O(4)-C(22)-Cr-C(5)	145(6)	C(8)-C(7)-Cr-C(5)	99.97(11)	C(6)-C(5)-Cr-C(8)	66.75(11)
O(4)-C(22)-Cr-C(8)	61(6)	C(6)-C(7)-Cr-C(5)	-29.73(10)	C(4)-C(5)-Cr-C(8)	-69.51(10)
O(4)-C(22)-Cr-C(9)	43(6)	C(18)-C(7)-Cr-C(5)	-144.70(19)	O(1)-C(5)-Cr-C(9)	-145.84(18)
O(5)-C(23)-Cr-C(21)	-5(5)	C(6)-C(7)-Cr-C(8)	-129.70(15)	C(6)-C(5)-Cr-C(9)	103.69(11)
O(5)-C(23)-Cr-C(22)	-95(5)	C(18)-C(7)-Cr-C(8)	115.3(2)	C(4)-C(5)-Cr-C(9)	-32.57(9)
O(5)-C(23)-Cr-C(4)	93(5)	C(8)-C(7)-Cr-C(9)	27.81(9)	O(2)-C(8)-Cr-C(21)	174.6(2)
O(5)-C(23)-Cr-C(7)	-179(100)	C(6)-C(7)-Cr-C(9)	-101.90(11)	C(7)-C(8)-Cr-C(21)	-71.8(3)
O(5)-C(23)-Cr-C(6)	124(4)	C(18)-C(7)-Cr-C(9)	143.13(18)	C(9)-C(8)-Cr-C(21)	62.3(3)
O(5)-C(23)-Cr-C(5)	76(5)	C(5)-C(6)-Cr-C(21)	67.46(11)	O(2)-C(8)-Cr-C(22)	-46.8(2)
O(5)-C(23)-Cr-C(8)	161(5)	C(7)-C(6)-Cr-C(21)	-162.07(11)	C(7)-C(8)-Cr-C(22)	66.82(11)
O(5)-C(23)-Cr-C(9)	128(5)	C(16)-C(6)-Cr-C(21)	-47.03(16)	C(9)-C(8)-Cr-C(22)	-159.04(11)
C(5)-C(4)-Cr-C(21)	-72.06(10)	C(5)-C(6)-Cr-C(22)	159.96(11)	O(2)-C(8)-Cr-C(23)	44.2(2)
C(9)-C(4)-Cr-C(21)	161.83(11)	C(7)-C(6)-Cr-C(22)	-69.57(12)	C(7)-C(8)-Cr-C(23)	157.79(10)
C(3)-C(4)-Cr-C(21)	49.00(15)	C(16)-C(6)-Cr-C(22)	45.47(16)	C(9)-C(8)-Cr-C(23)	-68.08(11)
C(5)-C(4)-Cr-C(22)	59.4(4)	C(5)-C(6)-Cr-C(23)	-60.0(3)	O(2)-C(8)-Cr-C(4)	140.9(2)
C(9)-C(4)-Cr-C(22)	-66.7(4)	C(7)-C(6)-Cr-C(23)	70.5(3)	C(7)-C(8)-Cr-C(4)	-105.44(11)
C(3)-C(4)-Cr-C(22)	-179.5(4)	C(16)-C(6)-Cr-C(23)	-174.5(3)	C(9)-C(8)-Cr-C(4)	28.70(10)
C(5)-C(4)-Cr-C(23)	-160.55(10)	C(5)-C(6)-Cr-C(4)	-26.77(10)	O(2)-C(8)-Cr-C(7)	-113.6(2)
C(9)-C(4)-Cr-C(23)	73.33(11)	C(7)-C(6)-Cr-C(4)	103.70(11)	C(9)-C(8)-Cr-C(7)	134.13(14)

O(2)-C(8)-Cr-C(6)	-144.2(2)	C(8)-C(9)-Cr-C(7)	-27.55(10)	C(5)-O(1)-Si-C(12)	166.38(13)
C(7)-C(8)-Cr-C(6)	-30.60(9)	C(1)#1-C(9)-Cr-C(7)	-143.65(17)	C(15)-C(12)-Si-O(1)	-56.49(14)
C(9)-C(8)-Cr-C(6)	103.53(11)	C(4)-C(9)-Cr-C(7)	105.57(11)	C(14)-C(12)-Si-O(1)	-176.35(12)
O(2)-C(8)-Cr-C(5)	178.8(2)	C(8)-C(9)-Cr-C(6)	-64.50(10)	C(13)-C(12)-Si-O(1)	64.00(13)
C(7)-C(8)-Cr-C(5)	-67.59(10)	C(1)#1-C(9)-Cr-C(6)	179.40(16)	C(15)-C(12)-Si-C(10)	-174.98(13)
C(9)-C(8)-Cr-C(5)	66.55(10)	C(4)-C(9)-Cr-C(6)	68.62(10)	C(14)-C(12)-Si-C(10)	65.16(15)
O(2)-C(8)-Cr-C(9)	112.2(2)	C(8)-C(9)-Cr-C(5)	-100.70(11)	C(13)-C(12)-Si-C(10)	-54.49(15)
C(7)-C(8)-Cr-C(9)	-134.13(14)	C(1)#1-C(9)-Cr-C(5)	143.20(16)	C(15)-C(12)-Si-C(11)	62.46(15)
C(8)-C(9)-Cr-C(21)	-158.00(11)	C(4)-C(9)-Cr-C(5)	32.42(9)	C(14)-C(12)-Si-C(11)	-57.40(15)
C(1)#1-C(9)-Cr-C(21)	85.90(18)	C(1)#1-C(9)-Cr-C(8)	-116.10(19)	C(13)-C(12)-Si-C(11)	-177.05(12)
C(4)-C(9)-Cr-C(21)	-24.88(15)	C(4)-C(9)-Cr-C(8)	133.12(15)		
C(8)-C(9)-Cr-C(22)	30.51(16)	C(6)-C(5)-O(1)-Si	-91.26(17)		
C(1)#1-C(9)-Cr-C(22)	-85.59(18)	C(4)-C(5)-O(1)-Si	88.59(17)		
C(4)-C(9)-Cr-C(22)	163.63(12)	Cr-C(5)-O(1)-Si	179.06(9)		
C(8)-C(9)-Cr-C(23)	116.43(11)	C(7)-C(8)-O(2)-C(20)	-91.58(19)		
C(1)#1-C(9)-Cr-C(23)	0.34(16)	C(9)-C(8)-O(2)-C(20)	95.07(19)		
C(4)-C(9)-Cr-C(23)	-110.44(11)	Cr-C(8)-O(2)-C(20)	1.7(3)		
C(8)-C(9)-Cr-C(4)	-133.12(15)	C(5)-O(1)-Si-C(10)	-72.04(14)		
C(1)#1-C(9)-Cr-C(4)	110.78(19)	C(5)-O(1)-Si-C(11)	46.07(16)		

5.14. Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilylphenanthren]chrom 24



Crystal data and structure refinement for 24.

empirical formula	$C_{31}H_{42}CrO_5Si_2$
M [g/mol]	602.83
T [K]	100(2)
λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$
a [Å]	15.5318(5)
b [Å]	11.1212(4)
c [Å]	19.1426
α [°]	90
β [°]	98.648(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	3269.0(2)
Z	4
crystal size [mm]	0.18x0.18x0.03
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.225
μ [mm ⁻¹]	0.699
$F(000)$	1280
θ range [°]	2.59 to 27.48
index ranges	$-20 \leq h \leq 19$ $-14 \leq k \leq 14$ $-24 \leq l \leq 19$
total reflections	31489
unique reflections	7397
$R(\text{int})$	0.0663
R for ($I > 2\sigma(I)$)	0.0375
wR^2 (all data)	0.0844
goodness of fit on F^2	0.941
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.401 / -0.530

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 24. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	2704(1)	9025(1)	5640(1)	16(1)
Si(1)	3112(1)	4647(1)	6037(1)	18(1)
Si(2)	-934(1)	5301(1)	7131(1)	25(1)
O(1)	1958(1)	9185(1)	3906(1)	22(1)
O(2)	3124(1)	6157(1)	6145(1)	17(1)
O(3)	1433(1)	10949(1)	5875(1)	33(1)
O(4)	3986(1)	10979(1)	5487(1)	34(1)
O(5)	3207(1)	8939(1)	7215(1)	35(1)
C(1)	2252(1)	8529(2)	4509(1)	18(1)
C(2)	3150(1)	8297(2)	4675(1)	18(1)
C(3)	3446(1)	7492(2)	5243(1)	17(1)
C(4)	2835(1)	6983(2)	5635(1)	16(1)
C(4A)	1928(1)	7315(2)	5514(1)	17(1)
C(4B)	1282(1)	6916(2)	5953(1)	17(1)
C(5)	1483(1)	6478(2)	6646(1)	20(1)
C(6)	843(1)	6038(2)	7006(1)	22(1)
C(7)	-42(1)	6000(2)	6696(1)	22(1)
C(8)	-239(1)	6517(2)	6038(1)	23(1)
C(8A)	388(1)	7001(2)	5666(1)	19(1)
C(9)	136(1)	7631(2)	5015(1)	23(1)
C(10)	714(1)	8193(2)	4677(1)	22(1)
C(10A)	1638(1)	8036(2)	4906(1)	18(1)
C(11)	1794(2)	10440(2)	4008(1)	29(1)
C(12)	3764(1)	8787(2)	4205(1)	22(1)
C(13)	3825(2)	7927(2)	3596(1)	30(1)
C(14)	4403(1)	7154(2)	5420(1)	22(1)
C(15)	4931(2)	7897(2)	5996(2)	36(1)
C(16)	3695(2)	4224(2)	5296(1)	31(1)
C(17)	1990(2)	4062(2)	5801(2)	29(1)
C(18)	3678(1)	4095(2)	6914(1)	22(1)
C(19)	4569(2)	4710(2)	7090(2)	33(1)
C(20)	3133(2)	4354(2)	7498(1)	30(1)
C(21)	3805(2)	2727(2)	6869(1)	30(1)
C(22)	-450(2)	4456(2)	7929(2)	35(1)
C(23)	-1662(2)	6520(3)	7358(2)	45(1)
C(24)	-1561(2)	4242(4)	6489(2)	53(1)
C(25)	1919(1)	10197(2)	5777(1)	22(1)
C(26)	3491(1)	10221(2)	5571(1)	24(1)
C(27)	3020(1)	8971(2)	6608(1)	22(1)

Bond lengths in [Å].

Cr-C(26)	1.825(2)
Cr-C(25)	1.831(2)
Cr-C(27)	1.846(2)
Cr-C(2)	2.220(2)
Cr-C(1)	2.241(2)
Cr-C(4A)	2.2447(18)
Cr-C(3)	2.2527(19)
Cr-C(4)	2.2796(18)
Cr-C(10A)	2.2855(18)
Si(1)-O(2)	1.6918(13)
Si(1)-C(17)	1.852(2)
Si(1)-C(16)	1.854(3)
Si(1)-C(18)	1.878(2)
Si(2)-C(22)	1.853(3)
Si(2)-C(23)	1.859(3)
Si(2)-C(24)	1.867(3)
Si(2)-C(7)	1.889(2)
O(1)-C(1)	1.383(2)
O(1)-C(11)	1.437(3)
O(2)-C(4)	1.367(2)
O(3)-C(25)	1.160(2)
O(4)-C(26)	1.168(2)
O(5)-C(27)	1.154(3)
C(1)-C(2)	1.406(3)
C(1)-C(10A)	1.416(3)
C(2)-C(3)	1.430(3)
C(2)-C(12)	1.508(3)
C(3)-C(4)	1.414(3)
C(3)-C(14)	1.521(3)
C(4)-C(4A)	1.441(2)
C(4A)-C(10A)	1.429(3)
C(4A)-C(4B)	1.470(3)
C(4B)-C(5)	1.404(3)
C(4B)-C(8A)	1.418(3)
C(5)-C(6)	1.381(3)
C(5)-H(5)	0.911(19)
C(6)-C(7)	1.413(3)
C(6)-H(6)	0.91(2)
C(7)-C(8)	1.377(3)
C(8)-C(8A)	1.397(3)
C(8)-H(8)	0.92(2)
C(8A)-C(9)	1.433(3)
C(9)-C(10)	1.338(3)
C(9)-H(9)	0.94(2)
C(10)-C(10A)	1.447(3)

C(10)-H(10)	0.91(2)	C(25)-Cr-C(27)	87.78(9)
C(11)-H(11A)	1.00(3)	C(26)-Cr-C(2)	84.81(8)
C(11)-H(11B)	1.00(2)	C(25)-Cr-C(2)	132.57(8)
C(11)-H(11C)	0.96(2)	C(27)-Cr-C(2)	138.98(8)
C(12)-C(13)	1.522(3)	C(26)-Cr-C(1)	103.02(9)
C(12)-H(12A)	0.96(2)	C(25)-Cr-C(1)	101.25(8)
C(12)-H(12B)	0.96(2)	C(27)-Cr-C(1)	163.57(8)
C(13)-H(13A)	0.98(2)	C(2)-Cr-C(1)	36.74(7)
C(13)-H(13B)	1.01(2)	C(26)-Cr-C(4A)	164.70(9)
C(13)-H(13C)	0.97(2)	C(25)-Cr-C(4A)	105.07(8)
C(14)-C(15)	1.517(3)	C(27)-Cr-C(4A)	97.90(8)
C(14)-H(14A)	0.96(2)	C(2)-Cr-C(4A)	80.32(7)
C(14)-H(14B)	0.97(3)	C(1)-Cr-C(4A)	66.63(7)
C(15)-H(15A)	0.96(2)	C(26)-Cr-C(3)	98.34(8)
C(15)-H(15B)	0.99(3)	C(25)-Cr-C(3)	166.61(8)
C(15)-H(15C)	0.98(3)	C(27)-Cr-C(3)	103.99(8)
C(16)-H(16A)	0.92(2)	C(2)-Cr-C(3)	37.29(7)
C(16)-H(16B)	0.94(3)	C(1)-Cr-C(3)	65.80(7)
C(16)-H(16C)	0.94(3)	C(4A)-Cr-C(3)	67.46(7)
C(17)-H(17A)	0.95(2)	C(26)-Cr-C(4)	131.65(8)
C(17)-H(17B)	0.90(3)	C(25)-Cr-C(4)	140.50(8)
C(17)-H(17C)	0.94(3)	C(27)-Cr-C(4)	87.78(8)
C(18)-C(20)	1.527(3)	C(2)-Cr-C(4)	66.08(7)
C(18)-C(19)	1.535(3)	C(1)-Cr-C(4)	76.50(7)
C(18)-C(21)	1.539(3)	C(4A)-Cr-C(4)	37.14(6)
C(19)-H(19A)	0.98(2)	C(3)-Cr-C(4)	36.34(7)
C(19)-H(19B)	0.98(2)	C(26)-Cr-C(10A)	137.53(9)
C(19)-H(19C)	0.87(2)	C(25)-Cr-C(10A)	89.69(8)
C(20)-H(20A)	0.89(3)	C(27)-Cr-C(10A)	131.33(8)
C(20)-H(20B)	1.00(2)	C(2)-Cr-C(10A)	66.47(7)
C(20)-H(20C)	0.99(2)	C(1)-Cr-C(10A)	36.44(7)
C(21)-H(21A)	0.94(2)	C(4A)-Cr-C(10A)	36.77(7)
C(21)-H(21B)	1.01(2)	C(3)-Cr-C(10A)	77.79(7)
C(21)-H(21C)	1.01(2)	C(4)-Cr-C(10A)	64.85(6)
C(22)-H(22A)	1.09(2)	O(2)-Si(1)-C(17)	111.81(9)
C(22)-H(22B)	1.00(3)	O(2)-Si(1)-C(16)	110.38(9)
C(22)-H(22C)	0.95(3)	C(17)-Si(1)-C(16)	105.90(13)
C(23)-H(23A)	1.00(3)	O(2)-Si(1)-C(18)	102.69(8)
C(23)-H(23B)	0.99(3)	C(17)-Si(1)-C(18)	113.62(11)
C(23)-H(23C)	0.98(3)	C(16)-Si(1)-C(18)	112.57(11)
C(24)-H(24A)	0.83(3)	C(22)-Si(2)-C(23)	111.27(14)
C(24)-H(24B)	0.97(3)	C(22)-Si(2)-C(24)	109.22(16)
C(24)-H(24C)	1.01(3)	C(23)-Si(2)-C(24)	109.82(17)

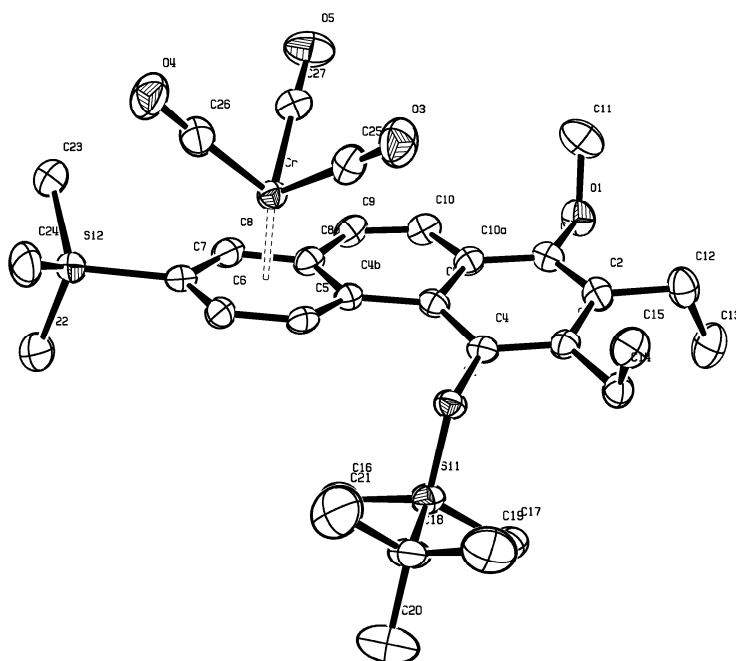
Angles in [deg].

C(26)-Cr-C(25)	87.66(9)	C(22)-Si(2)-C(7)	109.78(11)
C(26)-Cr-C(27)	90.93(9)	C(23)-Si(2)-C(7)	108.39(11)
		C(24)-Si(2)-C(7)	108.32(13)
		C(1)-O(1)-C(11)	116.21(16)

C(4)-O(2)-Si(1)	125.68(12)	C(8)-C(8A)-C(9)	120.76(17)	Si(1)-C(16)-H(16C)	115.3(16)
O(1)-C(1)-C(2)	118.55(17)	C(4B)-C(8A)-C(9)	119.55(18)	H(16A)-C(16)-H(16C)	108(2)
O(1)-C(1)-C(10A)	119.11(16)	C(10)-C(9)-C(8A)	122.28(18)	H(16B)-C(16)-H(16C)	102(2)
C(2)-C(1)-C(10A)	122.15(18)	C(10)-C(9)-H(9)	120.5(13)	Si(1)-C(17)-H(17A)	109.9(13)
O(1)-C(1)-Cr	133.78(13)	C(8A)-C(9)-H(9)	117.1(13)	Si(1)-C(17)-H(17B)	114.1(15)
C(2)-C(1)-Cr	70.81(11)	C(9)-C(10)-C(10A)	120.29(19)	H(17A)-C(17)-H(17B)	106(2)
C(10A)-C(1)-Cr	73.47(12)	C(9)-C(10)-H(10)	121.4(13)	Si(1)-C(17)-H(17C)	111.4(15)
C(1)-C(2)-C(3)	118.77(18)	C(10A)-C(10)-H(10)	118.1(13)	H(17A)-C(17)-H(17C)	107(2)
C(1)-C(2)-C(12)	119.52(18)	C(1)-C(10A)-C(4A)	119.99(16)	H(17B)-C(17)-H(17C)	108(2)
C(3)-C(2)-C(12)	121.35(17)	C(1)-C(10A)-C(10)	120.54(18)	C(20)-C(18)-C(19)	109.7(2)
C(1)-C(2)-Cr	72.45(12)	C(4A)-C(10A)-C(10)	119.37(18)	C(20)-C(18)-C(21)	108.49(19)
C(3)-C(2)-Cr	72.59(12)	C(1)-C(10A)-Cr	70.09(11)	C(19)-C(18)-C(21)	109.53(18)
C(12)-C(2)-Cr	131.96(13)	C(4A)-C(10A)-Cr	70.07(10)	C(20)-C(18)-Si(1)	110.83(14)
C(4)-C(3)-C(2)	119.29(16)	C(10)-C(10A)-Cr	136.17(14)	C(19)-C(18)-Si(1)	109.66(16)
C(4)-C(3)-C(14)	119.68(18)	O(1)-C(11)-H(11A)	110.8(13)	C(21)-C(18)-Si(1)	108.64(15)
C(2)-C(3)-C(14)	121.02(18)	O(1)-C(11)-H(11B)	107.4(13)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5(12)
C(4)-C(3)-Cr	72.87(11)	H(11A)-C(11)-H(11B)	107.2(18)	C(18)-C(19)-H(19B)	111.9(12)
C(2)-C(3)-Cr	70.12(11)	O(1)-C(11)-H(11C)	114.1(12)	H(19A)-C(19)-H(19B)	111.0(18)
C(14)-C(3)-Cr	130.11(13)	H(11A)-C(11)-H(11C)	107.0(18)	C(18)-C(19)-H(19C)	111.1(15)
O(2)-C(4)-C(3)	118.28(16)	H(11B)-C(11)-H(11C)	110.3(17)	H(19A)-C(19)-H(19C)	110(2)
O(2)-C(4)-C(4A)	119.68(17)	C(2)-C(12)-C(13)	110.31(17)	H(19B)-C(19)-H(19C)	103(2)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.05(17)	C(2)-C(12)-H(12A)	112.2(13)	C(18)-C(20)-H(20A)	109.1(17)
O(2)-C(4)-Cr	133.37(13)	C(13)-C(12)-H(12A)	110.3(13)	C(18)-C(20)-H(20B)	110.1(14)
C(3)-C(4)-Cr	70.79(10)	C(2)-C(12)-H(12B)	109.0(12)	H(20A)-C(20)-H(20B)	108(2)
C(4A)-C(4)-Cr	70.12(10)	C(13)-C(12)-H(12B)	108.9(12)	C(18)-C(20)-H(20C)	110.4(13)
C(10A)-C(4A)-C(4)	117.02(18)	H(12A)-C(12)-H(12B)	106.0(16)	H(20A)-C(20)-H(20C)	107(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.53(16)	C(12)-C(13)-H(13A)	111.7(13)	H(20B)-C(20)-H(20C)	112.3(18)
C(4)-C(4A)-C(4B)	124.38(17)	C(12)-C(13)-H(13B)	109.4(13)	C(18)-C(21)-H(21A)	112.3(13)
C(10A)-C(4A)-Cr	73.17(10)	H(13A)-C(13)-H(13B)	106.1(18)	C(18)-C(21)-H(21B)	109.9(12)
C(4)-C(4A)-Cr	72.75(10)	C(12)-C(13)-H(13C)	115.1(13)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5(17)
C(4B)-C(4A)-Cr	126.59(13)	H(13A)-C(13)-H(13C)	105.9(16)	C(18)-C(21)-H(21C)	111.8(12)
C(5)-C(4B)-C(8A)	117.03(18)	H(13B)-C(13)-H(13C)	108.2(18)	H(21A)-C(21)-H(21C)	105.9(19)
C(5)-C(4B)-C(4A)	124.89(17)	C(15)-C(14)-C(3)	115.50(18)	H(21B)-C(21)-H(21C)	107.2(18)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.07(18)	C(15)-C(14)-H(14A)	111.2(12)	Si(2)-C(22)-H(22A)	111.1(12)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.37(18)	C(3)-C(14)-H(14A)	108.3(11)	Si(2)-C(22)-H(22B)	105.6(16)
C(6)-C(5)-H(5)	120.2(13)	C(15)-C(14)-H(14B)	109.7(13)	H(22A)-C(22)-H(22B)	117.1(19)
C(4B)-C(5)-H(5)	118.3(13)	C(3)-C(14)-H(14B)	107.9(13)	Si(2)-C(22)-H(22C)	109.8(15)
C(5)-C(6)-C(7)	121.8(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	103.5(18)	H(22A)-C(22)-H(22C)	105(2)
C(5)-C(6)-H(6)	118.5(14)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.7(13)	H(22B)-C(22)-H(22C)	108(2)
C(7)-C(6)-H(6)	119.7(14)	C(14)-C(15)-H(15B)	110.2(15)	Si(2)-C(23)-H(23A)	109.1(15)
C(8)-C(7)-C(6)	116.18(19)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108(2)	Si(2)-C(23)-H(23B)	111.4(15)
C(8)-C(7)-Si(2)	119.87(15)	C(14)-C(15)-H(15C)	112.1(15)	H(23A)-C(23)-H(23B)	105(2)
C(6)-C(7)-Si(2)	123.95(16)	H(15A)-C(15)-H(15C)	104(2)	Si(2)-C(23)-H(23C)	110.1(19)
C(7)-C(8)-C(8A)	123.36(18)	H(15B)-C(15)-H(15C)	113(2)	H(23A)-C(23)-H(23C)	112(2)
C(7)-C(8)-H(8)	119.8(14)	Si(1)-C(16)-H(16A)	109.0(16)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109(2)
C(8A)-C(8)-H(8)	116.8(14)	Si(1)-C(16)-H(16B)	113.7(16)	Si(2)-C(24)-H(24A)	104(2)
C(8)-C(8A)-C(4B)	119.63(19)	H(16A)-C(16)-H(16B)	108(2)	Si(2)-C(24)-H(24B)	109.9(18)

H(24A)-C(24)-H(24B)	120(3)	H(24B)-C(24)-H(24C)	113(3)	O(5)-C(27)-Cr	179.20(18)
Si(2)-C(24)-H(24C)	108.7(17)	O(3)-C(25)-Cr	178.63(19)		
H(24A)-C(24)-H(24C)	100(3)	O(4)-C(26)-Cr	176.25(19)		

5.15. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-2,3-diethyl-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-trimethylsilyl-phenanthren]chrom 26



Crystal data and structure refinement for 26.

empirical formula	C ₃₁ H ₄₂ CrO ₅ Si ₂
M [g/mol]	602.83
T [K]	100(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	orthorhombic
space group	Pbca
<i>a</i> [Å]	30.0440(10)
<i>b</i> [Å]	20.7490(6)
<i>c</i> [Å]	10.7875(5)
α [°]	90
β [°]	90

γ [°]	90
V [Å ³]	6724.7(4)
Z	8
crystal size [mm]	0.56x0.07x0.02
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.191
μ [mm ⁻¹]	0.446
$F(000)$	2560
θ range [°]	2.88 to 25.35
index ranges	-36 ≤ h ≤ 36 -24 ≤ k ≤ 24 -12 ≤ l ≤ 12
total reflections	76826
unique reflections	6117
R(int)	0.1132
R for (I > 2σ(I))	0.0464
wR ² (all data)	0.1160
goodness of fit on F^2	1.030
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.305 / -0.386

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 26. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	6812(1)	4075(1)	6104(1)	25(1)
Si(1)	6045(1)	4128(1)	1208(1)	28(1)
Si(2)	7848(1)	3150(1)	5359(1)	42(1)
C(1)	5991(1)	6100(1)	4211(3)	26(1)
C(2)	5591(1)	5928(1)	3664(3)	28(1)
C(3)	5554(1)	5298(1)	3137(3)	24(1)
C(4)	5910(1)	4872(1)	3245(3)	22(1)
C(4A)	6298(1)	5026(1)	3926(3)	24(1)
C(4B)	6655(1)	4566(1)	4241(3)	24(1)
C(5)	6610(1)	3882(2)	4174(3)	28(1)
C(6)	6957(1)	3470(2)	4479(3)	33(1)
C(7)	7373(1)	3703(2)	4929(3)	30(1)
C(8)	7411(1)	4373(2)	5062(3)	30(1)
C(8A)	7063(1)	4809(2)	4725(3)	27(1)
C(9)	7113(1)	5495(2)	4947(3)	32(1)
C(10)	6768(1)	5886(2)	4801(3)	30(1)

C(10A)	6348(1)	5672(1)	4335(3)	25(1)
C(11)	5980(2)	6801(2)	5927(4)	49(1)
C(12)	5225(1)	6416(2)	3550(4)	36(1)
C(13)	5281(2)	6823(2)	2388(5)	51(1)
C(14)	5131(1)	5078(2)	2527(3)	29(1)
C(15)	4832(1)	4694(2)	3394(4)	36(1)
C(16)	6662(1)	4081(3)	1133(4)	48(1)
C(17)	5877(2)	4782(2)	116(4)	39(1)
C(18)	5773(1)	3332(2)	860(3)	36(1)
C(19)	5267(2)	3393(2)	967(5)	54(1)
C(20)	5885(2)	3109(3)	-445(5)	65(1)
C(21)	5928(2)	2824(2)	1777(6)	66(2)
C(22)	8213(2)	3094(3)	3984(5)	68(2)
C(23)	8149(2)	3504(2)	6700(4)	50(1)
C(24)	7612(2)	2347(2)	5749(5)	56(1)
C(25)	6219(1)	4073(2)	6530(3)	34(1)
C(26)	6900(1)	3443(2)	7262(3)	35(1)
C(27)	6904(1)	4662(2)	7350(3)	34(1)
O(1)	6046(1)	6732(1)	4618(2)	36(1)
O(2)	5874(1)	4281(1)	2662(2)	24(1)
O(3)	5852(1)	4073(1)	6828(3)	50(1)
O(4)	6952(1)	3060(1)	8026(2)	50(1)
O(5)	6950(1)	5038(1)	8138(2)	55(1)

Bond lengths in [Å].

Cr-C(26)	1.830(4)	C(2)-C(12)	1.500(4)	C(11)-H(11A)	1.01(4)
Cr-C(27)	1.835(4)	C(3)-C(4)	1.393(4)	C(11)-H(11B)	0.97(3)
Cr-C(25)	1.840(4)	C(3)-C(14)	1.502(4)	C(11)-H(11C)	1.06(5)
Cr-C(6)	2.199(3)	C(4)-O(2)	1.381(3)	C(12)-C(13)	1.522(6)
Cr-C(5)	2.205(3)	C(4)-C(4A)	1.416(4)	C(12)-H(12A)	0.94(3)
Cr-C(8)	2.209(3)	C(4A)-C(10A)	1.420(4)	C(12)-H(12B)	0.89(3)
Cr-C(7)	2.244(3)	C(4A)-C(4B)	1.476(4)	C(13)-H(13A)	0.88(4)
Cr-C(8A)	2.258(3)	C(4B)-C(8A)	1.424(4)	C(13)-H(13B)	0.93(4)
Cr-C(4B)	2.302(3)	C(4B)-C(5)	1.427(4)	C(13)-H(13C)	0.97(5)
Si(1)-O(2)	1.681(2)	C(5)-C(6)	1.389(5)	C(14)-C(15)	1.521(5)
Si(1)-C(16)	1.858(4)	C(5)-H(5)	0.91(3)	C(14)-H(14A)	0.95(3)
Si(1)-C(17)	1.866(4)	C(6)-C(7)	1.425(5)	C(14)-H(14B)	0.89(3)
Si(1)-C(18)	1.880(3)	C(6)-H(6)	0.93(3)	C(15)-H(15A)	1.07(4)
Si(2)-C(22)	1.848(5)	C(7)-C(8)	1.402(5)	C(15)-H(15B)	0.94(3)
Si(2)-C(23)	1.858(4)	C(8)-C(8A)	1.430(4)	C(15)-H(15C)	0.95(4)
Si(2)-C(24)	1.858(5)	C(8)-H(8)	0.94(3)	C(16)-H(16A)	0.98(4)
Si(2)-C(7)	1.889(3)	C(8A)-C(9)	1.450(4)	C(16)-H(16B)	0.84(5)
C(1)-C(2)	1.384(4)	C(9)-C(10)	1.325(5)	C(16)-H(16C)	0.98(4)
C(1)-O(1)	1.394(3)	C(9)-H(9)	0.95(3)	C(17)-H(17A)	0.93(4)
C(1)-C(10A)	1.399(4)	C(10)-C(10A)	1.430(4)	C(17)-H(17B)	0.98(5)
C(2)-C(3)	1.430(4)	C(10)-H(10)	0.91(3)	C(17)-H(17C)	1.05(4)
		C(11)-O(1)	1.433(5)	C(18)-C(21)	1.519(6)

C(18)-C(20)	1.521(6)	C(27)-Cr-C(8A)	89.13(13)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.9(3)
C(18)-C(19)	1.530(6)	C(25)-Cr-C(8A)	119.28(13)	C(6)-C(5)-Cr	71.4(2)
C(19)-H(19A)	0.98(6)	C(6)-Cr-C(8A)	78.14(13)	C(4B)-C(5)-Cr	75.26(18)
C(19)-H(19B)	1.00(6)	C(5)-Cr-C(8A)	65.96(12)	C(6)-C(5)-H(5)	118.8(18)
C(19)-H(19C)	1.00(4)	C(8)-Cr-C(8A)	37.32(11)	C(4B)-C(5)-H(5)	119.2(18)
C(20)-H(20A)	0.94(5)	C(7)-Cr-C(8A)	67.03(12)	Cr-C(5)-H(5)	124.4(19)
C(20)-H(20B)	1.00(4)	C(26)-Cr-C(4B)	160.48(13)	C(5)-C(6)-C(7)	122.0(3)
C(20)-H(20C)	0.99(4)	C(27)-Cr-C(4B)	112.15(13)	C(5)-C(6)-Cr	71.87(19)
C(21)-H(21A)	0.87(4)	C(25)-Cr-C(4B)	91.19(13)	C(7)-C(6)-Cr	73.01(19)
C(21)-H(21B)	0.94(4)	C(6)-Cr-C(4B)	66.25(12)	C(5)-C(6)-H(6)	119.6(18)
C(21)-H(21C)	1.05(5)	C(5)-Cr-C(4B)	36.82(11)	C(7)-C(6)-H(6)	118.4(18)
C(22)-H(22A)	1.00(4)	C(8)-Cr-C(4B)	66.36(12)	Cr-C(6)-H(6)	126.7(19)
C(22)-H(22B)	0.90(4)	C(7)-Cr-C(4B)	79.20(11)	C(8)-C(7)-C(6)	116.4(3)
C(22)-H(22C)	0.84(5)	C(8A)-Cr-C(4B)	36.38(11)	C(8)-C(7)-Si(2)	121.0(3)
C(23)-H(23A)	0.99(5)	O(2)-Si(1)-C(16)	110.82(17)	C(6)-C(7)-Si(2)	122.7(2)
C(23)-H(23B)	0.98(4)	O(2)-Si(1)-C(17)	111.64(16)	C(8)-C(7)-Cr	70.30(19)
C(23)-H(23C)	0.99(5)	C(16)-Si(1)-C(17)	106.3(2)	C(6)-C(7)-Cr	69.60(19)
C(24)-H(24A)	1.08(5)	O(2)-Si(1)-C(18)	102.64(13)	Si(2)-C(7)-Cr	129.57(16)
C(24)-H(24B)	0.92(5)	C(16)-Si(1)-C(18)	112.3(2)	C(7)-C(8)-C(8A)	122.7(3)
C(24)-H(24C)	0.92(4)	C(17)-Si(1)-C(18)	113.27(18)	C(7)-C(8)-Cr	73.0(2)
C(25)-O(3)	1.150(4)	C(22)-Si(2)-C(23)	111.1(3)	C(8A)-C(8)-Cr	73.21(19)
C(26)-O(4)	1.156(4)	C(22)-Si(2)-C(24)	110.6(3)	C(7)-C(8)-H(8)	118.4(17)
C(27)-O(5)	1.162(4)	C(23)-Si(2)-C(24)	111.3(2)	C(8A)-C(8)-H(8)	118.8(17)

Angles in [deg].

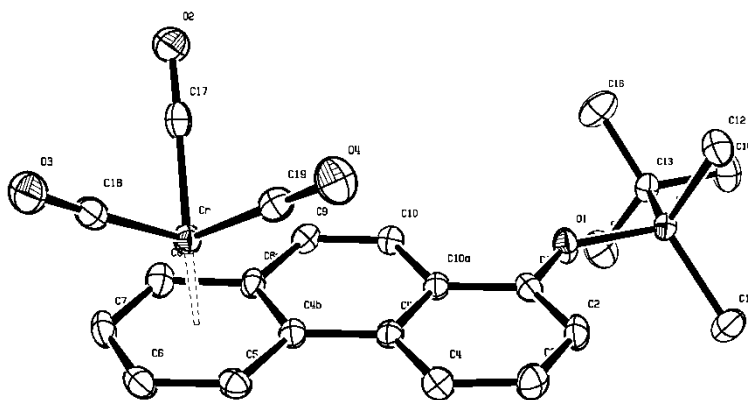
C(26)-Cr-C(27)	87.32(15)	C(23)-Si(2)-C(7)	108.61(17)	C(4B)-C(8A)-C(8)	119.9(3)
C(26)-Cr-C(25)	88.09(15)	C(24)-Si(2)-C(7)	108.19(19)	C(4B)-C(8A)-C(9)	119.8(3)
C(27)-Cr-C(25)	87.95(15)	C(2)-C(1)-O(1)	118.7(3)	C(8)-C(8A)-C(9)	120.2(3)
C(26)-Cr-C(6)	96.14(14)	C(2)-C(1)-C(10A)	122.9(3)	C(4B)-C(8A)-Cr	73.48(17)
C(27)-Cr-C(6)	158.93(14)	O(1)-C(1)-C(10A)	118.4(3)	C(8)-C(8A)-Cr	69.47(18)
C(25)-Cr-C(6)	112.88(14)	C(1)-C(2)-C(3)	118.2(3)	C(9)-C(8A)-Cr	126.0(2)
C(26)-Cr-C(5)	123.67(14)	C(1)-C(2)-C(12)	119.9(3)	C(10)-C(9)-C(8A)	120.1(3)
C(27)-Cr-C(5)	148.60(14)	C(3)-C(2)-C(12)	121.8(3)	C(10)-C(9)-H(9)	124.1(17)
C(25)-Cr-C(5)	88.18(14)	C(4)-C(3)-C(2)	119.2(3)	C(8A)-C(9)-H(9)	115.7(17)
C(6)-Cr-C(5)	36.75(12)	C(4)-C(3)-C(14)	119.5(3)	C(9)-C(10)-C(10A)	122.7(3)
C(26)-Cr-C(8)	115.52(14)	C(2)-C(3)-C(14)	121.2(3)	C(9)-C(10)-H(10)	122.8(19)
C(27)-Cr-C(8)	93.70(14)	O(2)-C(4)-C(3)	117.8(3)	C(10A)-C(10)-H(10)	114.4(19)
C(25)-Cr-C(8)	156.38(14)	O(2)-C(4)-C(4A)	120.1(2)	C(1)-C(10A)-C(4A)	119.2(3)
C(6)-Cr-C(8)	66.03(13)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.1(3)	C(1)-C(10A)-C(10)	121.0(3)
C(5)-Cr-C(8)	78.20(13)	C(4)-C(4A)-C(10A)	117.5(3)	C(4A)-C(10A)-C(10)	119.7(3)
C(26)-Cr-C(7)	91.82(13)	C(4)-C(4A)-C(4B)	124.9(3)	O(1)-C(11)-H(11A)	110(2)
C(27)-Cr-C(7)	121.96(14)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	117.6(3)	O(1)-C(11)-H(11B)	107.0(17)
C(25)-Cr-C(7)	150.07(14)	C(8A)-C(4B)-C(5)	117.0(3)	H(11A)-C(11)-H(11B)	111(3)
C(6)-Cr-C(7)	37.39(12)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.7(3)	O(1)-C(11)-H(11C)	117(3)
C(5)-Cr-C(7)	67.14(12)	C(5)-C(4B)-C(4A)	124.2(3)	H(11A)-C(11)-H(11C)	104(3)
C(8)-Cr-C(7)	36.69(12)	C(8A)-C(4B)-Cr	70.15(17)	H(11B)-C(11)-H(11C)	108(3)
C(26)-Cr-C(8A)	152.26(13)	C(5)-C(4B)-Cr	67.92(17)	C(2)-C(12)-C(13)	111.1(3)
		C(4A)-C(4B)-Cr	129.5(2)	C(2)-C(12)-H(12A)	108.6(18)

C(13)-C(12)-H(12A)	108.2(18)	C(18)-C(20)-H(20B)	109(2)	C(14)-C(3)-C(4)-C(4A)	-173.0(3)	
C(2)-C(12)-H(12B)	115.5(19)	H(20A)-C(20)-H(20B)	111(3)	O(2)-C(4)-C(4A)-C(10A)	170.1(3)	
C(13)-C(12)-H(12B)	108(2)	C(18)-C(20)-H(20C)	111(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-10.1(4)	
H(12A)-C(12)-H(12B)	105(3)	H(20A)-C(20)-H(20C)	103(4)	O(2)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-9.9(4)	
C(12)-C(13)-H(13A)	109(2)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	170.0(3)	
C(12)-C(13)-H(13B)	114(3)	C(18)-C(21)-H(21A)	110(3)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	168.4(3)	
H(13A)-C(13)-H(13B)	108(3)	C(18)-C(21)-H(21B)	108(3)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-11.5(4)	
C(12)-C(13)-H(13C)	115(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109(4)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-16.1(5)	
H(13A)-C(13)-H(13C)	106(4)	C(18)-C(21)-H(21C)	116(3)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	164.0(3)	
H(13B)-C(13)-H(13C)	104(4)	H(21A)-C(21)-H(21C)	105(4)	C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr	-104.4(3)	
C(3)-C(14)-C(15)	112.9(3)	H(21B)-C(21)-H(21C)	108(3)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr	75.6(3)	
C(3)-C(14)-H(14A)	110.7(18)	Si(2)-C(22)-H(22A)	113(2)	C(26)-Cr-C(4B)-C(8A)	-129.6(4)	
C(15)-C(14)-H(14A)	108.4(17)	Si(2)-C(22)-H(22B)	110(3)	C(27)-Cr-C(4B)-C(8A)	54.5(2)	
C(3)-C(14)-H(14B)	111(2)	H(22A)-C(22)-H(22B)	110(4)	C(25)-Cr-C(4B)-C(8A)	142.80(19)	
C(15)-C(14)-H(14B)	109(2)	Si(2)-C(22)-H(22C)	113(3)	C(6)-Cr-C(4B)-C(8A)	-102.6(2)	
H(14A)-C(14)-H(14B)	104(3)	H(22A)-C(22)-H(22C)	101(4)	C(5)-Cr-C(4B)-C(8A)	-131.8(3)	
C(14)-C(15)-H(15A)	111.2(19)	H(22B)-C(22)-H(22C)	110(4)	C(8)-Cr-C(4B)-C(8A)	-29.60(18)	
C(14)-C(15)-H(15B)	108.0(18)	Si(2)-C(23)-H(23A)	111(2)	C(7)-Cr-C(4B)-C(8A)	-65.74(18)	
H(15A)-C(15)-H(15B)	113(3)	Si(2)-C(23)-H(23B)	114(2)	C(26)-Cr-C(4B)-C(5)	2.3(5)	
C(14)-C(15)-H(15C)	112(2)	H(23A)-C(23)-H(23B)	110(3)	C(27)-Cr-C(4B)-C(5)	-173.6(2)	
H(15A)-C(15)-H(15C)	104(3)	Si(2)-C(23)-H(23C)	113(3)	C(25)-Cr-C(4B)-C(5)	-85.4(2)	
H(15B)-C(15)-H(15C)	109(3)	H(23A)-C(23)-H(23C)	103(4)	C(6)-Cr-C(4B)-C(5)	29.2(2)	
Si(1)-C(16)-H(16A)	107(2)	H(23B)-C(23)-H(23C)	105(3)	C(8)-Cr-C(4B)-C(5)	102.2(2)	
Si(1)-C(16)-H(16B)	113(3)	Si(2)-C(24)-H(24A)	115(2)	C(7)-Cr-C(4B)-C(5)	66.1(2)	
H(16A)-C(16)-H(16B)	109(4)	Si(2)-C(24)-H(24B)	115(3)	C(8A)-Cr-C(4B)-C(5)	131.8(3)	
Si(1)-C(16)-H(16C)	116(2)	H(24A)-C(24)-H(24B)	104(4)	C(26)-Cr-C(4B)-C(4A)	119.1(4)	
H(16A)-C(16)-H(16C)	105(3)	Si(2)-C(24)-H(24C)	107(3)	C(27)-Cr-C(4B)-C(4A)	-56.8(3)	
H(16B)-C(16)-H(16C)	107(4)	H(24A)-C(24)-H(24C)	110(3)	C(25)-Cr-C(4B)-C(4A)	31.4(3)	
Si(1)-C(17)-H(17A)	111(2)	H(24B)-C(24)-H(24C)	106(4)	C(6)-Cr-C(4B)-C(4A)	146.0(3)	
Si(1)-C(17)-H(17B)	112(2)	O(3)-C(25)-Cr	178.3(3)	C(5)-Cr-C(4B)-C(4A)	116.8(4)	
H(17A)-C(17)-H(17B)	104(3)	O(4)-C(26)-Cr	177.6(3)	C(8)-Cr-C(4B)-C(4A)	-141.0(3)	
Si(1)-C(17)-H(17C)	111(2)	O(5)-C(27)-Cr	178.1(3)	C(7)-Cr-C(4B)-C(4A)	-177.1(3)	
H(17A)-C(17)-H(17C)	109(3)	C(1)-O(1)-C(11)	112.8(3)	C(8A)-Cr-C(4B)-C(4A)	-111.4(3)	
H(17B)-C(17)-H(17C)	110(3)	C(4)-O(2)-Si(1)	124.67(18)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-4.6(5)	
C(21)-C(18)-C(20)	108.9(4)	Torsion angles in [deg].			C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	179.9(3)
C(21)-C(18)-C(19)	108.3(4)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	173.8(3)	Cr-C(4B)-C(5)-C(6)	-56.4(3)	
C(20)-C(18)-C(19)	108.4(4)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-3.9(5)	C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr	51.8(3)	
C(21)-C(18)-Si(1)	110.2(3)	O(1)-C(1)-C(2)-C(12)	-1.6(5)	C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr	-123.7(3)	
C(20)-C(18)-Si(1)	110.8(3)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(12)	-179.3(3)	C(26)-Cr-C(5)-C(6)	-47.4(3)	
C(19)-C(18)-Si(1)	110.2(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3.0(4)	C(27)-Cr-C(5)-C(6)	143.1(3)	
C(18)-C(19)-H(19A)	112(3)	C(12)-C(2)-C(3)-C(4)	178.3(3)	C(25)-Cr-C(5)-C(6)	-133.9(2)	
C(18)-C(19)-H(19B)	108(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(14)	-180.0(3)	C(8)-Cr-C(5)-C(6)	65.6(2)	
H(19A)-C(19)-H(19B)	110(4)	C(12)-C(2)-C(3)-C(14)	-4.6(5)	C(7)-Cr-C(5)-C(6)	28.8(2)	
C(18)-C(19)-H(19C)	108(2)	C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	-176.1(3)	C(8A)-Cr-C(5)-C(6)	102.8(2)	
H(19A)-C(19)-H(19C)	104(4)	C(14)-C(3)-C(4)-O(2)	6.8(4)	C(4B)-Cr-C(5)-C(6)	131.7(3)	
H(19B)-C(19)-H(19C)	115(4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	4.0(4)	C(26)-Cr-C(5)-C(4B)	-179.09(19)	
C(18)-C(20)-H(20A)	114(3)			C(27)-Cr-C(5)-C(4B)	11.4(4)	

C(25)-Cr-C(5)-C(4B)	94.4(2)	C(8)-Cr-C(7)-C(6)	-129.5(3)	C(5)-Cr-C(8A)-C(4B)	29.27(17)
C(6)-Cr-C(5)-C(4B)	-131.7(3)	C(8A)-Cr-C(7)-C(6)	-100.8(2)	C(8)-Cr-C(8A)-C(4B)	131.7(3)
C(8)-Cr-C(5)-C(4B)	-66.2(2)	C(4B)-Cr-C(7)-C(6)	-64.8(2)	C(7)-Cr-C(8A)-C(4B)	103.43(19)
C(7)-Cr-C(5)-C(4B)	-102.9(2)	C(26)-Cr-C(7)-Si(2)	-18.4(2)	C(26)-Cr-C(8A)-C(8)	14.7(4)
C(8A)-Cr-C(5)-C(4B)	-28.93(18)	C(27)-Cr-C(7)-Si(2)	69.6(3)	C(27)-Cr-C(8A)-C(8)	97.3(2)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	2.8(5)	C(25)-Cr-C(7)-Si(2)	-107.7(3)	C(25)-Cr-C(8A)-C(8)	-175.6(2)
Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-55.5(3)	C(6)-Cr-C(7)-Si(2)	-116.1(3)	C(6)-Cr-C(8A)-C(8)	-65.8(2)
C(4B)-C(5)-C(6)-Cr	58.3(3)	C(5)-Cr-C(7)-Si(2)	-144.4(3)	C(5)-Cr-C(8A)-C(8)	-102.5(2)
C(26)-Cr-C(6)-C(5)	142.0(2)	C(8)-Cr-C(7)-Si(2)	114.4(3)	C(7)-Cr-C(8A)-C(8)	-28.29(19)
C(27)-Cr-C(6)-C(5)	-119.5(4)	C(8A)-Cr-C(7)-Si(2)	143.1(2)	C(4B)-Cr-C(8A)-C(8)	-131.7(3)
C(25)-Cr-C(6)-C(5)	51.5(3)	C(4B)-Cr-C(7)-Si(2)	179.1(2)	C(26)-Cr-C(8A)-C(9)	-98.5(4)
C(8)-Cr-C(6)-C(5)	-102.8(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-2.4(5)	C(27)-Cr-C(8A)-C(9)	-15.9(3)
C(7)-Cr-C(6)-C(5)	-133.1(3)	Si(2)-C(7)-C(8)-C(8A)	178.7(2)	C(25)-Cr-C(8A)-C(9)	71.3(3)
C(8A)-Cr-C(6)-C(5)	-65.5(2)	Cr-C(7)-C(8)-C(8A)	-56.2(3)	C(6)-Cr-C(8A)-C(9)	-179.0(3)
C(4B)-Cr-C(6)-C(5)	-29.3(2)	C(6)-C(7)-C(8)-Cr	53.8(3)	C(5)-Cr-C(8A)-C(9)	144.4(3)
C(26)-Cr-C(6)-C(7)	-84.9(2)	Si(2)-C(7)-C(8)-Cr	-125.0(2)	C(8)-Cr-C(8A)-C(9)	-113.1(4)
C(27)-Cr-C(6)-C(7)	13.6(5)	C(26)-Cr-C(8)-C(7)	54.4(2)	C(7)-Cr-C(8A)-C(9)	-141.4(3)
C(25)-Cr-C(6)-C(7)	-175.46(19)	C(27)-Cr-C(8)-C(7)	143.2(2)	C(4B)-Cr-C(8A)-C(9)	115.1(3)
C(5)-Cr-C(6)-C(7)	133.1(3)	C(25)-Cr-C(8)-C(7)	-123.4(3)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	5.7(5)
C(8)-Cr-C(6)-C(7)	30.29(19)	C(6)-Cr-C(8)-C(7)	-30.84(19)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-170.4(3)
C(8A)-Cr-C(6)-C(7)	67.6(2)	C(5)-Cr-C(8)-C(7)	-67.4(2)	Cr-C(8A)-C(9)-C(10)	-84.9(4)
C(4B)-Cr-C(6)-C(7)	103.8(2)	C(8A)-Cr-C(8)-C(7)	-133.1(3)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-4.9(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.8(5)	C(4B)-Cr-C(8)-C(7)	-104.2(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-2.3(5)
Cr-C(6)-C(7)-C(8)	-54.2(3)	C(26)-Cr-C(8)-C(8A)	-172.50(19)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-180.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)-Si(2)	179.6(3)	C(27)-Cr-C(8)-C(8A)	-83.7(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	174.1(3)
Cr-C(6)-C(7)-Si(2)	124.7(2)	C(25)-Cr-C(8)-C(8A)	9.6(4)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-3.6(4)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr	54.9(3)	C(6)-Cr-C(8)-C(8A)	102.2(2)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	9.1(4)
C(22)-Si(2)-C(7)-C(8)	-86.3(4)	C(5)-Cr-C(8)-C(8A)	65.65(19)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-171.0(3)
C(23)-Si(2)-C(7)-C(8)	33.7(3)	C(7)-Cr-C(8)-C(8A)	133.1(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-167.4(3)
C(24)-Si(2)-C(7)-C(8)	154.6(3)	C(4B)-Cr-C(8)-C(8A)	28.90(17)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	12.6(4)
C(22)-Si(2)-C(7)-C(6)	95.0(4)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	2.9(4)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	179.1(3)
C(23)-Si(2)-C(7)-C(6)	-145.1(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	178.7(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-4.5(5)
C(24)-Si(2)-C(7)-C(6)	-24.1(3)	Cr-C(4B)-C(8A)-C(8)	53.7(3)	C(1)-C(2)-C(12)-C(13)	85.3(4)
C(22)-Si(2)-C(7)-Cr	-175.4(3)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-173.2(3)	C(3)-C(2)-C(12)-C(13)	-90.0(4)
C(23)-Si(2)-C(7)-Cr	-55.5(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	2.6(4)	C(4)-C(3)-C(14)-C(15)	81.1(4)
C(24)-Si(2)-C(7)-Cr	65.4(3)	Cr-C(4B)-C(8A)-C(9)	-122.4(3)	C(2)-C(3)-C(14)-C(15)	-95.8(4)
C(26)-Cr-C(7)-C(8)	-132.7(2)	C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr	-50.8(2)	O(2)-Si(1)-C(18)-C(21)	-60.0(4)
C(27)-Cr-C(7)-C(8)	-44.8(2)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr	125.0(3)	C(16)-Si(1)-C(18)-C(21)	59.0(4)
C(25)-Cr-C(7)-C(8)	137.9(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	0.6(5)	C(17)-Si(1)-C(18)-C(21)	179.5(4)
C(6)-Cr-C(7)-C(8)	129.5(3)	Cr-C(8)-C(8A)-C(4B)	-55.6(3)	O(2)-Si(1)-C(18)-C(20)	179.4(3)
C(5)-Cr-C(7)-C(8)	101.2(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	176.6(3)	C(16)-Si(1)-C(18)-C(20)	-61.5(4)
C(8A)-Cr-C(7)-C(8)	28.75(19)	Cr-C(8)-C(8A)-C(9)	120.5(3)	C(17)-Si(1)-C(18)-C(20)	58.9(4)
C(4B)-Cr-C(7)-C(8)	64.7(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	56.1(3)	O(2)-Si(1)-C(18)-C(19)	59.5(3)
C(26)-Cr-C(7)-C(6)	97.7(2)	C(26)-Cr-C(8A)-C(4B)	146.4(3)	C(16)-Si(1)-C(18)-C(19)	178.5(3)
C(27)-Cr-C(7)-C(6)	-174.3(2)	C(27)-Cr-C(8A)-C(4B)	-131.03(19)	C(17)-Si(1)-C(18)-C(19)	-61.1(3)
C(25)-Cr-C(7)-C(6)	8.4(4)	C(25)-Cr-C(8A)-C(4B)	-43.9(2)	C(26)-Cr-C(25)-O(3)	51(10)
C(5)-Cr-C(7)-C(6)	-28.32(19)	C(6)-Cr-C(8A)-C(4B)	65.87(18)	C(27)-Cr-C(25)-O(3)	-37(10)

C(6)-Cr-C(25)-O(3)	147(10)	C(8)-Cr-C(26)-O(4)	112(7)	C(8A)-Cr-C(27)-O(5)	97(9)
C(5)-Cr-C(25)-O(3)	175(100)	C(7)-Cr-C(26)-O(4)	141(7)	C(4B)-Cr-C(27)-O(5)	68(9)
C(8)-Cr-C(25)-O(3)	-131(10)	C(8A)-Cr-C(26)-O(4)	102(7)	C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	99.9(4)
C(7)-Cr-C(25)-O(3)	141(10)	C(4B)-Cr-C(26)-O(4)	-157(7)	C(10A)-C(1)-O(1)-C(11)	-82.3(4)
C(8A)-Cr-C(25)-O(3)	-124(10)	C(26)-Cr-C(27)-O(5)	-110(9)	C(3)-C(4)-O(2)-Si(1)	91.0(3)
C(4B)-Cr-C(25)-O(3)	-149(10)	C(25)-Cr-C(27)-O(5)	-22(9)	C(4A)-C(4)-O(2)-Si(1)	-89.2(3)
C(27)-Cr-C(26)-O(4)	19(7)	C(6)-Cr-C(27)-O(5)	150(9)	C(16)-Si(1)-O(2)-C(4)	73.9(3)
C(25)-Cr-C(26)-O(4)	-69(7)	C(5)-Cr-C(27)-O(5)	61(10)	C(17)-Si(1)-O(2)-C(4)	-44.4(3)
C(6)-Cr-C(26)-O(4)	178(100)	C(8)-Cr-C(27)-O(5)	134(9)	C(18)-Si(1)-O(2)-C(4)	-166.1(2)
C(5)-Cr-C(26)-O(4)	-156(7)	C(7)-Cr-C(27)-O(5)	159(9)		

5.16. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 34



Crystal data and structure refinement for 34.

empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ Cr ₁ O ₄ Si
M [g/mol]	444.51
T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	P21/c
<i>a</i> [Å]	10.0126(3)
<i>b</i> [Å]	8.1229(3)
<i>c</i> [Å]	26.1049(10)
α [°]	90
β [°]	99.6761(18)

γ [°]	90
V [Å ³]	2092.94(13)
Z	4
crystal size [mm]	0.10x0.08x0.01
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.411
μ [mm ⁻¹]	0.631
$F(000)$	928
θ range [°]	2.97 to 29.99
index ranges	-14 ≤ h ≤ 14 -11 ≤ k ≤ 10 -27 ≤ l ≤ 36
total reflections	15112
unique reflections	6022
R(int)	0.0537
R for (I > 2σ(I))	0.0379
wR ² (all data)	0.0972
goodness of fit on F^2	0.946
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.414 / -0.423

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 34. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3276(2)	166(2)	1233(1)	18(1)
C(2)	2205(2)	1218(2)	1089(1)	21(1)
C(3)	2265(2)	2400(2)	705(1)	22(1)
C(4)	3383(2)	2540(2)	467(1)	19(1)
C(4A)	4506(2)	1501(2)	614(1)	16(1)
C(4B)	5719(2)	1602(2)	374(1)	17(1)
C(5)	5848(2)	2760(2)	-30(1)	20(1)
C(6)	7015(2)	2817(2)	-257(1)	23(1)
C(7)	8122(2)	1766(2)	-78(1)	23(1)
C(8)	8040(2)	671(2)	326(1)	22(1)
C(8A)	6831(2)	523(2)	548(1)	17(1)
C(9)	6726(2)	-661(2)	946(1)	19(1)
C(10)	5597(2)	-778(2)	1159(1)	18(1)
C(10A)	4462(2)	301(2)	1004(1)	16(1)
C(11)	430(2)	-1896(2)	1589(1)	29(1)
C(12)	2120(2)	-50(2)	2480(1)	27(1)

C(13)	2891(2)	-3657(2)	2231(1)	20(1)
C(14)	1983(2)	-4471(3)	2576(1)	34(1)
C(15)	2999(2)	-4812(3)	1775(1)	35(1)
C(16)	4308(2)	-3396(2)	2553(1)	35(1)
C(17)	8836(2)	2902(2)	1196(1)	21(1)
C(18)	8666(2)	4950(2)	483(1)	22(1)
C(19)	6624(2)	4504(2)	963(1)	20(1)
Cr	7620(1)	3183(1)	593(1)	17(1)
O(1)	3267(1)	-1058(2)	1590(1)	23(1)
O(2)	9622(1)	2799(2)	1576(1)	30(1)
O(3)	9344(1)	6072(2)	429(1)	34(1)
O(4)	5994(1)	5297(2)	1203(1)	33(1)
Si	2166(1)	-1632(1)	1972(1)	18(1)

Bond lengths in [Å].

C(1)-O(1)	1.363(2)
C(1)-C(2)	1.373(2)
C(1)-C(10A)	1.420(2)
C(2)-C(3)	1.397(3)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(4)	1.374(3)
C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(4A)	1.407(2)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(4A)-C(10A)	1.416(2)
C(4A)-C(4B)	1.459(2)
C(4B)-C(8A)	1.430(2)
C(4B)-C(5)	1.435(2)
C(4B)-Cr	2.2876(16)
C(5)-C(6)	1.396(2)
C(5)-Cr	2.2232(17)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.414(3)
C(6)-Cr	2.2191(19)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.392(3)
C(7)-Cr	2.2241(19)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(8A)	1.432(2)
C(8)-Cr	2.2195(18)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(8A)-C(9)	1.433(2)
C(8A)-Cr	2.2962(17)
C(9)-C(10)	1.344(2)
C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-C(10A)	1.438(2)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(11)-Si	1.8661(18)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si	1.854(2)
C(12)-H(12C)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.533(3)
C(13)-C(15)	1.534(3)
C(13)-C(16)	1.537(2)
C(13)-Si	1.8782(18)
C(14)-H(14A)	0.9800

C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-O(2)	1.162(2)
C(17)-Cr	1.8346(19)
C(18)-O(3)	1.159(2)
C(18)-Cr	1.8280(19)
C(19)-O(4)	1.156(2)
C(19)-Cr	1.844(2)
O(1)-Si	1.6721(14)

Angles in [deg].

O(1)-C(1)-C(2)	123.11(16)
O(1)-C(1)-C(10A)	116.45(15)
C(2)-C(1)-C(10A)	120.43(17)
C(1)-C(2)-C(3)	119.88(17)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.1
C(3)-C(2)-H(2A)	120.1
C(4)-C(3)-C(2)	121.26(17)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.4
C(2)-C(3)-H(3A)	119.4
C(3)-C(4)-C(4A)	120.07(17)
C(3)-C(4)-H(4A)	120.0
C(4A)-C(4)-H(4A)	120.0
C(4)-C(4A)-C(10A)	119.28(16)
C(4)-C(4A)-C(4B)	122.23(16)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.49(15)
C(8A)-C(4B)-C(5)	118.20(16)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.32(16)
C(5)-C(4B)-C(4A)	122.47(15)
C(8A)-C(4B)-Cr	72.15(9)
C(5)-C(4B)-Cr	69.03(9)
C(4A)-C(4B)-Cr	129.94(12)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.21(17)
C(6)-C(5)-Cr	71.52(10)
C(4B)-C(5)-Cr	73.90(10)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.4
C(4B)-C(5)-H(5A)	119.4
Cr-C(5)-H(5A)	127.2
C(5)-C(6)-C(7)	120.42(18)
C(5)-C(6)-Cr	71.84(11)
C(7)-C(6)-Cr	71.63(11)

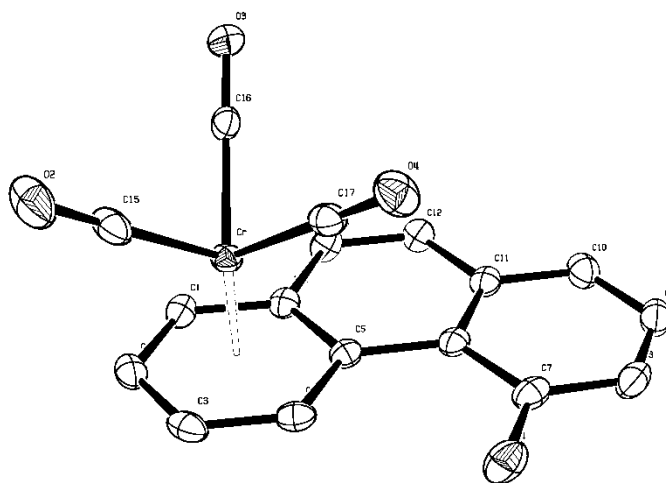
C(5)-C(6)-H(6A)	119.8
C(7)-C(6)-H(6A)	119.8
Cr-C(6)-H(6A)	129.1
C(8)-C(7)-C(6)	119.44(17)
C(8)-C(7)-Cr	71.57(11)
C(6)-C(7)-Cr	71.24(11)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.3
C(6)-C(7)-H(7A)	120.3
Cr-C(7)-H(7A)	129.2
C(7)-C(8)-C(8A)	121.46(17)
C(7)-C(8)-Cr	71.92(10)
C(8A)-C(8)-Cr	74.45(10)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.3
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.3
Cr-C(8)-H(8A)	126.3
C(4B)-C(8A)-C(8)	119.13(17)
C(4B)-C(8A)-C(9)	119.53(16)
C(8)-C(8A)-C(9)	121.33(16)
C(4B)-C(8A)-Cr	71.49(10)
C(8)-C(8A)-Cr	68.63(10)
C(9)-C(8A)-Cr	131.33(12)
C(10)-C(9)-C(8A)	121.11(16)
C(10)-C(9)-H(9A)	119.4
C(8A)-C(9)-H(9A)	119.4
C(9)-C(10)-C(10A)	121.43(17)
C(9)-C(10)-H(10A)	119.3
C(10A)-C(10)-H(10A)	119.3
C(4A)-C(10A)-C(1)	119.05(15)
C(4A)-C(10A)-C(10)	120.10(16)
C(1)-C(10A)-C(10)	120.85(16)
Si-C(11)-H(11A)	109.5
Si-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
Si-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
Si-C(12)-H(12C)	109.5
Si-C(12)-H(12B)	109.5
H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
Si-C(12)-H(12A)	109.5
H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5
C(14)-C(13)-C(15)	108.59(16)
C(14)-C(13)-C(16)	108.80(17)
C(15)-C(13)-C(16)	109.25(16)
C(14)-C(13)-Si	110.96(13)
C(15)-C(13)-Si	109.23(13)

C(16)-C(13)-Si	109.98(12)	C(8)-Cr-C(4B)	66.36(6)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	2.0(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5	C(5)-Cr-C(4B)	37.07(6)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-177.55(15)
C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	C(7)-Cr-C(4B)	78.55(6)	Cr-C(4B)-C(8A)-C(8)	-51.21(14)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(18)-Cr-C(8A)	158.67(8)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-179.18(15)
C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	C(17)-Cr-C(8A)	95.76(7)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	1.3(2)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-Cr-C(8A)	111.29(7)	Cr-C(4B)-C(8A)-C(9)	127.65(16)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(6)-Cr-C(8A)	77.78(7)	C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr	53.18(14)
C(13)-C(15)-H(15A)	109.5	C(8)-Cr-C(8A)	36.92(6)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr	-126.34(15)
C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	C(5)-Cr-C(8A)	65.89(6)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-4.2(3)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(7)-Cr-C(8A)	66.02(7)	Cr-C(8)-C(8A)-C(4B)	52.53(14)
C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	C(4B)-Cr-C(8A)	36.36(6)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	176.92(16)
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(1)-O(1)-Si	133.73(11)	Cr-C(8)-C(8A)-C(9)	-126.30(16)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	O(1)-Si-C(12)	109.41(8)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	-56.78(15)
C(13)-C(16)-H(16A)	109.5	O(1)-Si-C(11)	111.11(9)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	0.1(3)
C(13)-C(16)-H(16B)	109.5	C(12)-Si-C(11)	109.30(9)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	178.96(17)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	O(1)-Si-C(13)	101.86(7)	Cr-C(8A)-C(9)-C(10)	90.8(2)
C(13)-C(16)-H(16C)	109.5	C(12)-Si-C(13)	113.81(9)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-1.4(3)
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(11)-Si-C(13)	111.17(8)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	0.7(2)
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5			C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-178.72(15)
O(2)-C(17)-Cr	176.89(16)			C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	179.74(15)
O(3)-C(18)-Cr	177.87(16)			C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	0.3(2)
O(4)-C(19)-Cr	178.23(17)			O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	177.09(15)
C(18)-Cr-C(17)	85.24(8)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.30(16)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-2.0(3)
C(18)-Cr-C(19)	90.03(8)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.7(3)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-1.9(2)
C(17)-Cr-C(19)	87.88(8)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	179.01(16)
C(18)-Cr-C(6)	90.86(7)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.1(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	1.2(3)
C(17)-Cr-C(6)	150.52(8)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	0.8(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-179.85(17)
C(19)-Cr-C(6)	121.39(7)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-179.79(17)	O(3)-C(18)-Cr-C(17)	-23(5)
C(18)-Cr-C(8)	121.87(8)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	179.09(16)	O(3)-C(18)-Cr-C(19)	65(5)
C(17)-Cr-C(8)	91.25(7)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-1.5(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(6)	-174(5)
C(19)-Cr-C(8)	147.92(7)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-0.4(3)	O(3)-C(18)-Cr-C(8)	-112(5)
C(6)-Cr-C(8)	66.19(7)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	179.01(15)	O(3)-C(18)-Cr-C(5)	157(5)
C(18)-Cr-C(5)	114.46(7)	C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr	88.4(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(7)	-137(5)
C(17)-Cr-C(5)	160.30(8)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr	-92.16(18)	O(3)-C(18)-Cr-C(4B)	150(5)
C(19)-Cr-C(5)	92.18(7)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	1.2(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(8A)	-117(5)
C(6)-Cr-C(5)	36.64(6)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-179.28(16)	O(2)-C(17)-Cr-C(18)	24(3)
C(8)-Cr-C(5)	78.32(7)	Cr-C(4B)-C(5)-C(6)	55.91(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(19)	-67(3)
C(18)-Cr-C(7)	94.04(8)	C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr	-54.69(14)	O(2)-C(17)-Cr-C(6)	107(3)
C(17)-Cr-C(7)	113.93(8)	C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr	124.81(16)	O(2)-C(17)-Cr-C(8)	145(3)
C(19)-Cr-C(7)	158.06(7)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.3(3)	O(2)-C(17)-Cr-C(5)	-157(3)
C(6)-Cr-C(7)	37.12(7)	Cr-C(5)-C(6)-C(7)	54.75(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(7)	116(3)
C(8)-Cr-C(7)	36.51(7)	C(4B)-C(5)-C(6)-Cr	-57.03(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(4B)	-152(3)
C(5)-Cr-C(7)	66.53(7)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.0(3)	O(2)-C(17)-Cr-C(8A)	-178(100)
C(18)-Cr-C(4B)	151.18(7)	Cr-C(6)-C(7)-C(8)	54.89(15)	O(4)-C(19)-Cr-C(18)	-150(5)
C(17)-Cr-C(4B)	123.32(7)	C(5)-C(6)-C(7)-Cr	-54.85(15)	O(4)-C(19)-Cr-C(17)	-64(5)
C(19)-Cr-C(4B)	87.54(7)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	3.2(3)	O(4)-C(19)-Cr-C(6)	119(5)
C(6)-Cr-C(4B)	66.36(7)	Cr-C(7)-C(8)-C(8A)	57.98(15)	O(4)-C(19)-Cr-C(8)	25(6)
		C(6)-C(7)-C(8)-Cr	-54.74(15)		

Torsion angles in [deg].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.30(16)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	177.09(15)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.7(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-2.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(3)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-1.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.1(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	179.01(16)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	0.8(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	1.2(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-179.79(17)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-179.85(17)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	179.09(16)	O(3)-C(18)-Cr-C(17)	-23(5)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-1.5(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(19)	65(5)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-0.4(3)	O(3)-C(18)-Cr-C(6)	-174(5)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	179.01(15)	O(3)-C(18)-Cr-C(8)	-112(5)
C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr	88.4(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(5)	157(5)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr	-92.16(18)	O(3)-C(18)-Cr-C(7)	-137(5)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	1.2(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(4B)	150(5)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-179.28(16)	O(3)-C(18)-Cr-C(8A)	-117(5)
Cr-C(4B)-C(5)-C(6)	55.91(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(18)	24(3)
C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr	-54.69(14)	O(2)-C(17)-Cr-C(19)	-67(3)
C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr	124.81(16)	O(2)-C(17)-Cr-C(6)	107(3)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.3(3)	O(2)-C(17)-Cr-C(8)	145(3)
Cr-C(5)-C(6)-C(7)	54.75(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(5)	-157(3)
C(4B)-C(5)-C(6)-Cr	-57.03(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(7)	116(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.0(3)	O(2)-C(17)-Cr-C(4B)	-152(3)
Cr-C(6)-C(7)-C(8)	54.89(15)	O(2)-C(17)-Cr-C(8A)	-178(100)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr	-54.85(15)	O(4)-C(19)-Cr-C(18)	-150(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	3.2(3)	O(4)-C(19)-Cr-C(17)	-64(5)
Cr-C(7)-C(8)-C(8A)	57.98(15)	O(4)-C(19)-Cr-C(6)	119(5)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr	-54.74(15)	O(4)-C(19)-Cr-C(8)	25(6)

O(4)-C(19)-Cr-C(5)	96(5)	C(4B)-C(5)-Cr-C(8)	66.07(11)	C(5)-C(4B)-Cr-C(8A)	-130.93(16)
O(4)-C(19)-Cr-C(7)	110(5)	C(6)-C(5)-Cr-C(7)	-29.22(11)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(8A)	113.7(2)
O(4)-C(19)-Cr-C(4B)	59(5)	C(4B)-C(5)-Cr-C(7)	102.46(11)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(18)	-125.74(19)
O(4)-C(19)-Cr-C(8A)	31(6)	C(6)-C(5)-Cr-C(4B)	-131.68(16)	C(8)-C(8A)-Cr-C(18)	7.3(2)
C(5)-C(6)-Cr-C(18)	-132.35(12)	C(6)-C(5)-Cr-C(8A)	-102.30(12)	C(9)-C(8A)-Cr-C(18)	120.8(2)
C(7)-C(6)-Cr-C(18)	95.55(12)	C(4B)-C(5)-Cr-C(8A)	29.38(10)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(17)	142.59(11)
C(5)-C(6)-Cr-C(17)	145.81(15)	C(8)-C(7)-Cr-C(18)	142.58(11)	C(8)-C(8A)-Cr-C(17)	-84.39(11)
C(7)-C(6)-Cr-C(17)	13.7(2)	C(6)-C(7)-Cr-C(18)	-86.09(12)	C(9)-C(8A)-Cr-C(17)	29.15(17)
C(5)-C(6)-Cr-C(19)	-41.79(14)	C(8)-C(7)-Cr-C(17)	56.01(12)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(19)	52.62(12)
C(7)-C(6)-Cr-C(19)	-173.88(11)	C(6)-C(7)-Cr-C(17)	-172.67(11)	C(8)-C(8A)-Cr-C(19)	-174.36(11)
C(5)-C(6)-Cr-C(8)	102.86(12)	C(8)-C(7)-Cr-C(19)	-117.2(2)	C(9)-C(8A)-Cr-C(19)	-60.81(18)
C(7)-C(6)-Cr-C(8)	-29.23(10)	C(6)-C(7)-Cr-C(19)	14.1(2)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(6)	-66.56(11)
C(7)-C(6)-Cr-C(5)	-132.10(16)	C(8)-C(7)-Cr-C(6)	-131.33(16)	C(8)-C(8A)-Cr-C(6)	66.46(11)
C(5)-C(6)-Cr-C(7)	132.10(16)	C(6)-C(7)-Cr-C(8)	131.33(16)	C(9)-C(8A)-Cr-C(6)	-179.99(17)
C(5)-C(6)-Cr-C(4B)	29.43(10)	C(8)-C(7)-Cr-C(5)	-102.46(12)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(8)	-133.02(16)
C(7)-C(6)-Cr-C(4B)	-102.66(11)	C(6)-C(7)-Cr-C(5)	28.87(10)	C(9)-C(8A)-Cr-C(8)	113.5(2)
C(5)-C(6)-Cr-C(8A)	65.85(11)	C(8)-C(7)-Cr-C(4B)	-65.55(11)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(5)	-29.93(11)
C(7)-C(6)-Cr-C(8A)	-66.24(11)	C(6)-C(7)-Cr-C(4B)	65.78(11)	C(8)-C(8A)-Cr-C(5)	103.09(12)
C(7)-C(8)-Cr-C(18)	-45.53(14)	C(8)-C(7)-Cr-C(8A)	-29.57(10)	C(9)-C(8A)-Cr-C(5)	-143.37(18)
C(8A)-C(8)-Cr-C(18)	-176.89(10)	C(6)-C(7)-Cr-C(8A)	101.76(11)	C(4B)-C(8A)-Cr-C(7)	-103.76(12)
C(7)-C(8)-Cr-C(17)	-130.71(12)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(18)	142.23(16)	C(8)-C(8A)-Cr-C(7)	29.26(11)
C(8A)-C(8)-Cr-C(17)	97.94(11)	C(5)-C(4B)-Cr-C(18)	11.3(2)	C(9)-C(8A)-Cr-C(7)	142.81(18)
C(7)-C(8)-Cr-C(19)	141.28(14)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(18)	-104.1(2)	C(8)-C(8A)-Cr-C(4B)	133.02(16)
C(8A)-C(8)-Cr-C(19)	9.93(19)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(17)	-46.33(13)	C(9)-C(8A)-Cr-C(4B)	-113.4(2)
C(7)-C(8)-Cr-C(6)	29.70(10)	C(5)-C(4B)-Cr-C(17)	-177.26(11)	C(2)-C(1)-O(1)-Si	-4.2(3)
C(8A)-C(8)-Cr-C(6)	-101.66(11)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(17)	67.33(17)	C(10A)-C(1)-O(1)-Si	176.71(13)
C(7)-C(8)-Cr-C(5)	66.14(11)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(19)	-132.17(12)	C(1)-O(1)-Si-C(12)	-69.11(18)
C(8A)-C(8)-Cr-C(5)	-65.21(11)	C(5)-C(4B)-Cr-C(19)	96.90(11)	C(1)-O(1)-Si-C(11)	51.67(18)
C(8A)-C(8)-Cr-C(7)	-131.35(16)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(19)	-18.51(16)	C(1)-O(1)-Si-C(13)	170.13(16)
C(7)-C(8)-Cr-C(4B)	103.12(12)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(6)	101.82(12)	C(14)-C(13)-Si-O(1)	-176.92(13)
C(8A)-C(8)-Cr-C(4B)	-28.24(10)	C(5)-C(4B)-Cr-C(6)	-29.11(10)	C(15)-C(13)-Si-O(1)	-57.23(14)
C(7)-C(8)-Cr-C(8A)	131.35(16)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(6)	-144.51(17)	C(16)-C(13)-Si-O(1)	62.65(15)
C(6)-C(5)-Cr-C(18)	54.27(13)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(8)	28.65(11)	C(14)-C(13)-Si-C(12)	65.45(15)
C(4B)-C(5)-Cr-C(18)	-174.04(11)	C(5)-C(4B)-Cr-C(8)	-102.28(12)	C(15)-C(13)-Si-C(12)	-174.87(13)
C(6)-C(5)-Cr-C(17)	-124.9(2)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(8)	142.31(17)	C(16)-C(13)-Si-C(12)	-54.98(17)
C(4B)-C(5)-Cr-C(17)	6.8(3)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(5)	130.93(16)	C(14)-C(13)-Si-C(11)	-58.49(16)
C(6)-C(5)-Cr-C(19)	145.30(12)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(5)	-115.4(2)	C(15)-C(13)-Si-C(11)	61.19(16)
C(4B)-C(5)-Cr-C(19)	-83.01(11)	C(8A)-C(4B)-Cr-C(7)	64.89(11)	C(16)-C(13)-Si-C(11)	-178.92(15)
C(4B)-C(5)-Cr-C(6)	131.68(16)	C(5)-C(4B)-Cr-C(7)	-66.04(11)		
C(6)-C(5)-Cr-C(8)	-65.61(11)	C(4A)-C(4B)-Cr-C(7)	178.56(17)		

5.17. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4-hydroxyphenanthren]chrom 35

Crystal data and structure refinement for 35.

empirical formula	$C_{17}H_{10}CrO_4$
M [g/mol]	330.25
T [K]	123(2)
λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
a [Å]	10.2093(3)
b [Å]	13.1137(4)
c [Å]	10.6545(3)
α [°]	90
β [°]	110.1110(12)
γ [°]	90
V [Å ³]	1339.47(7)
Z	4
crystal size [mm]	0.80x0.30x0.30
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.638
μ [mm ⁻¹]	0.870
$F(000)$	672
θ range [°]	3.11 to 31.00
index ranges	$-14 \leq h \leq 8$

	-18 ≤ k ≤ 16
	-12 ≤ l ≤ -15
total reflections	10312
unique reflections	4228
R(int)	0.0381
R for (I > 2σ(I))	0.0308
wR ² (all data)	0.0824
goodness of fit on F ²	1.028
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.408 / -0.382

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 35. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2164(1)	537(1)	1103(1)	24(1)
C(2)	1301(1)	1185(1)	1454(2)	26(1)
C(3)	1806(1)	1736(1)	2638(2)	25(1)
C(4)	3181(1)	1630(1)	3484(2)	21(1)
C(4A)	4110(1)	962(1)	3163(1)	17(1)
C(4B)	5564(1)	769(1)	4015(1)	16(1)
C(5)	6259(1)	1278(1)	5259(1)	19(1)
C(6)	7631(1)	1050(1)	6037(1)	21(1)
C(7)	8403(1)	329(1)	5602(1)	21(1)
C(8)	7775(1)	-162(1)	4382(1)	19(1)
C(8A)	6355(1)	35(1)	3586(1)	17(1)
C(9)	5745(1)	-481(1)	2330(1)	21(1)
C(10)	4419(1)	-301(1)	1554(1)	21(1)
C(10A)	3564(1)	411(1)	1944(1)	18(1)
C(11)	9246(1)	2208(1)	4697(1)	23(1)
C(12)	7896(1)	1400(1)	2427(1)	19(1)
C(13)	6642(1)	2714(1)	3400(1)	19(1)
Cr	7592(1)	1511(1)	4022(1)	15(1)
O(1)	3646(1)	2170(1)	4647(1)	29(1)
O(2)	10305(1)	2628(1)	5097(1)	38(1)
O(3)	8077(1)	1337(1)	1417(1)	26(1)
O(4)	6035(1)	3453(1)	3000(1)	28(1)

Bond lengths [\AA]

C(1)-C(2)	1.394(2)
C(1)-C(14)	1.4290(17)
C(1)-Cr	2.2242(14)
C(1)-H(1A)	0.9500
C(2)-C(3)	1.408(2)
C(2)-Cr	2.2277(14)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(4)	1.3929(18)
C(3)-Cr	2.2172(13)
C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.4357(18)
C(4)-Cr	2.2168(13)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(5)-C(14)	1.4286(18)
C(5)-C(6)	1.4709(17)
C(5)-Cr	2.2851(12)
C(6)-C(7)	1.4161(19)
C(6)-C(11)	1.4218(19)
C(7)-O(1)	1.3635(17)
C(7)-C(8)	1.3902(19)
C(8)-C(9)	1.390(2)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(9)-C(10)	1.366(2)
C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-C(11)	1.4109(17)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(11)-C(12)	1.434(2)
C(12)-C(13)	1.3435(18)
C(12)-H(12A)	0.9500
C(13)-C(14)	1.4363(18)
C(13)-H(13A)	0.9500
C(14)-Cr	2.2700(13)
C(15)-O(2)	1.1561(17)
C(15)-Cr	1.8358(14)
C(16)-O(3)	1.1545(17)
C(16)-Cr	1.8363(14)
C(17)-O(4)	1.1499(17)
C(17)-Cr	1.8508(15)
O(1)-H(1)	0.8400

Angles in [deg].

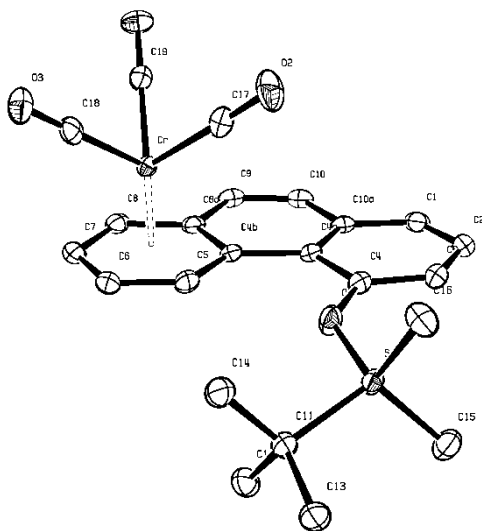
C(2)-C(1)-C(14)	121.16(13)
C(2)-C(1)-Cr	71.89(8)
C(14)-C(1)-Cr	73.21(8)

C(2)-C(1)-H(1A)	119.4	C(11)-C(12)-H(12A)	119.3
C(14)-C(1)-H(1A)	119.4	C(12)-C(13)-C(14)	120.84(13)
Cr-C(1)-H(1A)	127.6	C(12)-C(13)-H(13A)	119.6
C(1)-C(2)-C(3)	119.16(12)	C(14)-C(13)-H(13A)	119.6
C(1)-C(2)-Cr	71.61(8)	C(5)-C(14)-C(1)	120.12(12)
C(3)-C(2)-Cr	71.13(8)	C(5)-C(14)-C(13)	120.28(11)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.4	C(1)-C(14)-C(13)	119.57(12)
C(3)-C(2)-H(2A)	120.4	C(5)-C(14)-Cr	72.30(7)
Cr-C(2)-H(2A)	129.1	C(1)-C(14)-Cr	69.73(7)
C(4)-C(3)-C(2)	120.71(13)	C(13)-C(14)-Cr	128.69(10)
C(4)-C(3)-Cr	71.68(7)	O(2)-C(15)-Cr	177.83(15)
C(2)-C(3)-Cr	71.94(8)	O(3)-C(16)-Cr	179.28(13)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.6	O(4)-C(17)-Cr	178.94(12)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.6	C(15)-Cr-C(16)	88.63(6)
Cr-C(3)-H(3A)	129.1	C(15)-Cr-C(17)	90.82(6)
C(3)-C(4)-C(5)	121.76(13)	C(16)-Cr-C(17)	88.32(6)
C(3)-C(4)-Cr	71.71(8)	C(15)-Cr-C(4)	120.39(6)
C(5)-C(4)-Cr	74.01(7)	C(16)-Cr-C(4)	150.86(5)
C(3)-C(4)-H(4A)	119.1	C(17)-Cr-C(4)	88.70(6)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.1	C(15)-Cr-C(3)	92.78(6)
Cr-C(4)-H(4A)	127.3	C(16)-Cr-C(3)	157.27(6)
C(14)-C(5)-C(4)	117.03(11)	C(17)-Cr-C(3)	114.33(6)
C(14)-C(5)-C(6)	118.68(11)	C(4)-Cr-C(3)	36.62(5)
C(4)-C(5)-C(6)	124.28(12)	C(15)-Cr-C(1)	114.33(6)
C(14)-C(5)-Cr	71.15(7)	C(16)-Cr-C(1)	92.87(6)
C(4)-C(5)-Cr	68.84(7)	C(17)-Cr-C(1)	154.83(5)
C(6)-C(5)-Cr	130.50(9)	C(4)-Cr-C(1)	78.12(5)
C(7)-C(6)-C(11)	116.70(12)	C(3)-Cr-C(1)	65.91(5)
C(7)-C(6)-C(5)	125.09(12)	C(15)-Cr-C(2)	89.84(5)
C(11)-C(6)-C(5)	118.16(12)	C(16)-Cr-C(2)	120.46(6)
O(1)-C(7)-C(8)	119.68(13)	C(17)-Cr-C(2)	151.22(6)
O(1)-C(7)-C(6)	119.22(12)	C(4)-Cr-C(2)	66.41(5)
C(8)-C(7)-C(6)	121.10(13)	C(3)-Cr-C(2)	36.93(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.88(13)	C(1)-Cr-C(2)	36.50(5)
C(9)-C(8)-H(8A)	119.6	C(15)-Cr-C(14)	151.25(6)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.6	C(16)-Cr-C(14)	90.11(5)
C(10)-C(9)-C(8)	119.91(13)	C(17)-Cr-C(14)	117.86(5)
C(10)-C(9)-H(9A)	120.0	C(4)-Cr-C(14)	65.96(5)
C(8)-C(9)-H(9A)	120.0	C(3)-Cr-C(14)	77.86(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.46(14)	C(1)-Cr-C(14)	37.06(4)
C(9)-C(10)-H(10A)	119.8	C(2)-Cr-C(14)	66.28(5)
C(11)-C(10)-H(10A)	119.8	C(15)-Cr-C(5)	157.51(6)
C(10)-C(11)-C(6)	120.95(13)	C(16)-Cr-C(5)	113.86(5)
C(10)-C(11)-C(12)	118.45(12)	C(17)-Cr-C(5)	89.96(5)
C(6)-C(11)-C(12)	120.59(11)	C(4)-Cr-C(5)	37.16(5)
C(13)-C(12)-C(11)	121.42(12)	C(3)-Cr-C(5)	66.56(5)
C(13)-C(12)-H(12A)	119.3	C(1)-Cr-C(5)	66.60(5)

C(2)-Cr-C(5)	78.90(5)	C(6)-C(5)-C(14)-C(13)	1.55(19)	C(3)-C(4)-Cr-C(14)	102.37(9)
C(14)-Cr-C(5)	36.55(5)	Cr-C(5)-C(14)-C(13)	-124.99(12)	C(5)-C(4)-Cr-C(14)	-29.81(7)
C(7)-O(1)-H(1)	109.5	C(4)-C(5)-C(14)-Cr	-52.95(10)	C(3)-C(4)-Cr-C(5)	132.18(13)
Torsion angles [deg]					
C(14)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.6(2)	C(6)-C(5)-C(14)-Cr	126.54(11)	C(4)-C(3)-Cr-C(15)	141.61(9)
Cr-C(1)-C(2)-C(3)	54.85(12)	C(2)-C(1)-C(14)-C(5)	1.9(2)	C(2)-C(3)-Cr-C(15)	-86.02(9)
C(14)-C(1)-C(2)-Cr	-56.43(12)	Cr-C(1)-C(14)-C(5)	-53.92(11)	C(4)-C(3)-Cr-C(16)	-125.29(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.4(2)	C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	179.63(13)	C(2)-C(3)-Cr-C(16)	7.08(17)
Cr-C(2)-C(3)-C(4)	54.67(12)	Cr-C(1)-C(14)-C(13)	123.82(12)	C(4)-C(3)-Cr-C(17)	49.44(10)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr	-55.08(12)	C(2)-C(1)-C(14)-Cr	55.81(12)	C(2)-C(3)-Cr-C(17)	-178.19(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.1(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(5)	-1.4(2)	C(2)-C(3)-Cr-C(4)	132.37(12)
Cr-C(3)-C(4)-C(5)	56.91(12)	C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	-179.12(13)	C(4)-C(3)-Cr-C(1)	-102.92(9)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr	-54.79(12)	C(12)-C(13)-C(14)-Cr	-92.33(16)	C(2)-C(3)-Cr-C(1)	29.45(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(14)	-1.76(19)	O(2)-C(15)-Cr-C(16)	-33(4)	C(4)-C(3)-Cr-C(2)	-132.37(12)
Cr-C(4)-C(5)-C(14)	54.09(11)	O(2)-C(15)-Cr-C(17)	-122(4)	C(4)-C(3)-Cr-C(14)	-65.85(8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	178.78(12)	O(2)-C(15)-Cr-C(4)	149(4)	C(2)-C(3)-Cr-C(14)	66.52(8)
Cr-C(4)-C(5)-C(6)	-125.37(12)	O(2)-C(15)-Cr-C(3)	124(4)	C(4)-C(3)-Cr-C(5)	-29.20(8)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr	-55.85(11)	O(2)-C(15)-Cr-C(1)	59(4)	C(2)-C(3)-Cr-C(5)	103.17(9)
C(14)-C(5)-C(6)-C(7)	176.96(13)	O(2)-C(15)-Cr-C(2)	87(4)	C(2)-C(1)-Cr-C(15)	51.96(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-3.6(2)	O(2)-C(15)-Cr-C(14)	54(4)	C(14)-C(1)-Cr-C(15)	-176.17(8)
Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-94.03(15)	O(2)-C(15)-Cr-C(5)	146(4)	C(2)-C(1)-Cr-C(16)	141.76(8)
C(14)-C(5)-C(6)-C(11)	-0.42(18)	O(3)-C(16)-Cr-C(15)	-108(12)	C(14)-C(1)-Cr-C(16)	-86.37(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	179.04(12)	O(3)-C(16)-Cr-C(17)	-17(12)	C(2)-C(1)-Cr-C(17)	-126.08(13)
Cr-C(5)-C(6)-C(11)	88.60(15)	O(3)-C(16)-Cr-C(4)	67(12)	C(14)-C(1)-Cr-C(17)	5.79(17)
C(11)-C(6)-C(7)-O(1)	179.36(12)	O(3)-C(16)-Cr-C(3)	158(12)	C(2)-C(1)-Cr-C(4)	-66.22(8)
C(5)-C(6)-C(7)-O(1)	2.0(2)	O(3)-C(16)-Cr-C(1)	138(12)	C(14)-C(1)-Cr-C(4)	65.65(8)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.15(19)	O(3)-C(16)-Cr-C(2)	163(12)	C(2)-C(1)-Cr-C(3)	-29.77(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-177.55(13)	O(3)-C(16)-Cr-C(14)	101(12)	C(14)-C(1)-Cr-C(3)	102.10(8)
O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.20(14)	O(3)-C(16)-Cr-C(5)	72(12)	C(14)-C(1)-Cr-C(2)	131.87(12)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.3(2)	O(4)-C(17)-Cr-C(15)	160(7)	C(2)-C(1)-Cr-C(14)	-131.87(12)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.7(2)	O(4)-C(17)-Cr-C(16)	72(7)	C(2)-C(1)-Cr-C(5)	-103.43(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.9(2)	O(4)-C(17)-Cr-C(4)	-79(7)	C(14)-C(1)-Cr-C(5)	28.44(7)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-0.7(2)	O(4)-C(17)-Cr-C(3)	-106(7)	C(1)-C(2)-Cr-C(15)	-134.14(9)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	178.15(14)	O(4)-C(17)-Cr-C(1)	-21(7)	C(3)-C(2)-Cr-C(15)	94.85(9)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	0.35(19)	O(4)-C(17)-Cr-C(2)	-108(7)	C(1)-C(2)-Cr-C(16)	-45.82(9)
C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	177.95(12)	O(4)-C(17)-Cr-C(14)	-17(7)	C(3)-C(2)-Cr-C(16)	-176.83(8)
C(7)-C(6)-C(11)-C(12)	-178.50(13)	O(4)-C(17)-Cr-C(5)	-42(7)	C(1)-C(2)-Cr-C(17)	134.44(11)
C(5)-C(6)-C(11)-C(12)	-0.90(19)	C(3)-C(4)-Cr-C(15)	-45.98(11)	C(3)-C(2)-Cr-C(17)	3.43(15)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-177.75(13)	C(5)-C(4)-Cr-C(15)	-178.16(8)	C(1)-C(2)-Cr-C(4)	102.27(8)
C(6)-C(11)-C(12)-C(13)	1.1(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(16)	139.62(12)	C(3)-C(2)-Cr-C(4)	-28.74(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.0(2)	C(5)-C(4)-Cr-C(16)	7.44(16)	C(1)-C(2)-Cr-C(3)	131.01(11)
C(4)-C(5)-C(14)-C(1)	-0.22(19)	C(3)-C(4)-Cr-C(17)	-136.17(9)	C(3)-C(2)-Cr-C(1)	-131.01(11)
C(6)-C(5)-C(14)-C(1)	179.27(12)	C(5)-C(4)-Cr-C(17)	91.65(8)	C(1)-C(2)-Cr-C(14)	29.35(7)
Cr-C(5)-C(14)-C(1)	52.73(11)	C(5)-C(4)-Cr-C(3)	-132.18(13)	C(3)-C(2)-Cr-C(14)	-101.66(8)
C(4)-C(5)-C(14)-C(13)	-177.94(12)	C(3)-C(4)-Cr-C(1)	65.41(9)	C(1)-C(2)-Cr-C(5)	65.46(8)
		C(5)-C(4)-Cr-C(1)	-66.77(8)	C(3)-C(2)-Cr-C(5)	-65.56(8)
		C(3)-C(4)-Cr-C(2)	28.97(9)	C(5)-C(14)-Cr-C(15)	140.07(12)
		C(5)-C(4)-Cr-C(2)	-103.21(9)	C(1)-C(14)-Cr-C(15)	7.27(15)

C(13)-C(14)-Cr-C(15)	-104.94(15)	C(5)-C(14)-Cr-C(2)	103.86(8)	C(6)-C(5)-Cr-C(4)	117.63(16)
C(5)-C(14)-Cr-C(16)	-132.58(8)	C(1)-C(14)-Cr-C(2)	-28.93(8)	C(14)-C(5)-Cr-C(3)	-101.53(8)
C(1)-C(14)-Cr-C(16)	94.63(8)	C(13)-C(14)-Cr-C(2)	-141.15(13)	C(4)-C(5)-Cr-C(3)	28.80(8)
C(13)-C(14)-Cr-C(16)	-17.59(12)	C(1)-C(14)-Cr-C(5)	-132.79(12)	C(6)-C(5)-Cr-C(3)	146.43(14)
C(5)-C(14)-Cr-C(17)	-44.42(9)	C(13)-C(14)-Cr-C(5)	114.99(14)	C(14)-C(5)-Cr-C(1)	-28.81(7)
C(1)-C(14)-Cr-C(17)	-177.22(8)	C(14)-C(5)-Cr-C(15)	-126.18(15)	C(4)-C(5)-Cr-C(1)	101.52(9)
C(13)-C(14)-Cr-C(17)	70.56(13)	C(4)-C(5)-Cr-C(15)	4.15(19)	C(6)-C(5)-Cr-C(1)	-140.85(13)
C(5)-C(14)-Cr-C(4)	30.28(7)	C(6)-C(5)-Cr-C(15)	121.78(17)	C(14)-C(5)-Cr-C(2)	-64.94(8)
C(1)-C(14)-Cr-C(4)	-102.52(9)	C(14)-C(5)-Cr-C(16)	53.62(9)	C(4)-C(5)-Cr-C(2)	65.40(9)
C(13)-C(14)-Cr-C(4)	145.26(13)	C(4)-C(5)-Cr-C(16)	-176.04(8)	C(6)-C(5)-Cr-C(2)	-176.98(13)
C(5)-C(14)-Cr-C(3)	66.86(8)	C(6)-C(5)-Cr-C(16)	-58.42(14)	C(4)-C(5)-Cr-C(14)	130.33(11)
C(1)-C(14)-Cr-C(3)	-65.94(8)	C(14)-C(5)-Cr-C(17)	141.77(8)	C(6)-C(5)-Cr-C(14)	-112.04(15)
C(13)-C(14)-Cr-C(3)	-178.16(13)	C(4)-C(5)-Cr-C(17)	-87.90(9)		
C(5)-C(14)-Cr-C(1)	132.79(12)	C(6)-C(5)-Cr-C(17)	29.72(13)		
C(13)-C(14)-Cr-C(1)	-112.22(15)	C(14)-C(5)-Cr-C(4)	-130.33(11)		

5.18. Tricarbonyl[(η^6 -4b,5,6,7,8,8a)-4-*tert*-butyldimethylsilyloxy-phenanthren]chrom 36



Crystal data and structure refinement for 36.

empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ Cr ₁ O ₄ Si
M [g/mol]	444.51
T [K]	100(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073

crystal system	triclinic
space group	P-1
a [Å]	7.7098(2)
b [Å]	10.1631(2)
c [Å]	13.9552(3)
α [°]	93.4430(10)
β [°]	96.833(2)
γ [°]	103.4670(10)
V [Å ³]	1051.48(4)
Z	2
crystal size [mm]	0.45x0.41x0.22
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.404
μ [mm ⁻¹]	0.628
$F(000)$	464
θ range [°]	2.43 to 27.49
index ranges	$-9 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-17 \leq l \leq 18$
total reflections	19001
unique reflections	4722
R(int)	0.0276
R for ($I > 2\sigma(I)$)	0.0308
wR^2 (all data)	0.0823
goodness of fit on F^2	1.034
Largest diff. peak and hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.988 / -0.395

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 36. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	7303(1)	2897(1)	8153(1)	14(1)
Si	3636(1)	-2660(1)	6394(1)	17(1)
O(1)	4798(2)	-1455(1)	7268(1)	23(1)
O(2)	9521(2)	1360(1)	7116(1)	36(1)
O(3)	7618(2)	4904(1)	6665(1)	27(1)
O(4)	10879(2)	4596(1)	9095(1)	27(1)
C(1)	8015(2)	-1750(2)	9824(1)	21(1)

C(2)	7605(2)	-2778(2)	9090(1)	22(1)
C(3)	6565(2)	-2654(2)	8229(1)	21(1)
C(4)	5918(2)	-1508(2)	8091(1)	19(1)
C(5)	4845(2)	1205(2)	7876(1)	21(1)
C(6)	4322(2)	2433(2)	7835(1)	23(1)
C(7)	4874(2)	3447(2)	8619(1)	23(1)
C(8)	5949(2)	3213(2)	9430(1)	20(1)
C(9)	7485(2)	1724(2)	10385(1)	19(1)
C(10)	7946(2)	535(2)	10467(1)	20(1)
C(11)	1758(2)	-1916(2)	5856(1)	18(1)
C(12)	668(2)	-1576(2)	6651(1)	24(1)
C(13)	485(2)	-2962(2)	5084(1)	23(1)
C(14)	2511(2)	-630(2)	5363(1)	25(1)
C(15)	2706(3)	-4277(2)	6915(1)	26(1)
C(16)	5164(3)	-2915(2)	5506(1)	28(1)
C(17)	8632(2)	1935(2)	7496(1)	22(1)
C(18)	7484(2)	4114(2)	7233(1)	19(1)
C(19)	9478(2)	3938(2)	8759(1)	18(1)
C(4A)	6415(2)	-382(1)	8815(1)	17(1)
C(4B)	5881(2)	905(1)	8723(1)	16(1)
C(8A)	6429(2)	1942(2)	9513(1)	17(1)
C(10A)	7451(2)	-541(2)	9694(1)	18(1)

Bond lengths [Å]

Cr-C(18)	1.8311(16)
Cr-C(19)	1.8368(16)
Cr-C(17)	1.8512(17)
Cr-C(8)	2.2135(15)
Cr-C(5)	2.2195(15)
Cr-C(6)	2.2202(16)
Cr-C(7)	2.2312(16)
Cr-C(8A)	2.2837(15)
Cr-C(4B)	2.3018(14)
Si-O(1)	1.6853(11)
Si-C(16)	1.8553(18)
Si-C(15)	1.8601(17)
Si-C(11)	1.8849(16)
O(1)-C(4)	1.3649(19)
O(2)-C(17)	1.153(2)
O(3)-C(18)	1.158(2)
O(4)-C(19)	1.157(2)
C(1)-C(2)	1.371(2)
C(1)-C(10A)	1.410(2)
C(1)-H(1)	0.93(2)
C(2)-C(3)	1.393(2)
C(2)-H(2)	0.94(2)

C(3)-C(4)	1.384(2)
C(3)-H(3)	0.95(2)
C(4)-C(4A)	1.429(2)
C(5)-C(6)	1.400(2)
C(5)-C(4B)	1.435(2)
C(5)-H(5)	0.90(2)
C(6)-C(7)	1.410(2)
C(6)-H(6)	0.95(2)
C(7)-C(8)	1.388(2)
C(7)-H(7)	0.94(2)
C(8)-C(8A)	1.431(2)
C(8)-H(8)	0.91(2)
C(9)-C(10)	1.344(2)
C(9)-C(8A)	1.440(2)
C(9)-H(9)	0.91(2)
C(10)-C(10A)	1.439(2)
C(10)-H(10)	0.98(2)
C(11)-C(12)	1.538(2)
C(11)-C(14)	1.539(2)
C(11)-C(13)	1.543(2)
C(12)-H(12A)	0.98(2)
C(12)-H(12B)	0.95(2)
C(12)-H(12C)	0.97(2)

C(13)-H(13A)	0.99(2)
C(13)-H(13B)	1.00(2)
C(13)-H(13C)	1.02(2)
C(14)-H(14A)	1.00(2)
C(14)-H(14B)	0.98(2)
C(14)-H(14C)	0.95(2)
C(15)-H(15A)	0.98(3)
C(15)-H(15B)	1.00(3)
C(15)-H(15C)	0.94(3)
C(16)-H(16A)	0.96(3)
C(16)-H(16B)	0.93(3)
C(16)-H(16C)	0.98(3)
C(4A)-C(10A)	1.421(2)
C(4A)-C(4B)	1.467(2)
C(4B)-C(8A)	1.431(2)

Angles [deg]

C(18)-Cr-C(19)	86.57(7)
C(18)-Cr-C(17)	89.79(7)
C(19)-Cr-C(17)	86.20(7)
C(18)-Cr-C(8)	120.24(6)
C(19)-Cr-C(8)	92.15(6)

C(17)-Cr-C(8)	149.80(7)	O(1)-C(4)-C(3)	120.11(14)	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.8(17)
C(18)-Cr-C(5)	114.41(7)	O(1)-C(4)-C(4A)	119.86(13)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5(12)
C(19)-Cr-C(5)	159.01(6)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.03(14)	H(13A)-C(13)-H(13C)	105.6(16)
C(17)-Cr-C(5)	92.87(7)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.78(15)	H(13B)-C(13)-H(13C)	112.5(17)
C(8)-Cr-C(5)	78.19(6)	C(6)-C(5)-Cr	71.64(9)	C(11)-C(14)-H(14A)	112.0(12)
C(18)-Cr-C(6)	90.03(7)	C(4B)-C(5)-Cr	74.64(8)	C(11)-C(14)-H(14B)	111.8(14)
C(19)-Cr-C(6)	152.12(6)	C(6)-C(5)-H(5)	120.0(13)	H(14A)-C(14)-H(14B)	106.3(18)
C(17)-Cr-C(6)	121.49(7)	C(4B)-C(5)-H(5)	118.2(13)	C(11)-C(14)-H(14C)	113.7(13)
C(8)-Cr-C(6)	65.91(6)	Cr-C(5)-H(5)	126.6(13)	H(14A)-C(14)-H(14C)	108.8(18)
C(5)-Cr-C(6)	36.77(6)	C(5)-C(6)-C(7)	120.51(15)	H(14B)-C(14)-H(14C)	103.7(19)
C(18)-Cr-C(7)	92.57(6)	C(5)-C(6)-Cr	71.59(9)	Si-C(15)-H(15A)	112.3(18)
C(19)-Cr-C(7)	115.54(6)	C(7)-C(6)-Cr	71.96(9)	Si-C(15)-H(15B)	107.8(14)
C(17)-Cr-C(7)	158.23(7)	C(5)-C(6)-H(6)	118.1(13)	H(15A)-C(15)-H(15B)	112(2)
C(8)-Cr-C(7)	36.39(6)	C(7)-C(6)-H(6)	121.3(13)	Si-C(15)-H(15C)	109.5(17)
C(5)-Cr-C(7)	66.50(6)	Cr-C(6)-H(6)	125.4(13)	H(15A)-C(15)-H(15C)	103(2)
C(6)-Cr-C(7)	36.94(6)	C(8)-C(7)-C(6)	119.06(15)	H(15B)-C(15)-H(15C)	112(2)
C(18)-Cr-C(8A)	157.18(6)	C(8)-C(7)-Cr	71.11(9)	Si-C(16)-H(16A)	110.9(14)
C(19)-Cr-C(8A)	95.34(6)	C(6)-C(7)-Cr	71.10(9)	Si-C(16)-H(16B)	109.4(18)
C(17)-Cr-C(8A)	113.01(6)	C(8)-C(7)-H(7)	121.0(14)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109(2)
C(8)-Cr-C(8A)	37.07(5)	C(6)-C(7)-H(7)	119.9(14)	Si-C(16)-H(16C)	108.7(16)
C(5)-Cr-C(8A)	65.74(6)	Cr-C(7)-H(7)	127.5(14)	H(16A)-C(16)-H(16C)	111(2)
C(6)-Cr-C(8A)	77.68(6)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.65(14)	H(16B)-C(16)-H(16C)	108(2)
C(7)-Cr-C(8A)	66.06(6)	C(7)-C(8)-Cr	72.50(9)	O(2)-C(17)-Cr	177.12(15)
C(18)-Cr-C(4B)	151.18(6)	C(8A)-C(8)-Cr	74.13(8)	O(3)-C(18)-Cr	178.69(14)
C(19)-Cr-C(4B)	122.06(6)	C(7)-C(8)-H(8)	120.5(13)	O(4)-C(19)-Cr	176.47(13)
C(17)-Cr-C(4B)	88.96(6)	C(8A)-C(8)-H(8)	117.9(13)	C(10A)-C(4A)-C(4)	117.37(13)
C(8)-Cr-C(4B)	66.49(5)	Cr-C(8)-H(8)	126.5(13)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.09(13)
C(5)-Cr-C(4B)	36.96(6)	C(10)-C(9)-C(8A)	120.14(14)	C(4)-C(4A)-C(4B)	124.51(14)
C(6)-Cr-C(4B)	66.42(6)	C(10)-C(9)-H(9)	123.3(13)	C(8A)-C(4B)-C(5)	117.03(13)
C(7)-Cr-C(4B)	78.64(6)	C(8A)-C(9)-H(9)	116.6(13)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.00(13)
C(8A)-Cr-C(4B)	36.37(5)	C(9)-C(10)-C(10A)	122.01(15)	C(5)-C(4B)-C(4A)	123.97(13)
O(1)-Si-C(16)	108.35(8)	C(9)-C(10)-H(10)	119.1(12)	C(8A)-C(4B)-Cr	71.12(8)
O(1)-Si-C(15)	111.08(7)	C(10A)-C(10)-H(10)	118.8(12)	C(5)-C(4B)-Cr	68.40(8)
C(16)-Si-C(15)	110.91(9)	C(12)-C(11)-C(14)	109.98(13)	C(4A)-C(4B)-Cr	130.94(10)
O(1)-Si-C(11)	103.47(6)	C(12)-C(11)-C(13)	108.46(13)	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.82(14)
C(16)-Si-C(11)	112.37(8)	C(14)-C(11)-C(13)	108.18(13)	C(8)-C(8A)-C(9)	119.78(14)
C(15)-Si-C(11)	110.43(8)	C(12)-C(11)-Si	110.02(11)	C(4B)-C(8A)-C(9)	120.39(14)
C(4)-O(1)-Si	132.20(10)	C(14)-C(11)-Si	110.73(11)	C(8)-C(8A)-Cr	68.80(8)
C(2)-C(1)-C(10A)	120.16(15)	C(13)-C(11)-Si	109.42(10)	C(4B)-C(8A)-Cr	72.50(8)
C(2)-C(1)-H(1)	124.5(12)	C(11)-C(12)-H(12A)	112.1(12)	C(9)-C(8A)-Cr	130.45(10)
C(10A)-C(1)-H(1)	115.3(12)	C(11)-C(12)-H(12B)	112.2(13)	C(1)-C(10A)-C(4A)	120.79(14)
C(1)-C(2)-C(3)	120.03(15)	H(12A)-C(12)-H(12B)	106.0(17)	C(1)-C(10A)-C(10)	118.85(14)
C(1)-C(2)-H(2)	120.6(13)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.7(13)	C(4A)-C(10A)-C(10)	120.36(14)
C(3)-C(2)-H(2)	119.3(13)	H(12A)-C(12)-H(12C)	108.4(18)		
C(4)-C(3)-C(2)	121.41(15)	H(12B)-C(12)-H(12C)	108.3(18)		
C(4)-C(3)-H(3)	118.1(14)	C(11)-C(13)-H(13A)	110.6(11)		
C(2)-C(3)-H(3)	120.4(14)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.7(13)		

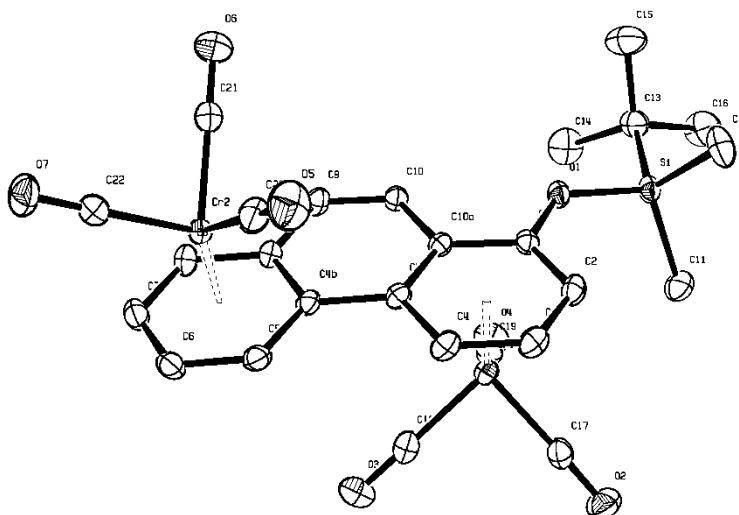
Torsion angles [deg]

C(16)-Si-O(1)-C(4) | -83.85(16)

C(15)-Si-O(1)-C(4)	38.21(17)	C(8A)-Cr-C(7)-C(8)	29.63(9)	C(5)-Cr-C(18)-O(3)	153(6)
C(11)-Si-O(1)-C(4)	156.69(14)	C(4B)-Cr-C(7)-C(8)	65.60(9)	C(6)-Cr-C(18)-O(3)	124(6)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.7(2)	C(18)-Cr-C(7)-C(6)	86.63(10)	C(7)-Cr-C(18)-O(3)	87(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.3(2)	C(19)-Cr-C(7)-C(6)	174.05(10)	C(8A)-Cr-C(18)-O(3)	68(6)
Si-O(1)-C(4)-C(3)	13.5(2)	C(17)-Cr-C(7)-C(6)	-9.3(2)	C(4B)-Cr-C(18)-O(3)	158(6)
Si-O(1)-C(4)-C(4A)	-166.17(11)	C(8)-Cr-C(7)-C(6)	-131.28(14)	C(18)-Cr-C(19)-O(4)	-45(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-175.36(15)	C(5)-Cr-C(7)-C(6)	-28.94(10)	C(17)-Cr-C(19)-O(4)	45(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	4.3(2)	C(8A)-Cr-C(7)-C(6)	-101.65(10)	C(8)-Cr-C(19)-O(4)	-166(2)
C(18)-Cr-C(5)-C(6)	-52.68(12)	C(4B)-Cr-C(7)-C(6)	-65.68(10)	C(5)-Cr-C(19)-O(4)	133(2)
C(19)-Cr-C(5)-C(6)	129.39(17)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-3.5(2)	C(6)-Cr-C(19)-O(4)	-129(2)
C(17)-Cr-C(5)-C(6)	-143.75(11)	Cr-C(7)-C(8)-C(8A)	-57.91(13)	C(7)-Cr-C(19)-O(4)	-137(2)
C(8)-Cr-C(5)-C(6)	65.37(11)	C(6)-C(7)-C(8)-Cr	54.43(14)	C(8A)-Cr-C(19)-O(4)	157(2)
C(7)-Cr-C(5)-C(6)	29.06(10)	C(18)-Cr-C(8)-C(7)	45.28(11)	C(4B)-Cr-C(19)-O(4)	131(2)
C(8A)-Cr-C(5)-C(6)	102.25(11)	C(19)-Cr-C(8)-C(7)	132.56(10)	O(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	174.47(13)
C(4B)-Cr-C(5)-C(6)	131.81(15)	C(17)-Cr-C(8)-C(7)	-141.31(13)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-5.2(2)
C(18)-Cr-C(5)-C(4B)	175.52(9)	C(5)-Cr-C(8)-C(7)	-66.24(10)	O(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-3.5(2)
C(19)-Cr-C(5)-C(4B)	-2.4(2)	C(6)-Cr-C(8)-C(7)	-29.65(9)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	176.85(14)
C(17)-Cr-C(5)-C(4B)	84.44(10)	C(8A)-Cr-C(8)-C(7)	-131.43(13)	C(6)-C(5)-C(4B)-C(8A)	-2.7(2)
C(8)-Cr-C(5)-C(4B)	-66.44(9)	C(4B)-Cr-C(8)-C(7)	-103.18(10)	Cr-C(5)-C(4B)-C(8A)	53.66(12)
C(6)-Cr-C(5)-C(4B)	-131.81(15)	C(18)-Cr-C(8)-C(8A)	176.71(9)	C(6)-C(5)-C(4B)-C(4A)	178.01(14)
C(7)-Cr-C(5)-C(4B)	-102.74(10)	C(19)-Cr-C(8)-C(8A)	-96.01(9)	Cr-C(5)-C(4B)-C(4A)	-125.66(14)
C(8A)-Cr-C(5)-C(4B)	-29.56(9)	C(17)-Cr-C(8)-C(8A)	-9.88(17)	C(6)-C(5)-C(4B)-Cr	-56.33(14)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	2.8(2)	C(5)-Cr-C(8)-C(8A)	65.19(9)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	0.3(2)
Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-54.89(14)	C(6)-Cr-C(8)-C(8A)	101.78(10)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	178.31(13)
C(4B)-C(5)-C(6)-Cr	57.73(14)	C(7)-Cr-C(8)-C(8A)	131.43(13)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	179.66(14)
C(18)-Cr-C(6)-C(5)	133.61(11)	C(4B)-Cr-C(8)-C(8A)	28.24(8)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-2.4(2)
C(19)-Cr-C(6)-C(5)	-143.69(14)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	1.4(2)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr	89.84(17)
C(17)-Cr-C(6)-C(5)	43.83(13)	O(1)-Si-C(11)-C(12)	-56.89(12)	C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr	-92.20(17)
C(8)-Cr-C(6)-C(5)	-102.93(11)	C(16)-Si-C(11)-C(12)	-173.54(11)	C(18)-Cr-C(4B)-C(8A)	-139.17(12)
C(7)-Cr-C(6)-C(5)	-132.16(15)	C(15)-Si-C(11)-C(12)	62.05(13)	C(19)-Cr-C(4B)-C(8A)	48.30(11)
C(8A)-Cr-C(6)-C(5)	-65.77(10)	O(1)-Si-C(11)-C(14)	64.89(12)	C(17)-Cr-C(4B)-C(8A)	133.15(10)
C(4B)-Cr-C(6)-C(5)	-29.28(10)	C(16)-Si-C(11)-C(14)	-51.76(13)	C(8)-Cr-C(4B)-C(8A)	-28.75(9)
C(18)-Cr-C(6)-C(7)	-94.23(10)	C(15)-Si-C(11)-C(14)	-176.17(12)	C(5)-Cr-C(4B)-C(8A)	-130.68(13)
C(19)-Cr-C(6)-C(7)	-11.53(19)	O(1)-Si-C(11)-C(13)	-175.95(11)	C(6)-Cr-C(4B)-C(8A)	-101.54(10)
C(17)-Cr-C(6)-C(7)	175.99(10)	C(16)-Si-C(11)-C(13)	67.40(13)	C(7)-Cr-C(4B)-C(8A)	-64.85(9)
C(8)-Cr-C(6)-C(7)	29.23(10)	C(15)-Si-C(11)-C(13)	-57.02(13)	C(18)-Cr-C(4B)-C(5)	-8.49(17)
C(5)-Cr-C(6)-C(7)	132.16(15)	C(18)-Cr-C(17)-O(2)	104(3)	C(19)-Cr-C(4B)-C(5)	178.98(9)
C(8A)-Cr-C(6)-C(7)	66.39(10)	C(19)-Cr-C(17)-O(2)	17(3)	C(17)-Cr-C(4B)-C(5)	-96.17(10)
C(4B)-Cr-C(6)-C(7)	102.88(11)	C(8)-Cr-C(17)-O(2)	-71(3)	C(8)-Cr-C(4B)-C(5)	101.93(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.3(2)	C(5)-Cr-C(17)-O(2)	-142(3)	C(6)-Cr-C(4B)-C(5)	29.14(10)
Cr-C(6)-C(7)-C(8)	-54.43(13)	C(6)-Cr-C(17)-O(2)	-166(3)	C(7)-Cr-C(4B)-C(5)	65.83(10)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr	54.72(14)	C(7)-Cr-C(17)-O(2)	-160(3)	C(8A)-Cr-C(4B)-C(5)	130.68(13)
C(18)-Cr-C(7)-C(8)	-142.09(10)	C(8A)-Cr-C(17)-O(2)	-77(3)	C(18)-Cr-C(4B)-C(4A)	108.40(16)
C(19)-Cr-C(7)-C(8)	-54.67(11)	C(4B)-Cr-C(17)-O(2)	-105(3)	C(19)-Cr-C(4B)-C(4A)	-64.14(15)
C(17)-Cr-C(7)-C(8)	122.02(18)	C(19)-Cr-C(18)-O(3)	-28(6)	C(17)-Cr-C(4B)-C(4A)	20.72(14)
C(5)-Cr-C(7)-C(8)	102.34(10)	C(17)-Cr-C(18)-O(3)	-114(6)	C(8)-Cr-C(4B)-C(4A)	-141.18(15)
C(6)-Cr-C(7)-C(8)	131.28(14)	C(8)-Cr-C(18)-O(3)	62(6)	C(5)-Cr-C(4B)-C(4A)	116.89(18)

C(6)-Cr-C(4B)-C(4A)	146.02(15)	C(10)-C(9)-C(8A)-C(4B)	-0.8(2)	C(19)-Cr-C(8A)-C(9)	-25.18(15)
C(7)-Cr-C(4B)-C(4A)	-177.28(15)	C(10)-C(9)-C(8A)-Cr	-93.18(17)	C(17)-Cr-C(8A)-C(9)	62.94(15)
C(8A)-Cr-C(4B)-C(4A)	-112.43(17)	C(18)-Cr-C(8A)-C(8)	-7.3(2)	C(8)-Cr-C(8A)-C(9)	-111.67(17)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	3.6(2)	C(19)-Cr-C(8A)-C(8)	86.49(10)	C(5)-Cr-C(8A)-C(9)	145.37(15)
Cr-C(8)-C(8A)-C(4B)	-53.55(12)	C(17)-Cr-C(8A)-C(8)	174.62(9)	C(6)-Cr-C(8A)-C(9)	-177.84(15)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-177.42(14)	C(5)-Cr-C(8A)-C(8)	-102.96(10)	C(7)-Cr-C(8A)-C(9)	-140.80(15)
Cr-C(8)-C(8A)-C(9)	125.43(13)	C(6)-Cr-C(8A)-C(8)	-66.17(9)	C(4B)-Cr-C(8A)-C(9)	115.36(17)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	57.15(13)	C(7)-Cr-C(8A)-C(8)	-29.12(9)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	1.6(2)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-0.5(2)	C(4B)-Cr-C(8A)-C(8)	-132.97(13)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-178.23(14)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	178.88(13)	C(18)-Cr-C(8A)-C(4B)	125.62(16)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	2.3(2)
Cr-C(4B)-C(8A)-C(8)	51.85(12)	C(19)-Cr-C(8A)-C(4B)	-140.54(9)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-179.59(13)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-179.46(13)	C(17)-Cr-C(8A)-C(4B)	-52.42(10)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-177.87(13)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-0.1(2)	C(8)-Cr-C(8A)-C(4B)	132.97(13)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	0.2(2)
Cr-C(4B)-C(8A)-C(9)	-127.13(13)	C(5)-Cr-C(8A)-C(4B)	30.01(9)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	178.68(14)
C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr	-52.33(12)	C(6)-Cr-C(8A)-C(4B)	66.80(9)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-1.2(2)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr	127.03(13)	C(7)-Cr-C(8A)-C(4B)	103.84(10)		
C(10)-C(9)-C(8A)-C(8)	-179.76(14)	C(18)-Cr-C(8A)-C(9)	-119.02(18)		

5.19. Hexacarbonyl[$\mu(\eta^6-4b,5,6,7,8,8a:\eta^6-1,2,3,4,4a,10a)-1$ -tert butyldimethylsilyloxyphenanthren]chrom 37



Crystal data and structure refinement for 37.

empirical formula

$C_{26}H_{24}Cr_2O_7Si$

M [g/mol]

580.54

T [K]	123(2)
λ [Å]	MoK α 0.71073
crystal system	triclinic
space group	P-1
a [Å]	7.9848(3)
b [Å]	11.6972(3)
c [Å]	14.7657(5)
α [°]	98.941(2)
β [°]	104.4990(17)
γ [°]	101.0470(18)
V [Å ³]	1280.08(7)
Z	2
crystal size [mm]	0.10x0.08x0.01
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.506
μ [mm ⁻¹]	0.939
$F(000)$	596
θ range [°]	2.69 to 30.00
index ranges	-11 \leq h \leq 11 -16 \leq k \leq 15 -15 \leq l \leq 20
total reflections	20780
unique reflections	7402
R(int)	0.0463
R for (I > 2 σ (I))	0.0355
wR ² (all data)	0.1032
goodness of fit on F^2	1.061
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.969 / -0.606

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 37. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1282(2)	5699(1)	2109(1)	15(1)
C(2)	106(2)	6265(2)	2451(1)	19(1)
C(3)	-713(2)	5809(2)	3110(1)	20(1)
C(4)	-338(2)	4813(1)	3442(1)	18(1)

C(4A)	888(2)	4225(1)	3120(1)	15(1)
C(4B)	1431(2)	3227(1)	3507(1)	16(1)
C(5)	770(2)	2767(1)	4222(1)	19(1)
C(6)	1365(3)	1848(2)	4604(1)	22(1)
C(7)	2598(2)	1321(2)	4253(1)	23(1)
C(8)	3222(2)	1729(2)	3530(1)	20(1)
C(8A)	2677(2)	2693(1)	3156(1)	16(1)
C(9)	3355(2)	3129(2)	2425(1)	18(1)
C(10)	2933(2)	4078(1)	2104(1)	16(1)
C(10A)	1689(2)	4662(1)	2443(1)	14(1)
C(11)	3351(3)	8634(2)	2129(2)	28(1)
C(12)	152(3)	7444(2)	352(2)	33(1)
C(13)	3929(3)	7192(2)	342(1)	25(1)
C(14)	5506(3)	6749(2)	875(2)	37(1)
C(15)	2946(3)	6301(2)	-613(2)	40(1)
C(16)	4618(4)	8412(2)	129(2)	42(1)
C(17)	2418(2)	7662(2)	4412(1)	22(1)
C(18)	3196(2)	5755(2)	4897(1)	20(1)
C(19)	4467(2)	6663(2)	3625(1)	20(1)
C(20)	-2040(3)	1396(2)	2612(1)	24(1)
C(21)	186(3)	663(2)	1781(1)	27(1)
C(22)	-647(3)	-298(2)	3100(1)	22(1)
Cr(1)	2216(1)	6147(1)	3739(1)	16(1)
Cr(2)	264(1)	1242(1)	3033(1)	16(1)
O(1)	2093(2)	6058(1)	1470(1)	18(1)
O(2)	2611(2)	8595(1)	4845(1)	32(1)
O(3)	3759(2)	5496(1)	5601(1)	29(1)
O(4)	5849(2)	6961(1)	3512(1)	30(1)
O(5)	-3488(2)	1487(1)	2359(1)	39(1)
O(6)	135(3)	306(1)	1011(1)	55(1)
O(7)	-1197(2)	-1274(1)	3135(1)	33(1)
Si	2363(1)	7354(1)	1086(1)	18(1)

Bond lengths [\AA]

C(1)-O(1)	1.345(2)
C(1)-C(2)	1.396(2)
C(1)-C(10A)	1.441(2)
C(1)-Cr(1)	2.2770(17)
C(2)-C(3)	1.415(3)
C(2)-Cr(1)	2.2448(17)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(4)	1.388(2)
C(3)-Cr(1)	2.2208(17)
C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(4A)	1.431(2)
C(4)-Cr(1)	2.2157(17)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(4A)-C(10A)	1.422(2)
C(4A)-C(4B)	1.468(2)
C(4A)-Cr(1)	2.2312(15)
C(4B)-C(5)	1.424(2)
C(4B)-C(8A)	1.429(2)
C(4B)-Cr(2)	2.2558(15)
C(5)-C(6)	1.397(2)
C(5)-Cr(2)	2.1950(16)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.417(3)
C(6)-Cr(2)	2.2102(18)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.397(3)
C(7)-Cr(2)	2.2201(18)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(8A)	1.423(2)
C(8)-Cr(2)	2.2202(18)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(8A)-C(9)	1.441(2)
C(8A)-Cr(2)	2.2589(17)
C(9)-C(10)	1.340(2)
C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-C(10A)	1.452(2)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(10A)-Cr(1)	2.2673(16)
C(11)-Si	1.8595(18)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si	1.857(2)
C(12)-H(12C)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800

C(12)-H(12A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.535(3)
C(13)-C(16)	1.537(3)
C(13)-C(15)	1.537(3)
C(13)-Si	1.876(2)
C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800
C(17)-O(2)	1.137(2)
C(17)-Cr(1)	1.8487(18)
C(18)-O(3)	1.135(2)
C(18)-Cr(1)	1.860(2)
C(19)-O(4)	1.154(2)
C(19)-Cr(1)	1.8406(19)
C(20)-O(5)	1.153(2)
C(20)-Cr(2)	1.842(2)
C(21)-O(6)	1.137(2)
C(21)-Cr(2)	1.848(2)
C(22)-O(7)	1.156(2)
C(22)-Cr(2)	1.8365(18)
O(1)-Si	1.6939(12)

Angles [deg]

O(1)-C(1)-C(2)	124.13(15)
O(1)-C(1)-C(10A)	116.11(14)
C(2)-C(1)-C(10A)	119.76(16)
O(1)-C(1)-Cr(1)	130.43(11)
C(2)-C(1)-Cr(1)	70.77(10)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	71.14(9)
C(1)-C(2)-C(3)	120.17(16)
C(1)-C(2)-Cr(1)	73.28(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)	70.61(10)
C(1)-C(2)-H(2A)	119.9
C(3)-C(2)-H(2A)	119.9
Cr(1)-C(2)-H(2A)	128.4
C(4)-C(3)-C(2)	121.04(16)
C(4)-C(3)-Cr(1)	71.57(10)
C(2)-C(3)-Cr(1)	72.45(10)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.5
C(2)-C(3)-H(3A)	119.5

Cr(1)-C(3)-H(3A)	128.9
C(3)-C(4)-C(4A)	120.19(17)
C(3)-C(4)-Cr(1)	71.97(10)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	71.81(9)
C(3)-C(4)-H(4A)	119.9
C(4A)-C(4)-H(4A)	119.9
Cr(1)-C(4)-H(4A)	128.6
C(10A)-C(4A)-C(4)	119.17(15)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.61(15)
C(4)-C(4A)-C(4B)	122.11(16)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	72.96(9)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	70.64(9)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)	124.95(12)
C(5)-C(4B)-C(8A)	118.37(15)
C(5)-C(4B)-C(4A)	122.71(16)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.91(16)
C(5)-C(4B)-Cr(2)	69.04(9)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)	71.67(9)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)	131.15(12)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.44(17)
C(6)-C(5)-Cr(2)	72.11(10)
C(4B)-C(5)-Cr(2)	73.67(9)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.3
C(4B)-C(5)-H(5A)	119.3
Cr(2)-C(5)-H(5A)	127.0
C(5)-C(6)-C(7)	119.89(17)
C(5)-C(6)-Cr(2)	70.93(10)
C(7)-C(6)-Cr(2)	71.73(11)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.1
C(7)-C(6)-H(6A)	120.1
Cr(2)-C(6)-H(6A)	129.7
C(8)-C(7)-C(6)	119.78(16)
C(8)-C(7)-Cr(2)	71.67(10)
C(6)-C(7)-Cr(2)	70.97(10)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.1
C(6)-C(7)-H(7A)	120.1
Cr(2)-C(7)-H(7A)	129.7
C(7)-C(8)-C(8A)	120.96(17)
C(7)-C(8)-Cr(2)	71.66(11)
C(8A)-C(8)-Cr(2)	72.96(10)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.5
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.5
Cr(2)-C(8)-H(8A)	128.1
C(8)-C(8A)-C(4B)	119.49(16)
C(8)-C(8A)-C(9)	120.78(15)
C(4B)-C(8A)-C(9)	119.73(15)
C(8)-C(8A)-Cr(2)	70.00(10)

C(4B)-C(8A)-Cr(2)	71.43(9)	C(13)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-Cr(2)-C(21)	89.50(9)
C(9)-C(8A)-Cr(2)	130.49(12)	H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5	C(22)-Cr(2)-C(5)	122.60(8)
C(10)-C(9)-C(8A)	121.56(16)	H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-Cr(2)-C(5)	88.64(8)
C(10)-C(9)-H(9A)	119.2	O(2)-C(17)-Cr(1)	177.24(17)	C(21)-Cr(2)-C(5)	149.36(7)
C(8A)-C(9)-H(9A)	119.2	O(3)-C(18)-Cr(1)	178.42(16)	C(22)-Cr(2)-C(6)	93.46(7)
C(9)-C(10)-C(10A)	120.88(16)	O(4)-C(19)-Cr(1)	176.98(16)	C(20)-Cr(2)-C(6)	111.67(8)
C(9)-C(10)-H(10A)	119.6	O(5)-C(20)-Cr(2)	179.06(19)	C(21)-Cr(2)-C(6)	158.80(9)
C(10A)-C(10)-H(10A)	119.6	O(6)-C(21)-Cr(2)	179.8(2)	C(5)-Cr(2)-C(6)	36.97(7)
C(4A)-C(10A)-C(1)	119.63(15)	O(7)-C(22)-Cr(2)	178.74(18)	C(22)-Cr(2)-C(7)	88.63(7)
C(4A)-C(10A)-C(10)	120.10(15)	C(19)-Cr(1)-C(17)	88.75(8)	C(20)-Cr(2)-C(7)	148.48(8)
C(1)-C(10A)-C(10)	120.26(15)	C(19)-Cr(1)-C(18)	90.00(8)	C(21)-Cr(2)-C(7)	121.72(8)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)	70.20(9)	C(17)-Cr(1)-C(18)	88.37(8)	C(5)-Cr(2)-C(7)	66.94(7)
C(1)-C(10A)-Cr(1)	71.87(9)	C(19)-Cr(1)-C(4)	153.46(7)	C(6)-Cr(2)-C(7)	37.30(7)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	129.37(11)	C(17)-Cr(1)-C(4)	117.65(7)	C(22)-Cr(2)-C(8)	111.67(7)
Si-C(11)-H(11A)	109.5	C(18)-Cr(1)-C(4)	93.21(7)	C(20)-Cr(2)-C(8)	159.87(7)
Si-C(11)-H(11B)	109.5	C(19)-Cr(1)-C(3)	148.40(8)	C(21)-Cr(2)-C(8)	93.19(8)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(17)-Cr(1)-C(3)	93.59(7)	C(5)-Cr(2)-C(8)	78.93(7)
Si-C(11)-H(11C)	109.5	C(18)-Cr(1)-C(3)	121.55(7)	C(6)-Cr(2)-C(8)	66.65(7)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(4)-Cr(1)-C(3)	36.47(6)	C(7)-Cr(2)-C(8)	36.68(7)
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(19)-Cr(1)-C(4A)	116.27(7)	C(22)-Cr(2)-C(4B)	159.55(7)
Si-C(12)-H(12C)	109.5	C(17)-Cr(1)-C(4A)	154.88(7)	C(20)-Cr(2)-C(4B)	93.76(7)
Si-C(12)-H(12B)	109.5	C(18)-Cr(1)-C(4A)	89.33(7)	C(21)-Cr(2)-C(4B)	112.43(7)
H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5	C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.55(6)	C(5)-Cr(2)-C(4B)	37.30(6)
Si-C(12)-H(12A)	109.5	C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.60(6)	C(6)-Cr(2)-C(4B)	66.86(6)
H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5	C(19)-Cr(1)-C(2)	111.46(7)	C(7)-Cr(2)-C(4B)	78.96(6)
H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5	C(17)-Cr(1)-C(2)	94.85(7)	C(8)-Cr(2)-C(4B)	66.79(6)
C(14)-C(13)-C(16)	109.64(18)	C(18)-Cr(1)-C(2)	158.33(7)	C(22)-Cr(2)-C(8A)	148.29(7)
C(14)-C(13)-C(15)	109.09(17)	C(4)-Cr(1)-C(2)	66.32(7)	C(20)-Cr(2)-C(8A)	123.19(7)
C(16)-C(13)-C(15)	108.67(17)	C(3)-Cr(1)-C(2)	36.94(7)	C(21)-Cr(2)-C(8A)	89.09(8)
C(14)-C(13)-Si	110.58(14)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	78.69(6)	C(5)-Cr(2)-C(8A)	66.74(7)
C(16)-C(13)-Si	108.71(14)	C(19)-Cr(1)-C(10A)	88.06(7)	C(6)-Cr(2)-C(8A)	78.68(7)
C(15)-C(13)-Si	110.13(14)	C(17)-Cr(1)-C(10A)	157.62(7)	C(7)-Cr(2)-C(8A)	66.45(7)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5	C(18)-Cr(1)-C(10A)	113.77(7)	C(8)-Cr(2)-C(8A)	37.04(6)
C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	C(4)-Cr(1)-C(10A)	66.57(6)	C(4B)-Cr(2)-C(8A)	36.91(6)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(3)-Cr(1)-C(10A)	77.95(6)	C(1)-O(1)-Si	131.42(11)
C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	C(4A)-Cr(1)-C(10A)	36.84(6)	O(1)-Si-C(12)	108.03(8)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(10A)	65.91(6)	O(1)-Si-C(11)	109.92(8)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-Cr(1)-C(1)	86.20(7)	C(12)-Si-C(11)	111.98(10)
C(13)-C(15)-H(15A)	109.5	C(17)-Cr(1)-C(1)	120.67(7)	O(1)-Si-C(13)	103.26(7)
C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	C(18)-Cr(1)-C(1)	150.55(7)	C(12)-Si-C(13)	111.64(10)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(4)-Cr(1)-C(1)	78.15(6)	C(11)-Si-C(13)	111.59(9)
C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	C(3)-Cr(1)-C(1)	65.59(6)		
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(4A)-Cr(1)-C(1)	66.59(6)		
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(1)	35.96(6)		
C(13)-C(16)-H(16C)	109.5	C(10A)-Cr(1)-C(1)	36.99(6)		
C(13)-C(16)-H(16B)	109.5	C(22)-Cr(2)-C(20)	88.35(8)		
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5	C(22)-Cr(2)-C(21)	87.91(8)		

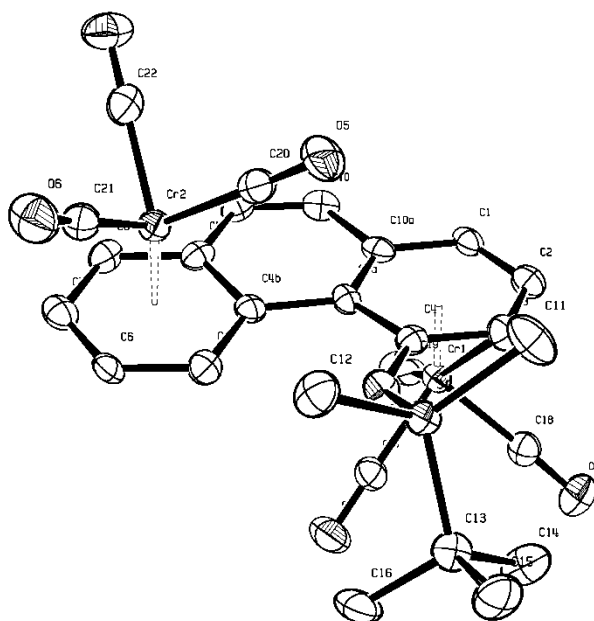
Torsion angles in [deg].	
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.76(16)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.85(15)

O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-126.39(16)	C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr(2)	52.60(14)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(10A)	-67(6)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	53.56(14)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr(2)	-127.51(15)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(1)	-72(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.4(3)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-176.25(17)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(19)	-119.87(17)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-54.74(15)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	4.3(3)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(19)	11.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	56.12(15)	Cr(2)-C(8A)-C(9)-C(10)	94.60(19)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(17)	53.85(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.1(3)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-3.6(3)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(17)	-174.56(11)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-55.30(14)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	1.2(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(18)	143.69(11)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	55.15(15)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-175.20(14)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(18)	-84.72(11)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-1.1(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-54.18(14)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(3)	131.59(16)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-56.50(14)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-179.84(14)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	-131.59(16)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	175.13(16)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	3.8(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(2)	-28.94(10)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	119.76(16)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	124.79(15)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(2)	102.64(11)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	55.37(15)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	55.37(13)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(10A)	-101.74(11)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	176.85(15)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-121.02(15)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(10A)	29.84(10)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	0.6(3)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	179.96(14)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-64.74(11)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	88.34(19)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.0(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(1)	66.85(10)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-3.0(2)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	53.40(14)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(19)	132.31(14)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-179.31(14)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	1.0(2)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(19)	-0.17(18)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-91.54(18)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-178.96(15)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(17)	-134.22(11)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	-93.35(19)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-125.57(15)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(17)	93.30(11)
C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	90.4(2)	O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	126.57(14)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(18)	-43.92(13)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	178.15(8)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-53.39(14)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(18)	-176.41(10)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	2.5(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-0.5(2)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4)	-132.48(15)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-177.41(16)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	178.48(16)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	29.78(10)
Cr(2)-C(4B)-C(5)-C(6)	56.33(15)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	87.75(19)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	-102.70(11)
C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr(2)	-53.86(14)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(17)	-135(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(2)	132.48(15)
C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr(2)	126.26(16)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(18)	137(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(10A)	66.72(11)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.6(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(4)	40(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(10A)	-65.76(10)
Cr(2)-C(5)-C(6)-C(7)	54.46(15)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(3)	-40(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(1)	103.58(11)
C(4B)-C(5)-C(6)-Cr(2)	-57.06(15)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(4A)	48(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-28.90(9)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.4(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(2)	-40(3)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(19)	-43.80(12)
Cr(2)-C(6)-C(7)-C(8)	54.50(15)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(10A)	23(3)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(19)	-174.20(11)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(2)	-54.09(15)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(1)	-14(3)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(19)	69.58(16)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.8(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(19)	-41(4)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(17)	141.80(17)
Cr(2)-C(7)-C(8)-C(8A)	56.01(15)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(18)	49(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(17)	11.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(2)	-54.17(15)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(4)	142(4)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(17)	-104.8(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-1.9(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(3)	171(4)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(18)	-133.46(10)
Cr(2)-C(8)-C(8A)-C(4B)	53.47(14)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(4A)	134(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(18)	96.14(11)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	178.62(16)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(2)	-152(4)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(18)	-20.09(15)
Cr(2)-C(8)-C(8A)-C(9)	-125.98(16)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(10A)	-123(4)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	130.40(15)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(2)	-55.41(15)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(1)	-126(4)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	-116.22(19)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-0.2(2)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(19)	-155(6)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	101.43(11)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	179.68(15)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(17)	117(6)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	-28.97(11)
Cr(2)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-52.81(14)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(4)	-1(6)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	-145.20(16)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	179.25(15)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(3)	23(6)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	64.71(10)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-0.9(2)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(4A)	-38(6)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	-65.69(11)
Cr(2)-C(4B)-C(8A)-C(9)	126.65(15)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(2)	18(6)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	178.09(16)

C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(10A)	-130.40(15)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(18)	-100.07(18)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(7)	-29.29(11)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(10A)	113.38(18)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(18)	141.03(14)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(7)	102.45(12)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	29.09(9)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(18)	8.59(19)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(8)	-65.69(11)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	-101.31(11)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-175.28(15)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(8)	66.05(11)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	142.47(16)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4)	65.82(10)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(4B)	-131.74(16)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(19)	48.44(12)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-66.62(10)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(8A)	-102.45(12)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(19)	179.91(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(3)	148.54(16)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(8A)	29.29(10)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(17)	139.01(11)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3)	29.64(10)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(22)	-144.81(12)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(17)	-89.53(11)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-102.80(11)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(22)	83.18(11)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(18)	-123.14(19)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	-137.64(16)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(20)	-55.21(13)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(18)	8.3(2)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	103.46(11)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(20)	172.78(11)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-102.87(11)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	-28.98(9)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(21)	122.1(2)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4)	28.60(9)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(2)	118.90(19)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(21)	-10.0(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3)	-131.46(15)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(2)	-132.44(15)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(5)	-132.02(16)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	-65.53(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(10A)	-108.66(18)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(7)	132.02(16)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	65.93(10)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(10A)	132.44(15)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(8)	103.05(12)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(10A)	-29.10(10)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(20)	138(8)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(8)	-28.96(10)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(10A)	102.36(11)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(21)	48(8)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(4B)	29.45(11)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(1)	131.46(15)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(5)	-135(8)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(4B)	-102.56(11)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(19)	141.61(11)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(6)	-111(8)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(8A)	66.20(11)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(19)	-86.26(11)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(7)	-74(8)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(8A)	-65.82(10)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(19)	28.40(16)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(8)	-45(8)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(22)	130.58(11)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(17)	-136.41(19)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(4B)	-126(8)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(22)	-97.52(11)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(17)	-4.3(2)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(8A)	-37(8)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(20)	-144.82(14)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(17)	110.4(2)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(22)	50(12)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(20)	-12.92(19)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(18)	52.47(11)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(21)	138(12)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(21)	43.89(13)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(18)	-175.40(10)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(5)	-73(12)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(21)	175.79(11)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(18)	-60.74(17)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(6)	-43(12)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(5)	-102.85(11)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(4)	-30.39(10)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(7)	-35(12)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(5)	29.05(10)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(4)	101.74(11)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(8)	-125(12)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(6)	-131.90(15)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(4)	-143.60(17)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(4B)	-110(12)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(8)	131.90(15)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(3)	-66.90(10)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(8A)	-134(12)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(4B)	-65.77(10)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(3)	65.23(10)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(22)	41(99)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(4B)	66.13(10)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(3)	179.89(16)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(20)	-48(99)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(8A)	-29.26(10)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(4A)	132.13(14)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(5)	-134(100)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(8A)	102.64(11)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(4A)	-113.21(19)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(6)	135(100)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(22)	-54.79(12)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(2)	-103.79(11)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(7)	128(100)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(22)	173.26(11)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(2)	28.34(10)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(8)	152(100)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(20)	118.9(2)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(2)	143.00(17)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(4B)	-142(100)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(20)	-13.0(3)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(1)	-132.13(14)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(8A)	-171(100)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(21)	-143.80(11)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(1)	114.66(19)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(22)	43.06(14)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(21)	84.25(11)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(19)	-16.84(15)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(22)	174.81(11)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(5)	66.07(11)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(19)	-135.74(11)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(20)	130.24(12)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(5)	-65.88(11)
C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(19)	91.82(10)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(20)	-98.02(12)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(6)	29.42(10)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(17)	69.45(16)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(21)	-143.04(17)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(6)	-102.53(11)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(17)	-49.45(13)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(21)	-11.3(2)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(7)	-131.95(15)
C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(17)	178.11(10)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(6)	131.74(16)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(4B)	103.12(11)

C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(4B)	-28.83(10)	C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(8)	141.69(18)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(8)	-132.44(16)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(8A)	131.95(15)	C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(8A)	-131.53(15)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(8)	113.91(19)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(22)	-12.6(3)	C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(8A)	112.8(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(4B)	132.44(16)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(22)	118.9(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(22)	-11.98(19)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(4B)	-113.64(19)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(22)	-128.3(2)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(22)	-144.42(14)	C(2)-C(1)-O(1)-Si	15.3(2)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(20)	82.78(12)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(22)	101.94(19)	C(10A)-C(1)-O(1)-Si	-164.69(11)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(20)	-145.68(11)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(20)	174.68(12)	Cr(1)-C(1)-O(1)-Si	-77.86(19)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(20)	-32.93(17)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(20)	42.24(13)	C(1)-O(1)-Si-C(12)	-69.84(17)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(21)	173.80(12)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(20)	-71.41(17)	C(1)-O(1)-Si-C(11)	52.61(17)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(21)	-54.67(13)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(21)	-96.51(12)	C(1)-O(1)-Si-C(13)	171.79(15)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(21)	58.09(18)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(21)	131.05(11)	C(14)-C(13)-Si-O(1)	-47.20(14)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(5)	131.53(15)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(21)	17.41(16)	C(16)-C(13)-Si-O(1)	-167.62(14)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(5)	-115.7(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(5)	102.86(12)	C(15)-C(13)-Si-O(1)	73.43(15)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(6)	-29.21(11)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(5)	-29.58(10)	C(14)-C(13)-Si-C(12)	-163.02(14)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(6)	102.33(11)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(5)	-143.23(17)	C(16)-C(13)-Si-C(12)	76.56(16)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(6)	-144.91(18)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(6)	66.07(11)	C(15)-C(13)-Si-C(12)	-42.39(17)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(7)	-66.26(11)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(6)	-66.37(10)	C(14)-C(13)-Si-C(11)	70.82(15)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(7)	65.27(11)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(6)	179.99(16)	C(16)-C(13)-Si-C(11)	-49.60(17)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(7)	178.03(18)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(7)	28.99(11)	C(15)-C(13)-Si-C(11)	-168.55(15)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(8)	-102.61(12)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(7)	-103.46(11)		
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(8)	28.93(10)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(7)	142.90(17)		

5.20. Hexacarbonyl[$\mu(\eta^6\text{-4b,5,6,7,8,8a}:\eta^6\text{-1,2,3,4,4a,10a})\text{-4-tert-butylidimethylsilyloxyphenanthren}]$ chrom 38



Crystal data and structure refinement for 38.

empirical formula	$C_{26}H_{24}Cr_2O_7Si$
M [g/mol]	580.54
T [K]	123(2)
λ [Å]	Mo K_{α} 0.71073
crystal system	orthorhombic
space group	Pb21/a
a [Å]	11.8829(4)
b [Å]	12.7322(7)
c [Å]	16.7991(10)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	2541.6(2)
Z	4
crystal size [mm]	0.36x0.24x0.12
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.517
μ [mm ⁻¹]	0.946
$F(000)$	1192
θ range [°]	2.64 to 31.00
index ranges	-16 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 12 -24 ≤ l ≤ 23
total reflections	218850
unique reflections	6300
R(int)	0.0613
R for (I > 2σ(I))	0.0453
wR ² (all data)	0.1020
goodness of fit on F^2	0.959
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	1.538 / -0.809

Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 38. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5713(3)	7550(3)	5955(2)	24(1)
C(2)	6044(3)	8537(3)	5707(2)	25(1)
C(3)	5864(3)	9443(3)	6188(2)	25(1)
C(4)	5331(3)	9336(3)	6924(2)	20(1)
C(4A)	4914(2)	8322(3)	7191(2)	18(1)
C(4B)	4296(2)	8173(3)	7940(2)	20(1)
C(5)	3913(3)	9002(3)	8437(2)	24(1)
C(6)	3383(3)	8779(3)	9171(2)	25(1)
C(7)	3223(3)	7770(3)	9428(2)	27(1)
C(8)	3579(3)	6927(3)	8948(2)	25(1)
C(8A)	4086(3)	7107(3)	8197(2)	23(1)
C(9)	4370(3)	6250(3)	7687(2)	24(1)
C(10)	4841(3)	6399(3)	6974(2)	26(1)
C(10A)	5146(3)	7440(3)	6704(2)	23(1)
C(11)	7281(3)	11291(4)	7147(3)	38(1)
C(12)	5943(3)	11399(4)	8681(2)	33(1)
C(13)	4910(3)	12346(3)	7163(2)	26(1)
C(14)	4747(4)	12178(3)	6266(3)	38(1)
C(15)	5450(3)	13439(3)	7288(3)	35(1)
C(16)	3760(3)	12304(4)	7586(3)	37(1)
C(17)	3009(3)	9298(3)	6354(2)	27(1)
C(18)	4002(3)	9337(3)	5025(2)	28(1)
C(19)	3338(3)	7526(3)	5564(2)	25(1)
C(20)	6368(3)	8528(3)	8768(2)	27(1)
C(21)	5365(3)	8683(4)	10107(2)	29(1)
C(22)	5817(3)	6817(3)	9523(2)	29(1)
Cr(1)	4234(1)	8607(1)	5950(1)	21(1)
Cr(2)	5035(1)	7983(1)	9166(1)	22(1)
O(1)	5180(2)	10171(2)	7407(2)	24(1)
O(2)	2249(2)	9752(2)	6607(2)	43(1)
O(3)	3825(2)	9810(3)	4445(2)	43(1)
O(4)	2823(2)	6849(2)	5292(2)	37(1)
O(5)	7207(2)	8849(2)	8526(2)	41(1)
O(6)	5594(2)	9130(3)	10678(2)	41(1)
O(7)	6300(2)	6104(2)	9744(2)	42(1)
Si	5853(1)	11311(1)	7586(1)	20(1)

Bond lengths [\AA]

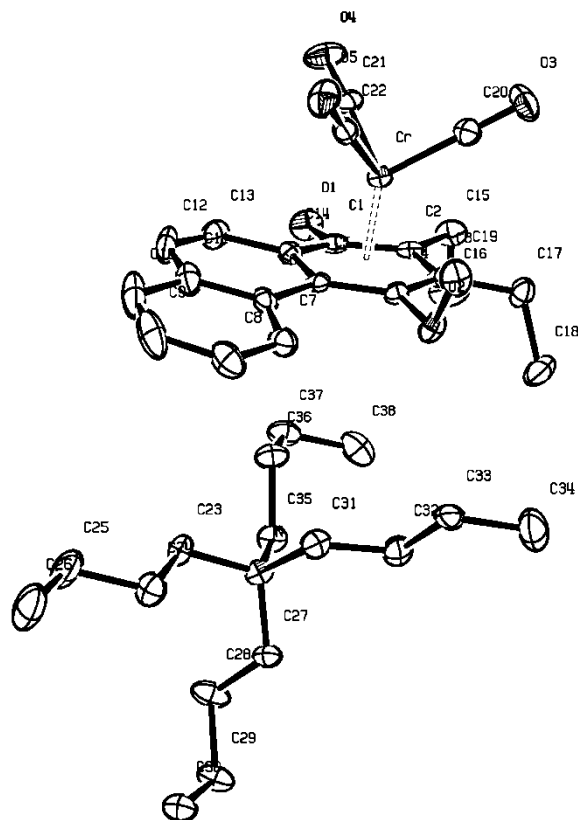
C(1)-C(2)	1.382(6)	C(12)-H(12A)	0.9800	O(1)-C(4)-C(3)	121.1(3)
C(1)-C(10A)	1.433(5)	C(13)-C(14)	1.534(6)	O(1)-C(4)-C(4A)	118.0(3)
C(1)-Cr(1)	2.214(4)	C(13)-C(16)	1.541(5)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.0(3)
C(1)-H(1A)	0.9500	C(13)-C(15)	1.547(5)	O(1)-C(4)-Cr(1)	132.3(2)
C(2)-C(3)	1.424(6)	C(13)-Si	1.870(4)	C(3)-C(4)-Cr(1)	70.4(2)
C(2)-Cr(1)	2.191(3)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(4A)-C(4)-Cr(1)	70.47(19)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(14)-H(14B)	0.9800	C(10A)-C(4A)-C(4)	117.4(3)
C(3)-C(4)	1.396(5)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(10A)-C(4A)-C(4B)	119.3(3)
C(3)-Cr(1)	2.246(3)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(4)-C(4A)-C(4B)	123.3(3)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(15)-H(15B)	0.9800	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	70.4(2)
C(4)-O(1)	1.350(4)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(4)-C(4A)-Cr(1)	72.3(2)
C(4)-C(4A)	1.454(5)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	129.1(2)
C(4)-Cr(1)	2.290(3)	C(16)-H(16B)	0.9800	C(5)-C(4B)-C(8A)	117.9(3)
C(4A)-C(10A)	1.415(5)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(5)-C(4B)-C(4A)	124.6(3)
C(4A)-C(4B)	1.470(5)	C(17)-O(2)	1.153(4)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	117.5(3)
C(4A)-Cr(1)	2.265(3)	C(17)-Cr(1)	1.832(4)	C(5)-C(4B)-Cr(2)	70.6(2)
C(4B)-C(5)	1.421(5)	C(18)-O(3)	1.164(5)	C(8A)-C(4B)-Cr(2)	72.2(2)
C(4B)-C(8A)	1.445(5)	C(18)-Cr(1)	1.831(4)	C(4A)-C(4B)-Cr(2)	127.0(2)
C(4B)-Cr(2)	2.251(3)	C(19)-O(4)	1.152(4)	C(6)-C(5)-C(4B)	120.4(3)
C(5)-C(6)	1.413(5)	C(19)-Cr(1)	1.856(4)	C(6)-C(5)-Cr(2)	70.8(2)
C(5)-Cr(2)	2.227(4)	C(20)-O(5)	1.151(4)	C(4B)-C(5)-Cr(2)	72.4(2)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(20)-Cr(2)	1.854(4)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.8
C(6)-C(7)	1.368(6)	C(21)-O(6)	1.149(5)	C(4B)-C(5)-H(5A)	119.8
C(6)-Cr(2)	2.209(3)	C(21)-Cr(2)	1.857(4)	Cr(2)-C(5)-H(5A)	129.5
C(6)-H(6A)	0.9500	C(22)-O(7)	1.136(5)	C(7)-C(6)-C(5)	121.7(4)
C(7)-C(8)	1.407(5)	C(22)-Cr(2)	1.851(4)	C(7)-C(6)-Cr(2)	72.2(2)
C(7)-Cr(2)	2.214(3)	O(1)-Si	1.684(3)	C(5)-C(6)-Cr(2)	72.10(19)
C(7)-H(7A)	0.9500	Angles in [deg].			
C(8)-C(8A)	1.418(5)	C(2)-C(1)-C(10A)	119.1(3)	C(7)-C(6)-H(6A)	119.2
C(8)-Cr(2)	2.221(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)	70.8(2)	C(5)-C(6)-H(6A)	119.2
C(8)-H(8A)	0.9500	C(10A)-C(1)-Cr(1)	71.9(2)	Cr(2)-C(6)-H(6A)	129.0
C(8A)-C(9)	1.428(5)	C(2)-C(1)-H(1A)	120.4	C(6)-C(7)-C(8)	119.6(3)
C(8A)-Cr(2)	2.272(4)	C(10A)-C(1)-H(1A)	120.4	C(6)-C(7)-Cr(2)	71.8(2)
C(9)-C(10)	1.335(5)	Cr(1)-C(1)-H(1A)	129.1	C(8)-C(7)-Cr(2)	71.76(19)
C(9)-H(9A)	0.9500	C(1)-C(2)-C(3)	121.5(3)	C(6)-C(7)-H(7A)	120.2
C(10)-C(10A)	1.447(5)	C(1)-C(2)-Cr(1)	72.6(2)	C(8)-C(7)-H(7A)	120.2
C(10)-H(10A)	0.9500	C(3)-C(2)-Cr(1)	73.41(19)	Cr(2)-C(7)-H(7A)	128.5
C(10A)-Cr(1)	2.233(4)	C(1)-C(2)-H(2A)	119.2	C(7)-C(8)-C(8A)	120.9(3)
C(11)-Si	1.851(3)	C(3)-C(2)-H(2A)	119.2	C(7)-C(8)-Cr(2)	71.2(2)
C(11)-H(11A)	0.9800	Cr(1)-C(2)-H(2A)	126.7	C(8A)-C(8)-Cr(2)	73.59(19)
C(11)-H(11B)	0.9800	C(4)-C(3)-C(2)	119.4(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	119.5
C(11)-H(11C)	0.9800	C(4)-C(3)-Cr(1)	73.78(19)	C(8A)-C(8)-H(8A)	119.5
C(12)-Si	1.846(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)	69.17(19)	Cr(2)-C(8)-H(8A)	127.8
C(12)-H(12C)	0.9800	C(4)-C(3)-H(3A)	120.3	C(8)-C(8A)-C(9)	120.7(3)
C(12)-H(12B)	0.9800	C(2)-C(3)-H(3A)	120.3	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.4(3)
		Cr(1)-C(3)-H(3A)	129.0	C(9)-C(8A)-C(4B)	119.9(3)
				C(8)-C(8A)-Cr(2)	69.6(2)
				C(9)-C(8A)-Cr(2)	133.4(2)

Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.1(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-6.6(4)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(4)	-119(5)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-56.7(3)	Cr(2)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-129.7(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(18)	-135.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	177.8(3)	C(5)-C(4B)-C(8A)-Cr(2)	-55.6(3)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(18)	93.0(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(1)	-128.3(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-Cr(2)	123.1(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(17)	139.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-2.8(5)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	179.5(3)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(17)	7.5(4)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	51.1(3)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	0.7(5)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(19)	-45.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-53.9(3)	Cr(2)-C(8A)-C(9)-C(10)	-90.2(4)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(19)	-177.1(2)
O(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-175.8(3)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	3.7(5)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(1)	-131.7(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	4.8(5)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-3.5(5)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(10A)	30.2(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	55.9(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	177.9(3)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(10A)	-101.5(2)
O(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	2.7(5)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	53.3(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3)	131.7(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-176.7(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	174.4(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	66.3(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-125.7(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-4.1(4)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	-65.4(2)
O(1)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	128.3(3)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-128.8(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4)	102.8(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-51.1(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-56.8(3)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-28.9(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-173.2(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	124.6(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(18)	51.2(3)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	8.3(5)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.3(5)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(18)	-177.8(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-85.4(4)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-54.4(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(17)	-123.7(4)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	8.2(4)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-177.6(3)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(17)	7.2(5)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-170.3(3)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	127.6(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(19)	141.0(2)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	96.0(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	54.7(3)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(19)	-88.0(2)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	95.9(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-1.9(5)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(2)	131.0(3)
C(4)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	-82.5(4)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	176.1(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(10A)	-131.0(3)
Cr(1)-C(4A)-C(4B)-Cr(2)	-176.27(17)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-95.1(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-29.6(2)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	2.3(5)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(17)	-13(11)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(3)	101.3(2)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-176.3(3)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(19)	79(11)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	-103.0(2)
Cr(2)-C(4B)-C(5)-C(6)	-54.1(3)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(2)	-163(11)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	28.0(2)
C(8A)-C(4B)-C(5)-Cr(2)	56.4(3)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(1)	169(11)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-65.4(2)
C(4A)-C(4B)-C(5)-Cr(2)	-122.2(3)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(10A)	166(10)	C(10A)-C(1)-Cr(1)-C(4)	65.5(2)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	0.1(5)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(3)	-126(11)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(18)	137.9(3)
Cr(2)-C(5)-C(6)-C(7)	-54.7(3)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(4A)	-99(11)	C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(18)	4.4(4)
C(4B)-C(5)-C(6)-Cr(2)	54.8(3)	O(3)-C(18)-Cr(1)-C(4)	-101(11)	C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(18)	-107.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.8(5)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(18)	-61(15)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(17)	-43.3(2)
Cr(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-55.5(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(19)	-151(15)	C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(17)	-176.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(2)	54.7(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(2)	25(15)	C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(17)	71.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.0(5)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(1)	114(15)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(19)	-134.7(2)
Cr(2)-C(7)-C(8)-C(8A)	-56.6(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(10A)	120(15)	C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(19)	91.8(2)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(2)	55.5(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(3)	30(15)	C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(19)	-19.8(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-175.3(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(4A)	95(15)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(2)	104.1(2)
Cr(2)-C(8)-C(8A)-C(9)	129.2(3)	O(2)-C(17)-Cr(1)-C(4)	58(15)	C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(2)	-29.4(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	3.5(5)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(18)	61(5)	C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(2)	-141.0(4)
Cr(2)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-52.0(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(17)	148(5)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(1)	133.5(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(2)	55.4(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(2)	-29(5)	C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(1)	-111.6(5)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-4.1(4)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(1)	-54(5)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(3)	66.7(2)
C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	174.6(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(10A)	-92(5)	C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(3)	-66.8(2)
Cr(2)-C(4B)-C(8A)-C(8)	51.5(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(3)	-34(5)	C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(3)	-178.4(4)
C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	174.7(3)	O(4)-C(19)-Cr(1)-C(4A)	-120(5)	C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(4A)	-133.5(3)

C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(4A)	114.9(4)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(19)	134.4(3)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(8)	-103.2(2)
C(4A)-C(10A)-Cr(1)-C(4)	31.21(18)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(19)	-0.4(4)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(5)	133.1(3)
C(1)-C(10A)-Cr(1)-C(4)	-102.3(2)	O(1)-C(4)-Cr(1)-C(2)	144.7(4)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(4B)	104.2(2)
C(10)-C(10A)-Cr(1)-C(4)	146.1(4)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(2)	30.1(2)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(4B)	-28.9(2)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(18)	140.9(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(2)	-104.8(2)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(8A)	66.6(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(18)	-88.0(2)	O(1)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-178.8(4)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(8A)	-66.5(2)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(17)	52.9(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(1)	66.5(2)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(22)	170.9(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(17)	-175.9(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-68.3(2)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(22)	-58.0(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(19)	-124.9(4)	O(1)-C(4)-Cr(1)-C(10A)	-141.3(4)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(20)	-17.7(6)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(19)	6.2(5)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(10A)	104.1(2)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(20)	113.4(5)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(2)	-131.1(3)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(10A)	-30.77(18)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(21)	78.9(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-102.2(2)	O(1)-C(4)-Cr(1)-C(3)	114.6(4)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(21)	-150.1(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(1)	29.0(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(3)	-134.9(3)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(6)	131.0(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(10A)	-64.5(2)	O(1)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	-110.5(4)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(8)	-131.0(3)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(10A)	66.7(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	134.9(3)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(5)	-28.8(2)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	-27.8(2)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(20)	59(100)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(5)	102.3(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	103.3(2)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(21)	-28(100)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(4B)	-65.2(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4)	131.1(3)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(6)	-115(100)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(4B)	65.9(2)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(18)	-131.0(4)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(7)	-124(100)	C(6)-C(7)-Cr(2)-C(8A)	-101.9(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(18)	-2.3(4)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(8)	-155(100)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(8A)	29.2(2)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(18)	116.6(4)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(5)	164(100)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(22)	126.6(2)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(17)	143.4(2)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(4B)	146(100)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(22)	-101.6(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(17)	-87.9(2)	O(7)-C(22)-Cr(2)-C(8A)	169(100)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(20)	-148.2(3)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(17)	31.0(3)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(22)	4(16)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(20)	-16.5(4)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(19)	51.0(2)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(21)	94(16)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(21)	38.2(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(19)	179.8(2)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(6)	180(100)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(21)	169.9(2)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(19)	-61.3(3)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(7)	-168(15)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(6)	-29.2(2)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	-64.9(2)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(8)	-80(16)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(6)	102.6(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	63.8(2)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(5)	-157(16)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(7)	131.7(3)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	-177.3(3)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(4B)	-121(16)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(5)	-66.1(2)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	-28.7(2)	O(5)-C(20)-Cr(2)-C(8A)	-91(16)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(5)	65.7(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	100.0(2)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(22)	100(11)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(4B)	-103.2(2)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	-141.1(3)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(20)	10(11)	C(8A)-C(8)-Cr(2)-C(4B)	28.6(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(10A)	128.7(3)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(6)	-116(11)	C(7)-C(8)-Cr(2)-C(8A)	-131.7(3)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(10A)	-112.4(3)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(7)	-151(11)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(22)	107.5(5)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	-101.9(2)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(8)	-173(11)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(22)	-24.8(5)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	26.84(19)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(5)	-84(11)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(20)	-148.5(2)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	145.7(3)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(4B)	-72(11)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(20)	79.2(2)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	-128.7(3)	O(6)-C(21)-Cr(2)-C(8A)	-153(11)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(21)	-59.9(2)
C(4B)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	118.9(4)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(22)	-14.8(4)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(21)	167.8(2)
O(1)-C(4)-Cr(1)-C(18)	68.4(4)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(22)	-147.9(3)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(6)	-132.3(3)
C(3)-C(4)-Cr(1)-C(18)	-46.2(3)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(20)	173.2(2)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(7)	28.0(2)
C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(18)	178.9(2)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(20)	40.0(3)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(7)	-104.3(2)
O(1)-C(4)-Cr(1)-C(17)	-18.2(3)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(21)	-102.2(2)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(8)	64.9(2)
C(3)-C(4)-Cr(1)-C(17)	-132.8(2)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(21)	124.7(2)	C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(8)	-67.4(2)
C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(17)	92.3(2)	C(5)-C(6)-Cr(2)-C(7)	-133.1(3)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(4B)	132.3(3)
O(1)-C(4)-Cr(1)-C(19)	-110.9(4)	C(7)-C(6)-Cr(2)-C(8)	29.9(2)	C(6)-C(5)-Cr(2)-C(8A)	101.5(2)

C(4B)-C(5)-Cr(2)-C(8A)	-30.79(19)	C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(8A)	129.4(3)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(5)	30.59(18)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(22)	170.4(2)	C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(8A)	-111.4(3)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(4B)	-133.3(3)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(22)	41.0(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(22)	79.2(2)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(4B)	113.2(4)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(22)	-70.4(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(22)	-34.3(4)	C(3)-C(4)-O(1)-Si	-29.6(5)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(20)	-101.9(2)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(22)	-147.5(2)	C(4A)-C(4)-O(1)-Si	150.9(3)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(20)	128.7(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(20)	170.4(2)	Cr(1)-C(4)-O(1)-Si	-120.7(3)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(20)	17.3(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(20)	56.9(4)	C(4)-O(1)-Si-C(12)	-132.7(3)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(21)	-20.1(3)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(20)	-56.3(2)	C(4)-O(1)-Si-C(11)	-13.9(4)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(21)	-149.4(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(21)	-26.9(6)	C(4)-O(1)-Si-C(13)	109.4(3)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(21)	99.1(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(21)	-140.4(5)	C(14)-C(13)-Si-O(1)	-60.5(3)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(6)	29.0(2)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(21)	106.4(5)	C(16)-C(13)-Si-O(1)	60.2(3)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(6)	-100.3(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(6)	-65.4(2)	C(15)-C(13)-Si-O(1)	-179.6(3)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(6)	148.2(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(6)	-178.9(4)	C(14)-C(13)-Si-C(12)	-173.7(3)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(7)	64.5(2)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(6)	67.8(2)	C(16)-C(13)-Si-C(12)	-52.9(3)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(7)	-64.8(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(7)	-29.3(2)	C(15)-C(13)-Si-C(12)	67.3(3)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(7)	-176.3(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(7)	-142.8(4)	C(14)-C(13)-Si-C(11)	60.6(3)
C(5)-C(4B)-Cr(2)-C(8)	101.1(2)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(7)	103.9(2)	C(16)-C(13)-Si-C(11)	-178.7(3)
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(8)	-28.23(19)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(8)	-113.5(4)	C(15)-C(13)-Si-C(11)	-58.5(3)
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(8)	-139.7(3)	C(4B)-C(8A)-Cr(2)-C(8)	133.3(3)		
C(8A)-C(4B)-Cr(2)-C(5)	-129.4(3)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(5)	-102.7(2)		
C(4A)-C(4B)-Cr(2)-C(5)	119.2(4)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(5)	143.8(4)		

5.21. [Tetrabutylammonium][Tricarbonyl{(η^6 -1,2,3,4,4a,10a)-2,3-diethyl-4-methoxyphenanthren-1-olat}chrom] 51



Crystal data and structure refinement for 51.

empirical formula	$C_{38}H_{55}CrNO_5$
M [g/mol]	657.83
T [K]	123(2)
λ [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$
a [\AA]	18.5740(5)
b [\AA]	11.1207(4)
c [\AA]	19.5802(8)
α [$^\circ$]	90
β [$^\circ$]	118.2410(10)
γ [$^\circ$]	90

V [\AA^3]	3563.0(2)
Z	4
crystal size [mm]	0.36x0.28x0.14
ρ (calcd), [g/cm ³]	1.226
μ [mm ⁻¹]	0.363
$F(000)$	1416
θ range [°]	2.49 to 25.99
index ranges	-20 ≤ h ≤ 22 -13 ≤ k ≤ 9 -23 ≤ l ≤ 24
total reflections	15887
unique reflections	6735
R(int)	0.0690
R for (I > 2σ(I))	0.0438
wR ² (all data)	0.0980
goodness of fit on F^2	0.849
Largest diff. peak and hole [e \AA^{-3}]	0.285 / -0.477

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 51. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7368(2)	9796(2)	2627(2)	20(1)
C(2)	6558(1)	9651(2)	1975(2)	18(1)
C(3)	6369(1)	8619(2)	1504(2)	18(1)
C(4)	6979(1)	7763(2)	1608(1)	15(1)
C(5)	7807(1)	7900(2)	2203(1)	16(1)
C(6)	8473(1)	7029(2)	2367(2)	19(1)
C(7)	8360(2)	5875(2)	2041(2)	23(1)
C(8)	9000(2)	5096(3)	2225(2)	31(1)
C(9)	9790(2)	5446(3)	2739(2)	41(1)
C(10)	9926(2)	6542(3)	3086(2)	40(1)
C(11)	9284(1)	7351(3)	2927(2)	26(1)
C(12)	9436(2)	8460(3)	3337(2)	31(1)
C(13)	8826(2)	9212(3)	3229(2)	26(1)
C(14)	7993(1)	8957(2)	2666(2)	18(1)
C(15)	5943(2)	10601(2)	1900(2)	26(1)
C(16)	5605(2)	10426(3)	2469(2)	40(1)

C(17)	5500(1)	8369(2)	869(2)	24(1)
C(18)	5027(2)	7570(3)	1153(2)	37(1)
C(19)	6807(2)	6736(3)	468(2)	27(1)
C(20)	6665(2)	9901(2)	408(2)	22(1)
C(21)	7780(2)	11069(3)	1622(2)	24(1)
C(22)	8105(1)	9180(2)	1058(2)	19(1)
C(23)	8639(1)	3954(2)	4093(2)	24(1)
C(24)	9030(1)	2786(3)	4031(2)	27(1)
C(25)	9951(1)	2880(3)	4515(2)	37(1)
C(26)	10386(2)	1739(3)	4471(2)	48(1)
C(27)	7399(1)	2889(2)	3999(2)	20(1)
C(28)	7755(2)	2761(3)	4873(2)	29(1)
C(29)	7528(2)	1533(3)	5066(2)	29(1)
C(30)	8031(2)	516(2)	4991(2)	28(1)
C(31)	7370(1)	3820(2)	2845(2)	21(1)
C(32)	6455(1)	3968(2)	2356(2)	24(1)
C(33)	6219(2)	3872(3)	1499(2)	29(1)
C(34)	5301(2)	3877(3)	978(2)	44(1)
C(35)	7436(2)	5108(2)	3933(2)	21(1)
C(36)	7639(2)	6259(2)	3645(2)	26(1)
C(37)	7338(2)	7350(2)	3909(2)	28(1)
C(38)	6415(2)	7458(3)	3528(2)	40(1)
Cr	7380(1)	9538(1)	1405(1)	17(1)
N	7708(1)	3945(2)	3717(1)	18(1)
O(1)	7547(1)	10656(2)	3097(1)	30(1)
O(2)	6717(1)	6728(2)	1154(1)	20(1)
O(3)	6219(1)	10096(2)	-247(1)	36(1)
O(4)	8049(1)	12037(2)	1787(1)	37(1)
O(5)	8556(1)	8973(2)	811(1)	31(1)

Bond lengths in [Å].

C(1)-O(1)	1.258(3)	C(5)-C(14)	1.425(3)	C(13)-C(14)	1.440(3)
C(1)-C(2)	1.450(3)	C(5)-C(6)	1.483(3)	C(13)-H(13A)	0.9500
C(1)-C(14)	1.461(3)	C(5)-Cr	2.283(3)	C(14)-Cr	2.269(3)
C(1)-Cr	2.419(3)	C(6)-C(7)	1.404(4)	C(15)-C(16)	1.527(4)
C(2)-C(3)	1.409(3)	C(6)-C(11)	1.427(3)	C(15)-H(15A)	0.9900
C(2)-C(15)	1.511(3)	C(7)-C(8)	1.375(3)	C(15)-H(15B)	0.9900
C(2)-Cr	2.282(2)	C(7)-H(7A)	0.9500	C(16)-H(16C)	0.9800
C(3)-C(4)	1.419(3)	C(8)-C(9)	1.386(4)	C(16)-H(16B)	0.9800
C(3)-C(17)	1.525(3)	C(8)-H(8A)	0.9500	C(16)-H(16A)	0.9800
C(3)-Cr	2.225(2)	C(9)-C(10)	1.359(4)	C(17)-C(18)	1.528(4)
C(4)-O(2)	1.394(3)	C(9)-H(9A)	0.9500	C(17)-H(17A)	0.9900
C(4)-C(5)	1.431(3)	C(10)-C(11)	1.407(4)	C(17)-H(17B)	0.9900
C(4)-Cr	2.210(2)	C(10)-H(10A)	0.9500	C(18)-H(18A)	0.9800
		C(11)-C(12)	1.424(4)	C(18)-H(18B)	0.9800
		C(12)-C(13)	1.343(4)	C(18)-H(18C)	0.9800
		C(12)-H(12A)	0.9500	C(19)-O(2)	1.430(3)

C(19)-H(19A)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800	C(7)-C(6)-C(11)	117.1(2)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(35)-C(36)	1.516(4)	C(7)-C(6)-C(5)	124.6(2)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(35)-N	1.520(3)	C(11)-C(6)-C(5)	118.2(2)
C(20)-O(3)	1.172(3)	C(35)-H(35A)	0.9900	C(8)-C(7)-C(6)	122.1(2)
C(20)-Cr	1.812(3)	C(35)-H(35B)	0.9900	C(8)-C(7)-H(7A)	119.0
C(21)-O(4)	1.166(3)	C(36)-C(37)	1.525(4)	C(6)-C(7)-H(7A)	119.0
C(21)-Cr	1.826(3)	C(36)-H(36A)	0.9900	C(7)-C(8)-C(9)	120.1(3)
C(22)-O(5)	1.170(3)	C(36)-H(36B)	0.9900	C(7)-C(8)-H(8A)	120.0
C(22)-Cr	1.818(3)	C(37)-C(38)	1.516(4)	C(9)-C(8)-H(8A)	120.0
C(23)-C(24)	1.520(4)	C(37)-H(37A)	0.9900	C(10)-C(9)-C(8)	119.8(3)
C(23)-N	1.526(3)	C(37)-H(37B)	0.9900	C(10)-C(9)-H(9A)	120.1
C(23)-H(23A)	0.9900	C(38)-H(38A)	0.9800	C(8)-C(9)-H(9A)	120.1
C(23)-H(23B)	0.9900	C(38)-H(38B)	0.9800	C(9)-C(10)-C(11)	121.7(3)
C(24)-C(25)	1.517(3)	C(38)-H(38C)	0.9800	C(9)-C(10)-H(10A)	119.2
C(24)-H(24A)	0.9900			C(11)-C(10)-H(10A)	119.2
C(24)-H(24B)	0.9900			C(10)-C(11)-C(12)	120.5(3)
C(25)-C(26)	1.528(4)			C(10)-C(11)-C(6)	119.0(3)
C(25)-H(25A)	0.9900	O(1)-C(1)-C(2)	122.2(2)	C(12)-C(11)-C(6)	120.4(2)
C(25)-H(25B)	0.9900	O(1)-C(1)-C(14)	121.2(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.5(2)
C(26)-H(26C)	0.9800	C(2)-C(1)-C(14)	116.3(2)	C(13)-C(12)-H(12A)	119.2
C(26)-H(26B)	0.9800	O(1)-C(1)-Cr	133.71(19)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.2
C(26)-H(26A)	0.9800	C(2)-C(1)-Cr	66.94(14)	C(12)-C(13)-C(14)	121.3(3)
C(27)-C(28)	1.522(4)	C(14)-C(1)-Cr	66.33(14)	C(12)-C(13)-H(13A)	119.4
C(27)-N	1.522(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.0(2)	C(14)-C(13)-H(13A)	119.4
C(27)-H(27A)	0.9900	C(3)-C(2)-C(15)	124.3(2)	C(5)-C(14)-C(13)	119.9(2)
C(27)-H(27B)	0.9900	C(1)-C(2)-C(15)	115.5(2)	C(5)-C(14)-C(1)	123.1(2)
C(28)-C(29)	1.527(4)	C(3)-C(2)-Cr	69.59(14)	C(13)-C(14)-C(1)	117.0(2)
C(28)-H(28A)	0.9900	C(1)-C(2)-Cr	77.28(13)	C(5)-C(14)-Cr	72.28(15)
C(28)-H(28B)	0.9900	C(15)-C(2)-Cr	129.84(18)	C(13)-C(14)-Cr	125.45(18)
C(29)-C(30)	1.517(4)	C(2)-C(3)-C(4)	121.2(2)	C(1)-C(14)-Cr	77.53(15)
C(29)-H(29A)	0.9900	C(2)-C(3)-C(17)	121.5(2)	C(2)-C(15)-C(16)	113.1(2)
C(29)-H(29B)	0.9900	C(4)-C(3)-C(17)	117.3(2)	C(2)-C(15)-H(15A)	109.0
C(30)-H(30C)	0.9800	C(2)-C(3)-Cr	74.00(14)	C(16)-C(15)-H(15A)	109.0
C(30)-H(30B)	0.9800	C(4)-C(3)-Cr	70.79(13)	C(2)-C(15)-H(15B)	109.0
C(30)-H(30A)	0.9800	C(17)-C(3)-Cr	128.60(18)	C(16)-C(15)-H(15B)	109.0
C(31)-C(32)	1.514(3)	O(2)-C(4)-C(3)	116.7(2)	H(15A)-C(15)-H(15B)	107.8
C(31)-N	1.522(3)	O(2)-C(4)-C(5)	121.5(2)	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(31)-H(31A)	0.9900	C(3)-C(4)-C(5)	121.5(2)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(31)-H(31B)	0.9900	O(2)-C(4)-Cr	131.91(17)	H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
C(32)-C(33)	1.524(4)	C(3)-C(4)-Cr	71.89(14)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(32)-H(32A)	0.9900	C(5)-C(4)-Cr	74.18(14)	H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
C(32)-H(32B)	0.9900	C(14)-C(5)-C(4)	116.7(2)	H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(33)-C(34)	1.517(3)	C(14)-C(5)-C(6)	118.4(2)	C(18)-C(17)-C(3)	112.2(2)
C(33)-H(33A)	0.9900	C(4)-C(5)-C(6)	124.9(2)	C(18)-C(17)-H(17A)	109.2
C(33)-H(33B)	0.9900	C(14)-C(5)-Cr	71.25(15)	C(3)-C(17)-H(17A)	109.2
C(34)-H(34C)	0.9800	C(4)-C(5)-Cr	68.71(14)	C(18)-C(17)-H(17B)	109.2
C(34)-H(34B)	0.9800	C(6)-C(5)-Cr	130.84(17)	C(3)-C(17)-H(17B)	109.2

Angles in [deg].

H(17A)-C(17)-H(17B)	107.9	C(27)-C(28)-H(28A)	109.7	C(35)-C(36)-C(37)	110.5(2)
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(29)-C(28)-H(28A)	109.7	C(35)-C(36)-H(36A)	109.6
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	C(27)-C(28)-H(28B)	109.7	C(37)-C(36)-H(36A)	109.6
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(29)-C(28)-H(28B)	109.7	C(35)-C(36)-H(36B)	109.6
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	108.2	C(37)-C(36)-H(36B)	109.6
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(30)-C(29)-C(28)	112.9(2)	H(36A)-C(36)-H(36B)	108.1
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29A)	109.0	C(38)-C(37)-C(36)	114.1(2)
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5	C(28)-C(29)-H(29A)	109.0	C(38)-C(37)-H(37A)	108.7
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5	C(30)-C(29)-H(29B)	109.0	C(36)-C(37)-H(37A)	108.7
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(28)-C(29)-H(29B)	109.0	C(38)-C(37)-H(37B)	108.7
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	107.8	C(36)-C(37)-H(37B)	108.7
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	H(37A)-C(37)-H(37B)	107.6
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	C(37)-C(38)-H(38A)	109.5
O(3)-C(20)-Cr	176.9(2)	H(30C)-C(30)-H(30B)	109.5	C(37)-C(38)-H(38B)	109.5
O(4)-C(21)-Cr	177.7(3)	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
O(5)-C(22)-Cr	177.6(2)	H(30C)-C(30)-H(30A)	109.5	C(37)-C(38)-H(38C)	109.5
C(24)-C(23)-N	115.5(2)	H(30B)-C(30)-H(30A)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
C(24)-C(23)-H(23A)	108.4	C(32)-C(31)-N	116.3(2)	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
N-C(23)-H(23A)	108.4	C(32)-C(31)-H(31A)	108.2	C(20)-Cr-C(22)	86.58(11)
C(24)-C(23)-H(23B)	108.4	N-C(31)-H(31A)	108.2	C(20)-Cr-C(21)	92.99(12)
N-C(23)-H(23B)	108.4	C(32)-C(31)-H(31B)	108.2	C(22)-Cr-C(21)	89.97(11)
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.5	N-C(31)-H(31B)	108.2	C(20)-Cr-C(4)	104.80(11)
C(25)-C(24)-C(23)	109.3(2)	H(31A)-C(31)-H(31B)	107.4	C(22)-Cr-C(4)	104.13(10)
C(25)-C(24)-H(24A)	109.8	C(31)-C(32)-C(33)	109.9(2)	C(21)-Cr-C(4)	157.73(11)
C(23)-C(24)-H(24A)	109.8	C(31)-C(32)-H(32A)	109.7	C(20)-Cr-C(3)	88.73(10)
C(25)-C(24)-H(24B)	109.8	C(33)-C(32)-H(32A)	109.7	C(22)-Cr-C(3)	137.52(11)
C(23)-C(24)-H(24B)	109.8	C(31)-C(32)-H(32B)	109.7	C(21)-Cr-C(3)	132.45(11)
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.3	C(33)-C(32)-H(32B)	109.7	C(4)-Cr-C(3)	37.32(8)
C(24)-C(25)-C(26)	112.2(2)	H(32A)-C(32)-H(32B)	108.2	C(20)-Cr-C(14)	165.98(10)
C(24)-C(25)-H(25A)	109.2	C(34)-C(33)-C(32)	112.7(2)	C(22)-Cr-C(14)	105.45(10)
C(26)-C(25)-H(25A)	109.2	C(34)-C(33)-H(33A)	109.0	C(21)-Cr-C(14)	94.17(11)
C(24)-C(25)-H(25B)	109.2	C(32)-C(33)-H(33A)	109.0	C(4)-Cr-C(14)	65.73(9)
C(26)-C(25)-H(25B)	109.2	C(34)-C(33)-H(33B)	109.0	C(3)-Cr-C(14)	77.55(9)
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.9	C(32)-C(33)-H(33B)	109.0	C(20)-Cr-C(2)	101.30(10)
C(25)-C(26)-H(26C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	107.8	C(22)-Cr-C(2)	168.92(11)
C(25)-C(26)-H(26B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34C)	109.5	C(21)-Cr-C(2)	97.31(11)
H(26C)-C(26)-H(26B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34B)	109.5	C(4)-Cr-C(2)	66.50(9)
C(25)-C(26)-H(26A)	109.5	H(34C)-C(34)-H(34B)	109.5	C(3)-Cr-C(2)	36.41(9)
H(26C)-C(26)-H(26A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34A)	109.5	C(14)-Cr-C(2)	65.83(9)
H(26B)-C(26)-H(26A)	109.5	H(34C)-C(34)-H(34A)	109.5	C(20)-Cr-C(5)	139.04(11)
C(28)-C(27)-N	116.3(2)	H(34B)-C(34)-H(34A)	109.5	C(22)-Cr-C(5)	90.14(10)
C(28)-C(27)-H(27A)	108.2	C(36)-C(35)-N	116.1(2)	C(21)-Cr-C(5)	127.85(11)
N-C(27)-H(27A)	108.2	C(36)-C(35)-H(35A)	108.3	C(4)-Cr-C(5)	37.11(8)
C(28)-C(27)-H(27B)	108.2	N-C(35)-H(35A)	108.3	C(3)-Cr-C(5)	66.97(8)
N-C(27)-H(27B)	108.2	C(36)-C(35)-H(35B)	108.3	C(14)-Cr-C(5)	36.47(9)
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.4	N-C(35)-H(35B)	108.3	C(2)-Cr-C(5)	78.80(9)
C(27)-C(28)-C(29)	109.7(2)	H(35A)-C(35)-H(35B)	107.4	C(20)-Cr-C(1)	133.93(10)

C(22)-Cr-C(1)	138.69(10)	C(3)-C(4)-C(5)-Cr	-56.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-179.2(3)
C(21)-Cr-C(1)	81.49(11)	C(14)-C(5)-C(6)-C(7)	170.1(3)	N-C(27)-C(28)-C(29)	-168.0(2)
C(4)-Cr-C(1)	76.54(9)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-9.8(4)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	76.0(3)
C(3)-Cr-C(1)	64.28(9)	Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-100.8(3)	N-C(31)-C(32)-C(33)	177.6(2)
C(14)-Cr-C(1)	36.15(9)	C(14)-C(5)-C(6)-C(11)	-6.4(3)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	173.8(2)
C(2)-Cr-C(1)	35.78(8)	C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	173.7(2)	N-C(35)-C(36)-C(37)	-179.6(2)
C(5)-Cr-C(1)	65.25(9)	Cr-C(5)-C(6)-C(11)	82.7(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-68.4(3)
C(35)-N-C(31)	112.03(19)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.4(4)	O(3)-C(20)-Cr-C(22)	33(5)
C(35)-N-C(27)	108.87(18)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-178.9(2)	O(3)-C(20)-Cr-C(21)	123(5)
C(31)-N-C(27)	108.15(19)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.9(4)	O(3)-C(20)-Cr-C(4)	-70(5)
C(35)-N-C(23)	108.04(19)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.8(5)	O(3)-C(20)-Cr-C(3)	-104(5)
C(31)-N-C(23)	108.29(19)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.2(5)	O(3)-C(20)-Cr-C(14)	-116(4)
C(27)-N-C(23)	111.49(19)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	175.9(3)	O(3)-C(20)-Cr-C(2)	-139(5)
C(4)-O(2)-C(19)	115.7(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-2.2(5)	O(3)-C(20)-Cr-C(5)	-53(5)
Torsion angles in [deg].					
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-174.6(2)	C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	3.9(4)	O(3)-C(20)-Cr-C(1)	-156(5)
C(14)-C(1)-C(2)-C(3)	11.3(3)	C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	-179.4(2)	O(5)-C(22)-Cr-C(20)	20(6)
Cr-C(1)-C(2)-C(3)	57.1(2)	C(7)-C(6)-C(11)-C(12)	-174.2(3)	O(5)-C(22)-Cr-C(21)	-73(6)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	0.0(4)	C(5)-C(6)-C(11)-C(12)	2.6(4)	O(5)-C(22)-Cr-C(4)	124(6)
C(14)-C(1)-C(2)-C(15)	-174.1(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-175.9(3)	O(5)-C(22)-Cr-C(3)	104(6)
Cr-C(1)-C(2)-C(15)	-128.3(2)	C(6)-C(11)-C(12)-C(13)	2.1(4)	O(5)-C(22)-Cr-C(14)	-167(6)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr	128.3(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.9(4)	O(5)-C(22)-Cr-C(2)	156(6)
C(14)-C(1)-C(2)-Cr	-45.8(2)	C(4)-C(5)-C(14)-C(13)	-174.4(2)	O(5)-C(22)-Cr-C(5)	159(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-5.9(4)	C(6)-C(5)-C(14)-C(13)	5.8(4)	O(5)-C(22)-Cr-C(1)	-150(6)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	180.0(2)	Cr-C(5)-C(14)-C(13)	-121.2(2)	O(4)-C(21)-Cr-C(20)	169(6)
Cr-C(2)-C(3)-C(4)	55.0(2)	C(4)-C(5)-C(14)-C(1)	8.3(4)	O(4)-C(21)-Cr-C(22)	-104(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	173.3(2)	C(6)-C(5)-C(14)-C(1)	-171.6(2)	O(4)-C(21)-Cr-C(4)	26(6)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	-0.8(4)	Cr-C(5)-C(14)-C(1)	61.4(2)	O(4)-C(21)-Cr-C(3)	78(6)
Cr-C(2)-C(3)-C(17)	-125.8(2)	C(4)-C(5)-C(14)-Cr	-53.1(2)	O(4)-C(21)-Cr-C(14)	1(6)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr	-60.9(2)	C(6)-C(5)-C(14)-Cr	127.0(2)	O(4)-C(21)-Cr-C(2)	68(6)
C(15)-C(2)-C(3)-Cr	125.0(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(5)	-1.2(4)	O(4)-C(21)-Cr-C(5)	-14(6)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	175.0(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	176.4(3)	O(4)-C(21)-Cr-C(1)	35(6)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-4.2(3)	C(12)-C(13)-C(14)-Cr	-89.9(3)	O(2)-C(4)-Cr-C(20)	42.5(2)
Cr-C(3)-C(4)-O(2)	-128.5(2)	O(1)-C(1)-C(14)-C(5)	173.0(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(20)	-67.38(17)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.0(4)	C(2)-C(1)-C(14)-C(5)	-12.8(4)	C(5)-C(4)-Cr-C(20)	160.99(15)
C(17)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.2(2)	Cr-C(1)-C(14)-C(5)	-58.9(2)	O(2)-C(4)-Cr-C(22)	-47.6(2)
Cr-C(3)-C(4)-C(5)	57.5(2)	O(1)-C(1)-C(14)-C(13)	-4.4(4)	C(3)-C(4)-Cr-C(22)	-157.55(16)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr	-56.5(2)	C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	169.7(2)	C(5)-C(4)-Cr-C(22)	70.82(16)
C(17)-C(3)-C(4)-Cr	124.3(2)	Cr-C(1)-C(14)-C(13)	123.6(2)	O(2)-C(4)-Cr-C(21)	-175.5(2)
O(2)-C(4)-C(5)-C(14)	-175.8(2)	O(1)-C(1)-C(14)-Cr	-128.1(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(21)	74.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(14)	-2.1(4)	C(2)-C(1)-C(14)-Cr	46.1(2)	C(5)-C(4)-Cr-C(21)	-57.0(3)
Cr-C(4)-C(5)-C(14)	54.4(2)	C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	97.0(3)	O(2)-C(4)-Cr-C(3)	109.9(3)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	4.1(4)	C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	-77.3(3)	C(5)-C(4)-Cr-C(3)	-131.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	177.8(2)	Cr-C(2)-C(15)-C(16)	-171.93(19)	O(2)-C(4)-Cr-C(14)	-148.5(2)
Cr-C(4)-C(5)-C(6)	-125.7(2)	C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	-93.3(3)	C(3)-C(4)-Cr-C(14)	101.63(16)
O(2)-C(4)-C(5)-Cr	129.8(2)	C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	85.9(3)	C(5)-C(4)-Cr-C(14)	-30.00(14)
		Cr-C(3)-C(17)-C(18)	172.41(19)	O(2)-C(4)-Cr-C(2)	138.6(2)
		N-C(23)-C(24)-C(25)	-172.8(2)	C(3)-C(4)-Cr-C(2)	28.70(15)

C(5)-C(4)-Cr-C(2)	-102.93(16)	C(1)-C(14)-Cr-C(5)	-131.1(2)	O(1)-C(1)-Cr-C(20)	-83.9(3)
O(2)-C(4)-Cr-C(5)	-118.5(3)	C(5)-C(14)-Cr-C(1)	131.1(2)	C(2)-C(1)-Cr-C(20)	29.4(2)
C(3)-C(4)-Cr-C(5)	131.6(2)	C(13)-C(14)-Cr-C(1)	-114.4(3)	C(14)-C(1)-Cr-C(20)	164.82(17)
O(2)-C(4)-Cr-C(1)	175.0(2)	C(3)-C(2)-Cr-C(20)	72.00(17)	O(1)-C(1)-Cr-C(22)	82.2(3)
C(3)-C(4)-Cr-C(1)	65.04(15)	C(1)-C(2)-Cr-C(20)	-158.87(16)	C(2)-C(1)-Cr-C(22)	-164.53(18)
C(5)-C(4)-Cr-C(1)	-66.59(14)	C(15)-C(2)-Cr-C(20)	-46.2(3)	C(14)-C(1)-Cr-C(22)	-29.1(2)
C(2)-C(3)-Cr-C(20)	-111.12(17)	C(3)-C(2)-Cr-C(22)	-62.7(6)	O(1)-C(1)-Cr-C(21)	2.1(2)
C(4)-C(3)-Cr-C(20)	116.79(17)	C(1)-C(2)-Cr-C(22)	66.4(6)	C(2)-C(1)-Cr-C(21)	115.32(17)
C(17)-C(3)-Cr-C(20)	6.6(2)	C(15)-C(2)-Cr-C(22)	179.1(5)	C(14)-C(1)-Cr-C(21)	-109.24(16)
C(2)-C(3)-Cr-C(22)	165.35(16)	C(3)-C(2)-Cr-C(21)	166.55(16)	O(1)-C(1)-Cr-C(4)	178.4(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(22)	33.3(2)	C(1)-C(2)-Cr-C(21)	-64.33(17)	C(2)-C(1)-Cr-C(4)	-68.33(15)
C(17)-C(3)-Cr-C(22)	-76.9(3)	C(15)-C(2)-Cr-C(21)	48.4(3)	C(14)-C(1)-Cr-C(4)	67.11(15)
C(2)-C(3)-Cr-C(21)	-18.2(2)	C(3)-C(2)-Cr-C(4)	-29.38(14)	O(1)-C(1)-Cr-C(3)	-144.0(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(21)	-150.32(17)	C(1)-C(2)-Cr-C(4)	99.75(16)	C(2)-C(1)-Cr-C(3)	-30.73(14)
C(17)-C(3)-Cr-C(21)	99.5(3)	C(15)-C(2)-Cr-C(4)	-147.5(3)	C(14)-C(1)-Cr-C(3)	104.70(16)
C(2)-C(3)-Cr-C(4)	132.1(2)	C(1)-C(2)-Cr-C(3)	129.1(2)	O(1)-C(1)-Cr-C(14)	111.3(3)
C(17)-C(3)-Cr-C(4)	-110.1(3)	C(15)-C(2)-Cr-C(3)	-118.2(3)	C(2)-C(1)-Cr-C(14)	-135.4(2)
C(2)-C(3)-Cr-C(14)	65.98(16)	C(3)-C(2)-Cr-C(14)	-102.15(17)	O(1)-C(1)-Cr-C(2)	-113.3(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(14)	-66.12(15)	C(1)-C(2)-Cr-C(14)	26.98(15)	C(14)-C(1)-Cr-C(2)	135.4(2)
C(17)-C(3)-Cr-C(14)	-176.3(2)	C(15)-C(2)-Cr-C(14)	139.7(3)	O(1)-C(1)-Cr-C(5)	140.9(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(2)	-132.1(2)	C(3)-C(2)-Cr-C(5)	-66.21(15)	C(2)-C(1)-Cr-C(5)	-105.89(16)
C(17)-C(3)-Cr-C(2)	117.8(3)	C(1)-C(2)-Cr-C(5)	62.92(15)	C(14)-C(1)-Cr-C(5)	29.54(14)
C(2)-C(3)-Cr-C(5)	102.76(17)	C(15)-C(2)-Cr-C(5)	175.6(2)	C(36)-C(35)-N-C(31)	-56.2(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(5)	-29.34(14)	C(3)-C(2)-Cr-C(1)	-129.1(2)	C(36)-C(35)-N-C(27)	-175.8(2)
C(17)-C(3)-Cr-C(5)	-139.5(3)	C(15)-C(2)-Cr-C(1)	112.7(3)	C(36)-C(35)-N-C(23)	63.0(3)
C(2)-C(3)-Cr-C(1)	30.23(14)	C(14)-C(5)-Cr-C(20)	-158.65(16)	C(32)-C(31)-N-C(35)	-52.7(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(1)	-101.87(16)	C(4)-C(5)-Cr-C(20)	-28.7(2)	C(32)-C(31)-N-C(27)	67.3(3)
C(17)-C(3)-Cr-C(1)	148.0(3)	C(6)-C(5)-Cr-C(20)	89.7(3)	C(32)-C(31)-N-C(23)	-171.7(2)
C(5)-C(14)-Cr-C(20)	80.0(5)	C(14)-C(5)-Cr-C(22)	116.40(15)	C(28)-C(27)-N-C(35)	-65.4(3)
C(13)-C(14)-Cr-C(20)	-165.5(4)	C(4)-C(5)-Cr-C(22)	-113.67(15)	C(28)-C(27)-N-C(31)	172.6(2)
C(1)-C(14)-Cr-C(20)	-51.1(5)	C(6)-C(5)-Cr-C(22)	4.7(2)	C(28)-C(27)-N-C(23)	53.7(3)
C(5)-C(14)-Cr-C(22)	-68.32(15)	C(14)-C(5)-Cr-C(21)	26.33(19)	C(24)-C(23)-N-C(35)	172.0(2)
C(13)-C(14)-Cr-C(22)	46.2(3)	C(4)-C(5)-Cr-C(21)	156.26(16)	C(24)-C(23)-N-C(31)	-66.4(3)
C(1)-C(14)-Cr-C(22)	160.55(15)	C(6)-C(5)-Cr-C(21)	-85.4(3)	C(24)-C(23)-N-C(27)	52.4(3)
C(5)-C(14)-Cr-C(21)	-159.45(15)	C(14)-C(5)-Cr-C(4)	-129.9(2)	C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	97.6(2)
C(13)-C(14)-Cr-C(21)	-44.9(2)	C(6)-C(5)-Cr-C(4)	118.4(3)	C(5)-C(4)-O(2)-C(19)	-88.4(3)
C(1)-C(14)-Cr-C(21)	69.42(16)	C(14)-C(5)-Cr-C(3)	-100.43(15)	Cr-C(4)-O(2)-C(19)	8.6(3)
C(5)-C(14)-Cr-C(4)	30.50(13)	C(4)-C(5)-Cr-C(3)	29.50(14)		
C(13)-C(14)-Cr-C(4)	145.0(3)	C(6)-C(5)-Cr-C(3)	147.9(3)		
C(1)-C(14)-Cr-C(4)	-100.63(15)	C(4)-C(5)-Cr-C(14)	129.9(2)		
C(5)-C(14)-Cr-C(3)	67.95(14)	C(6)-C(5)-Cr-C(14)	-111.7(3)		
C(13)-C(14)-Cr-C(3)	-177.5(2)	C(14)-C(5)-Cr-C(2)	-64.27(14)		
C(1)-C(14)-Cr-C(3)	-63.18(15)	C(4)-C(5)-Cr-C(2)	65.66(15)		
C(5)-C(14)-Cr-C(2)	104.40(15)	C(6)-C(5)-Cr-C(2)	-176.0(2)		
C(13)-C(14)-Cr-C(2)	-141.1(3)	C(14)-C(5)-Cr-C(1)	-29.29(13)		
C(1)-C(14)-Cr-C(2)	-26.73(14)	C(4)-C(5)-Cr-C(1)	100.64(15)		
C(13)-C(14)-Cr-C(5)	114.5(3)	C(6)-C(5)-Cr-C(1)	-141.0(3)		

6. Publikationsliste

6.1. Zeitschriftenbeiträge

1. „*P-Coligand Tuning of the Haptotropic Metal Migration in Phenanthrene Chromium Complexes*”
O. Joistgen, A. Pflerschinger, J. Ciupka, M. Dolg, M. Nieger, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, O. Kataeva and K. H. Dötz, *Organometallics* **2009**, *28*, 3473-3484.

6.2. Posterbeiträge

1. „*Kontrollierte haptotrope Wanderung von Primär- und Sekundär-Metalltemplaten längs anellierter Arene*“
K.H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennowitz, O. Joistgen, D. Möhring, J. Schneider, C. Steins, *SFB-Symposium des SFB 624*, **2005**, Bonn.
2. „*Controlled Haptotropic Metal Migration along Fused Arenes: Towards Organometallic Switches*”
K. H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennowitz, H. C. Jahr, O. Joistgen, J. Stendel jr., *OMCOS 13: IUPAC Symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis*, **2005**, Genf.
3. „*Templat-Tuning in Mono- und Bimetall-Phenanthren-Komplexen*”
K. H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennowitz, J. Dubarle, O. Joistgen, D. Möhring, B. Santhamma, C. Steins, B. Wenzel, *Doktorandenworkshop des SFB 624*, **2005**, Schleiden.
4. „*Bimetallics Complexes of Polycyclic Arenes: Synthesis and Haptotropic Metal Migration*”
K. H. Dötz, J. Bennowitz, O. Joistgen, J. Dubarle, J. Heil, *SFB-Symposium: „Complex Molecular Architectures on Surfaces*“, **2006**, Bonn.

5. „Controlled Haptotropic Migration of Metal Templates”
K. H. Dötz, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, P. Hegele, O. Joistgen, *SFB-Symposium: „Templates in Chemistry and Beyond” 2007*, Bonn.

6. „Metal and Ligand Template-Controlled Haptotropic Metal Migration in Arene-(Di)Metall Complexes”
J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, P. Hegele, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, H. Baltruschat, A. Pfetschinger, M. Dolg, F. Neese, K. H. Dötz, *IRTG Minisymposium 2008*, Münster.

7. „Controlled Haptotropic Metal Migration along Fused Arene Platforms: Towards Organometallic Switches”
O. Joistgen, J. Bennewitz, J. Dubarle-Offner, P. Hegele, K. H. Dötz, *Carla Winterschool with BASF 2009*, Heidelberg.

H. Referenzen

- ¹ B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285.
- ² V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322.
- ³ a) K. Ziegler, *Angew. Chemie.* **1964**, *76*, 545; G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553.
- ⁴ a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125; b) E. O. Fischer, D. Seus, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1809; c) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651; d) G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 664.
- ⁵ a) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126; b) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; c) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108.
- ⁶ a) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845; b) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824; c) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832.
- ⁷ W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- ⁸ K. Tank, P. Yamagata, S. Akutawaga, H. Kumbayashi, T. Taketomi, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2500.
- ⁹ A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178.
- ¹⁰ J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1771.
- ¹¹ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.
- ¹² K. B. Sharpless, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- ¹³ Übersichten: a) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, *12*, 469; b) L. S. Hegeudus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, *12*, 549; c) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes*, **1983**, VCH, Weinheim; d) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573. e) M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4124; f) G. Bertrand, D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; g) K. H. Dötz, A. Minatti in *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), Wiley VCH, Weinheim, **2004**, 397; h) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1158; i) K. H. Dötz, J. Stendel jr., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227.
- ¹⁴ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- ¹⁵ a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- ¹⁶ J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 2929.

- ¹⁷ Übersicht: J. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 771.
- ¹⁸ M. B. Hall, T. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.
- ¹⁹ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725.
- ²⁰ G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *44*, 580.
- ²¹ F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611
- ²² Übersichten: a) D. Astruc, *New. J. Chem.* **2005**, *29*, 42; b) P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479; c) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944; d) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140
- ²³ D. A. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7400.
- ²⁴ R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832.
- ²⁵ a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. Z. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Reagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875; b) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740.
- ²⁶ R. H. Grubbs, B. Schwab, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- ²⁷ R. H. Grubbs, M. S. Sanford, J. A. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- ²⁸ A. H. Hoveyda, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- ²⁹ a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- ³⁰ a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445; b) R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900.
- ³¹ E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947.
- ³² B. C. Söderberg, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 3113.
- ³³ a) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Florez, S. Garcia-Granda, E. Martin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451; b) K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1751.
- ³⁴ a) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839; b) L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, *Organometallics* **1988**, *7*, 701; c) L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, J. R. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143.
- ³⁵ Übersichten: a) A. de Meijere, *Pure. Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61; b) M. A. Sierre, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591; c) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; d) J. Barluenga, J. Sanatmaria, M. Tomas, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259; e) M. A. Sierra, M. Gomez-Gallego, M. J. Mancheno, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44; e) J. Barluenga, M. A. Fernandez-Rodriguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539.
- ³⁶ a) U. Klabunde, E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141; b) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381.

-
- ³⁷ a) E. O. Fischer, E. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150; b) C. F. Bernasconi, M. Perez-Lorenzo, S. J. Coddling, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9456.
- ³⁸ a) C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 402. b) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230.
- ³⁹ a) W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503; b) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.
- ⁴⁰ a) W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4602; b) E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Manzotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S. H. Chuang, J. Hwu, *Organometallics* **2001**, *20*, 458.
- ⁴¹ A. Sarkar, S. R. Amin, S. S. Sawant, V. G. Puranik, *Organometallics* **1995**, *14*, 3617.
- ⁴² a) W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726; b) I. Fernandez, M. A. Sierra, F. P. Cossio, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2083.
- ⁴³ a) W. D. Wulff, K. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229; b) I. Fernandez, M. A. Sierra, F. P. Cossio, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6178.
- ⁴⁴ W. D. Wulff, K. L. Faron, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727.
- ⁴⁵ a) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273; b) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *103*, 1356; c) J. Barluenga, A. L. Suarez-Sobrinio, M. Tomas, S. Garcia-Granda, R. Santiago-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10494. ; d) J. Barluenga, M. G. Suero, I. Perez-Sanchez, J. Florez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2708.
- ⁴⁶ J. Barluenga, J. Alonso, F. J. Fananas, J. Borge, S. Garcia-Granda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5626.
- ⁴⁷ J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4514.
- ⁴⁸ a) E. O. Fischer, H. J. Beck, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 214; b) E. O. Fischer, H. J. Beck, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3101.
- ⁴⁹ a) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P29; b) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1546.
- ⁵⁰ M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gomez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851.
- ⁵¹ a) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545; b) J. Barluenga, R. Vicente, P. Barrio, L. A. Lopez, M. Tomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5974.
- ⁵² a) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. Lopez, M. Tomas, S. Garcia-Granda, C. Alvarez Rúa, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116; b) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gomez-Gallego, *Organometallics* **2004**, *23*, 5021; c) J. Barluenga, P. Barrio, L. Riesgo, L. A. Lopez, M. Tomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14422.
- ⁵³ J. Barluenga, L. A. Lopez, M. Tomas, S. Garcia-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495.

- ⁵⁴ M. A. Sierra, M. P. Lopez-Alberca, M. J. Mancheno, I. Fernandez, M. Gomez-Gallego, R. Torres, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1758.
- ⁵⁵ M. Fañanás-Mastral, F. Aznar, *Organometallics* **2009**, *28*, 666.
- ⁵⁶ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672.
- ⁵⁷ Übersichten: a) K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187; b) K. H. Dötz, J. Stendel jr. in *Modern Arene Chemistry*, D. Astruc (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2002**; c) K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 63; d) [Ref.] 13i
- ⁵⁸ a) K. H. Dötz, H. Larbig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, C38; b) W. D. Wulff, T. A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1645; c) W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, *Organometallics* **1994**, *13*, 102; d) D. F. Harvey, E. M. Grenzer, P. K. Gantzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6719.
- ⁵⁹ N. H. Tran Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 303.
- ⁶⁰ a) B. Balzer, M. Cazanoue, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8735; b) B. Balzer, M. Cazanoue, M. G. Finn, M. Sabat, *Organometallics* **1992**, *11*, 1759.
- ⁶¹ A. U. Rehman, W. F. K. Schnatter, N. Manolache, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9848.
- ⁶² R. M. Ginnes, K. E. Stockman, M. Sabat, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8733.
- ⁶³ B. A. Hess, K. H. Dötz, M. M. Gleichmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551.
- ⁶⁴ a) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1355; b) C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, *1*, 87.
- ⁶⁵ Zur Isolierung eines Tetracarbonyl(η^3 -Vinyl)chromcarbenkomplexe: J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutierrez, A. Martin, S. Garcia-Granda, M. A. Llorca-Baragano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.
- ⁶⁶ J. R. Knorr, T. L. Brown, *Organometallics* **1994**, *13*, 2178.
- ⁶⁷ Zur Isolierung eines Strukturanaloga: K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1257.
- ⁶⁸ a) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; b) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 769.
- ⁶⁹ Zur Isolierung eines η^4 -Enaminoketenkomplexes: B. A. Anderson, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8615.
- ⁷⁰ Zur Isolierung eines analogen Molybdänkomplexes: siehe (37c)
- ⁷¹ a) K. H. Dötz, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 898; b) J. Barluenga, L. A. Lopez, S. Martinez, M. Tomas, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4967.
- ⁷² A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5915.
- ⁷³ 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.

- ⁷⁴ a) W. D. Wulff, P. C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7677; b) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 187; c) A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3471.
- ⁷⁵ a) S. Chamberlin, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3113; 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*, 7106.
- ⁷⁶ M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3525.
- ⁷⁷ J. C. Anderson, R. M. Denton, H. G. Hickin, C. Wilson, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2327.
- ⁷⁸ K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2517.
- ⁷⁹ K. H. Dötz, H. C. Jahr, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185.
- ⁸⁰ R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449.
- ⁸¹ K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.
- ⁸² A. V. Vorogushin, W. D. Wulff, H. J. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6512.
- ⁸³ Y. H. Choi, K. S. Rhee, K. S. Kim, G. C. Shin, S. C. Shin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1871.
- ⁸⁴ J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5565.
- ⁸⁵ M. Shanmugasundaram, I. Garcia-Martinez, Q. Li, A. Estrada, N. E. Martinez, L. E. Martinez, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7545.
- ⁸⁶ a) J. S. Callum, F. A. Kung, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics* **1988**, *7*, 2346; b) K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2517.
- ⁸⁷ a) W. D. Wulff, J. S. Callum, F. A. Kung, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7419; b) A. Yamashita, J. M. Timko, W. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2513.
- ⁸⁸ a) A. Yamashita, T. A. Scahill, C. G. Chichester, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1159; b) A. Yamashita, T. A. Scahill, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2969; c) W. D. Wulff, W. E. Bauta, S. F. Pavkovic, E. J. Zaluzec, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3249.
- ⁸⁹ W. D. Wulff, K. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229.
- ⁹⁰ a) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlenmeier, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278; b) K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750.
- ⁹¹ a) K. H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1220; b) W. D. Wulff, Y. C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2312; c) W. D. Wulff, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434; d) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 5797.
- ⁹² M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. D. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850.
- ⁹³ D. L. Boger, O. Hütter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.
- ⁹⁴ J. D. White, H. Smiths, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 235.
- ⁹⁵ R. A. Fernandes, V. P. Chavan, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3899.

- ⁹⁶ K. H. Dötz, A. Minatti, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3745.
- ⁹⁷ J. F. Schneider, M. Nieger, K. Nättinen, B. Lewall, E. Niecke, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1541.
- ⁹⁸ W. D. Wulff, V. Gopalsamuthiram, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13936.
- ⁹⁹ L. Vogel, R. P. Hsung, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5580.
- ¹⁰⁰ a) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 223; b) K. H. Dötz, S. Mittenzwey, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 39; c) H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10573.
- ¹⁰¹ E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532.
- ¹⁰² a) E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch.* **1958**, *13b*, 458; b) K. Öfele, E. O. Fischer, W. Semmelinger, J. P. Mortensen, H. Essler, W. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763.
- ¹⁰³ K. Deckelmann, H. Werner, *Helv. Chim. Acta.* **1979**, *53*, 139.
- ¹⁰⁴ a) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pausen, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154; b) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pausen, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 136.
- ¹⁰⁵ a) M. D. Rausch, G. A. Moser, *Syn. Reactiv. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 37; b) M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 185; c) J. Verbel, R. Mercier, J. Belleney, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 197.
- ¹⁰⁶ D. B. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433.
- ¹⁰⁷ K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1732.
- ¹⁰⁸ J. A. Morley, N. F. Woolsey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6487.
- ¹⁰⁹ E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernadelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183.
- ¹¹⁰ a) A. Arrais, E. Dianna, G. Gervasio, R. Gobetto, D. Marabello, P. L. Stanghellini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1505; b) Z. Y. Own, S. M. Wang, J. F. Chung, D. W. Miller, P. P. Fu, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 152.
- ¹¹¹ a) T. S. Mansour, M. Bresse, R. R. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7790; b) R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C60.
- ¹¹² Übersichten: a) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, *12*, 979; b) H. G. Schmalz, F. Dehmel in *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), Wiley VCH, Weinheim, **2004**, *1*, 602; c) E. P. Kündig, *Transition Metal π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis* in *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *7*, 1; d) E. P. Kündig, S. H. Pache in *Science of Synthesis* (Ed.: R. Noyori, H. Imamoto) **2001**, *2*, 155; e) M. Rossilo, G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1589.
- ¹¹³ a) M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *30*, 523; b) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, *12*, 1017; c) M. Uemura, *Adv. Metal-Org. Chem.* **1991**, *2*, 195.

- ¹¹⁴ a) F. Rose-Munch, V. Gagliardini, C. Renard, E. Rose, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178/180, 249; b) R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 183.
- ¹¹⁵ J. Blagg, S. G. Davies, N. J. Holman, C. A. Laughton, B. E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1986**, 1581.
- ¹¹⁶ a) C. A. Merlic, J. C. Walsh, D. J. Tantillo, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3596, C. A. Merlic, B. N. Hietbrink, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6738.
- ¹¹⁷ A. Cecon, A. Gobbo, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 311.
- ¹¹⁸ A. Wu, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 449.
- ¹¹⁹ K. Kamikawa, S. Kinoshita, M. Furusyo, S. Takemoto, H. Matsuzaka, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3394.
- ¹²⁰ D. Möhring, M. Nieger, B. Lewall, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2620.
- ¹²¹ H. G. Schmalz, T. Geller, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1537.
- ¹²² a) G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5518; b) K. Kamikawa, T. Sakamoto, Y. Tanaka, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9356.
- ¹²³ a) W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, 78, 873; b) W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.* **1965**, 96, 184.
- ¹²⁴ a) G. Jaouen, R. Dabard, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 377; b) G. Jaouen, R. Dabard, G. Simmoneaux, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 184, 91.
- ¹²⁵ L. E. Overman, C. E. Owen, G. G. Zipp, *Angew. Chem.* **2001**, 114, 4040.
- ¹²⁶ F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6230.
- ¹²⁷ Übersichten zu haptotroper Umlagerung: a) Lit. 42b, 42c; b) E. L. Mutterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 1982, 82, 499; c) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396; d) E. P. Kündig, V. Desorby, C. Grivet, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173; e) M. J. Morris in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, 5, 501; f) Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 8, 683; g) I. D. Gridnev, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1798.
- ¹²⁸ N. T. Ahn, M. Elia, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 110.
- ¹²⁹ a) B. Deubzer, Doktorarbeit Technische Hochschule München, **1966**; b) B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 289.
- ¹³⁰ a) A. Decken, S. S. Rigby, L. Girard, A. D. Bain, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1997**, 16, 1308; b) E. Kirillov, S. Kahlal, T. Roisnel, T. Georgelin, J. Saillard, J. Carpentier, *Organometallics* **2008**, 27, 387.

- ¹³¹ a) I. D. Gridnev, M. K. C. del Rosario, *Organometallics* **2005**, *24*, 4519; b) D. E. Herbert, M. Tanabe, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4166.
- ¹³² R. Benn, K. Cibura, P. Hofman, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* **1985**, *4*, 2214.
- ¹³³ A. Stanger, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2979.
- ¹³⁴ Y. A. Ustynyuk, O. I. Trifonova, Y. F. Oprunenko, V. I. Mstislavsky, I. P. Glorizov, N. A. Ustynyuk, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1707.
- ¹³⁵ N. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 325.
- ¹³⁶ J. S. Siegel, K. K. Baldrige, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10644.
- ¹³⁷ R. H. Crabtree, C. P. Parnell, *Organometallics*, **1984**, *3*, 1727.
- ¹³⁸ a) H. W. Whitlock jr., C. Reich, W. D. Woessner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2483; b) B. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2160.
- ¹³⁹ a) E. P. Kündig, V. Desorby, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1173; b) R. U. Kriss, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 853; c) Y. Oprunenko, S. Malyugina, P. Netserenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 42; d) K. H. Dötz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nättinen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 58.
- ¹⁴⁰ A. Cecon, A. Gambaro, A. M. Romanin, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 345.
- ¹⁴¹ Siehe 105c.
- ¹⁴² E. A. Ochertyanova, H. Hansen, Y. Ustynyuk, *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 1166.
- ¹⁴³ A. Cecon, A. Gambaro, G. Agostini, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *217*, 79.
- ¹⁴⁴ K. H. Dötz, J. Stendel jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3219.
- ¹⁴⁵ K. H. Dötz, H. C. Jahr, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185.
- ¹⁴⁶ Doktorarbeit H. C. Jahr, Universität Bonn, **2003**.
- ¹⁴⁷ T. G. Traylor, K. J. Stewart, M. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4445.
- ¹⁴⁸ a) K. H. Dötz, J. Stendel jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* **2005**, *24*, 3219; b) S. Ketrat, S. Müller, M. Dolg, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6094; c) J. O. C. Jimenez-Halla, J. Robles, M. Sola, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1202; d) J. O. C. Jimenez-Halla, J. Robles, M. Sola, *Organometallics* **2008**, *27*, 5230.
- ¹⁴⁹ K. H. Dötz, H. C. Jahr, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *11*, 5333.
- ¹⁵⁰ a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chemie.* **2000**, *112*, 3484; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1542; c) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72.
- ¹⁵¹ R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556.
- ¹⁵² V. Amendola, L. Fabrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 488.

- ¹⁵³ V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, H. Miller, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2665.
- ¹⁵⁴ S. Niibayashi, K. Matsubara, M. Haga, H. Nagashima, *Organometallics* **2004**, *23*, 635.
- ¹⁵⁵ K. Tsuchiya, K. Ideta, K. Mogi, Y. Sunada, H. Nagashima, *Dalton. Trans.* **2008**, 2708.
- ¹⁵⁶ T. A. Albright, P. I. Dosa, T. N. Grossmann, V. N. Khrustalev, O. A. Oloba, R. Padilla, R. Paubelle, A. Stanger, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10037.
- ¹⁵⁷ K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 61.
- ¹⁵⁸ J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III., *Organometallics* **2006**, *25*, 197.
- ¹⁵⁹ a) J. Stendel jr., Dissertation, Universität Bonn **2004**; b) K. H. Dötz, J. Stendel jr., M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 221.
- ¹⁶⁰ a) W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.* **1965**, 2859; b) W. Strohmeier *Angew. Chem.* **1964**, 76 873; c) W. Strohmeier, J. F. Guttenberg, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2807.
- ¹⁶¹ M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401.
- ¹⁶² a) G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *52*, 5159; b) R. Dabard, S. Simonneaux, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 91.
- ¹⁶³ M. Cais, M. Kaftory, D. H. Kohn, D. Tatarsky, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *184*, 103.
- ¹⁶⁴ a) M. Herberhold, C. R. Jablonski *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 767; b) M. Herberhold, W. Golla, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, C27.
- ¹⁶⁵ a) A. A. Bengali, A. R. Grunbeck, *Organometallics* **2005**, *24*, 5919; b) A. A. Bengali, R. Fehnel, *Organometallics* **2005**, *24*, 1156.
- ¹⁶⁶ M. F. Semmelhack, A. Chlenov, D. M. Ho, *J. Am. chem. Soc.* **2005**, *127*, 7759.
- ¹⁶⁷ a) M. R. Wilson, D. C. Woska, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1993**, *12*, 1742; b) B. A. Lorsbach, D. M. Bennet, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1995**, *14*, 869; c) J. Batholomew, A. L. Fernandez, B. A. Lorsbach, M. R. Wilson, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1995**, *15*, 295; d) W. P. Giering, A. Prock, M. R. Wilson, *Organometallics* **2002**, *21*, 2758.
- ¹⁶⁸ a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313; c) K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poe, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 41.
- ¹⁶⁹ a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953; b) T. Bartik, T. Himmler, H. G. Schulte, K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 29; c) O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693.
- ¹⁷⁰ D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458.
- ¹⁷¹ K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 61.
- ¹⁷² a) A. Cecon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683, P. Aguire-Echteverry, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **2010**, ASAP, DOI 10.1021/cr9003852.
- ¹⁷³ a) J. Dubarle-Offner, Dissertation, Universität Bonn **2008**, b) J. Bennewitz, Dissertation, Universität Bonn **2007**, c) J. Dubarle-Offner, R. Fröhlich, O. Kataeva, F. Rose-Munch, E. Rose, K.

- H. Dötz, *Organometallics* **2009**, *28*, 3004; d) J. Dubarle-Offner, G. Schnakenburg, F. Rose-Munch, E. Rose, K. H. Dötz, *Organometallics* **2010**, *29*, 3308.
- ¹⁷⁴ O. Joistgen, Diplomarbeit, Universität Bonn **2004**.
- ¹⁷⁵ Koordinierung des mittleren Ringes eines Anthracenliganden: Z. Y. Own, S. M. Wang, J. F. Chung, D. W. Miller, P. P. Fu, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 152.
- ¹⁷⁶ Y. Oprunenko, I. Gloriovov, K. Lyssenko, S. Malyugina, D. Mityuk, V. Mstislavsky, H. Günther, G. von Firks, M. Ebener, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 27.
- ¹⁷⁷ P. A. Vecchi, C. M. Alvarez, A. Ellern, R. J. Angelici, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Organometallics* **2005**, *24*, 4543.
- ¹⁷⁸ E. A. Ochertyanova, H. J. Hansen, Y. A. Ustynyuk, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1166.
- ¹⁷⁹ J. O. C. Jimenez-Halla, J. Robles, M. Sola, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 181.
- ¹⁸⁰ D. Pena, D. Perez, E. Guitian, L. Castedo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944.
- ¹⁸¹ Zur Übersicht über Cr(CO)₃-Komplexierungsmethoden siehe Referenz 100c.
- ¹⁸² R. D. Rieke, S. N. Milligan, L. D. Schulte, *Organometallics* **1987**, *6*, 699.
- ¹⁸³ A. D. Hunter, L. Shilliday, *Organometallics* **1992**, *11*, 1550.
- ¹⁸⁴ a) A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *Organometallics* **1992**, *11*, 2251, b) zusätzlich Ref.[170]
- ¹⁸⁵ Kristallographische Daten entnommen aus: M. Zeller, A. D. Hunter, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m23-m24 (online).
- ¹⁸⁶ a) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *59*, 96; b) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- ¹⁸⁷ J. Djukic, F. Rose, E. Rose, J. Vaissermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1295.
- ¹⁸⁸ a) A. J. Hofnagel, B. M. Wepster, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5357; b) siehe Ref. [173].
- ¹⁸⁹ a) M. F. Guns, E. G. Claeys, G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **1979**, *53*, 45; b) T. Symanska-Buzar, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 976.
- ¹⁹⁰ R. Dabard, G. Jaouen, G. Simonneaux, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 91.
- ¹⁹¹ D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3636.
- ¹⁹² a) T. J. McNeese, M. B. Cohen, B. Foxman, *Organometallics* **1984**, *3*, 552; b) T. J. McNeese, T. E. Müller, D. A. Wierda, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3465.
- ¹⁹³ a) B. S. Creaven, M. W. George, A. G. Ginzburg, C. Hughes, J. M. Kelly, C. Long, I. M. McGarth, M. T. Pryce, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3127; b) A. A. Bengali, R. Fehnel, *Organometallics* **2005**, *24*, 1156; c) A. A. Bengali, A. R. Grunbeck, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5919; d) K. Swiderski, A. McLean, C. M. Gordon, D. H. Vaughan, *Chem. Commun.* **2004**, 590.
- ¹⁹⁴ D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433.
- ¹⁹⁵ J. Verbel, R. Mercier, J. Belleney, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 197.

-
- ¹⁹⁶ a) M. Hudecek, V. Gajda, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* 1991, 413, 155; b) E. P. Kundig, J. Leresche, L. Saudan, G. Bernardinelli, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 7363.

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet, sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, den

Oliver Joistgen